

Mitä viineistä mitataan

Pekka Lehtonen

- Analyttisen kemian dosentti
- Alkoholintarkastuslaboratoriossa (Alcohol Control Laboratory, ACL) 1981-2014 ja sen johtaja 1993-2014
- Kansainvälisen viinijärjestön (OIV) analyysimenetelmien komitean puheenjohtajistossa 2005-2012



Esityksen sisältö

Viinin kemiallinen koostumus

Viinistä määritettäviä yhdisteitä

- mikä
- miksi
- millä menetelmällä



Viinin yhdisteiden alkuperä

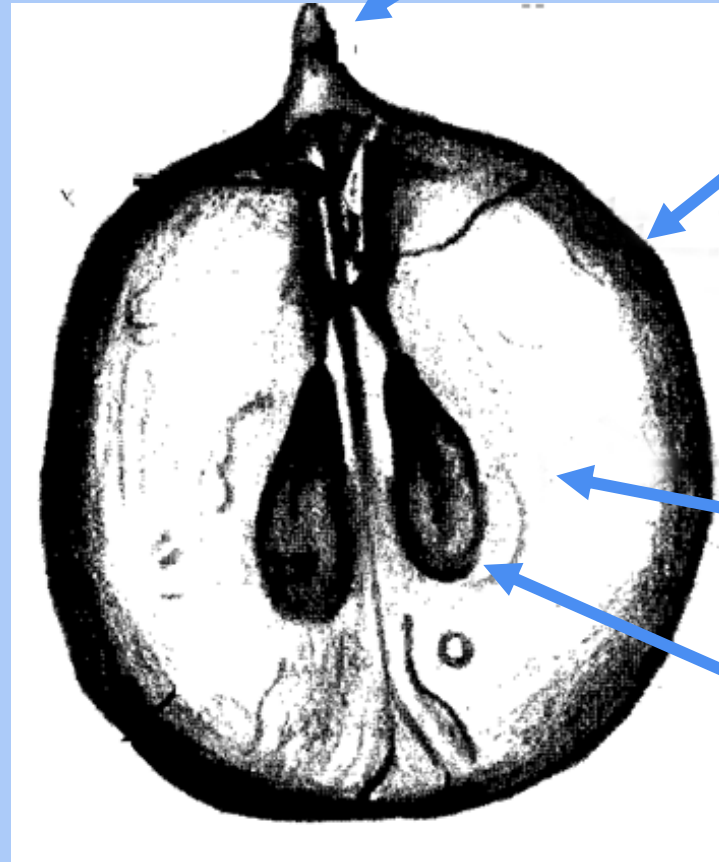
- Viinin komponentit tulevat rypäleestä ja käymisestä ja niihin vaikuttavat
 - rypäleen ominaisuudet
 - terroir
 - säät
 - käymisolosuhteet
 - viininvalmistusprosessi
 - viinin varastointi



Rypäle

Rypäle: 79% mehu, 17% kuori, 4% siemenet

Varsi: fenoleita



Kuori: fenoleita, antosyaaneja,
aromiaineita

Hedelmäneste: vettä,
sokereita, viini- ja
omenahappoa, aromiaineita

Siemenet: fenoleita, flavonoideja

PUNAVIININ KEMIALLINEN KOOSTUMUS

VIINISSÄ ON SATOJA KEMIALLISTA YHDISTEITÄ

LITRASSA VIINIÄ ON (GRAMMAA)

880	VETTÄ
80-120	ALKOHOLIA
5-8	GLYSEROLIA
5-8	HAPPOJA (viinihappo, omenahappo, maitohappo, meripihkahappo...)
0,8-2	FLAVONOIDEJA, TANNIINEJA (antosyaaneja, flavonoleja, flavanoleja, prosyaniidiinejä, resveratrolia...)
0,5-1,5	AMINOHAPPOJA (70% pro, 5% ala, 5% lys, 5% arg)
1-2	PROTEIINEJA
1-2	HIVENAINETTA (K, Ca, Mg, Na, SO ₃ , Cl ⁻ , PO ₄), joista puolet kaliumia
0,5-3	HIILIHYDRAATTEJA (glukoosi ja fruktoosi)



- LISÄKSI LUKUISIA AROMIAINEITA: ESTEREITÄ, ALKOHOLEJA, ALDEHYDEJÄ, TERPEENEJÄ, LAKTONEITA

Lisä-ja vierasaineet (g/l)

0,1-0,2

LISÄAINEITA
- ENITEN SULFIITTEJA

0,1-0,2

VIERASAINEITA
- METANOLIA
- BIOGEENISIA AMIINEJA
- RASKASMETALLEJA
- OKRATOKSIINI A

0,1

0,02

0,002

0,0000001



*”Viini on alkoholijuomista terveellisin ja hygieenisin.
(Louis Pasteur)”*



Campillo Gran Reserva 2012

Täyteläinen, tanniininen, mustaherukkainen, tumman kirsikkainen, viikunainen, hennon oliivinen, tamminen

ALKOHOLI 14.0%

HAPOT 5.6 g/l

LISÄTIETO Saattaa sisältää sakkaa

TUOTTAJAN ILMOITTAMAT AINESOSAT

Sisältää sulfiitteja



Gustave Lorentz Pinot Gris Grand Cru Kanzlerberg 2012

Puolikuiva, hapokas, persikkainen, sitruksinen, kevyen aprikoosinen, hennon mineraalinen, elegantti

ALKOHOLI 13.5%

SOKERI 10.0 g/l

HAPOT 5.0 g/l

TUOTTAJAN ILMOITTAMAT AINESOSAT

Sisältää sulfiitteja

EU:N HAPPAMUUSLUOKITUS VIINEILLE

	SOKERIA	HAPPOJA	
KUIVA	alle 4 g		
	4–9 g	korkeintaan 2 g vähemmän kuin sokeria	esim. sokeria 6 g ja happoja 5 g
PUOLIKUIVA	4–9 g	yli 2 g vähemmän kuin sokeria	esim. sokeria 8 g ja happoja 5 g
	9–12 g		
	12–18 g	korkeintaan 10 g vähemmän kuin sokeria	esim. sokeria 14 g ja happoja 5 g
PUOLIMAKEA	12–18 g	yli 10 g vähemmän kuin sokeria	esim. sokeria 16 g ja happoja 5 g
	18–45 g		
MAKEA		yli 45 g	

Tärkeimmät viinistä mitattavat parametrit

- alkoholipitoisuus
- happopitoisuus
- haihtuvahappopitoisuus
- sokeripitoisuus
- sulfiittipitoisuus



Analyysimenetelmät

- Viinin perusominaisuudet määritetään useimmiten FTIR-pohjaisella tekniikalla, jolla saadaan määritettyä viinin tiheys, alkoholipitoisuus, kokonaishappojen ja haihtuvien happojen, pH:n, glukoosin, fruktoosin ja laskennallisen uutoksen pitoisuus.
- Monien alkoholijuomien, kuten kuohuviinien, hiilihydraattien määrittämiseen ei FTIR-analyysi sovellu, joten hiilihydraatit määritetään entsyymaattisilla menetelmillä tai HPLC:lla ioninvaihtokolonneilla.
- Jos tarvitaan virallinen analyysitulokset esim. riitatapauksia varten, pitää määrittäykset tehdä työläillä virallisilla menetelmillä.

Uutos (dry extract)

Viinin sisältämien haihtumattomien yhdisteiden kokonaismäärää kutsutaan uutokseksi. Siihen kuuluvat esimerkiksi glyseroli, sokerit, haihtumattomat hapot, parkkiaineet, väriaineet ja suolat.

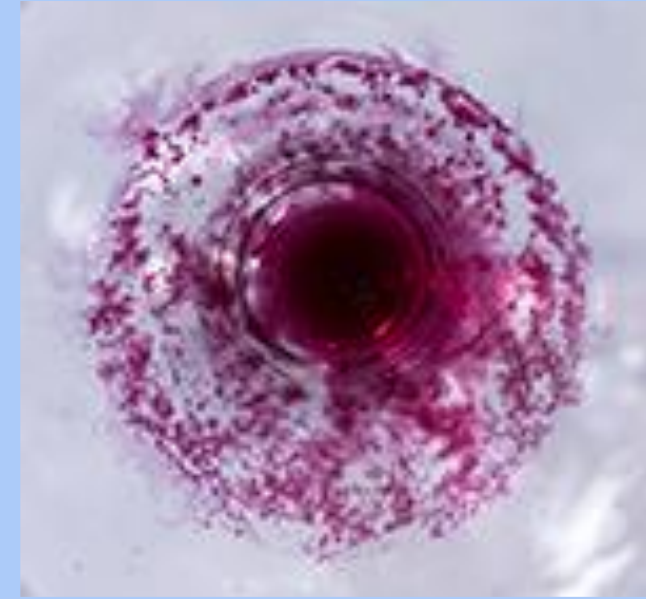
Tyypillisesti punaviinien uutos on 25-30 grammaa litrassa ja valkoviinien pienempi, sillä punaviinien valmistuksessa rypäleet pidetään pitkään maserointiliuoksessa mukana, jolloin niistä tulee liuokseen parkkihappoja ja väriaineita.

Miksi mitataan

Uutos kertoo onko rypäleitä käytetty normaali määrä viinin valmistukseen.

Miten mitataan

Useimmiten FTIR-pikamenetelmällä. Virallinen menetelmä on työläs ja perustuu nesteen haihduttamiseen ja jäännöksen punnitukseen. Uutos voidaan mitata myös densitometrisesti.



Muutamasta tipasta punaviiniä jää nesteen haihduttua runsaasti kiinteää ainesta (uutos) lasin pohjalle.

Rikkidioksidi

Rikkidioksidi eli sulfiitit ovat eniten käytettyä säilöntäaineita alkoholijuomissa, erityisesti viineissä. Sulfiitteja käytetään estämään viinin hapettumista sekä villihiivojen ja maito- ja etikkahappobakteerien kasvua sekä entsyymitoimintoja. Rikkidioksidi stabiloi viinin värin säilymistä ja sitoo happoja sekä aldehydejä, jotka voivat antaa viinille epämiellyttävän aromin.

Viininsäilytyksessä puhutaan kahdenlaisesta rikistä. Vapaa rikkidioksidi on aktiivinen viiniä säilyttävä tekijä. Kokonaisrikkidioksidi on puolestaan vapaan ja viinin kemiallisiin yhdisteisiin sitoutuneen rikkidioksidin summa. Vapaa rikkidioksidi aiheuttaa yliherkkyyttä.

Suurin sallittu rikkidioksidin määrä riippuu mm. viinin sokeripitoisuudesta, makeat viinit tarvitsevat säilyäkseen enemmän rikkiä kuin kuivat. Luomuviineissä sallitaan pienempi määrä rikkiä kuin muissa viineissä.



Rikkidioksidi

Suurimpia sallittuja määriä: Kuivat punaviinit 150 mg/l (luomu 100 mg/l), Kuivat valkoviinit 200 mg/l (luomu 150 mg/L). Makeat viinit 300-400 mg/l.

Miksi mitataan

Tarkistetaan, että suurimmat sallitut pitoisuudet eivät ylitä.

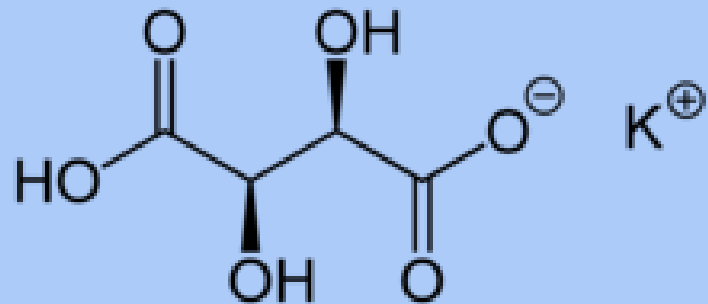
Miten mitataan

Käytännön työjuhtana FTIR-spektroskopia läpivirtauskyvetillä.
Virallisella menetelmällä: tislus ja jodometrinen titraus



Viinikivi

Viinissä on paljon viinihappoa ja kaliumia. Kun ne yhdistyvät syntyy kaliumvetytartraattia



Miksi mitataan

Halutaan varmistaa, että sakka ei ole jotain muuta kuin viinikiveä

Miten mitataan

IR-spektroskopisesti tai liuotetaan vesi-etanoliliuokseen ja viinihapon määrä mitataan kromatografisesti



Viinikiveä lasissa

Metanoli ja korkeammat alkoholit

Metanolin suurin sallittu pitoisuus punaviinissä on 400mg/l ja valkoviinissä 250mg/l. Rajoja nostettiin, kun dimetyydikarbonaatti (DMDC) sallittiin säilöntäaineeksi korvaamaan osittain sulfiittia. DMDC hajoaa vedeksi ja metanoliksi

Miksi mitataan

Tarkistetaan, että metanolin määrä ei ylitä sallittua rajaa.

Miten mitataan

Kaasukromatografisesti



Orgaaniset hapot

Viinin tärkeimmät hapot ovat viinihappo, omenahappo, meripihkahappo ja maitohappo. Valkoviineissä on happoja 3–8 grammaa litrassa. Pääosa hapoista on viini- ja omenahappoa. Merkittävän vaikutuksensa hapot antavat aromiin muodostamalla hedelmäisiä estereitä alkoholien kanssa.

Malolaktisessa käymisessä maitohappobakteerit muuttavat viinin sisältämän terävän omenahapon pehmeämmän makuiseksi maitohapoksi. Malolaktinen käyminen on erityisen toivottavaa punaviineissä, sillä se parantaa punaviinin makua ja tasapainottaa tanniinien karvautta. Myös joillekin viileiden alueiden erittäin happopitoisille valkoviineille suoritetaan malolaktinen käyminen.

Miksi mitataan

Kun halutaan tietää viinin happokoostumus.

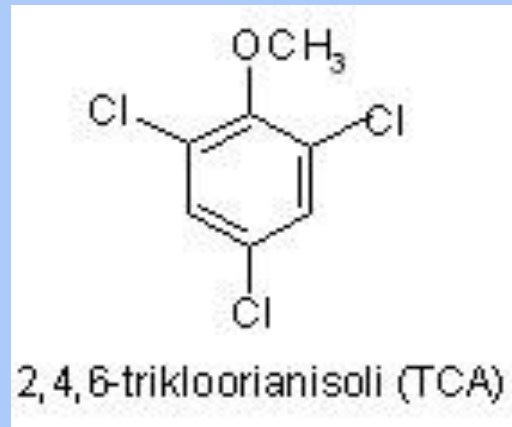
Miten mitataan

nestekromatografisesti tai entsyymaattisesti



Korkkivika

Korkkivikaa aiheuttavat yhdisteet kuuluvat kloori- tai bromianisoleihin – yleisin niistä on trikloorianisoli eli TCA. Niiden havaitsemiskynnys on harmittavasti hyvin pieni. Viinipulloa avattaessa onkin tapana nuuhkaista korkkia, ja myös ravintolassa asiakas saa korkin arvioitavakseen.



Miksi mitataan

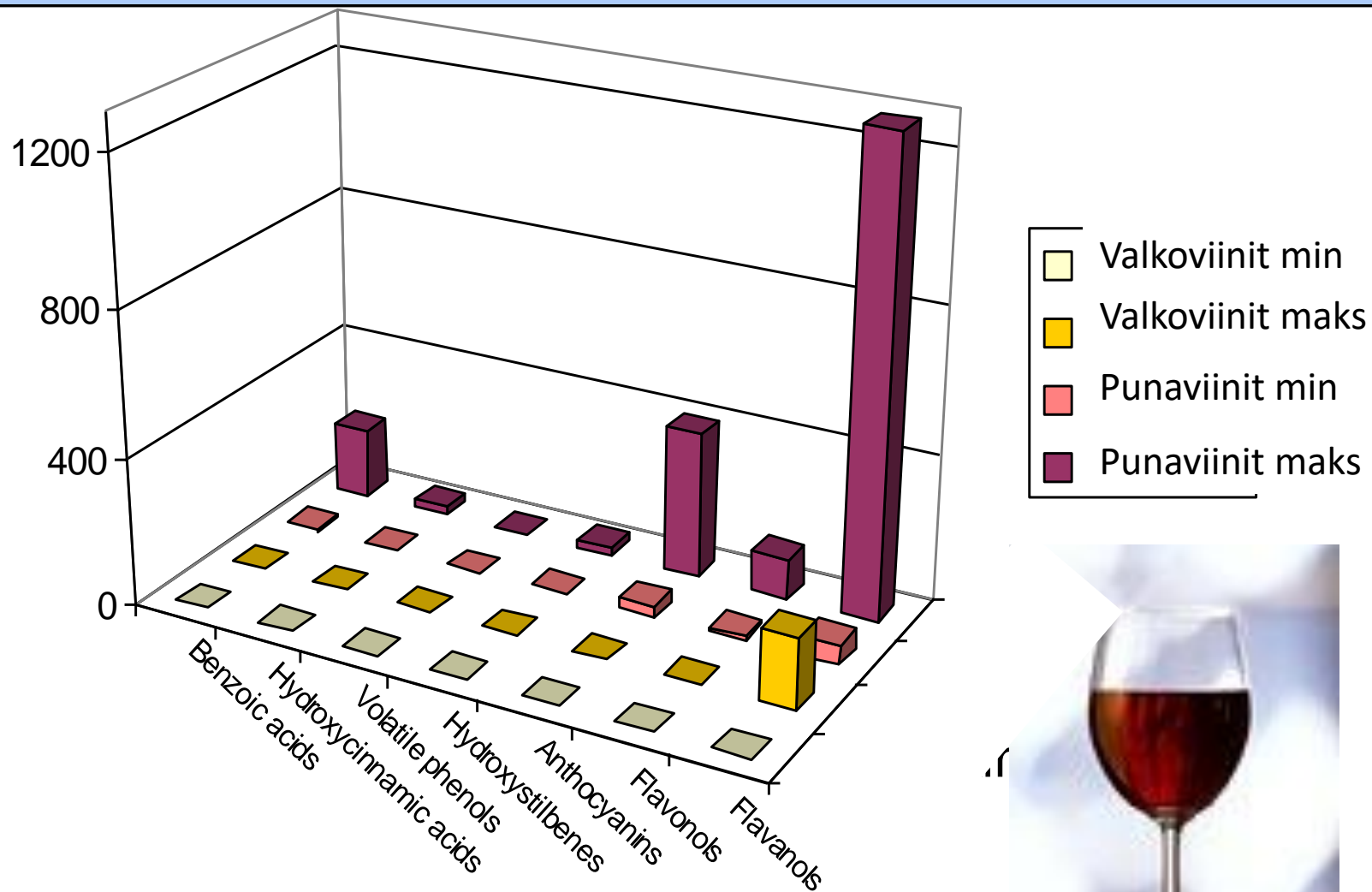
Nenä riittää vian toteamiseen. Jos halutaan tarkempi analyysi, niin kyse on riitatapauksesta tai halutaan selvittää mitkä yhdisteet tutkittavassa tapauksessa aiheuttavat korkkivian.

Miten mitataan

Nenä. Kaasukromatografisesti EC-detektioinnilla.

Fenoliset yhdisteet (mg/l)

Flavonoidit: flavanolit, flavonolit ja antosyaanit



Flanzy, CENOLOGIE, 1998

Fenoliset yhdisteet

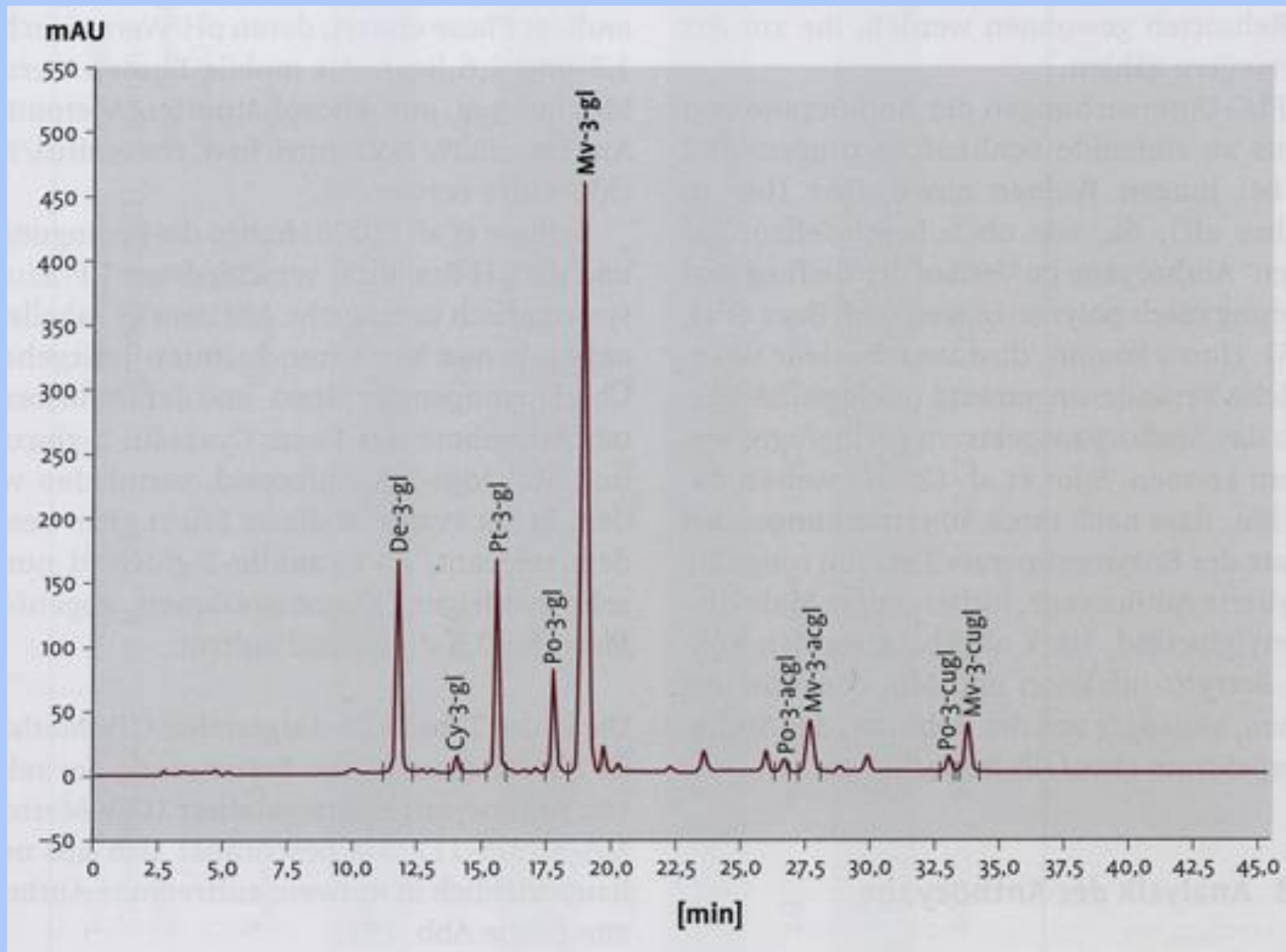
Viineissä on vähintään satoja fenolisia yhdisteitä, joista osa on isoja polymeereja. Viinin fenolisiin yhdisteisiin kuuluu yksittäisiä pienimolekyylisiä fenoleita, flavonoideja ja antosyaaneja, jotka vaikuttavat voimakkaasti varsinkin punaviinin väriin ja aromiin. Fenolisia yhdisteitä on punaviinissa 1-4 grammaa litrassa ja valkoviineissä huomattavasti vähemmän.

Miksi mitataan

Koska vaikuttavat viinin aromiin ja väriin ja myös siksi, että niillä on antioksidatiivisia vaikutuksia.

Miten mitataan

Yksittäisten yhdisteiden mittaaminen on vaikeaa johtuen niiden paljoudesta ja monimutkaisista rakenteista. Joitakin yksinkertaisia fenoleja voidaan mitata kaasukromatografisesti. Antosyaaneja ja pieniä polymeerejä voidaan mitata nestekromatografisesti, antioksidatiivisuutta spektroskooppisesti esim. TROLOX-ekvivalenteina. Kokonaisfenolipitoisuutta mitataan spektroskooppisesti.



Antosyaanien nestekromatografinen analyysi (OIV MA-AS315-11-ANCYAN),
518nm.

Punaviinin väri

Tuoreen viinin väri on violetinpunainen, ja viinin vanhetessa väri muuttuu ruskeanpunaisen suuntaan. Tämä johtuu tanniinien ja antosyaanien hajoamisesta ja yhdistymisestä keskenään.

Viinin kokonaisväri mitataan absorbanssien summana: **$A(420\text{nm})+A(520\text{nm})+A(620\text{nm})$**

Viinin väri muuttuu punaisesta oranssin suuntaan ajan kuluessa. Oranssin ja punaisen värin voimakkuuden suhde **$A(420\text{nm})/A(520\text{nm})$** kertoo viinin iästä. Mitä suurempi luku, sitä vanhempi viini.



Aminohapot

Aminohappojen pitoisuus viinissä vaihtelee välillä 0,2-2g/l. Aminohappoja on punaviinissä hieman enemmän kuin valkoviinissä. Peräti runsaat 70 prosenttia sekä puna- että valkoviinin 18 aminohaposta on proliinia. Aminohapot toimivat monien viinin yhdisteiden raaka-aineina, viinin pH:n tasapainottajina ja hiivan typpilähteinä. Rypäleissä aminohappojen määrä nousee voimakkaasti kahtena viimeisenä viikkona ennen rypäleiden kypsymisajankohtaa. Aminohappopitoisuuksia seuraamalla voidaankin arvioida, milloin on paras aika poimia rypäleet.

Miksi mitataan

Kun halutaan tarkempaa tietoa viinistä.

Miten mitataan

Vaatii derivatisoinnin, nestekromatografinen analyysi.



Biogeeniset amiinit

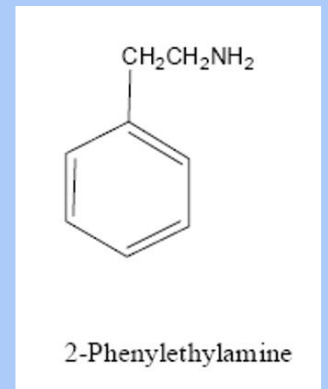
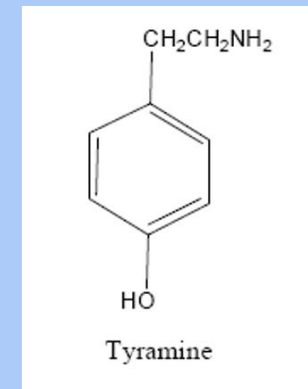
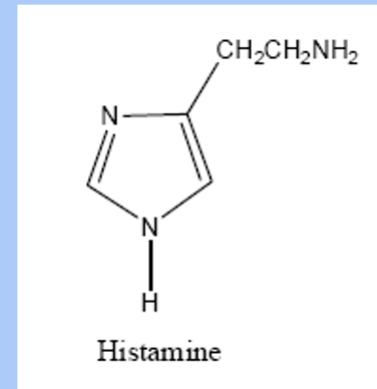
Dekarboksylaatioissa happoryhmä lohkeaa pois osasta aminohappoja, jolloin viiniin tulee pieniä määriä amiineja. Amiinit syntyvät pääosin käymisvaiheessa. Tunnetuin viinin amiineista on histamiini, joka saattaa aiheuttaa yliherkkyyttä. Histamiinin ohella viineissä on pieniä määriä muita aminohapoista syntyneitä niin sanottuja biogeenisiä amiineja, joilla voi olla yliherkkyyttä aiheuttavaa yhteisvaikutusta. Histamiinia on viinissä 1-8mg/l, putreskiinia 5-40mg/l ja yhteensä amiineja on viinissä 20-80mg/l.

Miksi mitataan

Viinin aiheuttaman yliherkkyyden arvioiminen.

Miten mitataan

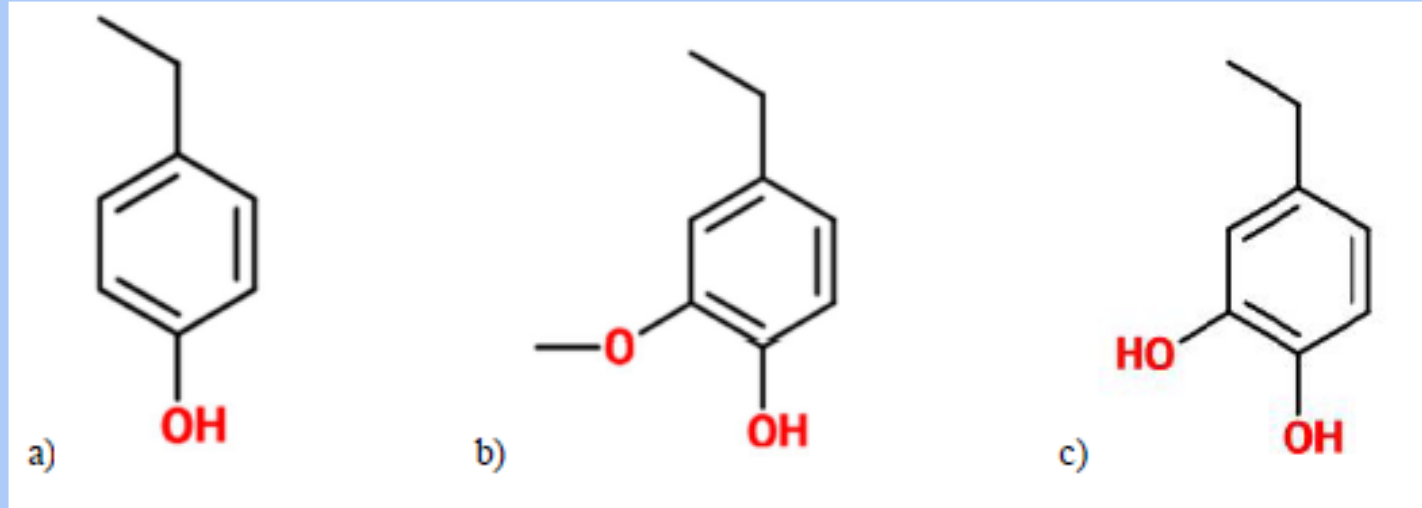
Vaatii derivatisoinnin, nestekromatografinen analyysi.



Brettanomyces

Brettanomyces hiiva tuottaa punaviineihin virhearomia aiheuttavia haihtuvia fenolisia yhdisteitä, joiden aromia kuvataan fenoliseksi, muovimaiseksi, eläimelliseksi tai hevostallimaiseksi.

- a) 4-etyylifenoli,
- b) 4-etyyliguaijakoli
- c) 4-etylikatekoli



Miksi mitataan

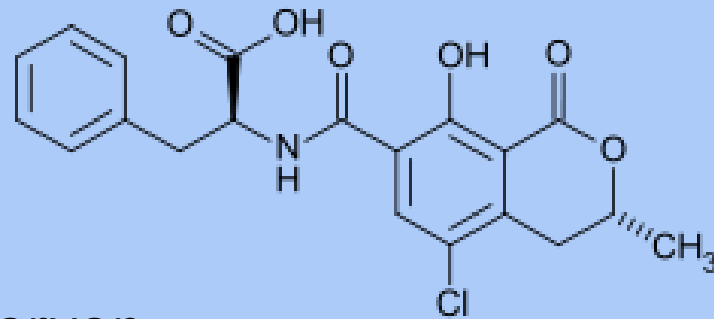
Viinin virhearomin selvittämiseksi.

Miten mitataan

Kaasukromatografisesti (FID tai MS) tai nestekromatografisesti (UV tai FL)

Okratoksiini - homemyrkky

Homeet voivat tuottaa rypäleiden pintaan karsinogeenistä okratoksiini A:ta. Varsinkin Etelä-Italian viineistä löydettiin 1990-luvun lopulla korkeahkoja pitoisuuksia. Raja-arvoksi määritettiin 2 mikrogrammaa litrassa ja analyysimenetelmät kehitettiin nopeasti. Nykyään OTA:n määrät eivät ole enää ongelma, mutta määrittämiä tehdään edelleen säännöllisesti.



Miksi mitataan

Tarkistetaan, että pysytään alle raja-arvon.

Miten mitataan

Eristäminen immunoaffiniteettikolonilla ja nestekromatografinen määrittäminen FL-detektorilla.

Pestisidit

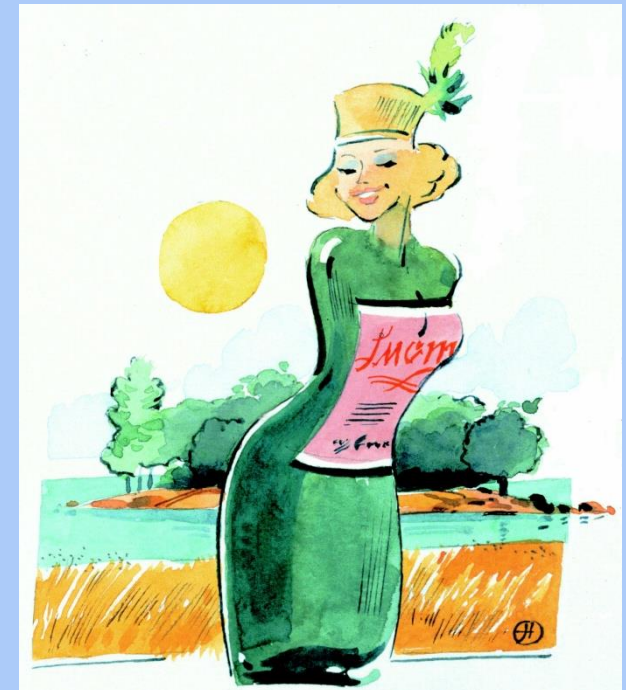
Kasviensuojeluaineita käytetään kaikessa viljelyssä pl. luomuviljely, valtavia määriä. Viinintuotannossa käytetään lähinnä fungisidejä (92%), herbisidejä (6%) ja insektisidejä (2%). Jäämiä pestisideistä löytyy noin joka toisesta analysoidusta viinistä. Luomuviljelyssä pestisidien käyttö on kielletty, mutta silti luomuviineistä löytyy silti silloin tällöin pestisidejä. Selityksenä on että ”kulkeutuivat naapuritilalta”.

Miksi mitataan

Mitataan pistokokeittain, jotta voidaan tarkistaa, että raja-arvot eivät ylity

Miten mitataan

Eristäminen uuttamalla ja määrittäminen kaasukromatografisesti NP-, EC- tai MS-detektioinnilla



Hiilidioksidi

Hiilidioksidia syntyy alkoholikäymisessä



sokeri \rightarrow alkoholi + hiilidioksidi

Hiilidioksidi ja typpi parantavat viinien säilyvyyttä syrjäyttämällä hapen. Hiilidioksidi tuo myös rakennetta, täyteläisyyttä ja raikkautta juomiin. Alkoholijuomista hiilidioksidia on eniten kuohuviineissä, oluessa, siidereissä ja hedelmäviineissä.

Viinit sisältävät alle gramman litrassa CO_2

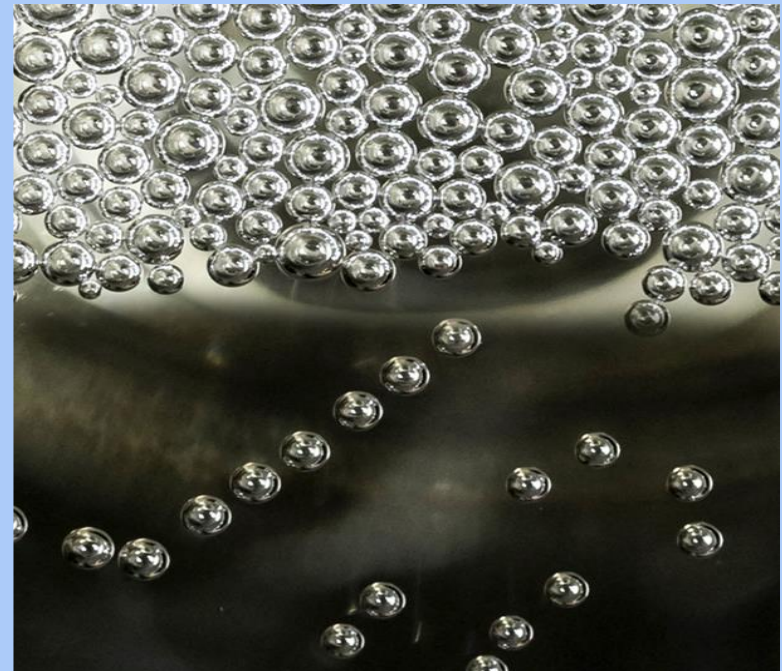
Kuohuviinit 10-12 g/l CO_2

Miksi mitataan

Tarkistetaan, että raja-arvot eivät ylity.

Miten mitataan

Titrimetrisesti tai manometrisesti.



Sekalaisia yhdisteitä, joille on määrätty suurin sallittu pitoisuus viinissä

Haihtuvat hapot (käytännössä etikkahappoa) 1,08 g/l valko- ja roseeviinit
1,2 g/l punaviinit

Määritetään FTIR-pikalaitteella tai titraamalla vesihöyrytislauksen jälkeen

Sulfaatit 1-2,5 g/l viinityypistä riippuen
Määritetään gravimetrisesti saostamisen jälkeen

Miksi mitataan

Mitataan pistokokeittain, jotta voidaan tarkistaa, että raja-arvot eivät ylity.

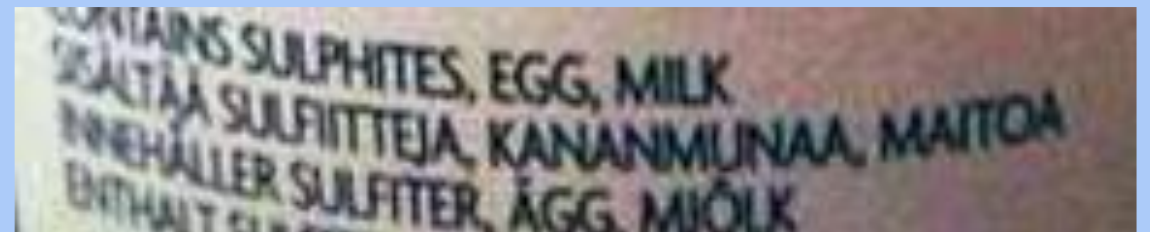
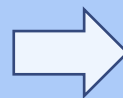


Allergeenien merkitseminen



- maito (valkuaisaine kaseiini)
- munat ja munatuotteet (valkuaisaine ovalbumiini)
- sulfiitti

ELISA-menetelmät. Vasta-aineanalyysiin perustuvia immunoanalyyssejä



Myös näille yhdistelle on määrätty suurin sallittu pitoisuus viinissä

Arseeni (As)	0,2 mg/l	Sitruunahappo E330	1 g/l
Bromi (Br)	1 mg/l	Sorbiinihappo E 202	200 mg/l
Boori (B)	80 mg/l	Askorbiinihappo E 300	250 mg/l
Dietyleeniglykoli	≤ 10 mg/l	Kalsiumfytaatti	8 g/hl
Etyleeniglykoli	≤ 10 mg/l	Kalsiumtartraatti E 354	200 g/hl
Fluoridi (F)	1 mg/l	Mesoviinihappo	100 mg/l
Hopea (Ag)	< 0,1 mg/l	Polyvinyyliipolypyrrolidoni E 1201	80 g/hl
Kadmium (Cd)	0,01 mg/l	Propyleeniglykoli, 150 mg/l puna- ja valkoviinit, 300mg/l kuohuviinit	
Kupari (Cu)	1 mg/l		
Lyijy (Pb)	0,15 mg/l vuoden 2007 jälkeen tehdyt viinit, 0,20 mg/l aikaisemmat		
Malvidiini diglykosidi	15 mg/l		
Natrium (Na)	80 mg/l		
Sinkki (Zn)	5 mg/l		



Viineille aromia antavien yhdisteitä ja niiden kuvauksia

Etyyliesterit	makea, kumi, omena, päärynä, hedelmä, omenankuori, rypäle		
Asetaatit	banaani, ruusu, hunaja, ananas, tupakka		
Kanelihappoesterit	kukka, hunaja, kaneli		
Hapot	eltaantunut, voi, juusto, hiki, hapan, pistävä, soiija, rasva		
Alkoholit	liuotin, katkera, mallas, palanut, mauste, makea, peruna		
Monoterpeenit	kukka, laventeli, kurjenpolvi, litsi, ruusu, kookospähkinä, sitrus		
Fenolit	savu, makea, lääke, neilikka, curry, fenoli, mauste, vanilja		
Laktonit	kookospähkinä, kukka, persikka, hedelmä, karamelli, saippua, vaahtera, tammi		
Rikkiyhdisteet	greippi, kissanpissa, passionhedelmä, rikki, liha, peruna, makea, kaali, polttoaine, maissi		
Asetaldehydi nahka	omena	Guajakolit	savu, terva, satula,
Diasetyyli	voi	Vanilliini	vanilja

Joidenkin aromiyhdisteryhmien määrä viinissä

Yhdisteryhmä	Määrä (mg/l)	Havaitsemiskynnys (mg/l)	Esimerkki ja sen aromi	
Etyyliesterit	0–3	0,002–0,2	etyylibutyraatti	omena
Asetaatit	0–200	0,03–12	etyyliasetaatti	hedelmä
Kanelihappoesterit	0,001–0,01	0,001–0,002	etyylikinnamaatti	hunaja, kaneli
Hapot	0,5–700	0,03–8	etikkahappo	etikka
Kork. alkoholit	0,5–500	1–40	isobutanoli	liuotin, kitkerä
Monoterpeenit	0,001–0,2	0,001–0,03	linalooli	kukka
Fenolit	0,001–0,4	0,001–0,4	eugenoli	neilikka
Laktonit	0–0,6	0,001–0,07	”viskilaktoni”	kookos
Rikkiyhdisteet	0,001–10	0,001–1	merkaptiheksanoli	rikki, kissanpissa

