

Minimierung von Aromaverschleppungen bei der Abfüllung von Wein, Sekt und Fruchtweinen



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinland (DLR), Neustadt a.d.W. Institut für Weinbau und Oenologie Prof. Dr. Ulrich Fischer/Prof. Dr. Dominik Durner/Dr. Jochen Vestner Hochschule Kaiserslautern Institut für Kunststofftechnik Westpfalz (IKW), Pirmasens Angewandte Logistik- und Polymerwissenschaften Prof. Dr. Jens Schuster
Industriegruppe(n):	Deutscher Weinbauverband e.V. (dvw), Bonn Verband Deutscher Sektkellereien e.V., Wiesbaden Bundesverband der Deutschen Weinkellereien und des Weinfachhandels e.V., Trier Verband der deutschen Fruchtwein- und Fruchtschaumwein-Industrie e.V. (VdFw), Bonn VDMA-Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e. V., Frankfurt Deutscher Raiffeisenverband e.V., Berlin Baden-Württembergischer Genossenschaftsverband e.V., Stuttgart
Projektkoordinator:	Dipl.-Ing. Michael Schlöder Peter-Herres-Wein- und Sektkellerei GmbH, Trier
Laufzeit:	2018 – 2021
Zuwendungssumme:	€ 493.490,--

Ausgangssituation

Bei der Herstellung aromatisierter Weinerzeugnisse, wie z. B. Glühwein oder „Hugo“, ist der Zusatz bestimmter Aromastoffe vorgeschrieben. Ihre Abfüllung erfolgt in Betrieben, die auf den gleichen Fülllinien auch Weine, Perlweine oder Schaumweine abfüllen, deren Aromatisierung jedoch verboten ist. Da eine analytisch nachweisbare Verschleppung von zugesetzten Aromastoffen in die nachfolgend gefüllten Weinerzeugnisse von der Weinüberwachung als eine unerlaubte Aromatisierung angesehen wird, stellt die Aromamigration ein ernstes wirtschaftliches Problem für die Weinwirtschaft dar.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, zur Lösung dieses Problems Strategien zu entwickeln, um eine mögliche Aromaverschleppung beim Wechsel von der Abfüllung aromatisierter weinhaltiger Getränke zu Weinen oder Sekten zu minimieren. Hierbei verfolgte das Vorhaben drei Zielrichtungen: Zum ersten, wie kann die Zusammensetzung und Oberfläche der eingesetzten Dichtungen so modifiziert werden, dass möglichst wenig Aromastoffe aufgenommen werden können? Zum zweiten, wie kann die Reinigung hinsichtlich der Entfernung der Aromastoffe aus den Dichtungen verbessert werden? Zum dritten, bis zu welchen Konzentrationen

sind die migrierten Aromastoffe zwar messbar in den Dichtungen und dem nachfolgend gefüllten Erzeugnis, aber ohne jegliche sensorische Relevanz? Sofern ein Betrieb der guten fachlichen Praxis des vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) herausgegebenen Leitfadens zur Reinigung von Abfüllanlagen folgt, können zwar messbare, aber sensorisch unbedenkliche Aromastoffe in dem nachfolgend gefüllten Wein als ein technisch unvermeidbares Übergehen eingestuft werden, welches ohne strafrechtliche Konsequenz bleibt.

Forschungsergebnis

Die im Rahmen des Vorhabens entwickelte und validierte Analysemethode zur Quantifizierung der Aromastoffe direkt in den Elastomeren der Dichtungen ermöglichte die kontinuierliche Erfassung der aufgenommenen und später abgebenden Aromastoffe. Hierbei lag der Fokus auf den chiralen Aromastoffen δ -Decalacton, γ -Decalacton und γ -Undecalacton, α -Jonon und Ethyl-2-methylbutanoat, da die Lebensmittelüberwachung anhand der Enantiomerenverteilung natürliche Aromastoffe von synthetischer Herkunft unterscheiden kann. Ergänzt wurden diese Aromastoffe durch die in Glühwein typischen Verbindungen Eugenol und *trans*-Zimtaldehyd.

Gegenüber der indirekten Messung der Aromastoffe in Weinen vor und nach dem Kontakt mit kontaminierten Dichtungen zeichnet sich die neue Methode durch eine höhere Empfindlichkeit aus. Sie ermöglicht direkt in den Dichtungen sowohl den Einfluss veränderter Elastomere, als auch die Effizienz verschiedener Reinigungsparameter zu bewerten. Hierzu wurde ein Modellsystem entwickelt, in dem die Aufnahme und Abgabe der Aromastoffe in Abhängigkeit der modifizierten Dichtungspolymere und der variierten Reinigungsparameter untersucht werden konnte (GOTTMANN et al. 2021).

Neben der Analytik war es essentiell für den Erfolg des Vorhabens, genau definierte Elastomere auf Basis des Ethylen-propylen-dien Kautschuks (EPDM) zu synthetisieren. Ihnen wurden verschiedene lebensmitteltechnisch verwendbare Füllstoffe zugesetzt mit dem Ziel, die Aufnahme der Aromastoffe zu verringern. Die Aufnahme der Aromastoffe, ebenso wie ihre spätere Abgabe, konnte zu 91 % mit dem Grad ihrer Polarität (log-P-Wert) erklärt werden. Insbesondere zeigten stark apolare Aromastoffe, wie das α -Jonon, deutlich höhere Absorptionsraten als im Falle des hydrophileren *trans*-Zimtaldehyds. Ferner zeigte sich, dass die Aromastoffe während drei Tagen Kontaktzeit nur in die oberste Schicht der Dichtungen migrieren. Eine Sättigung des Polymers, verbunden mit einer Stagnation der Aufnahme, konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Wahl des Rohkautschuks minimierte ein hoher Ethylenanteil die Aromastoffaufnahme. Der erhöhte Ethylenanteil steigert die kristallinen Zustandsformen der Polymermatrix und behindert damit Transportprozesse der Aromastoffe und verringert folglich ihre Absorption. Die beste Reduzierung der Aromastoffaufnahme konnte mit den Füllstoffen Kaolin und Cellulose erzielt werden. Mit steigendem Vernetzungsgrad des Polymernetzwerkes nahm zusätzlich die Aufnahme der Aromastoffe ab. Die besten mechanischen Prüfergebnisse erzielte der EPDM-Werkstoff mit einem hohen Kaolin-Füllstoffanteil. Mittels einer Niederdruckplasma-Beschichtung der Oberfläche der Dichtungen mit Stickstoff konnte die Aromastoffaufnahme weiter verringert werden. Gegenüber regulären EPDM-Dichtungen konnte so die Aromastoffaufnahme des besonders stark migrierenden α -Jonons halbiert werden. Die sehr geringe Absorption eines kommerziellen Fluorbasierten Kautschuks (FKM), das bereits von der Herstellerfirma zur Verringerung der Aromastoffaufnahmen optimiert wurde, konnte auch das verbesserte EPDM-Elastomer nicht erreichen. FKM-Dichtungen finden aber wegen ihres hohen Preises und mangelnder mechanischen Elastizität kaum Einsatz in Füllanlagen.

Bei der Verbesserung der Reinigung gibt es drei Einflussfaktoren: Die Reinigungstemperatur, die Reinigungsdauer und die gewählten Reinigungsmedien. Bei einem Vergleich verschiedener Reinigungsmedien bei einer Temperatur von 22, 55 und 85 °C erwies sich die Temperatur als maßgebliche Größe für den Reinigungserfolg. Bei einer 30-minütigen Reinigungsdauer erwärmen sich die verbauten Dichtungsmaterialien; dies führt zu einer erhöhten Mobilität der in den Dichtungen gelösten Aromastoffe. So konnte mit 85 °C heißem Wasser der Gehalt von α -Jonon in der Dichtung mehr als halbiert werden, während bei 22 °C die Abnahme des Aromastoffes nur 15 % betrug. Beim Pfirsicharoma γ -Decalacton reduzierten sich in Kontakt mit heißem

Wasser die ursprünglichen Gehalte um 74 % gegenüber 39 % bei kaltem Wasser. Die in der Praxis stark diskutierten Oxidationsmittel Ozon, Peressigsäure oder Chlordioxid vermochten die Reinigungswirkung nicht zu erhöhen. Die hydrophilen Reinigungsmedien dringen nur bedingt in die hydrophoben Dichtungen ein und können daher nur mit Aromastoffen an der Oberfläche interagieren. Auch Zusätze von Alkohol (8 bis 16 % vol.) erzielten erst dann Effizienzsteigerungen, wenn sie 24 h in Kontakt mit den Dichtungen waren. Der Einsatz von kohlesäurehaltigem Wasser verbesserte die Reinigung jedoch nicht.

Mit keiner der untersuchten Reinigungssequenzen konnte eine vollständige Entfernung der Aromastoffe aus den Dichtungen erzielt werden. Bereits nach 20 min stagniert die Abgabe von Aromastoffen aus den Dichtungen im Modellsystem, so dass längere Reinigungszeiten keinen weiteren messbaren Nutzen hatten. Offensichtlich wirkt die Reinigung nur an der Oberfläche der Dichtungen. Die Diffusion der Aromastoffe aus tieferen Polymerschichten erfolgt nur langsam über mehrere Tage und kann nur über die Temperatur beschleunigt werden.

Das im Modellsystem gewonnene Wissen konnte in einem Versuchsstand und in Praxisversuchen bestätigt werden. Hierzu wurden DN50-genormte Dichtungen in hintereinander verschraubten Milchgewinden verwendet und in die jeweilige Anlage eingebaut. Zu definierten Zeitpunkten wurden Dichtungen mit ihren Gewindestücken entnommen, um die Auf- und Abnahme der Aromastoffe in ihnen zu analysieren. Gleichzeitig wurden die Veränderungen in den Weinen direkt analytisch begleitet. Da die Aufnahme der Aromastoffe in die Dichtungen stark mit ihrer zum Wein hin exponierten Oberfläche korreliert, verringerten sich gegenüber dem Modellsystem die Aromastoffaufnahmeraten deutlich. Damit verringerte sich auch der Unterschied in der Aufnahme der Aromastoffe zwischen regulären und verbesserten EPDM-Dichtungen. Erneut bestätigte sich die Unwirksamkeit des Ozons, während eine Reinigungssequenz über 24 h mit kohlesäurehaltigen Wasser (6 g/L) eine weitere Reduzierung der Aromastoffe in den Dichtungen ergab.

Erfreulich war die Tatsache, dass während des 24-stündigen Zirkulierens von 60 Liter regulären Weines die Aromastoffgehalte im Wein erst nach einer langen Exposition im Teststand zur sensorischen Veränderung des Produktes führten. Es bedurfte einer Zirkulation des gesamten Weinvolumens über 6 Stunden, bis das sehr hydrophobe α -Jonon seinen Geruchsschwellenwert im Wein überschritt. Die Aufnahme der weiteren sechs Aromastoffe aus den gereinigten Dichtungen in den Wein unterschritt nach 24 Stunden ihre Geruchsschwellenwerte um das 5- bis 25-fache.

In zwei Betrieben des Projektbegleitenden Ausschusses erfolgte ein weiteres Up-Scaling während der regulären Abfüllung von aromatisiertem Glühwein und weinhaltigen Getränken, gefolgt von der Reinigung und konsekutiven Abfüllung eines regulären Perlweins bzw. Sektes. Hierzu wurde die Gewindestrecke mit 18 Dichtungen direkt vor der Abfüllanlage eingebaut und es wurden sukzessive die Dichtungen entnommen. Gegenüber dem Versuchstand wurden keine Volumina zirkuliert, sondern kontinuierlich bis zu 100.000 Liter aromatisierten Weins und nach erfolgter Reinigung bis zu 150.000 Liter regulären Sektes über die Dichtungen geleitet. In diesen Praxisversuchen zeigte sich die allmähliche Beladung der Dichtungen mit Aromastoffen aus den aromatisierten Getränken, ebenso wie die Abreicherung dieser Stoffe durch die Reinigungssequenzen der Kellereien. Wie zuvor in Modellversuchen konnten nur Bruchteile der aufgenommenen Aromastoffe aus den Dichtungen entfernt werden. Bei der nachfolgenden Abfüllung der regulären Perlweine und Sekte konnte jedoch keine Abnahme der Aromastoffe in den Dichtungen analysiert werden. Der Vergleich der Ergebnisse vor dem Eintritt in die Abfüllanlage mit den abgefüllten Proben ergab sowohl sensorisch als auch analytisch keinerlei Hinweise auf verschleppte Aromastoffe. Die durchgeführte Reinigungssequenz entfernt vermutlich nur Aromastoffe aus den obersten Polymerschichten und die verbliebenen Aromastoffe diffundieren nur sehr langsam an die Oberfläche. In der fortlaufenden Abfüllung großer Volumina erfahren die langsam migrierenden Aromastoffe eine starke Verdünnung, so dass keine sensorische Veränderung des Produktes stattfindet und häufig die analytischen Nachweisgrenzen unterschritten werden.

Für die Einschätzung der gesetzlich geforderten sensorischen Unbedenklichkeit müssen die in einem regulären Wein, Schaum- oder Fruchtwein vorgefundenen migrierten Aromastoffe in Relation zu den jeweiligen Geruchsschwellenwerten der einzelnen Aromastoffe gesetzt werden. Aufgrund einer sowohl methodisch als

auch hinsichtlich der verwendeten Matrix, die häufig aus Wasser besteht, vollkommen unzureichenden wissenschaftlichen Datenlage wurden in dem Vorhaben für alle sieben Aromastoffe die Geruchsschwellen in Wasser, Modellwein (12 % vol. Alk.) und in einem Weißwein bestimmt. Bei der Bestimmung der Geruchsschwellenwerte zeigten sich starke Matrixeinflüsse. Aromastoffe, die sich wie der fruchtige Ester Ethyl-2-methylbutanoat sehr gut in das Weißweinaroma integrieren, werden erst bei sehr hohen Konzentrationen wahrgenommen. Demgegenüber wird die künstliche Himbeernote des α -Jonon sehr rasch als fremdartig wahrgenommen, was in einem niedrigen Schwellenwert in Wein resultiert. Durch die Publikation dieser Schwellenwerte wird die Basis geschaffen, die sensorische Relevanz der analytisch erfassten Aromastoffe hinsichtlich ihrer gesetzlich geforderten Unbedenklichkeit zu überprüfen. Im Falle des α -Jonon, das aufgrund seiner hohen Hydrophobie am stärksten in die Dichtungen migriert und auch sensorisch bereits bei niedrigen Konzentrationen in regulären Weinen erkannt wird, wurde der Geruchsschwellenwert von 70 Verbrauchern bestimmt. Dieser lag um das Dreifache höher als der des trainierten Panels. Interessant war die Tatsache, dass bei keiner Konzentration des zugesetzten α -Jonons der aromatisierte Wein gegenüber dem Originalwein bevorzugt wurde. Im Gegenteil, ab 250 $\mu\text{g/L}$ wurde der aromatisierte Wein aufgrund seines künstlichen Himbeer- und Veilchengeruchs sogar abgelehnt. Schlussendlich bedeutet dieser Befund, dass verschleppte Aromastoffe unter ihrer Geruchsschwelle keinen Einfluss auf die Verbraucherwahrnehmung der Erzeugnisse nehmen.

Wirtschaftliche Bedeutung

Die deutsche Weinwirtschaft besteht aus rd. 16.100 weinerzeugenden Betrieben, die ausschließlich zu den kleinen und mittelständischen Unternehmen gehören. Im Mittel der Jahre 2014 bis 2016 wurden in Deutschland 900 Mio. Liter Wein erzeugt und ein Gesamtumsatz von über 1 Mrd. € erwirtschaftet. Damit zählt Deutschland zu den zehn größten Weinproduzenten der Welt. Die Produktion aromatisierter weinhaltiger Getränke stellt für viele Betriebe eine wirtschaftliche wichtige Produktparte dar: So werden aktuell allein in Deutschland über 50 Mio. Liter Glühwein pro Jahr im Lebensmitteleinzelhandel verkauft.

Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Untersuchungen bestätigten in Modellsystemen das bestehende Risiko einer Aromaverschleppung bei der Abfüllung von aromatisierten Getränken über die verbauten Dichtungen. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass unter Einhaltung hoher Reinigungsstandards, die sich an dem BMEL-Leitfaden orientieren, eine Aromaverschleppung verhindert werden kann. So waren nachfolgend abgefüllte Wein- und Schaumweine weder sensorisch noch analytisch auffällig. Die Anwendung der innerhalb des Forschungsvorhabens bestimmten Geruchsschwellenwerte ermöglicht nun die Feststellung der sensorischen Unbedenklichkeit einer möglichen Aromamigration. Wird eine Verschleppung von Aromastoffen analytisch festgestellt, unterschreiten diese aber die Geruchsschwellenwerte, kann dies als sensorisch unbedenklich bewertet werden. Dies hat zur Folge, dass die vorliegende Aromaverschleppung als technisch unvermeidbarer Übergang eingestuft wird und folglich keine strafrechtliche Konsequenz hat.

Dies bedeutet, dass Wein- und Sektkellereien, Genossenschaften und Winzer unter Einhaltung einer nachweislich guten Reinigungspraxis auf derselben Abfüllanlage sowohl reguläre Weine, Schaumweine und Fruchtweine abfüllen können, als auch die häufig nur saisonal angebotenen aromatisierten weinhaltigen Getränke, wie etwa Glühwein. Dies erspart hohe und vor allem unrentable Investitionen in eine zweite, nur der Abfüllung aromatisierter weinhaltiger Getränke vorbehaltene Fülllinie. Gleichzeitig wird den Betrieben durch die Ergebnisse des Vorhabens ein einfacher sensorischer Test an die Hand gegeben, um das Spülwasser nach erfolgter Reinigung mit dem Ausgangswasser zu vergleichen und so rasch und preisgünstig die Überprüfung des Reinigungserfolges hinsichtlich einer Aromaverschleppung vorzunehmen. Die zur Patentierung eingereichte Modifikation der Dichtungspolymere zur Minderung der Aromaabsorption wird einen weiteren Beitrag zur Minimierung der Aromaverschleppung leisten. Vor allem aber werden Befürchtungen der Weinerzeuger sowie der Sekt- und Handelskellereien ausgeräumt, sich mit der Entwicklung und Abfüllung innovativer weinhaltiger Getränke, etwa schäumender oder stiller entalkoholisierter Weine, in einer rechtlichen Grauzone zu bewegen.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2021.
2. Gottmann, J., Vestner, J. & Fischer, U.: Sensory significance of seven marker compounds from aromatized wines to assess aroma carryover. *Food Res. Int.* 402, 134160 (2023).
3. Gottmann, J., Müller, D., Becker, A. M., Vestner, J., Schuster, J. & Fischer, U.: Improved sealing polymers and cleaning procedures to mitigate aroma carryover during bottling of aromatised and regular wines on the same filling line. *OENO One* 56 (4), 41-54, <https://doi.org/10.20870/oenone.2022.56.4.5579> (2022).
4. Müller, D., Gottmann, J., Lutz, J., Schuster, J. & Fischer, U.: Modification of EPDM seals to prevent aroma carry-over during the bottling of wine. *Adv. Ind. Engin. Polymer Res.* 5, 270-281 (2022).
5. Gottmann, J. & Fischer, U.: Beitrag der Reinigung zur Vermeidung einer Aromaverschleppung bei der Weinabfüllung. *Tagungsbd. 75. Pfälzer Weinbautag 2022* (www.weinbautag-pfalz.de), 68-71 (2022).
6. Gottmann, J., Vestner, J., Müller, D., Schuster, J. & Fischer, U.: Uptake and Release of Aroma Compounds by an Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber Sealing Polymer: Investigating Aroma Carryover in a Model Wine System. *J. Agric. Food Chem.* 69, 38, 11382–11394. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c04565> (2021).

Weiteres Informationsmaterial

Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinland (DLR)
Institut für Weinbau und Oenologie
Breitenweg 71, 67435 Neustadt/Weinstraße
Tel.: +49 6321 671-227
Fax: +49 6321 671-222
E-Mail: dominik.durner@dlr.rlp.de

Hochschule Kaiserslautern
Institut für Kunststofftechnik Westpfalz (IKW)
Angewandte Logistik- und Polymerwissenschaften
Carl-Schurz-Str. 10-16, 66953 Pirmasens
Tel.: +49 631 3724-7049
Fax: +49 631 3724-7050
E-Mail: jens.schuster@hs-kl.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Förderhinweis

... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © DLR Neustadt, Prof. Dominik Durner

Stand: 26. Juli 2023