



Partial Dealcoholization of Wine

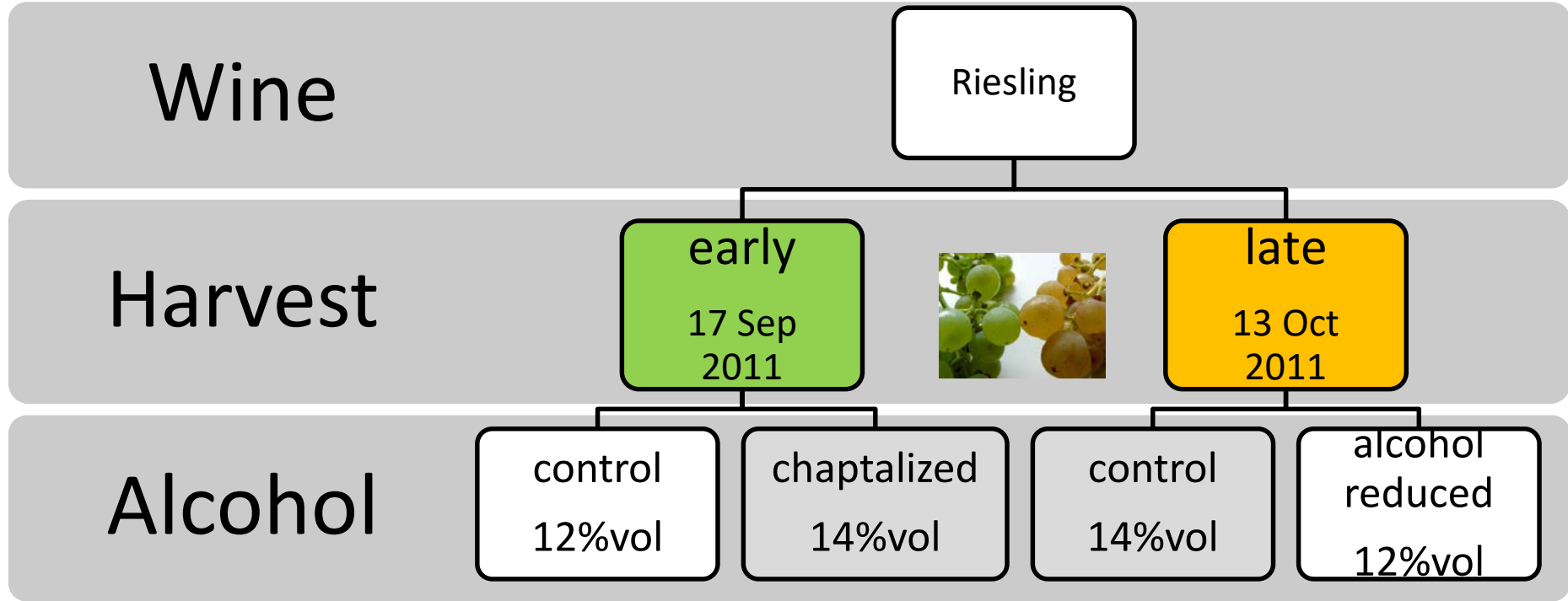
Comparing Methods for dealcoholization

Dr. Andreas Blank

Wine Eng Conference

K+H process tec GmbH

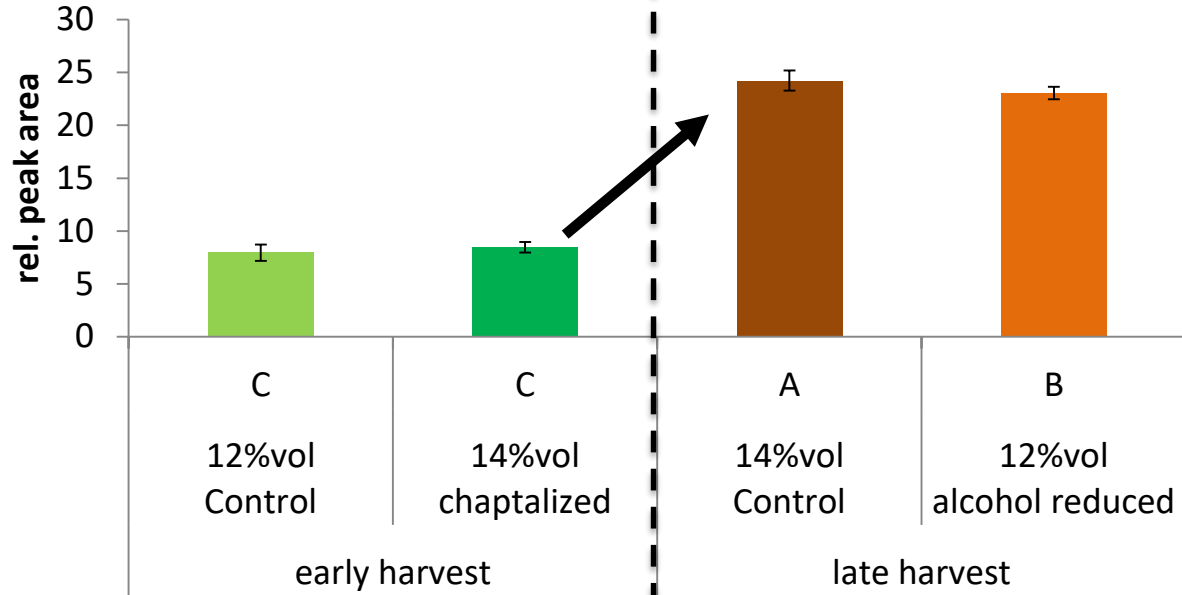
Why are we talking about alcohol reduction?



GC-Analysis aroma compounds

Riesling
2011

Linalool



early harvest

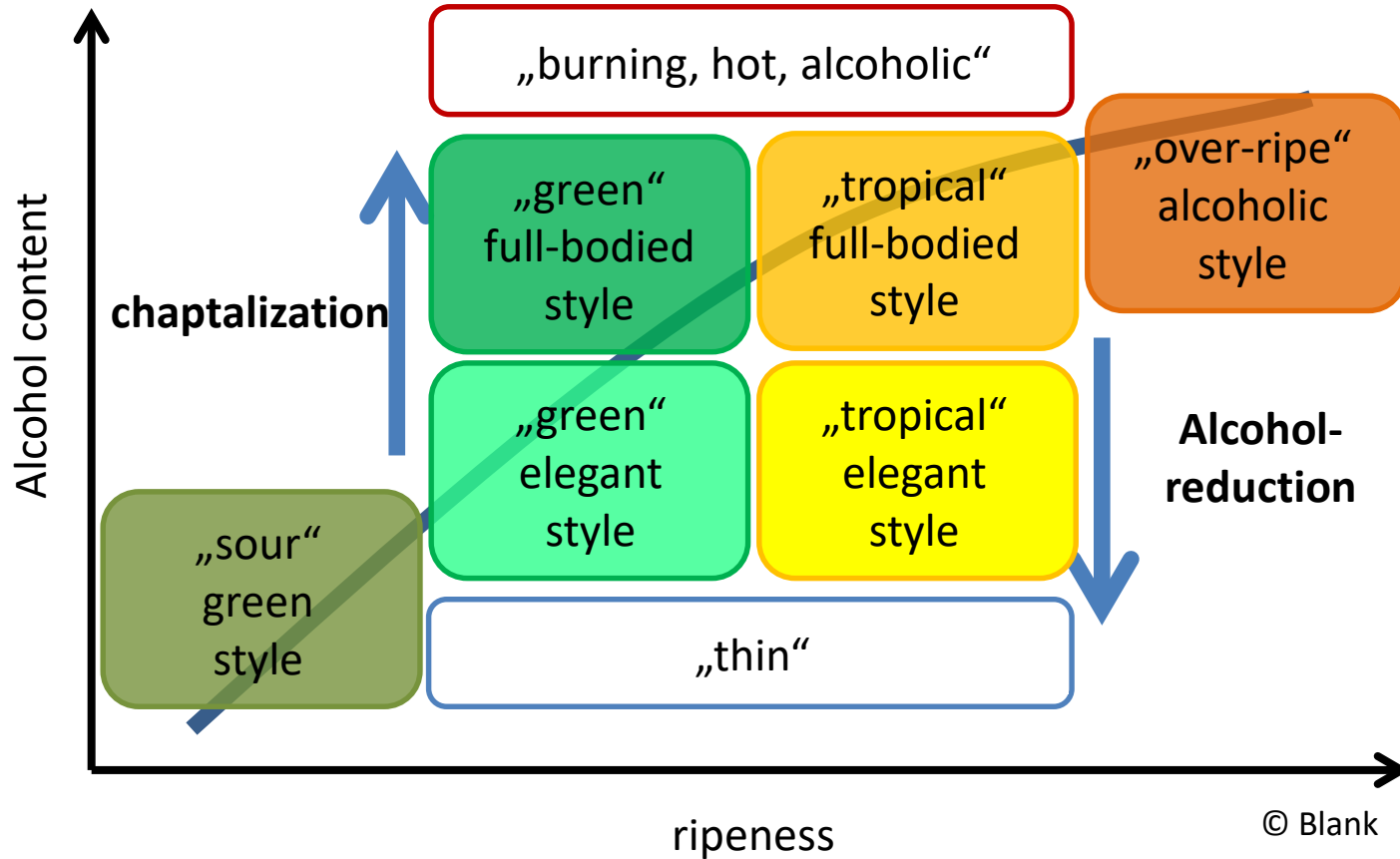


late harvest



Post hoc
Fisher LSD (5%)

Sensorial effect of ethanol wine



Technologies: Overview

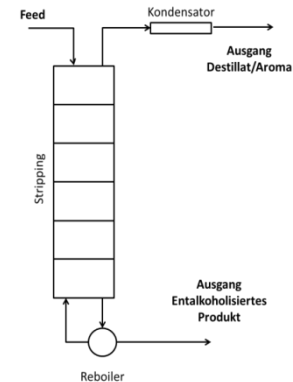
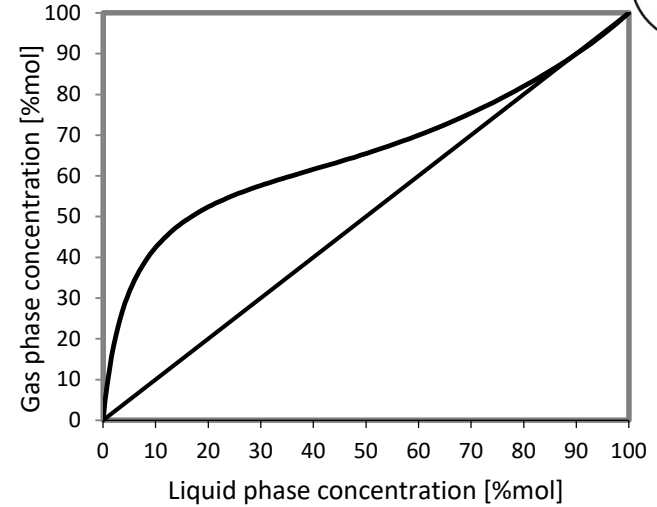


- Technical dealcoholization
 - Distillation / Spinning Cone Column
 - Membrane contactor
 - Reverse Osmosis
 - Combinations

Distillation

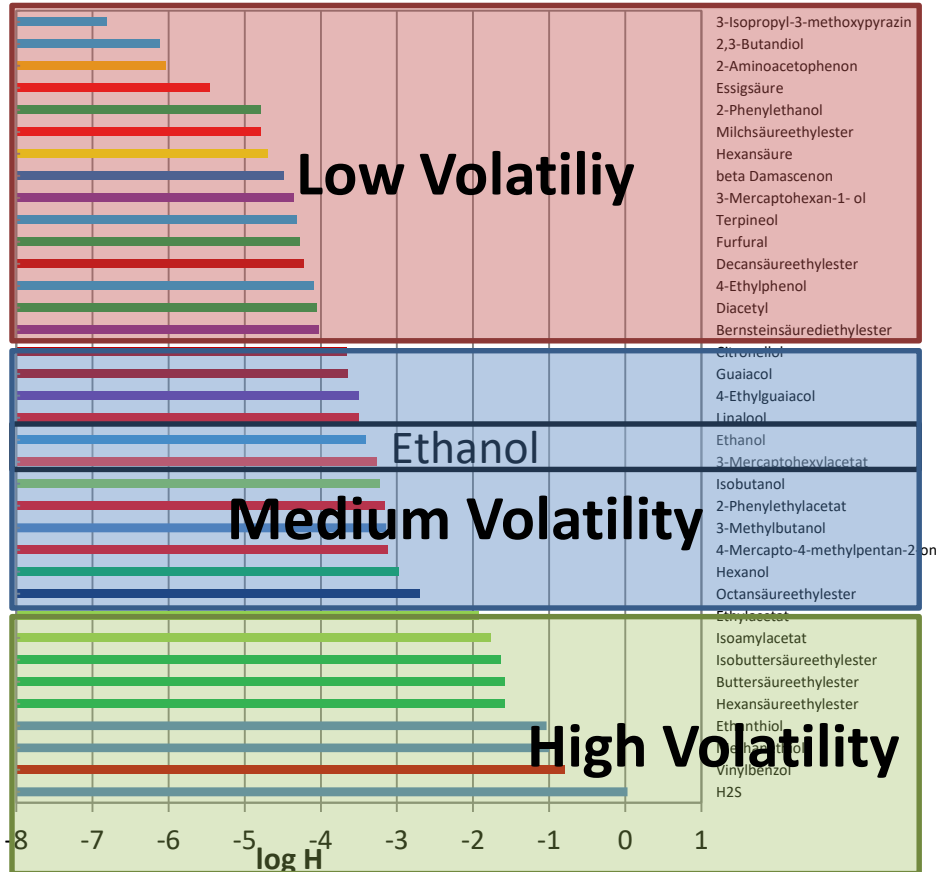
Ethanol is more volatile than water
→ Distillation separates

What about aroma compounds?



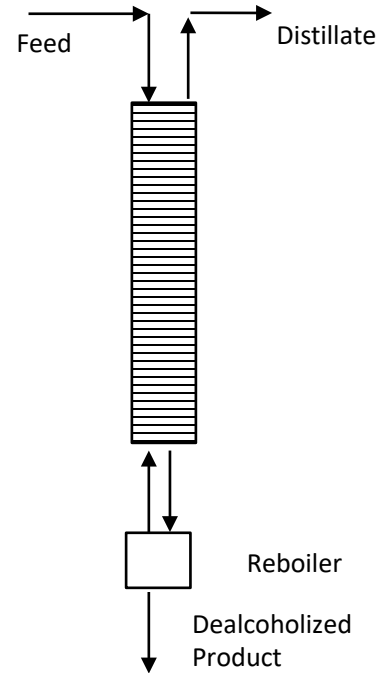
z.B. MCCABE und THIELE, 1925

Volatility of Aroma Compounds

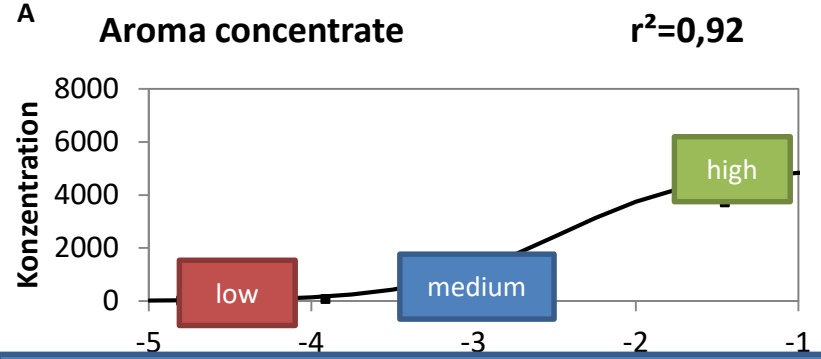
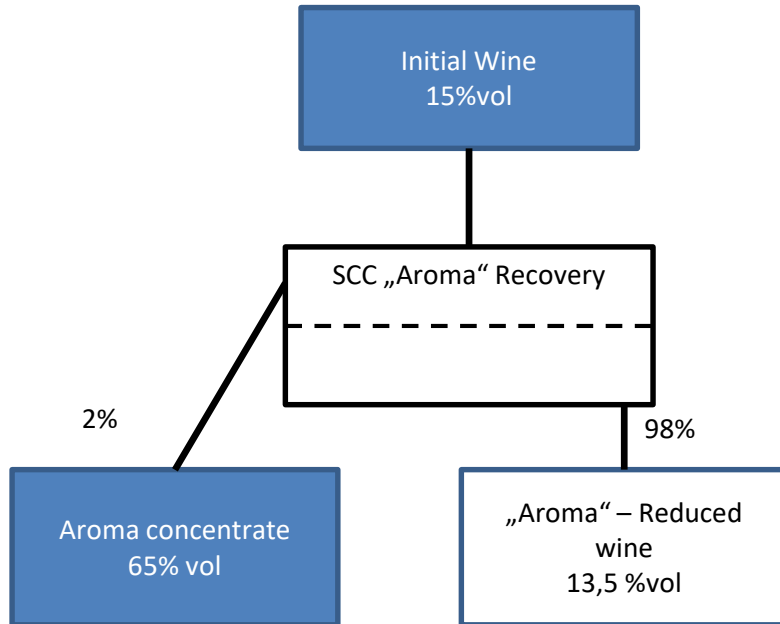


Blank, 2015
 Own Data calculated from
 Archemcalc.org 2012
 IKARI und KUBO, 1976

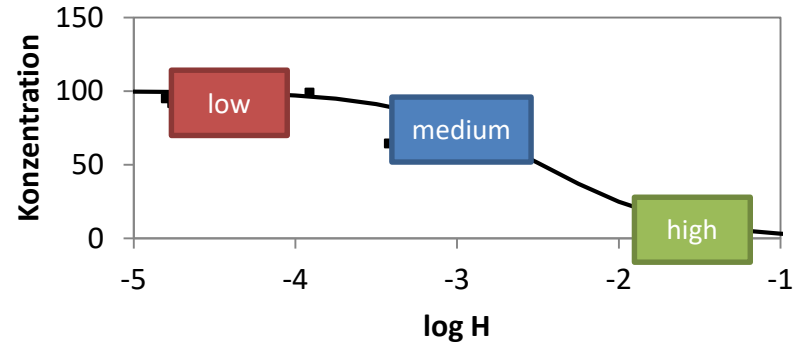
Spinning Cone Column Distillation



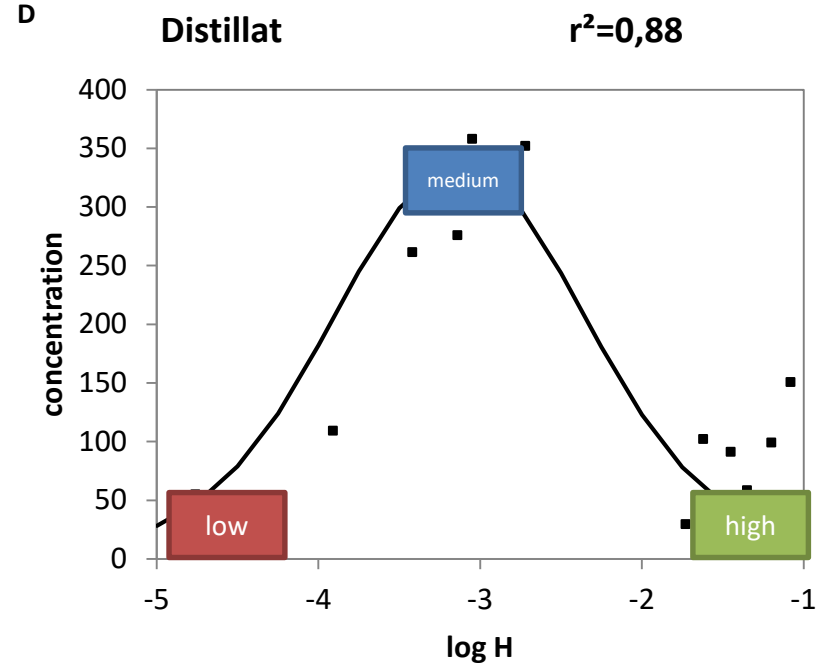
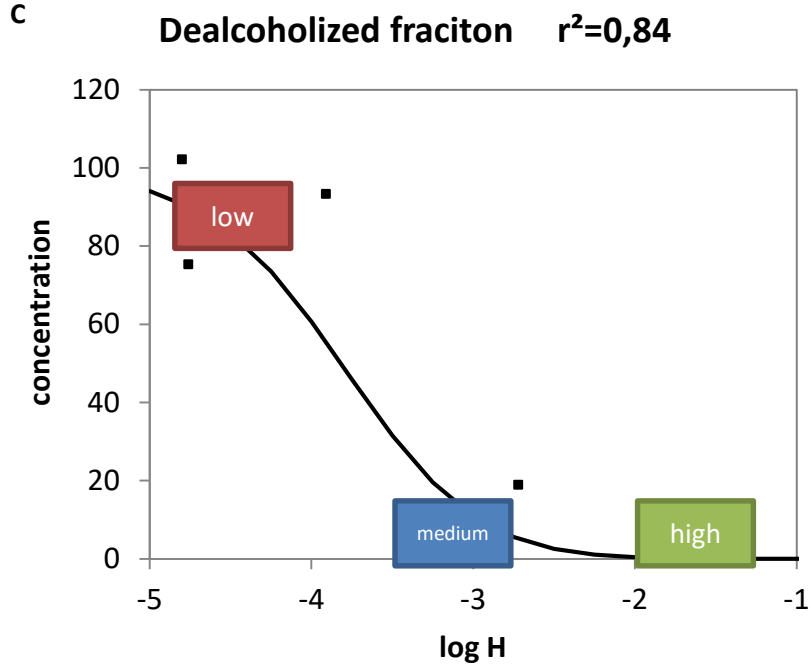
Spinning Cone Column



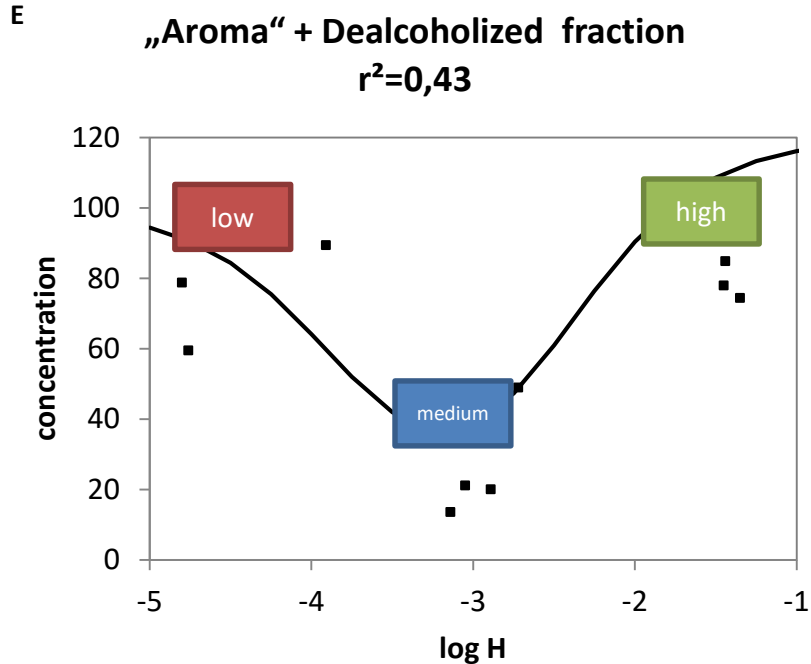
Aroma
High volatile fraction of aroma compounds



Fraction analysis



Recombination in Spinning Cone Column

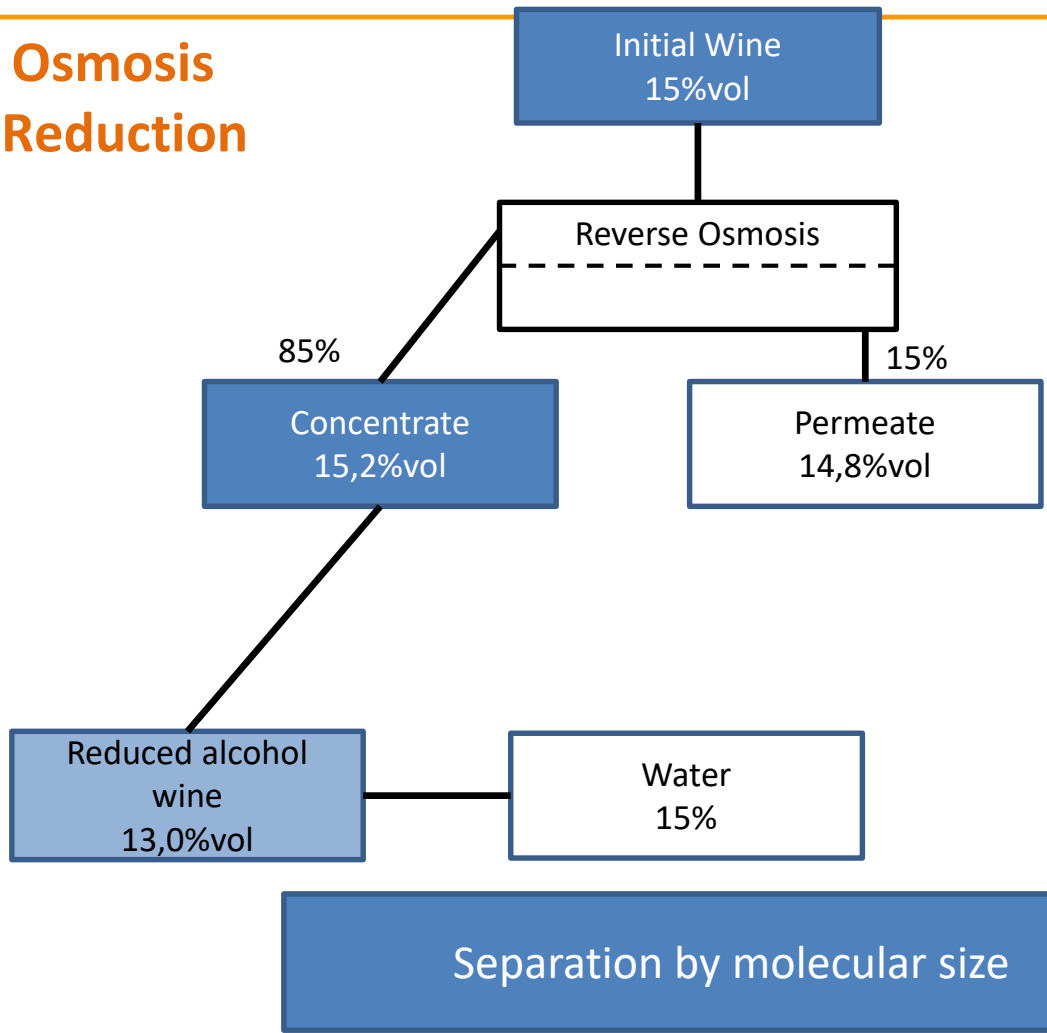


- Low and high volatile aroma compounds are completely recovered
- Medium volatile aroma compounds are lost equal to ethanol reduction.
- Problem:
 Many aroma compounds have similar volatility compared to Ethanol

Reverse Osmosis Alcohol Reduction

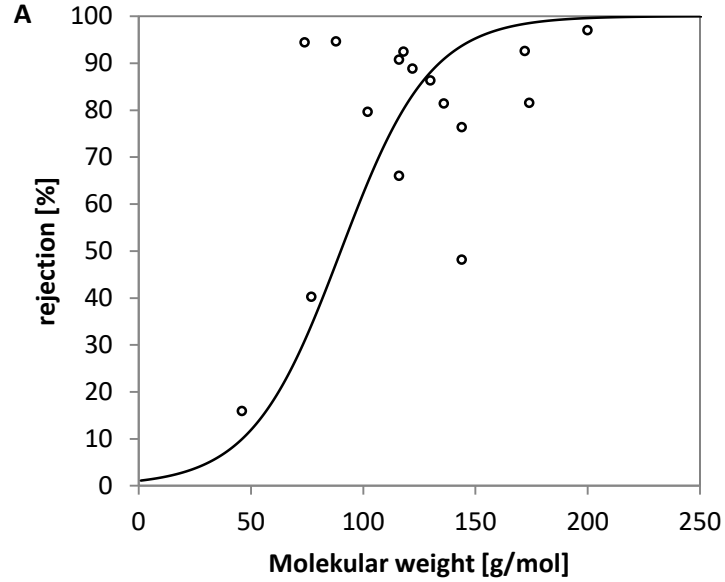


Reverse Osmosis Alcohol Reduction

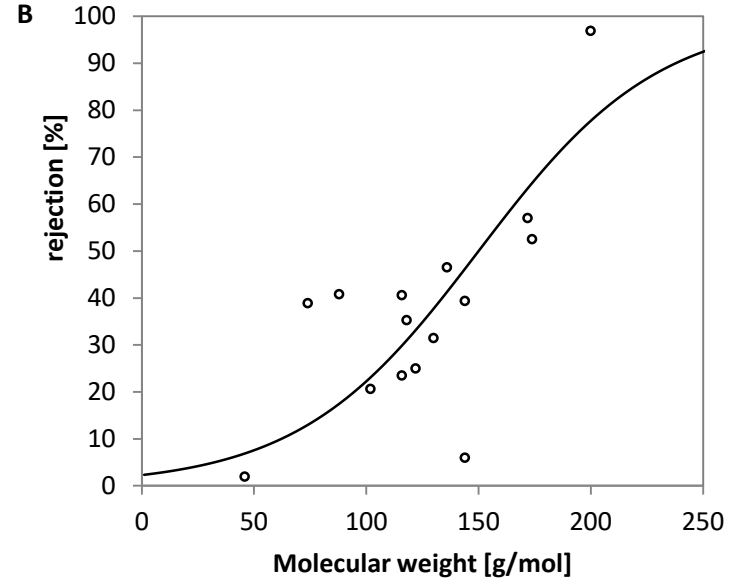


RO Separation

Membrane A „tight RO“

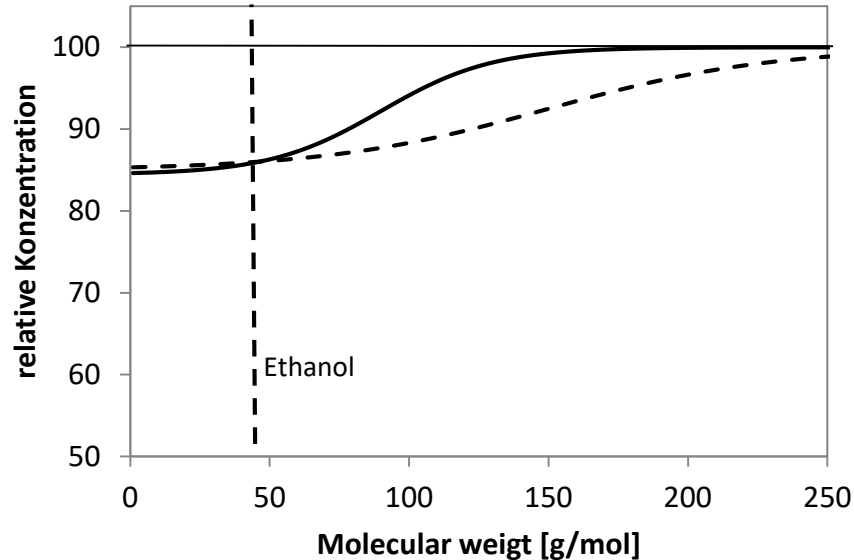


Membrane B „loose RO“



RO Separation – Take home

- RO Alcohol reduction



Separation as molecular sieve

Extract compounds can be lost

Membrane contactor – Osmotic Distillation



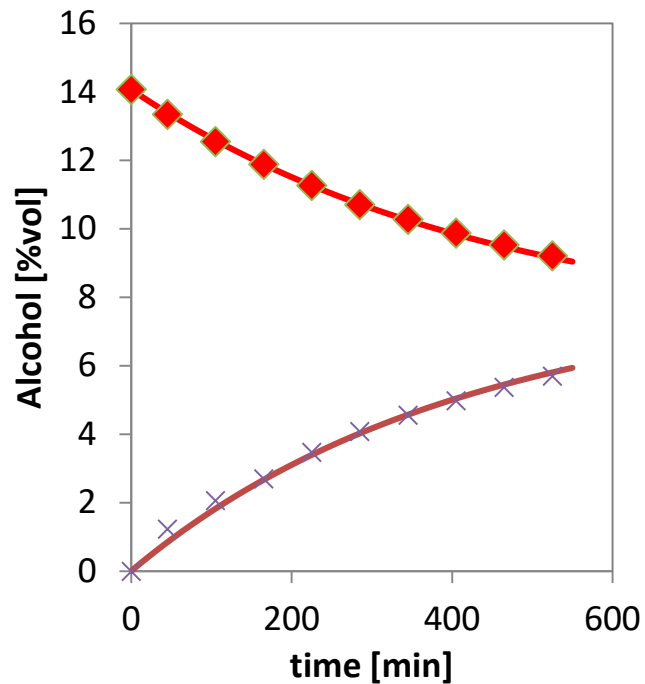
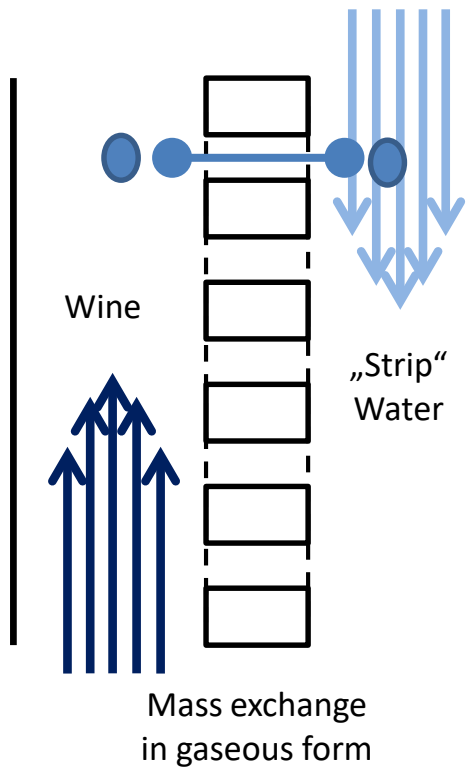
Porous Membrane of Polypropylen hydrophobic

Main Purpose(CO_2/O_2)

Application in Alcohol Management

Osmotic distillation

Alcohol management using Membrane Contactors



Osmotic Distillation: Analytical changes

Alcohol reduction by 2%vol.

Total number of wines:
n=15

2 factorial ANOVA
Treatment x Wine

No significant Interactions

Shown is significance of
treatment

Analyse	control mean	reduced mean	Sign. p
Ethanol g/L	114,5	99,1	***
Sugar g/L	3,9	4,1	**
Sugar free Extrakt g/L	21,0	21,4	*
Residual extrakt g/l	10,6	11,0	**

Ethanol is removed

→ Concentration of Non-volatiles. 2-4 %

→ Loss of Gase SO₂ und CO₂

Volatile acidity g/L	0,38	0,39	ns
Potassium mg/L	764	815	**
Magnesium mg/l	85,0	86,7	ns
SO ₂ free mg/L	47,6	39,5	**
CO ₂ g/L	1,0	0,8	*
E 420 nm/1cm	0,5	0,5	ns
Total phenols mg/L	678	687	ns

ns=non significant

* p=0,05

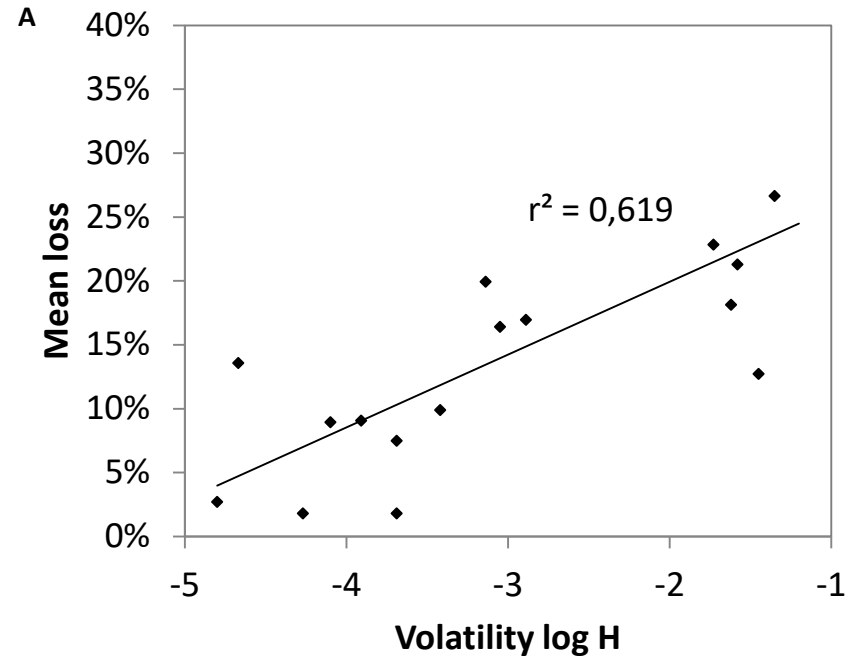
** p=0,01

*** p=0,001



Aroma compounds

Compounds	Mean loss
Hexyl acetate	26%
Isoamyl acetate	23%
Buttersäureethylester	21%
Isobutanol	20%
Isobuttersäureethylester	18%
Phenylethylacetat	18%
Hexanol	17%
3-Methylbutanol	16%
Ethyl acetate	13%
Linalool	9%
Bernsteinsäurediethylester	9%
4-Vinylphenol	9%
Geraniol	8%
Nerol	3%
2-Phenylethanol	3%
Terpineol	2%



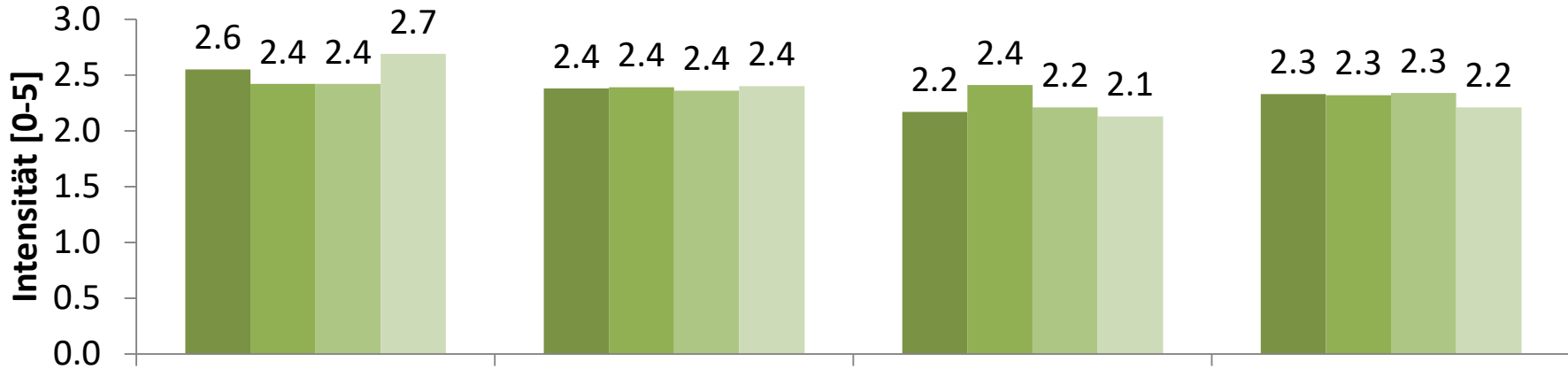
Reduzierung um 2%vol.
 n=12 different wines
 Flüchtigkeit log H berechnet mit archechemcalc.com

Alcohol reduction / Aroma attributes



Riesling 2012

■ 10,8%vol ■ 11,8%vol ■ 12,8%vol ■ 13,8%vol



Attribut

Total intensity

Green apple

Orange

Tropical fruit

Fisher LSD 5%
ANOVA

A|A|A|A
0,295

A|A|A|A
0,997

B|A|AB|B
0,049

A|A|A|A
0,784

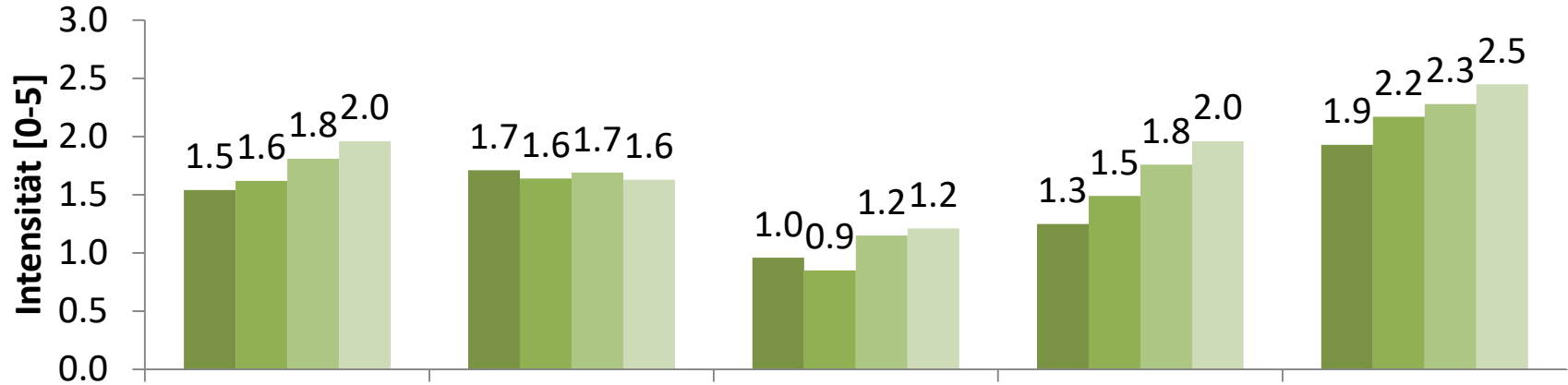
Alkoholreduzierung:

Taste Attributes



Riesling 2012

■ 10,8%vol ■ 11,8%vol ■ 12,8%vol ■ 13,8%vol



Attribut	Fisher LSD 5% ANOVA
Sweet	C BC AB A 0,005
Sour	A A A A 0,833
Bitter	BC C AB A 0,006
Alcoholic	B B A A < 0,0001
Body	B AB A A 0,005

Osmotic Distillation:

Take home

- Machine fo dissolved gas management

Alcohol reduction:

- Treat small volume strong – blend back to desired content
- No significant difference in Wine Sensory
- Aroma loss dependant on volatility
- Concentration of extract compounds
- Losses of SO_2 and CO_2 have to be replaced



Comparing Technologies



Technologies

Distillation

Reverse Osmosis

Distillation

Membrane
contactor

Combination
RO + MC

Reverse Osmosis
RO+H2O

2 wines each in Duplicate

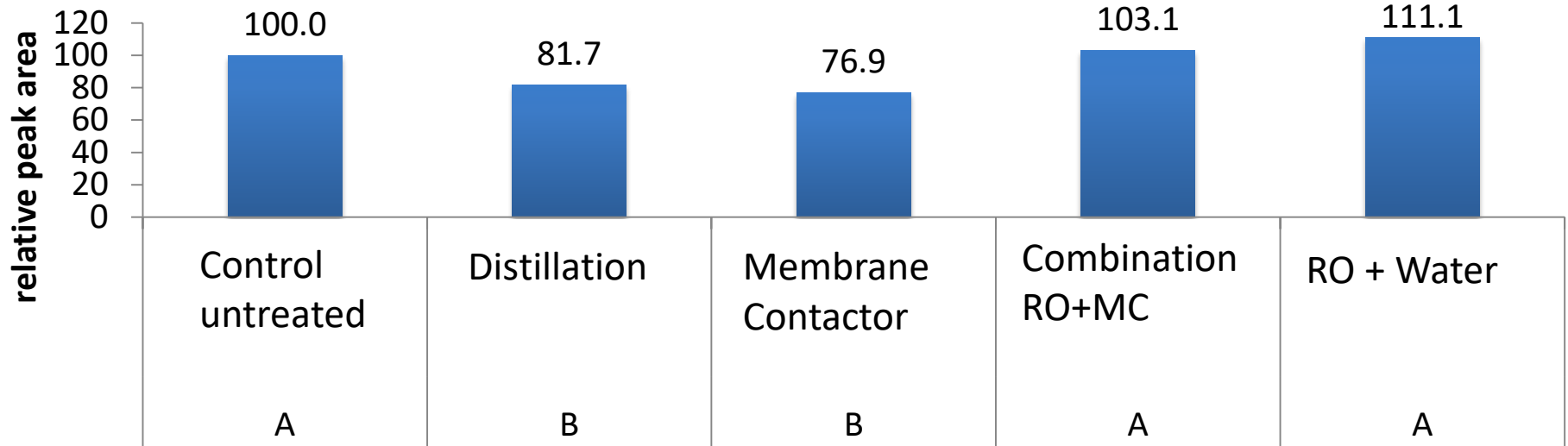
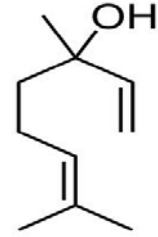
Linalool: Alcohol reduction by 2%vol.



Linalool: Terpen

Molecular weight: medium - large 154 g/mol

Volatility similar to Ethanol



Tukey HSD 5%

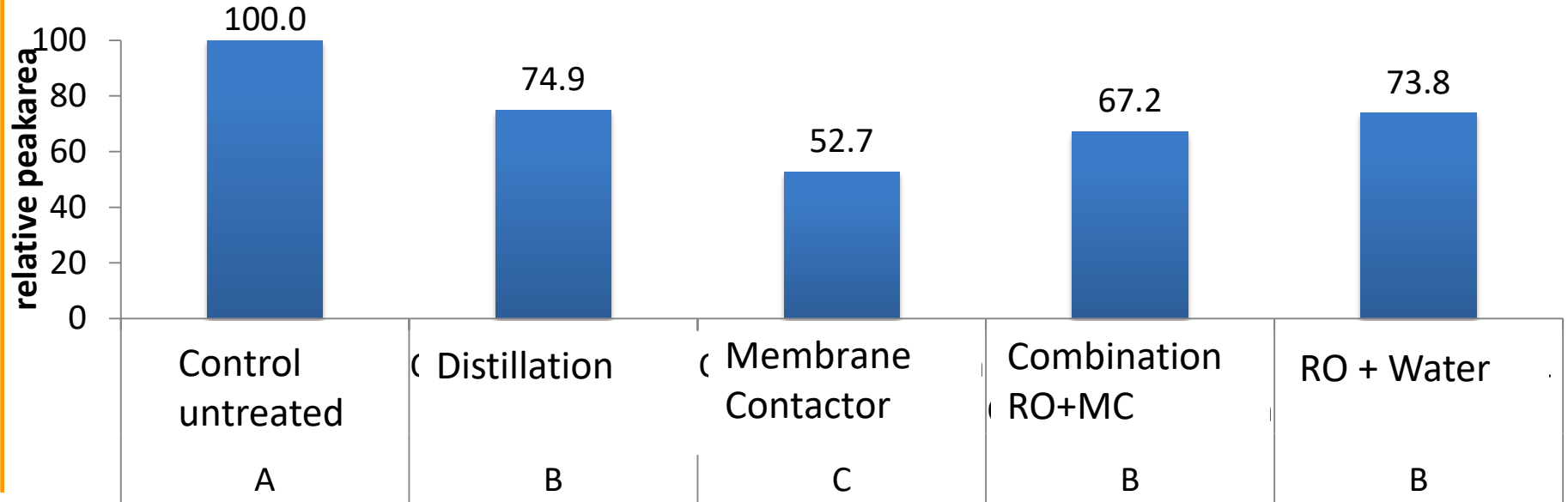
Isoamyl acetate: Alcohol reduction by 2%vol



Isoamyl acetate:

Molecular weight: medium 130 g/mol

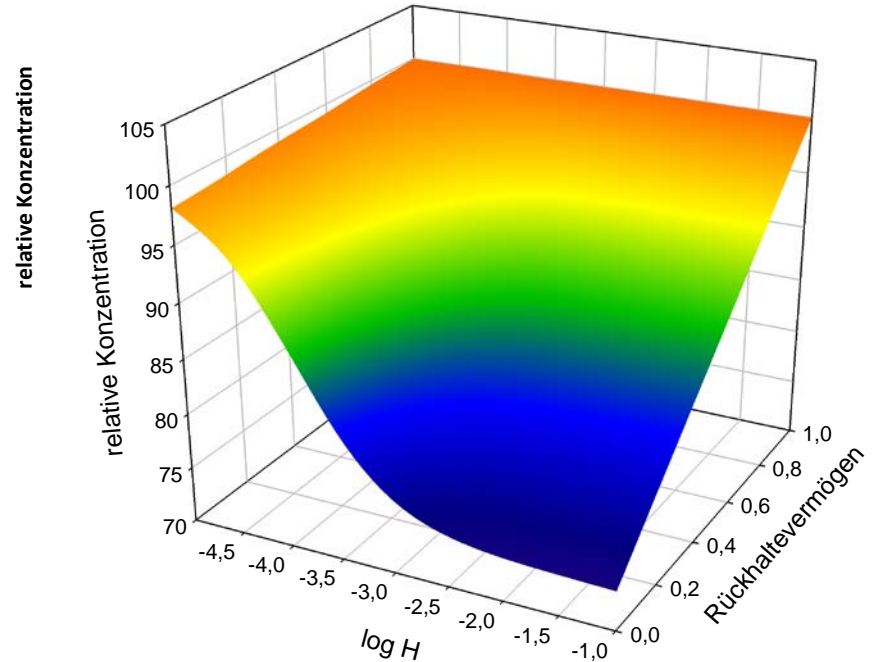
High volatile aroma compound



Tukey HSD 5%

Comparing technologies

- Alcoholreduction always comes together with loss of some volatiles
- Strong treatment of small volume reduces aroma loss to an acceptable minimum
- Distillation (vacuum and membrane MC)
 - Separation by volatility
- Reverse Osmoses
 - Separation by molecular size
- Spinning Cone Column SCC
 - Double distillation
- Kombination RO + Distillation
 - Combined separation



K+H VinZero



- Inline alcohol adjustment:
- Automated alcohol adjustment using RO and Membrane contactor
- In line alcohol probe

Conclusion

Technologies for dealcoholization

- Positive for wine style modification
- Separation by physical means
 - Volatility
 - Molecular sieve
 - Combination
- In-Line Alcohol reduction
 - Combi

VinZero

CO₂ Membrane System

Contact

K+H process tec GmbH

blank@kh-tec.de

Einordnung der Alkoholreduzierung: Reifeentwicklung Riesling am Beispiel 2012



15.09
Unreif



30.09
„Frühe“ Lese

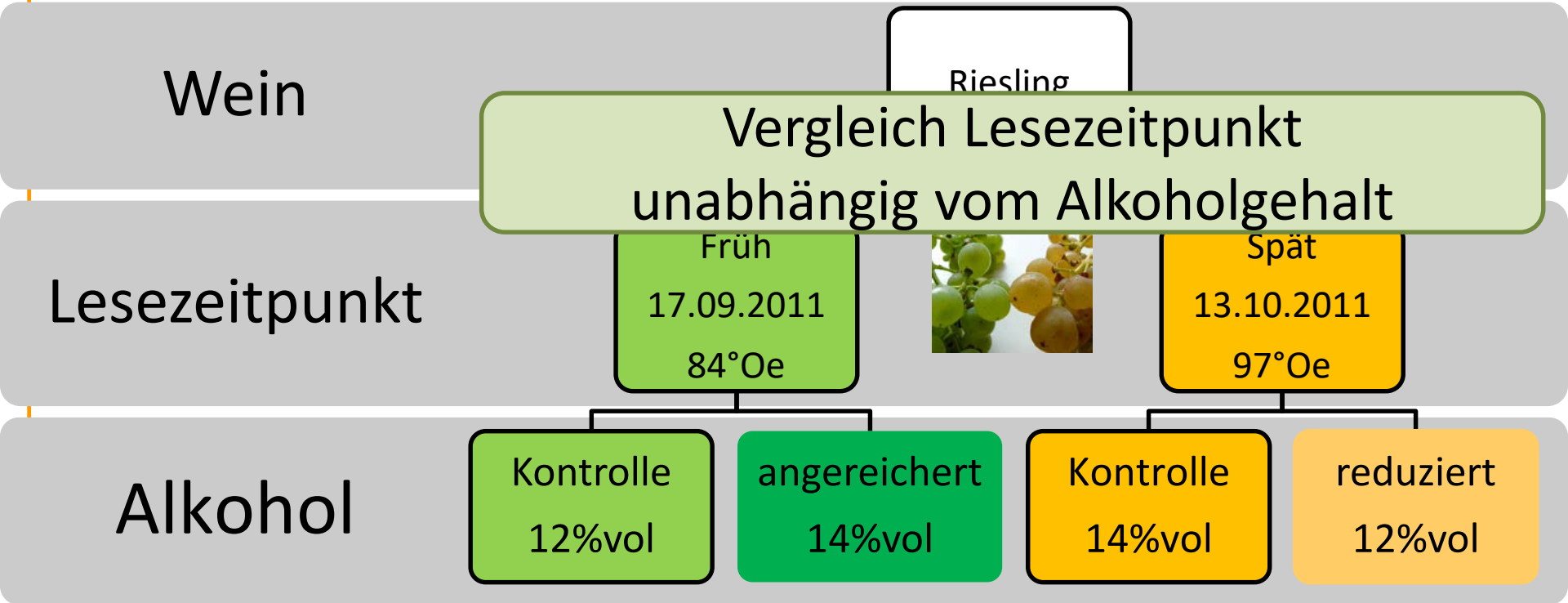


14.10
„Späte“ Lese



30.10
Überreif

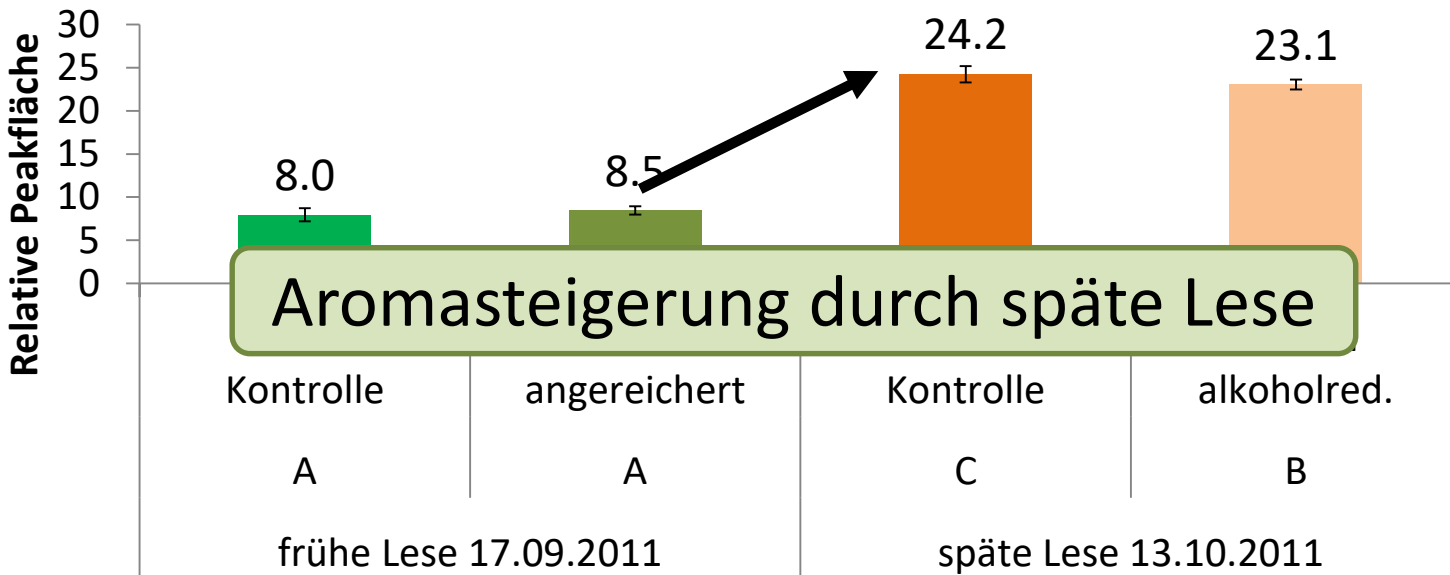
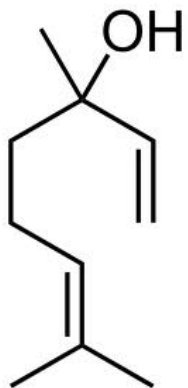
Alkoholreduzierung: Sensorischer Vergleich mit Lesezeitpunkt



Aromaintensität und Lesezeitpunkt

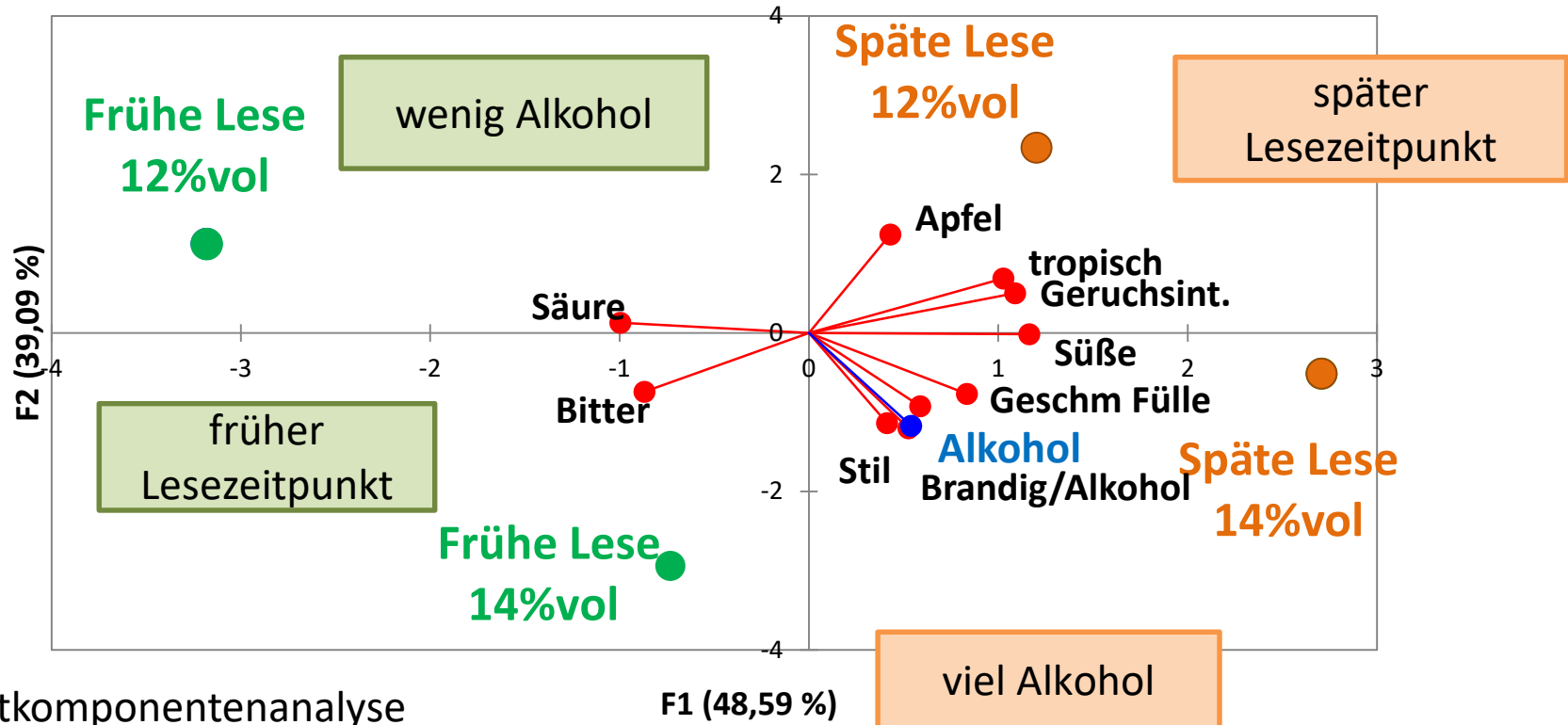
Riesling
2011

Linalool
Blumig



Paarweiser Vergleich
Fisher LSD (5%)

Alkoholreduzierung: Sensorischer Vergleich mit Lesezeitpunkt



Hauptkomponentenanalyse

Riesling 2011

Sensorik: 23 Prüfer – 2 Wiederholungen

Teilweise Entalkoholisierung von Wein

- Technologische Verfahren
 - Osmotische Destillation gut geeignet für 2%vol. Reduzierung
 - Teilmengenverfahren vorteilhaft
- Modellierung
 - Inhaltsstoffveränderung lässt sich vorhersagen
- Sensorik
 - Geringer Einfluss der Verfahrenstechnik auf den Geruch
 - Geschmacksstilistik wird verändert
- Einordnung im Vergleich zum Lesezeitpunkt

Danksagung



Betreuer:

- Prof. Dr. Monika Christmann

Gutachter

- Prof. Dr. Thilo Hühn
- Prof. Dr. Sylvia Schnell

Prüfer:

- Prof. Dr. Annette Reinecke
- Prof. Dr. Manfred Großmann
- Prof. Dr. Doris Rauhut
- Dr. Manfred Stoll



LVWO Weinsberg:

- Dr. Dieter Blankenhorn
- Dr. Oliver Schmidt
 - Lili Palt
 - Michael Zuber
 - Ksenia Morozova



**Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt
für Wein- und Obstbau Weinsberg**

WBI Freiburg:

- Dr. Jürgen Sigler
- Dr. Rainer Amann und Team
 - Lars Stukenbrock
 - Katharina Kohl



Hochschule Geisenheim:

- Dr. Volker Schäfer
- Matthias Schmidt



Projekt Alkoholmanagement:

- DLR Mosel → Anne Leyendecker
- DLR Rheinpfalz → Prof. Dr. Uli Fischer



Projektträger Bundesanstalt
für Landwirtschaft und Ernährung

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektträger BLE

Ganz besonders:

meine Familie
und Magali

Athès, V., Peña y Lillo, M., Bernard, C., Pérez-Correa, R., und Souchon, I. 2004. Comparison of Experimental Methods for Measuring Infinite Dilution Volatilities of Aroma Compounds in Water/Ethanol Mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (7): 2021-2027.

Demiglio, P., und Pickering, G.J. 2008. The influence of ethanol and pH on the taste and mouthfeel sensations elicited by red wine. *Journal of Food Agriculture & Environment* 6 (3-4): 143-150.

Demiglio, P., Pickering, G.J., und Reynolds, A.G. Astringent sub-qualities elicited by red wine: the role of ethanol and pH. *In Proceedings of the Proceedings of the International Bacchus to The Future Conference*. C.W. Cullen, G.J. Pickering and R. Phillips (eds.).

Fischer, U. 2009. Die sensorische Bedeutung des Alkohols im Wein - Wissenswertes über eine unterschätzte Einflussgröße. *Getränkeindustrie* 20: 14-17.

Fischer, U. 2010. Sensorische Bedeutung des Alkohols im Wein. Eine unterschätzte Einflussgröße. *Das Deutsche Weinmagazin* (5/6): 108-110.

Fischer, U., und Noble, A.C. 1994. The Effect of Ethanol, Catechin Concentration, and pH on Sourness and Bitterness of Wine. *American Journal of Enology and Viticulture* 45 (1): 6-10.

Fischer, U., und Sokolowsky, M. 2011. Bitterer Geschmack im Weißwein. *Das Deutsche Weinmagazin* 6: 10-14.

Gawel, R., Sluyter, S.V., und Waters, E.J. 2007. The effects of ethanol and glycerol on the body and other sensory characteristics of Riesling wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 13 (1): 38-45.

Goldner, M.C., Zamora, M.C., Di Leo Lira, P., Gianninoto, H., und Bandoni, A. 2009. Effect of ethanol level in the perception of aroma attributes and the detection of volatile compounds in red wine. *Journal of Sensory Studies* 24 (2): 243-257.

King, E.S., Dunn, R.L., und Heymann, H. 2013. The influence of alcohol on the sensory perception of red wines. *Food Quality and Preference* 28 (1): 235-243.

Le Berre, E., Atanasova, B., Langlois, D., Etiévant, P., und Thomas-Danguin, T. 2007. Impact of ethanol on the perception of wine odorant mixtures. *Food Quality and Preference* 18 (6): 901-908.

Lisanti, M.T., Gambuti, A., Genovese, A., Piombino, P., und Moio, L. 2012. Partial Dealcoholization of Red Wines by Membrane Contactor Technique: Effect on Sensory Characteristics and Volatile Composition. *Food and Bioprocess Technology* 6 (9): 2289-2305.

Lisanti, M.T., Gambuti, A., Piombino, P., Pessina, R., und Moio, L. 2011. Sensory study on partial dealcoholization of wine by osmotic distillation process. *Bulletin de l'OIV* 84 (959-961): 95-105.

Meillon, S., Urbano, C., und Schlich, P. 2009. Contribution of the Temporal Dominance of Sensations (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially dealcoholized red wines. *Food Quality and Preference* 20 (7): 490-499.

Robinson, A.L., Ebeler, S.E., Heymann, H., Boss, P.K., Solomon, P.S., und Trengove, R.D. 2009. Interactions between wine volatile compounds and grape and wine matrix components influence aroma compound headspace partitioning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (21): 10313-22.

Sokolowsky, M., und Fischer, U. 2012. Evaluation of bitterness in white wine applying descriptive analysis, time-intensity analysis, and temporal dominance of sensations analysis. *Analytica Chimica Acta* 732 (0): 46-52.

Taylor, A.J., Tsachaki, M., Lopez, R., Morris, C., Ferreira, V., und Wolf, B. 2010. Odorant Release from Alcoholic Beverages. *In Flavors in Noncarbonated Beverages*. S. 161-175. American Chemical Society.

Tsachaki, M., Linforth, R.S.T., und Taylor, A.J. 2009. Aroma Release from Wines under Dynamic Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (15): 6976-6981.

Villamor, R.R., Evans, M.A., Mattinson, D.S., und Ross, C.F. 2013. Effects of ethanol, tannin and fructose on the headspace concentration and potential sensory significance of odorants in a model wine. *Food Research International* 50 (1): 38-45.

Yu, P., und Pickering, G.J. 2008. Ethanol Difference Thresholds in Wine and the Influence of Mode of Evaluation and Wine Style. *American Journal of Enology and Viticulture* 59 (2): 146-152.

Zamora, M.C., Goldner, M.C., und Galmarini, M.V. 2006. Sourness-Sweetness interactions in different media: white wine, ethanol and water. *Journal of Sensory Studies* 21 (6): 601-611.

Eigene Veröffentlichungen/ Vorträge



Publikationen

Blank, A.; Sigler, J. (2012). *Alkoholreduktion: Erste Testergebnisse*. Der Badische Winzer 37 (9): 22-27.

Blank, A., Blankenhorn, D., Sigler, J. (2013) *Eine Frage des Stils - Technologische Verfahren zur Reduzierung des Alkohols*. Der Winzer 06, 32-35.

Blank, A., Blankenhorn, D.; Schmidt, O.; Amann, R.; Sigler, J (2013). *Targeting Wine Style: Alcohol Adjustment in White Wine*. In: Proceedings of the 15th Australian Wine Industry Technical Conference, Sydney

Sigler, J., Blank, S. (2014). *Alkoholreduktion: Neue Erkenntnisse*. Der Badische Winzer 39 (9), 19-22.

Vorträge:

Blank, A.; Blankenhorn, D. 16.02.2011. *Aspekte und Erfahrungen der Alkoholreduzierung*. 58. Württemberger Weinbautage, Weinsberg

Blank, A.; Blankenhorn, D.; Sigler, J. 05.05.2011. *Alkoholmanagement – Aspekte und Erfahrungen der Alkoholreduzierung*. Arbeits- und Fortbildungstagung der staatlichen Weinsachverständigen, Weinsberg

Blank, A., Sigler, J. 19.04.2012. *Technische Verfahren zur Alkoholreduzierung*. Seminar Kellerwirtschaft und Sensorik, Freiburg

Blank, A.; Blankenhorn, D.; Sigler, J.; Amann, R.; Schmidt, O. 14.11.2012. *Effekt von Alkohol und Lesezeitpunkt auf die Sensorik von Weißwein*. Tagung der Weinsachverständigen des MLR Baden-Württemberg, Freiburg

Blankenhorn, D.; Blank, A.; 12.12.2012. *Alkoholreduzierung: Erfahrung aus Deutschland*, Oenologie Symposium, Klosterneuburg

Blank, A.; Blankenhorn, D.; Sigler, J.; Amann, R.; Schmidt, O. 16.01.2013. *Methoden der Alkoholreduzierung*. Fortbildung Ehemaliger Weinsberger Weinbauschüler, Weinsberg

Blank, A.; Schmidt, O. 05.03.2013. *Seminar Alkoholmanagement: Vortrag mit integrierter Verkostung von Versuchswainen*. Arbeitstagung für Kellermeister des baden-württembergischen Genossenschaftsverbandes, Karlsruhe

Blank, A. 12.03.2013. *Modellierung vom Stoffübergang bei der Verwendung von Membrankontaktoren für Gas- und Alkoholmanagement in Wein*. 53. Arbeitstagung des Forschungsrings des Deutschen Weinbaus, Veitshöchheim

Blank, A., Sigler, J. 16.04.2013. *Membranverfahren zur Alkoholreduzierung*. Seminar Kellerwirtschaft und Sensorik, Freiburg

Blank, A.; Blankenhorn, D.; Sigler, J.; Amann, R.; Schmidt, O. 23.04.2013. *Membranverfahren zur teilweisen Reduzierung von Alkohol in Wein: Ein Verfahrensvergleich*. 61. Deutscher Weinbaukongress, Stuttgart

Blankenhorn, D.; Blank, A.; Sigler, J.; Amann, R.; Schmidt, O. 23.04.2013. *Der Einfluss von Alkohol und Lesezeitpunkt auf die Sensorik von Weißweinen*. 61. Deutscher Weinbaukongress, Stuttgart

Schmidt, O.; Blank, A.; Blankenhorn, D.; Sigler, J.; Amann, R. 23.04.2013. *Die Erfahrung mit Spätburgunder bei überhöhtem potentiellen Alkoholgehalt*. 61. Deutscher Weinbaukongress, Stuttgart

Blank, A. 15.05.2013. *Seminar: Alkoholmanagement*. DLR Neustadt

Blank, A.; et. al. 13.07.2013. *Alcohol Reduction: A German Perspective*. 15th Australian Wine Industry Technical Conference Workshop, Sydney

Blank, A., Blankenhorn, D.; Schmidt, O.; Amann, R.; Sigler, J. 14.07.2013. *Targeting Wine Style: Alcohol Adjustment in White Wine*. 15th Australian Wine Industry Technical Conference, Sydney

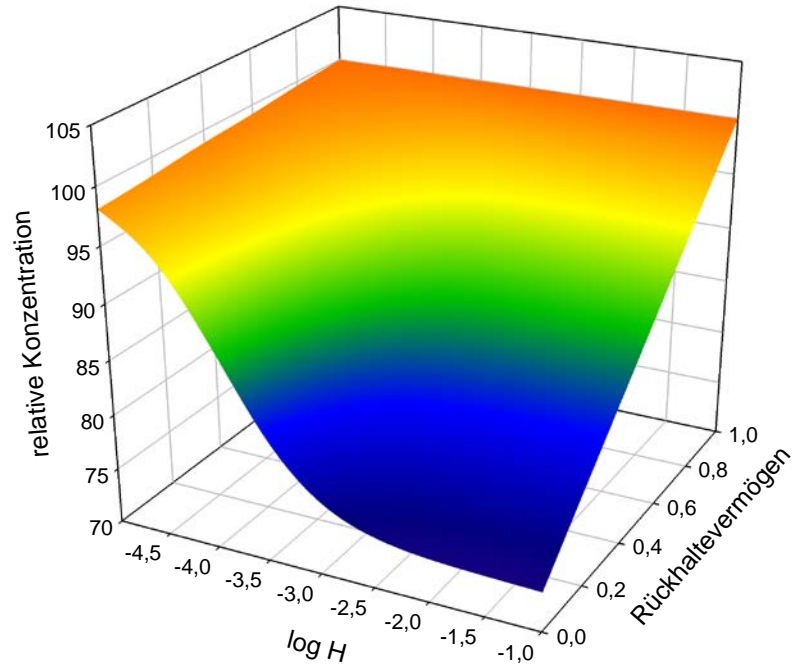
Teilweise Entalkoholisierung von Wein

- Technologische Verfahren
 - Osmotische Destillation gut geeignet für 2%vol. Reduzierung
 - Teilmengenverfahren vorteilhaft
 - Vergleichbar bei Spinning Cone Column, Umkehrosmose & Kombinationsverfahren
- Modellierung
 - Inhaltsstoffveränderung lässt sich vorhersagen
- Sensorik
 - Geringer Einfluss der Verfahrenstechnik auf den Geruch
 - Geschmacksstilistik wird verändert

Bewertung technische Verfahren: Verfahrensvergleich

- Alkoholreduzierung ist immer mit Aromaverlust verbunden!
- Teilmengenverfahren reduziert Aromaverluste auf ein Minimum.

- Osmotische Destillation OD
 - Trennung nach Flüchtigkeit
- Umkehrosmose UO
 - Trennung nach Molekulargewicht
- Spinning Cone Column SCC
 - Doppelte Destillation
- Kombination UO + OD
 - Kombination Destillation + Molekulargewicht



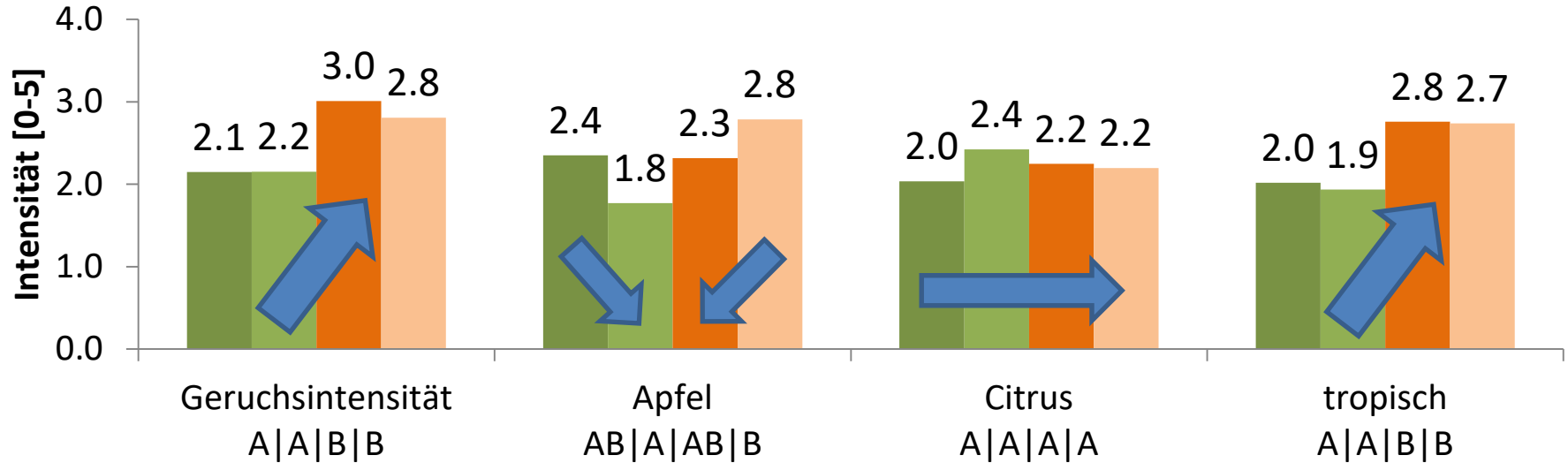
Literatur



- Belisario-Sánchez, Y.Y., Taboada-Rodríguez, A., Marín-Iniesta, F., und López-Gómez, A. 2009. Dealcoholized Wines by Spinning Cone Column Distillation: Phenolic Compounds and Antioxidant Activity Measured by the 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (15): 6770-6778.
- Belisario-Sánchez, Y.Y., Taboada-Rodríguez, A., Marín-Iniesta, F., Iguaz-Gainza, A., und López-Gómez, A. 2011. Aroma Recovery in Wine Dealcoholization by SCC Distillation. *Food and Bioprocess Technology* 5 (6): 2529-2539.
- Blank, A., Blankenhorn, D., Schmidt, O., Amann, R., und Sigler, J. Targeting Wine Style: Alcohol Adjustment in White Wine. *In Proceedings of the 15th Australian Wine Industry Technical Conference*.
- Diban, N., Athes, V., Bes, M., und Souchon, I. 2008. Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *Journal of Membrane Science* 311 (1-2): 136-146.
- Gil, M., Estévez, S., Kontoudakis, N., Fort, F., Canals, J.M., und Zamora, F. 2013. Influence of partial dealcoholization by reverse osmosis on red wine composition and sensory characteristics. *European Food Research and Technology*: 1-8.
- Ikari, A., und Kubo, R. 1974. Behavior of various impurities in simple distillation of aqueous solution of ethanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 8 (4): 294-299.
- Lisanti, M.T., Gambuti, A., Genovese, A., Piombino, P., und Moio, L. 2012. Partial Dealcoholization of Red Wines by Membrane Contactor Technique: Effect on Sensory Characteristics and Volatile Composition. *Food and Bioprocess Technology* 6 (9): 2289-2305.
- Pickering, G.J. 2000. Low- and Reduced-alcohol Wine: A Review. *Journal of Wine Research* 11 (2): 129-144.
- Schmidtke, L.M., Blackman, J.W., und Agboola, S.O. 2012. Production Technologies for Reduced Alcoholic Wines. *Journal of Food Science* 77 (1): R25-R41.

Änderung der Geruchsstilistik

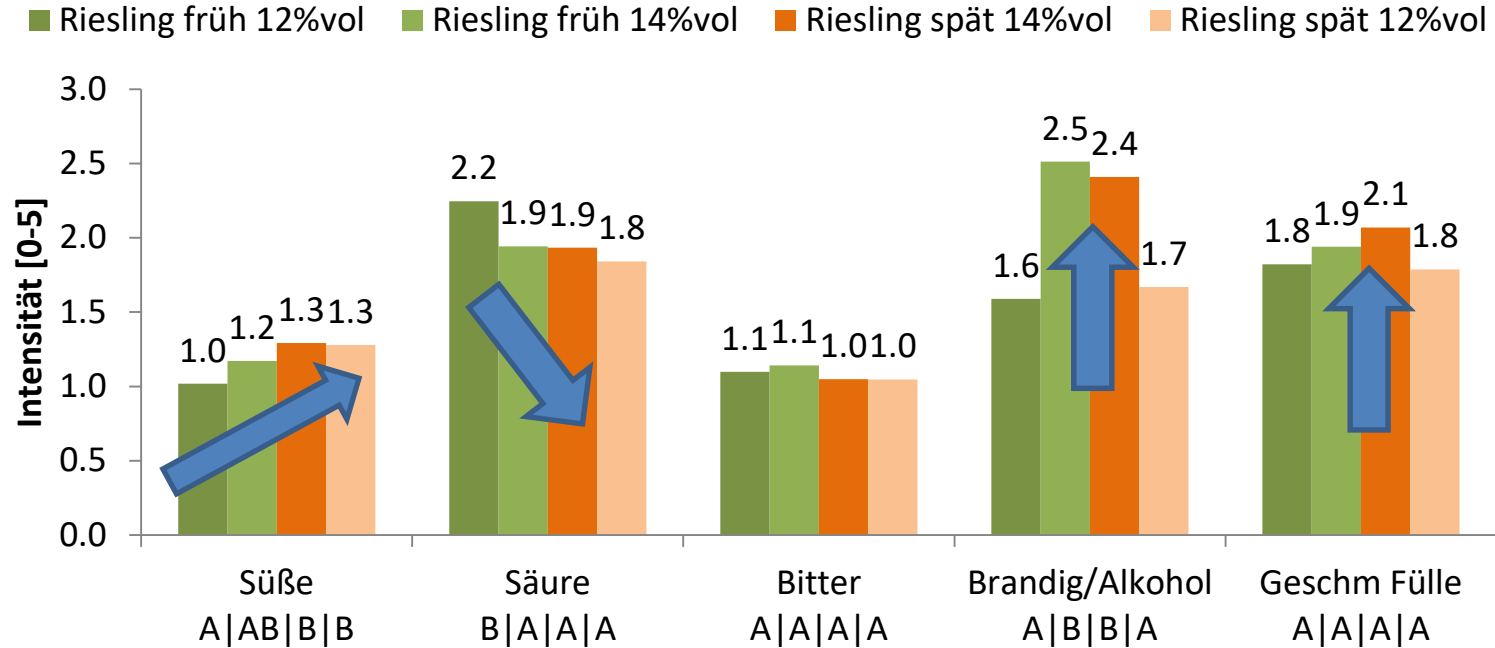
■ Riesling früh 12%vol
 ■ Riesling früh 14%vol
 ■ Riesling spät 14%vol
 ■ Riesling spät 12%vol



Lesezeitpunkt > Alkohol

Paarweiser Vergleich
 Fisher LSD 5%

Änderung der Geschmacksstilistik

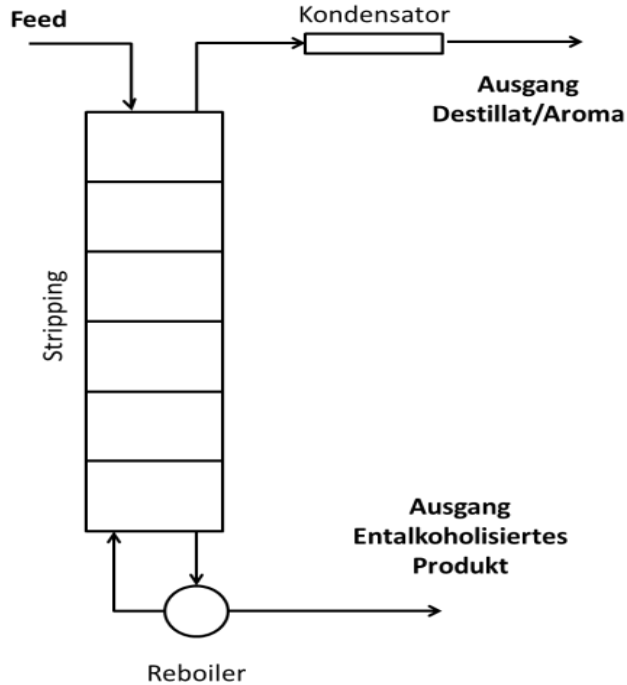


Lesezeitpunkt

Alkohol

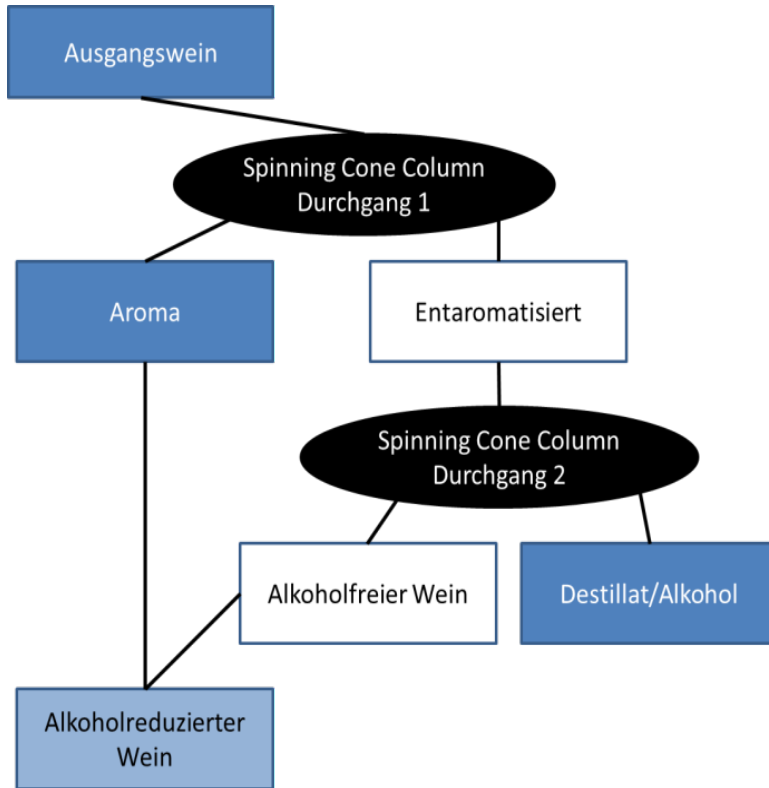
Paarweiser Vergleich Fisher
LSD 5%

Spinning Cone Column



- Stripping Kolonne
- Destillatives Verfahren
- Sehr guter Transfer der Inhaltsstoffe

Spinning Cone Column

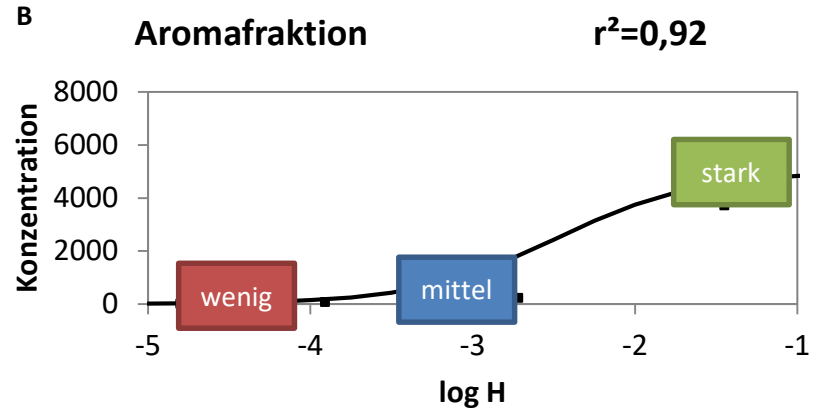
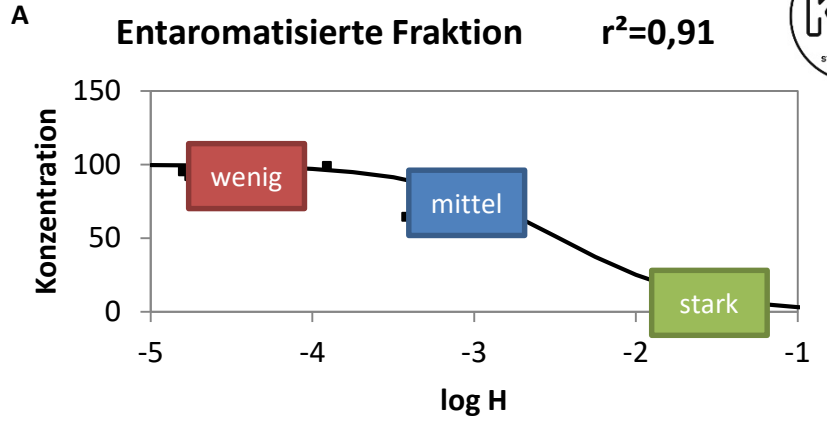
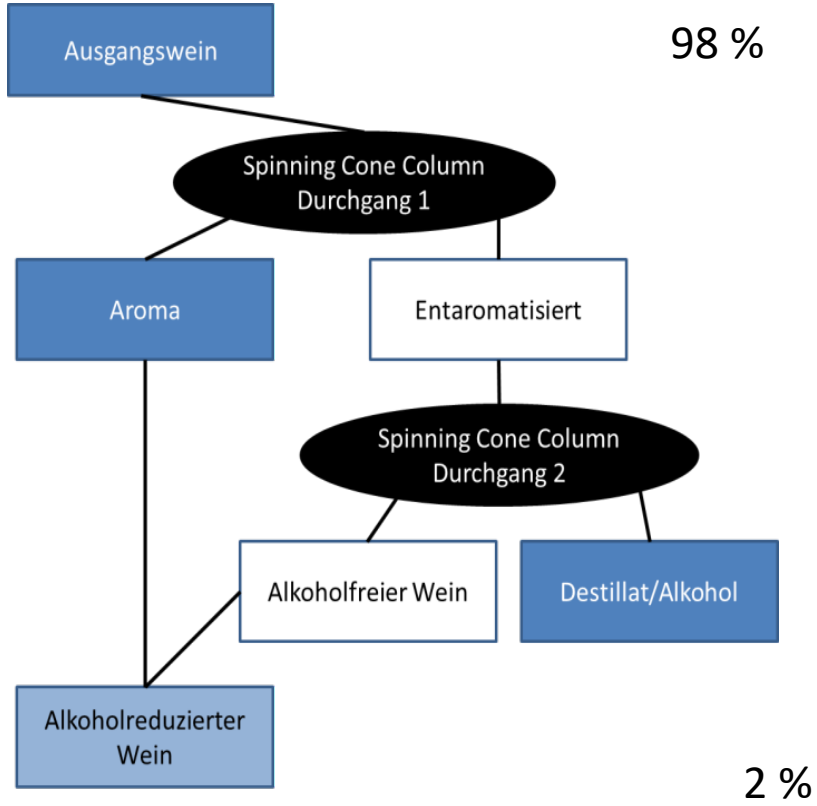


- 2 Stufen
- Abtrennung von Aroma
ca. 2% der Masse
- Abtrennung von Alkohol
ca. 20 % der Masse
- Rückverschnitt mit Ausgangswein

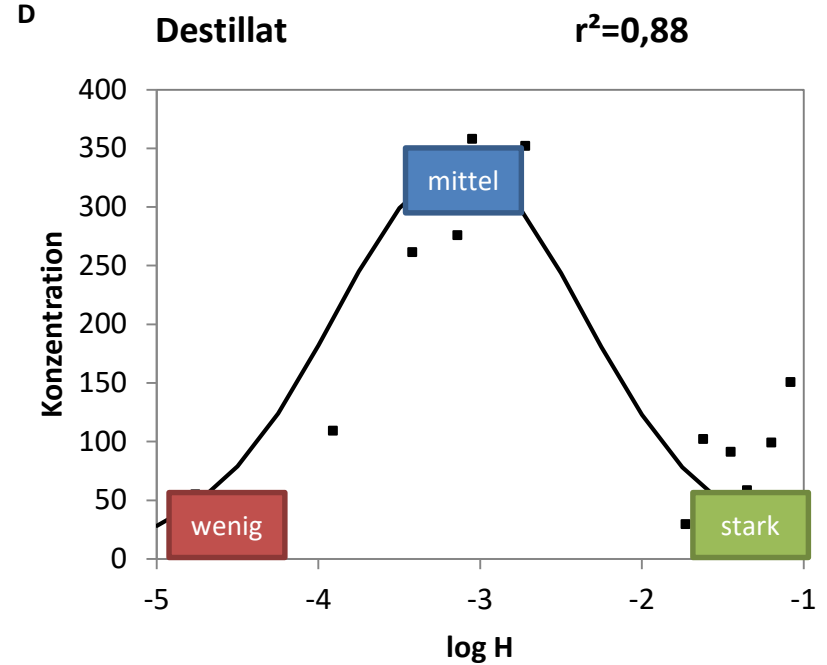
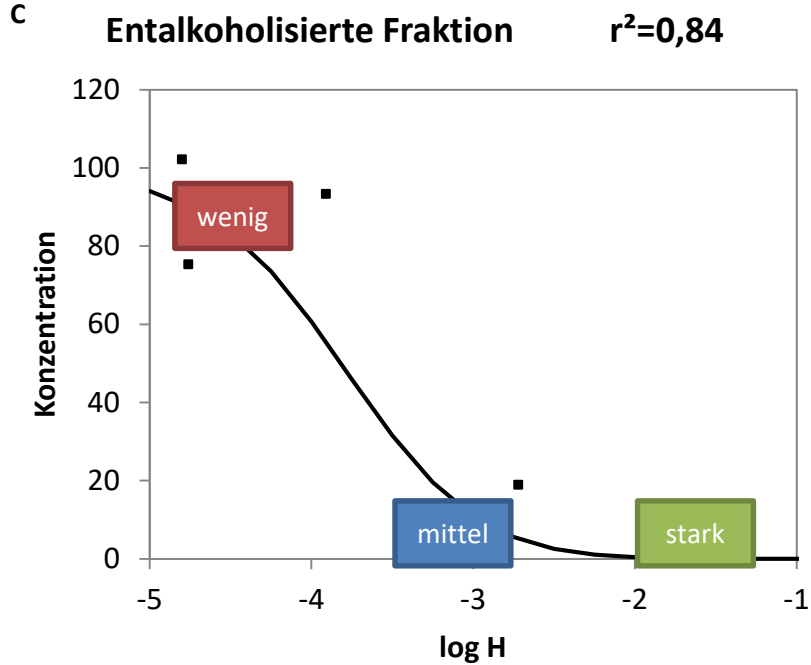
Versuche mit 5 verschiedenen Ausgangsweine

Ziel: Reduktion um 2%vol.

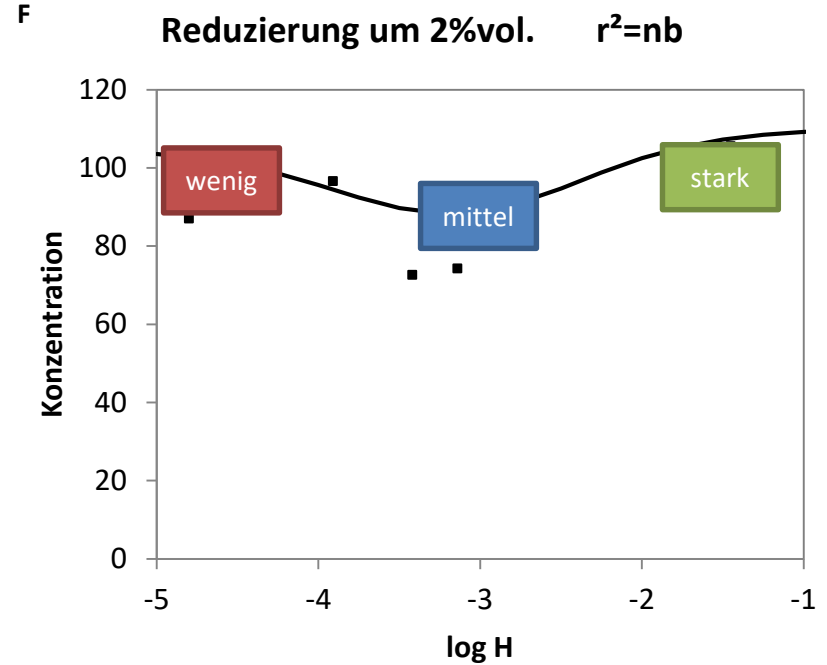
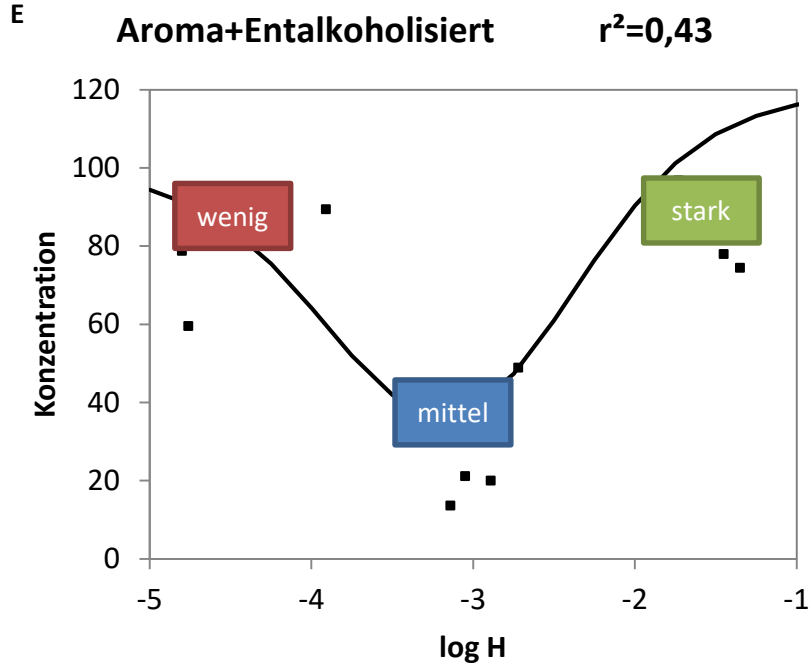
Versuche mit Modellierung



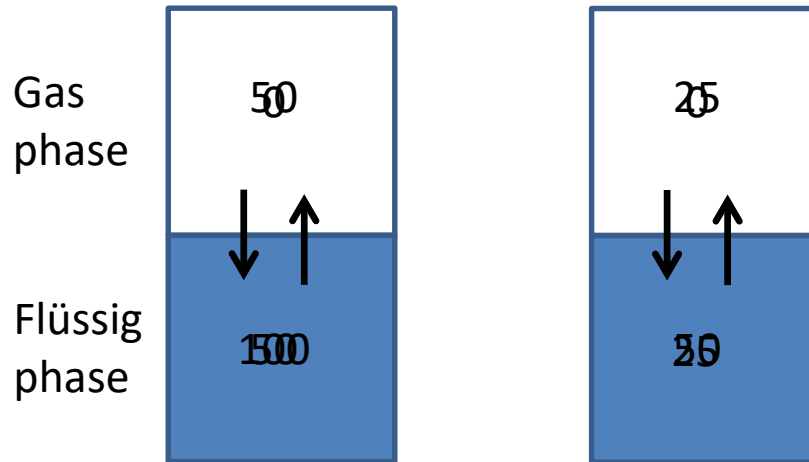
Alkohol vs. Entalkoholisiert



Alkoholfrei vs Rekombiniert



Modellierung auf Basis der Diffusion



Transfer ist abhängig von:

Ficksche Gesetz
 $F = k \times A \times \Delta c$

Henry's Gesetz