

# HARD SELTZER BASIS

## Farb- und Geruchsminderung mit Aktivkohle



**Autor: Bettina Ledergerber**

**FILTROX AG, Moosmühlestrasse 6, 9001 St.Gallen, Schweiz**

E-mail: [applications@filtrox.com](mailto:applications@filtrox.com)

**HINWEIS!**

Seit Erstellung der Applikationsnote können Produktnamen und Filterschichttypen geändert haben.

Datum: November 2021

Schlüsselbegriffe: Hard seltzer, Apfelwein-Basis, Filtration, Tiefenfiltration, immobilisierte Aktivkohle, Entfärbung, Geruchsminderung, Prozessoptimierung

## Inhalt

Zusammenfassung .....	2
1 Die Herausforderung .....	2
2 Material & Methoden .....	3
2.1 Filtrationsversuche im Labormassstab .....	3
2.1.1 Set-up .....	3
2.1.2 Spülung .....	3
2.1.3 Filtration .....	4
2.1.4 Behandlung mit Aktivkohle .....	4
2.2 Filtrationsversuche im Pilotmassstab .....	4
2.3 Analytik .....	4
2.3.1 Farbe .....	4
2.3.2 Geschmacksanalyse .....	5
3 Resultat und Diskussion .....	5
3.1 Filtrationsversuche im Labormassstab .....	5
3.2 Filtrationsversuche im Pilotmassstab .....	5
4 Schlussfolgerung .....	6
Literatur .....	6

# HARD SELTZER BASIS

## Farb- und Geruchsminderung mit Aktivkohle



### Zusammenfassung

Üblicherweise werden Hard Seltzer aus Zuckerrohr oder Malzalkohol hergestellt, der durch Gärung gewonnen wird. Je nach Kundenwunsch sowie gesetzlichen Vorschriften können auch andere Quellen für die Alkoholbasis verwendet werden, beispielsweise Apfelwein. Nach dem Gärungsprozess weisen alle Alkoholfraktionen auf Gärungsbasis einige unerwünschte feste Partikel, Farb- und Geruchsstoffe auf. Da die Tiefenfiltration als eine der effizientesten und kostengünstigsten Filtrationsmethoden gilt, werden FILTROX-Tiefenfilterschichten verwendet, um alle verbleibenden und unerwünschten Bestandteile aus dem Hard Seltzer zu entfernen, da sie den Geschmack des Endprodukts beeinflussen. Die vorliegende Application Note beschreibt die Evaluierung einer Anwendung von Apfelwein als Basis für Hard Seltzer mit immobilisierter Aktivkohle im Labor- und Pilotmassstab, um die optimale gewünschte Farb- und Geruchsreduzierung des Hard Seltzers zu erreichen. Im Labormassstab wurden drei verschiedene immobilisierte Aktivkohle Tiefenfilterschichten, FILTROX CARBOFIL™ CA, CARBOFIL™ RW und CARBOFIL™ RHC, für den Aktivkohlebehandlungsschritt verwendet, um die Farbe der Apfelweinbasis unter 0.5 EBC zu reduzieren. Basierend auf den Ergebnissen der Anwendung im Labormassstab wurden 600 Liter Apfelwein mit der CARBOFIL™ CA Tiefenfilterschichten behandelt, was zu einer klaren und transparenten Hard Seltzer-Basis führte. Zusätzlich wurde das Filtrat auf die Entfernung verschiedener Fett-Ethylester untersucht, die zu den Hauptverantwortlichen für das typische Aroma von Apfelwein gehören. Für Ethyldecanoat (378.2 µg/L) und Ethyldodecanoat (18.4 µg/L) wurde eine Reduktion von nahezu 100 % erreicht, wodurch die Ausgangskonzentration unter die Nachweisgrenze (NWG) gesenkt werden konnte. Die Konzentration von Ethylhexanoat (-93 %) und Ethyloctanoat (-98 %) wurde deutlich von 389.5 µg/L auf 28.5 µg/L bzw. von 590.0 µg/L auf 13.6 µg/L verringert. Für Ethylbutyrat wurde ein geringerer Rückgang um 12 % von 263.5 µg/L auf 233.0 µg/L festgestellt. Insgesamt zeigen die vorgelegten Daten die Wirksamkeit einer Anwendung mit immobilisierter Aktivkohle zur Entfernung von Farb- und Geschmacksstoffen bei der Herstellung von Hard Seltzer mit Apfelwein als Alkoholbasis.

### 1 Die Herausforderung

Mit dem Begriff "Hard Seltzer" wird eine Art kalorienarmes Getränk bezeichnet, das im Allgemeinen einen Alkoholgehalt von etwa 4-6 % ABV aufweist. Der Sektor der "Hard Seltzer" Getränke hat in den letzten Jahren ausserordentlich hohe Wachstumsraten verzeichnet und wird auch im Jahr 2021 noch deutlich an Dynamik gewinnen. Einer der Schlüsselfaktoren für den Erfolg ist das besondere und gehobene Geschmackserlebnis für den Kunden. Um die Erwartungen der Kunden an ein klares und frisch schmeckendes Produkt zu erfüllen, ist die Herstellung einer Hard Seltzer-Basis ohne Farb-, Geschmacks- oder Aromastoffe das oberste Ziel. Unterschiedliche Rohstoffe und schwierige Fermentationsbedingungen stellen eine Herausforderung dar, wenn es darum geht, die höchste Qualität des Endprodukts zu erreichen, da während des Fermentationsprozesses eine Vielzahl von Substanzen entstehen, die sowohl Farbe als auch Geruch beeinflussen. Auf dem US-amerikanischen Markt ist es üblich, eine Zuckerlösung zu fermentieren, um eine Hard Seltzer-Basis herzustellen. Maxminer und Rettberg (2021) haben die Auswirkungen einer Behandlung mit FILTROX CARBOFIL™ immobilisierter Aktivkohle auf eine solche zuckerfermentierte Hard Seltzer-Basis vorgestellt. Hervorragende Farberfaltung und Adsorption von Aromastoffen führten zu einem klaren und fast neutralen Hard Seltzer.

Mit der zunehmenden Beliebtheit von Hard Seltzer werden alternative Basisprodukte für die Herstellung verwendet. Die Verwendung von Apfelwein als Basis erweist sich als sehr verbreitet, insbesondere auf dem europäischen Markt. Dies könnte durch behördliche Einwände und die steuerliche Einstufung von Hard Seltzer beeinflusst werden (Nadolski und Schock 2021). Unterschiedliche Gärungsbedingungen wirken sich auf das Geschmacksprofil eines Apfelweins aus (Villière

# HARD SELTZER BASIS



## Farb- und Geruchsminderung mit Aktivkohle

et. al. 2015) und verschiedene Ester bilden eine der Hauptgruppen von Verunreinigungen auf dem Weg zu einer klaren Limonadenbasis. Die Apfelweinsbasis weist in der Regel wein- und/oder apfelähnliche Eigenschaften, Gärungsaromen, eine leichte Trübung sowie eine Färbung auf. In der folgenden Application Note werden die Auswirkungen der Aktivkohlebehandlung eines Apfelweinsansatzes beschrieben. Ziel ist es, die gelbliche Farbe und den apfelähnlichen Geruch durch den Einsatz verschiedener FILTROX CARBOFIL™ Tiefenfilterschichten zu entfernen, die immobilisierte Aktivkohle enthalten und somit die hohe Adsorptionskapazität von Aktivkohle mit der einfachen und sicheren Handhabung von Tiefenfilterschichten kombinieren.

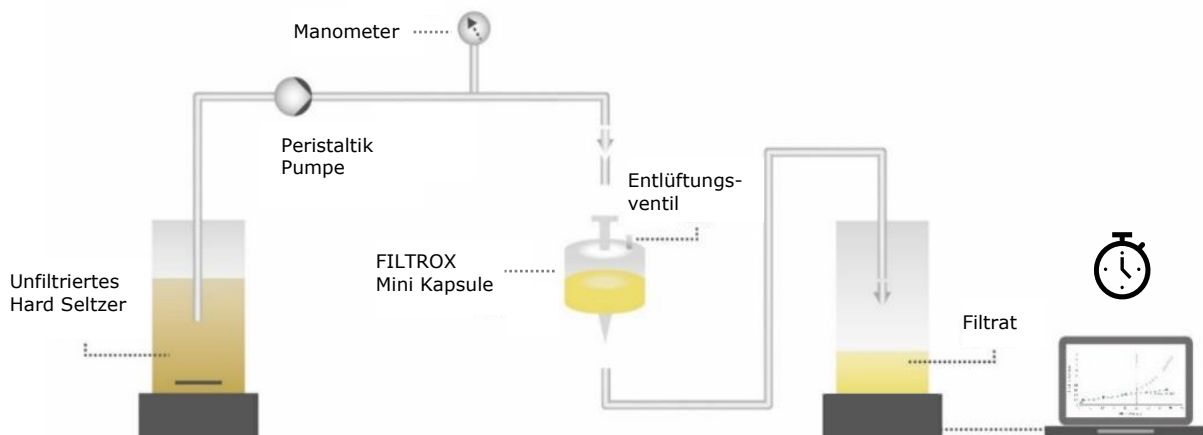
## 2 Material & Methoden

Die verwendeten Materialien und die jeweils angewandten Methoden werden in diesem Kapitel sowohl für die Labor- als auch für die Pilotfiltrationsversuche beschrieben.

### 2.1 Filtrationsversuche im Labormassstab

#### 2.1.1 Set-up

Das Testsystem für die Filtration im Labormassstab bestand aus einer Schlauchpumpe (Baoding Shenchen Precision Pump Co. LTD. mit dem Pumpenkopf YZ1515x), einem Druckmessgerät (TRI-MATRIC AG) und einer FILTROX 2" Mini Kapsule. Die entsprechende FILTROX CARBOFIL™ Tiefenfilterschicht wurde in die Mini Kapsule eingelegt. Der Einlass der Kapsule wurde mit einem Silikonschlauch #17 (Shenchen Precision Pump Co. LTD.) an die Peristaltikpumpe angeschlossen, wobei das Manometer dazwischen eingebaut wurde. Das Manometer ist notwendig, da ein maximaler Differenzdruck nicht überschritten werden sollte. Da die Filtration mit immobilisierter Aktivkohle auf Adsorptionseigenschaften beruht, ist ein Druckanstieg nicht erwünscht. Wird ein signifikanter Druckanstieg gemessen, wäre ein Vorfiltrationsschritt erforderlich. Der schematische Aufbau ist in der Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1: Schematische Übersicht des Test Set-up.**

#### 2.1.2 Spülung

Um alle losen Aktivkohlepartikel aus der Tiefenfilterschicht auszuwaschen, wurden die Schichten vor jedem Filtrationstest jeweils mit 50 L/m<sup>2</sup> Wasser bei einer Durchflussrate von 300 L/m<sup>2</sup>×h gespült. Da die Filtrationsfläche im Labormassstab 0.0021 m<sup>2</sup> beträgt, entspricht dies einem Spülvolumen von 100 mL.

# HARD SELTZER BASIS

## Farb- und Geruchsminderung mit Aktivkohle



### 2.1.3 Filtration

Je nach Trübungswert des ungefilterten Produktes ist eine Vorfiltration vor der Aktivkohlebehandlung notwendig, um die Aufnahmekapazität der Aktivkohleschichten zu maximieren. FILTROX bietet für diesen Zweck die Standard-Tiefenfilter der FIBRAFIX® AF Serie an. Für diesen Versuch wurde der Apfelwein bereits vorfiltriert (siehe Abbildung 2a), so dass keine Vorfiltration durchgeführt wurde.

### 2.1.4 Behandlung mit Aktivkohle

Da sich die drei Filterschichttypen CARBOFIL™ RW, RHC und CA bisher bei der Entfärbung und Geruchsminderung von Hard Seltzer bewährt haben, wurden diese Schichten für die Versuche im Labormassstab ausgewählt. Die Filterschichten unterscheiden sich in der Art und Menge der immobilisierten Aktivkohle und der Filterhilfsmittel, die sie enthalten. CARBOFIL™ RW enthält neben der aufgereinigten Zellulose auch Filterhilfsmittel, die die Entfernung einer geringen Anzahl von Feststoffpartikeln ermöglichen. Allerdings hat diese Filterschicht auch einen geringeren Aktivkohleanteil als die anderen beiden, CARBOFIL™ CA und RHC. Weitere Informationen zu den Schichttypen finden Sie in den jeweiligen Produktspezifikationen.

Um die Filtrationsleistung aller Filtrationsexperimente zu bewerten, wurden der Filtrationsfluss und der Differenzdruck über die Zeit aufgezeichnet. Der Filtrationsfluss ist ein sehr wichtiger Parameter für die Behandlung mit Aktivkohlefilterschichten. Da die Filtration auf einem Adsorptionsmechanismus beruht und die Farb- und Aromamoleküle eine ausreichende Kontaktzeit mit der Aktivkohle benötigen, wird ein maximaler Filtrationsfluss von 150 L/m<sup>2</sup>×h empfohlen.

### 2.2 Filtrationsversuche im Pilotmassstab

Der anschliessende Pilotversuch wurde mit der CARBOFIL™ CA Filterschicht durchgeführt. Eine 600 Liter Charge wurde gemäss der Gebrauchsanweisung für Filterschichten filtriert, wobei ein Platten- und Rahmenfilter mit einer Filterschichtgröße von 60 × 60 cm verwendet wurde. Nach dem Einlegen der immobilisierten Aktivkohleschichten wurde der Filter gespült und 20 Minuten lang mit heissem Wasser bei einer konstanten Wassertemperatur von 80 °C am Ausgang des Filters sterilisiert. Nach dem Sterilisationsprozess wurde der Filter mit kaltem Wasser abgekühlt und mit CO<sub>2</sub> gespült, um das restliche Wasser zu verdrängen. Nach der Sterilisation und Spülung wurde der Apfelwein mit einer Pumpe mit einer Durchflussrate von 150 L/m<sup>2</sup>×h in den Filter geleitet.

### 2.3 Analytik

Um die Leistung zu bewerten und den am besten geeigneten Filterschichttyp zu eruieren, wurden verschiedene Analysen durchgeführt. Im Labormassstab basierte die Bewertung auf der Farbentfernung, und bei den Versuchen im Pilotmassstab wurden die Farb- und Geschmacksentfernung mit den unten beschriebenen Analysemethoden bewertet.

#### 2.3.1 Farbe

Die Absorption wurde in 1 cm UV/VIS-Küvetten bei 430 nm mit einem Hitachi U-1900-Spektrophotometer gemäß Analytica-EBC, Abschnitt 9 Beer, Methode 9.6 gemessen. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der EBC-Wert wurde auf der Grundlage des gemessenen Absorptionswertes berechnet (siehe Gleichung 1). Nach der Behandlung sollte ein EBC-Wert von ≤0.5 EBC erreicht werden.

$$EBC = Abs[430 \text{ nm}] \times 25$$

[1]

# HARD SELTZER BASIS

## Farb- und Geruchsminderung mit Aktivkohle



### 2.3.2 Geschmacksanalyse

Ethylbutyrat, Ethylhexanoat, Ethyloctanoat, Ethyldecanoat und Ethyldodecanoat im Filtrat wurden durch "Headspace-Festphasen-Mikroextraktion" (HS-SPME) gaschromatographische Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt. Die Ester wurden aus 2 mL flüssiger Probe mit einer 50/30 µm DVB/CAR/PDMS-Faser extrahiert und für die chromatographische Trennung wurde eine HP-5MS UI-Säule (30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 µm Filmdicke) verwendet. Die Extraktions- und GC-Parameter erfolgten gemäss der Beschreibung von Dennenlöhner et. al. (2020). Isotopisch markiertes d5-Ethylhexanoat wurde als interner Standard in einer Konzentration von 100 µg/L verwendet.

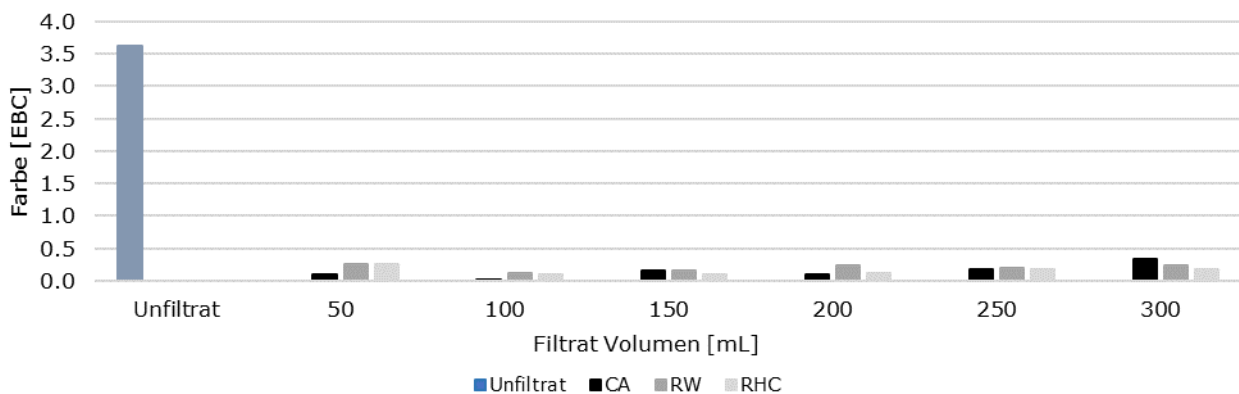
## 3 Resultat und Diskussion

### 3.1 Filtrationsversuche im Labormassstab

Pro Filtrationsversuch wurden jeweils 300 mL filtriert. Abbildung 2 zeigt einen Vergleich zwischen der ungefilterten Apfelweinbasis und dem Filtrat nach der Filtration mittels CARBOFIL™ CA. Ein Druckanstieg wurde in keinem der drei Filtrationsversuche festgestellt. Die EBC-Werte der einzelnen Fraktionen à 50 mL sind in Abbildung 3 dargestellt. Im Vergleich zum Ausgangswert von 3.6 EBC, wiesen alle Fraktionen nach der Aktivkohlebehandlung eine Farbe von unter 0.5 EBC auf. Insgesamt war die Farberförmung bei allen drei Schichttypen sehr ähnlich. CARBOFIL™ CA zeigte die beste Farberförmung für die ersten 5 Fraktionen. Die Zielwerte von ≤0.5 EBC wurden in allen Fraktionen für alle drei Produkte erreicht.



**Abbildung 2: Unfiltriertes (a) vs. filtriertes (b) Hard Seltzer, filtriert mit einer CARBOFIL™ CA Filterschicht.**



**Abbildung 3: EBC Werte des unfiltriertem Hard Seltzers, der Referenz sowie der einzelnen Fraktionen aller Versuche.**

### 3.2 Filtrationsversuche im Pilotmassstab

Wie bereits in den Versuchen im Labormassstab gezeigt, wurde die Farbe durch die Aktivkohlebehandlung erfolgreich entfernt. Der ursprüngliche EBC Wert von 2.5 wurde mit der Filtration mit der CARBOFIL™ CA auf 0.26 EBC reduziert.

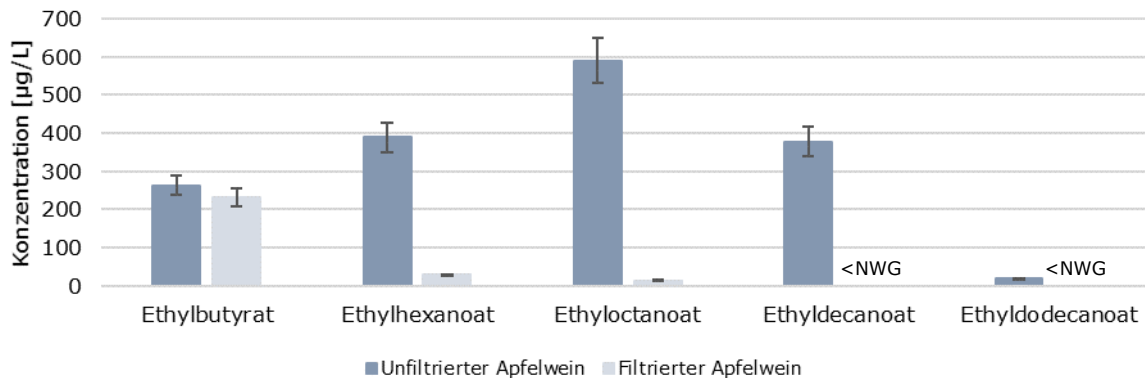
Die erzielten Esterwerte werden in Abbildung 4 mit dem ungefilterten Apfelwein verglichen. Der ungefilterte Apfelwein wies eine Ethyldecanoat- und Ethyldodecanoatkonzentration von 378.2 µg/L bzw. 18.4 µg/L auf, während die Werte im Filtrat unter die Nachweisgrenze (NWG) gesenkt wurden. Es wurde eine Verringerung von Ethylhexanoat um 93 % und von Ethyloctanoat um 98 % festgestellt. In der unbehandelten Probe wurde eine anfängliche Ethylbutyratkonzentration

# HARD SELTZER BASIS



## Farb- und Geruchsminderung mit Aktivkohle

von 263.5 µg/L gemessen. Nach der Filtration wurde ein Wert von 233,0 µg/L erreicht, was einer geringeren Reduzierung von 12 % entspricht. Insgesamt konnte die Wirksamkeit bei der Entfernung unerwünschter Aromastoffe aus einem Apfelwein durch die Behandlung mit immobilisierten Aktivkohleschichten dokumentiert werden. Je nach Art und Größe der Aromamoleküle wurden unterschiedliche Konzentrationen in der endgültigen Hard Seltzer Basis erreicht.



**Abbildung 4: Analyse verschiedener Ester nach den Filtrationsversuchen im Pilotmassstab.** NWG = Nachweisgrenze.

## 4 Schlussfolgerung

Die Analysen zeigten, dass eine ausreichende Farb- und Geruchsreduktion mit nur einem Filtrationsschritt erreicht wird. Neben den Kurzzeittests spielen Langzeittests eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der maximalen Kapazität der entsprechend eingesetzten Aktivkohlefilterschicht. Diese bestimmt den Zeitpunkt, an dem nicht mehr genügend Farbmoleküle aus dem Apfelwein entfernt werden können und somit die Zielwerte bezüglich Farb- und Geruchsreduktion nicht mehr erreicht werden.

Der Estergehalt des unfiltrierten und des filtrierten Seltzers wurde analysiert, da diese Stoffe einen erheblichen Einfluss auf das Endaroma haben. Insgesamt ist die Kohlenstoffbehandlung eine hervorragende Technik zur Farb- und Geruchsreduzierung eines Hard Seltzers. Die Wahl des am besten geeigneten Filterschichttypes sollte immer von Fall zu Fall geprüft und eruiert werden.

## Literatur

- Dennenlöhner J., Thörner S., Manowski A. and Rettberg N. (2020). Analysis of Selected Hop Aroma Compounds in Commercial Lager and Craft Beers Using HS-SPME-GC-MS/MS. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 78:1, 16-31, DOI: 10.1080/03610470.2019.1668223.
- EBC method color: 9.6 - Colour of Beer: Spectrophotometric Method (IM)
- Maxminer J. and Rettberg N. (2021). Impact of immobilized activated carbon filtration on the flavor profile of a hard seltzer base. *Virtual ASBC meeting*, 07. – 09.06.2021.
- Nadolski, M. and Schock, D. (2020). „Harter Sprudel“ mit wenig Kalorien und vielen Fragen. *Brauwelt*, 43-44, 1164-1166
- Villière, A., Arvisenet G., Bauduin R., Le Quéré J.-M., Sérot T., (2015). Influence of cider-making process parameters on the odourant volatile composition of hard ciders. *Journal of The Institute of Brewing*, 121:1, 95-105, DOI: 10.1002/jib.197.