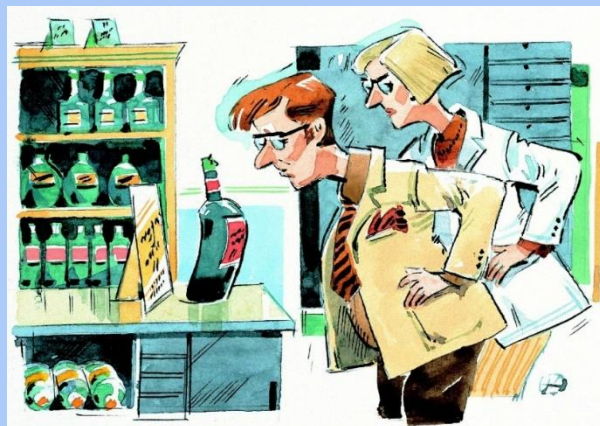


MALJANNE! Viinin kemiaa

Pekka Lehtonen



- Analyyttisen kemian dosentti
- Alkon laboratorionjohtaja 1993-2014
- Kansainvälisen viinijärjestön (OIV) puheenjohtajistossa 1995-2012
- Viinin ystävät ry puheenjohtaja 2014-2016
- Bordeaux'n viiniritari 2014
- Erikoisosaaminen
 - alkoholijuominen kemia ja analytiikka
 - luomuviinit
 - ilmastonmuutos ja viinit



Esityksen sisältö

Viinin kemiallinen koostumus

- yleistä
- Väriaineet ja parkkiaineet (tanniinit)
- Viinin kypsyminen

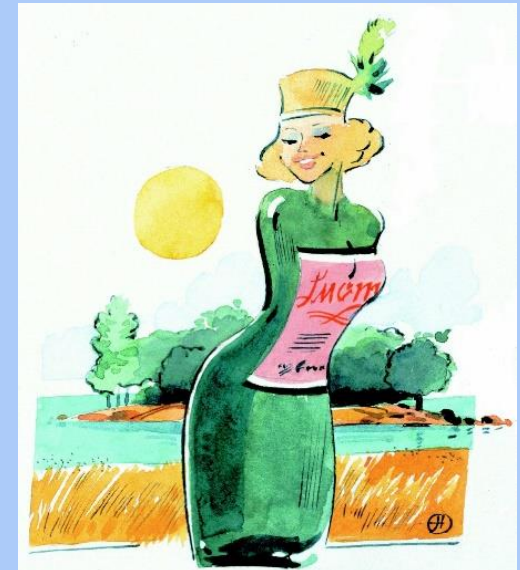
Lisä- ja vierasaineet

Luomuviinit

Ilmastonmuutoksen vaikutukset viineihin

Aitousutkimukset

Samppanjakuplat



Viinin yhdisteiden alkuperä

- Viinin komponentit tulevat rypäleestä ja käymisestä ja niihin vaikuttavat
 - Käymisolosuhteet
 - Rypäleen ominaisuudet
 - Viininvalmistusprosessi
 - Viinin varastointi



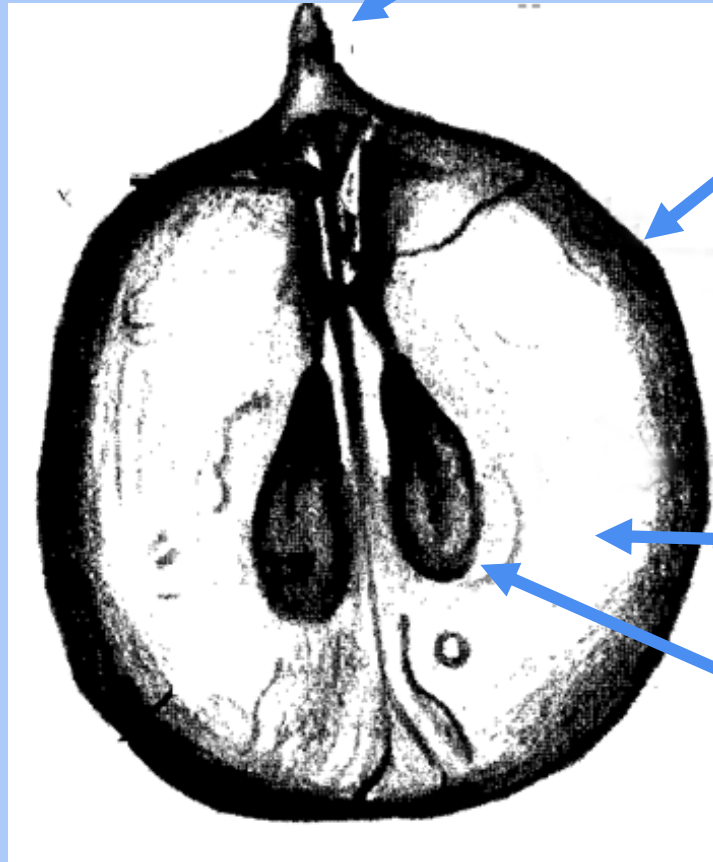
Rypäleen koostumus

79% mehu

17% kuori

4% siemenet

Rypäle



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	(FYSILOGISTA) VETTÄ
80-120	ALKOHOLIA
5-8	GLYSEROLIA
5-8	HAPPOJA (viinihappo, omenahappo, maitohappo, sitruunahappo...)
0,8-2	FLAVONOIDEJA, TANNIINEJA (antosyaaneja, flavonoleja, flavanoleja, prokyanidiinejä, resveratrolia...)
0,5-1,5	AMINOHAPPOJA
1-2	PROTEIINEJA
1-2	HIVENAINEITA (K, Ca, Mg, Na, SO ₃ , Cl ⁻ , PO ₄), joista puolet kaliumia
0,5-3	HIILIHYDRAATTEJA (rypälesokeri eli glukosi, hedelmälesokeri eli fruktoosi)



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

Lisä-ja vierasaineet

0,1-0,2

LISÄAINEITA
- ENITEN RIKKIÄ

0,1-0,2

VIERASAINEITA
- METANOLIA
- BIOGEENISIA AMIINEJA
- RASKASMETALLEJA
- OKRATOKSIINI A :ta

0,1

0,02

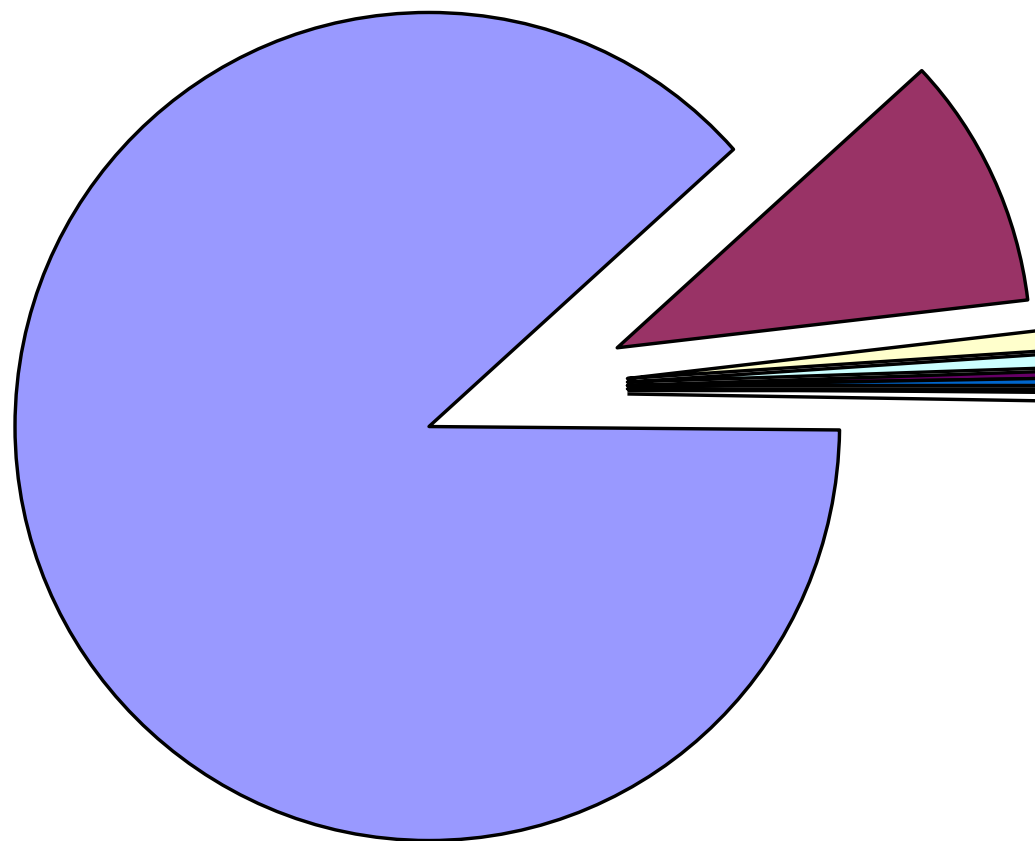
0,002

0,0000001



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

Viinin koostumus



■ (FY)SIOLOGISTA) VETTÄ

■ ALKOHOLIA

■ GLYSEROLIA

■ HAPPOJA

■ HIILIHYDRAATTEJA

■ PROTEIINEJA

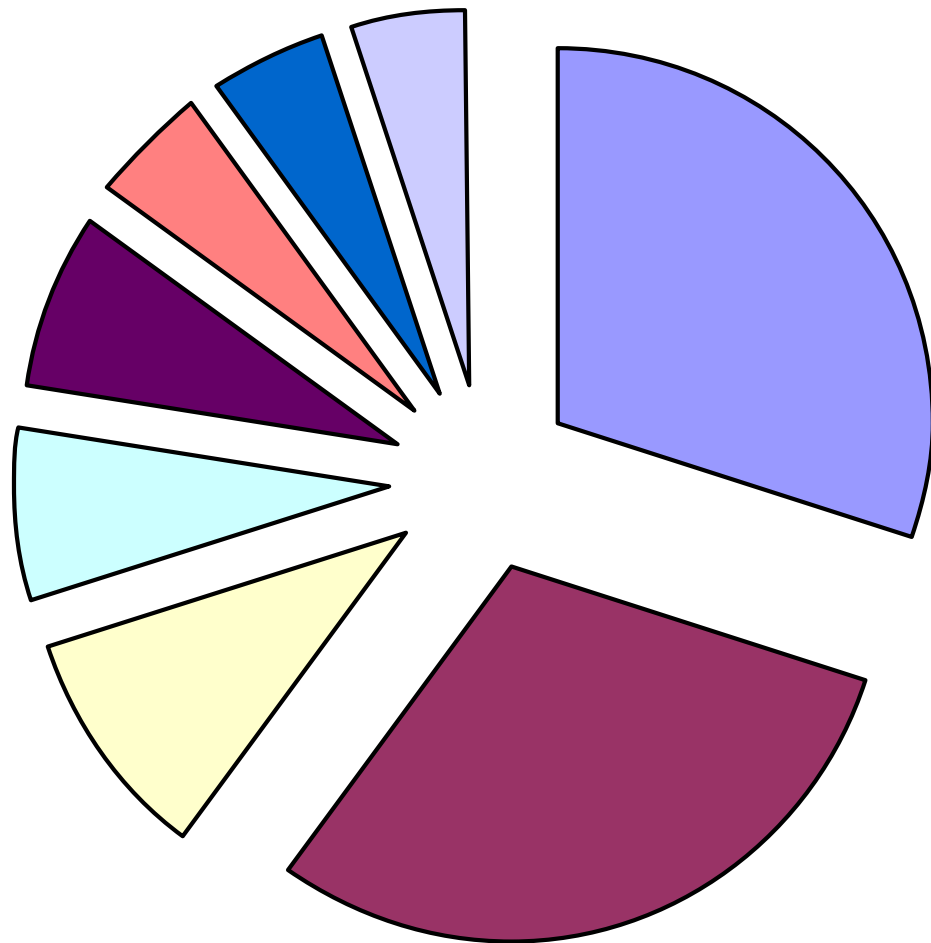
■ HIVENAINEITA

■ FLAVONOIDEJA,
TANNIINEJA

■ AMINOHAPPOJA

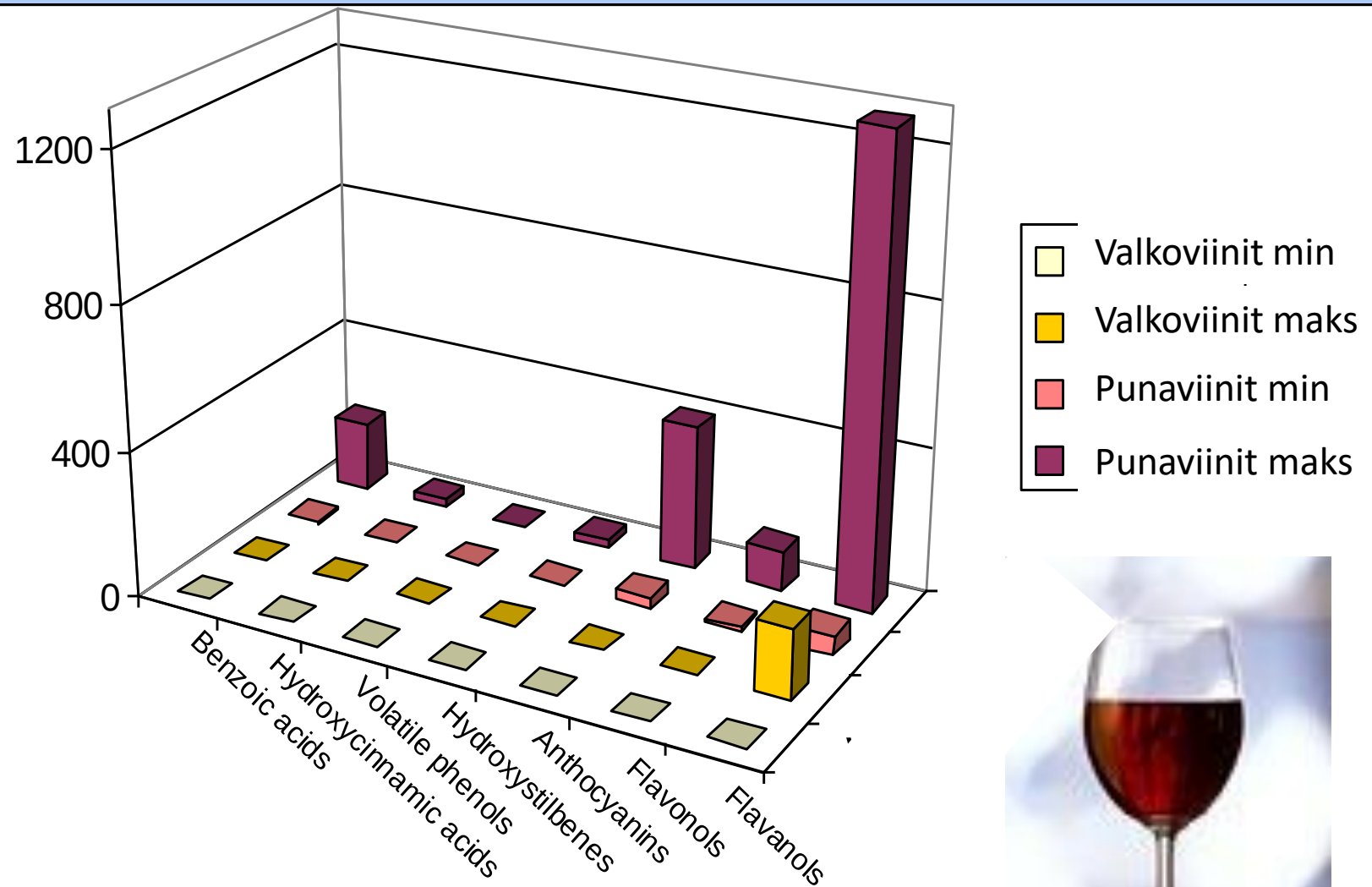
■ AROMIAINEET YM

Muut kuin vesi ja alkoholi



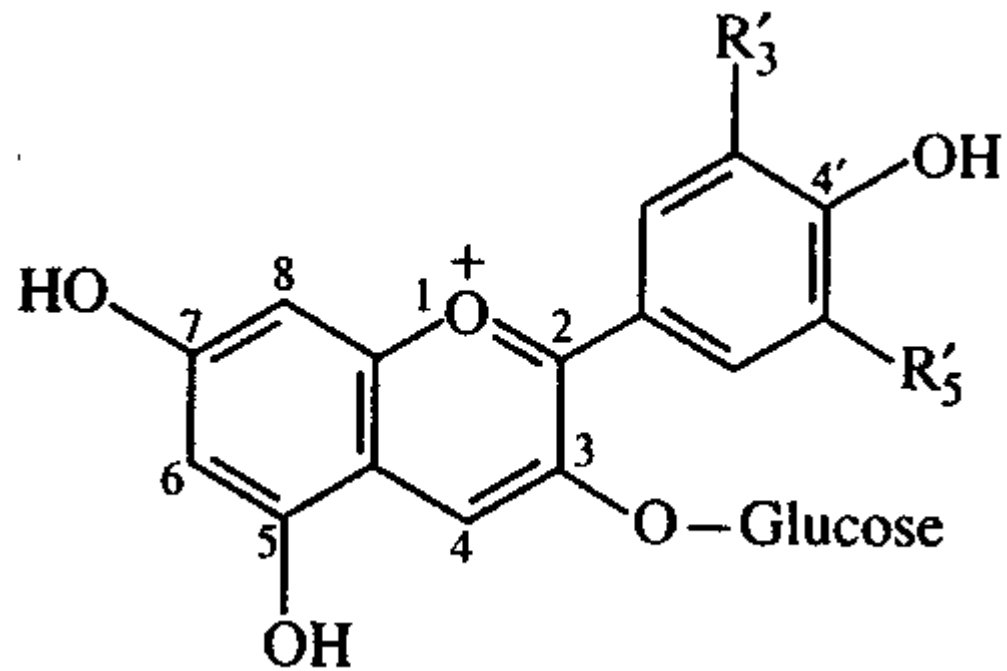
- GLYSEROLIA
- HAPPOJA
- HIILIHYDRAATTEJA
- PROTEIINEJA
- HIVENAINET
- FLAVONOIDEJA, TANNIINEJA
- AMINOHAPPOJA
- AROMIAINEET YM

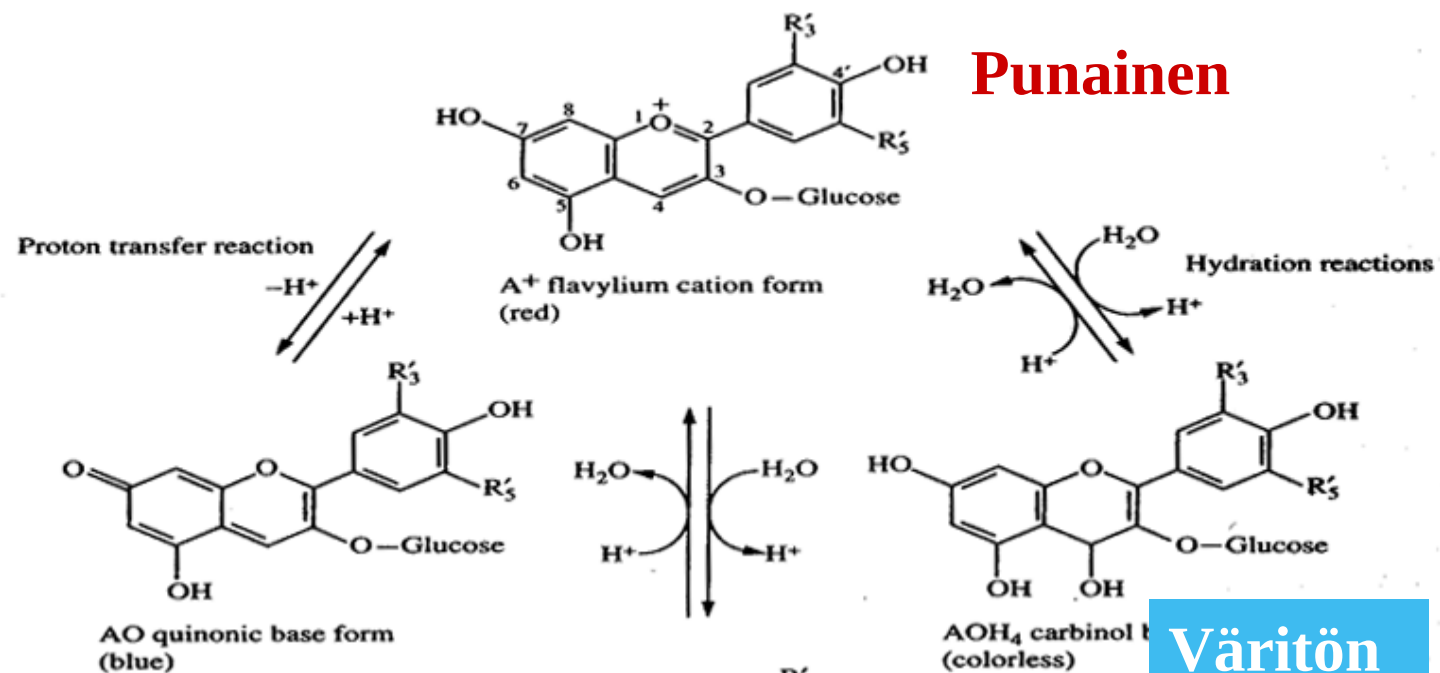
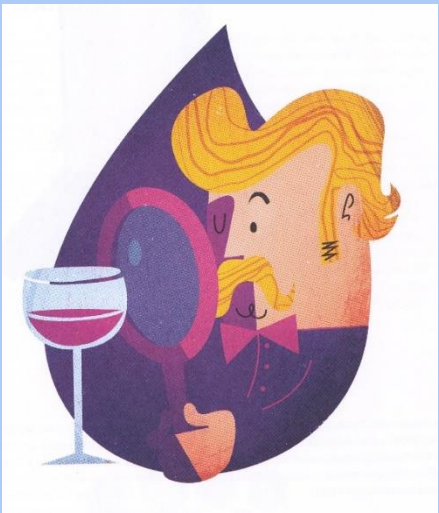
Viinin flavonoidit, väriaineet ym. (mg/l)



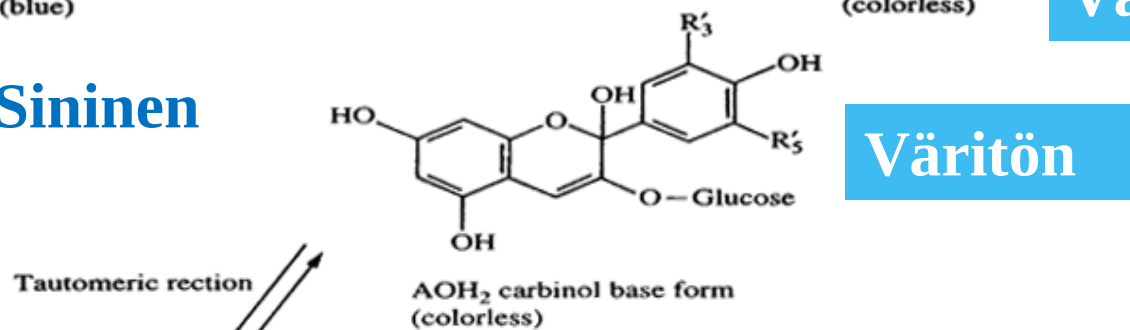
Flanzy, ŒNOLOGIE, 1998

Viinin punainen väri

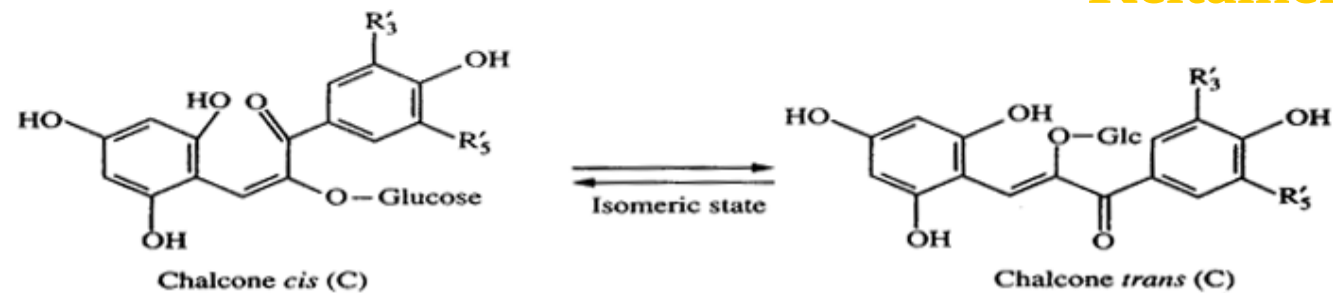




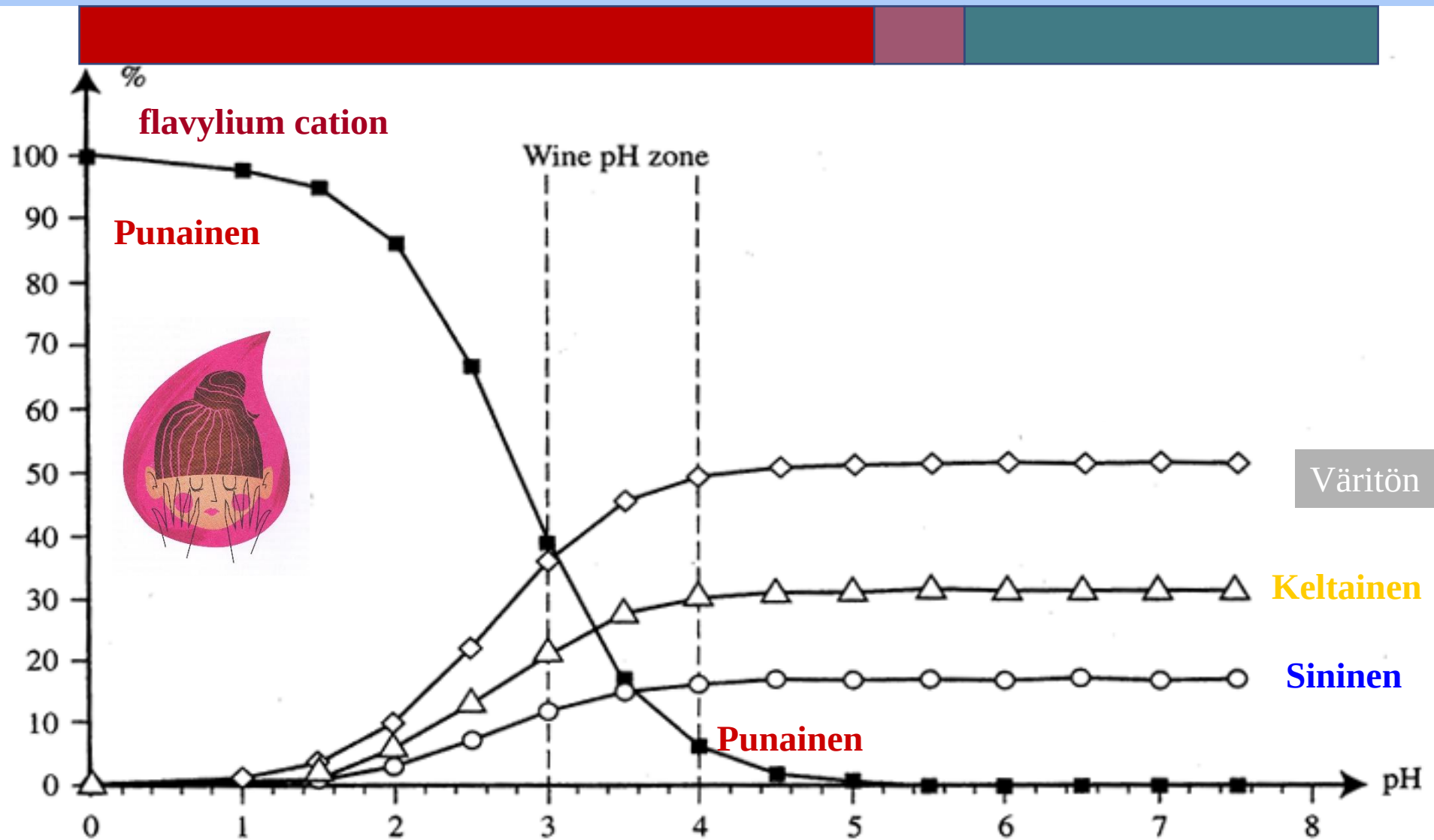
Sininen



Keltainen



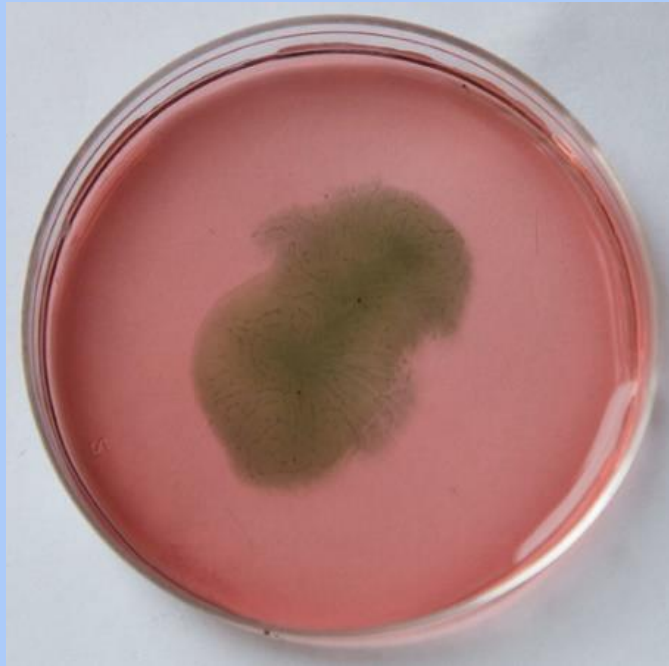
Punainen värin katoaa pH:n noustessa



Punaviini pH 3,5



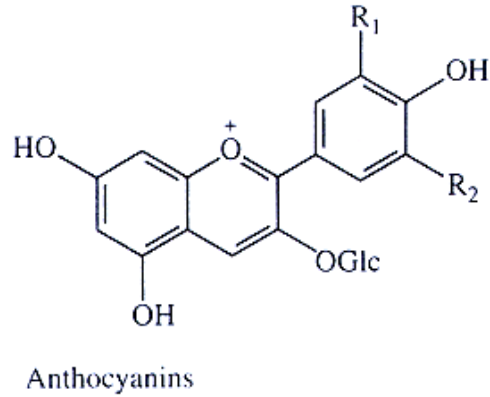
Lisätään
emästä



Punaviini pH 6,5

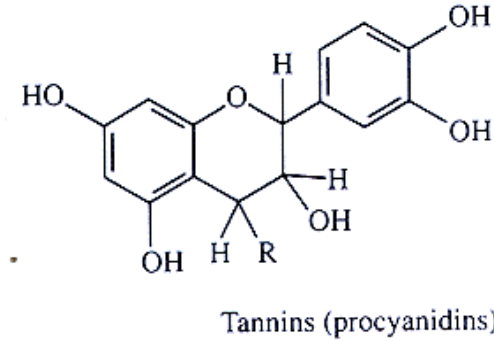


Viinin värin stabilointi



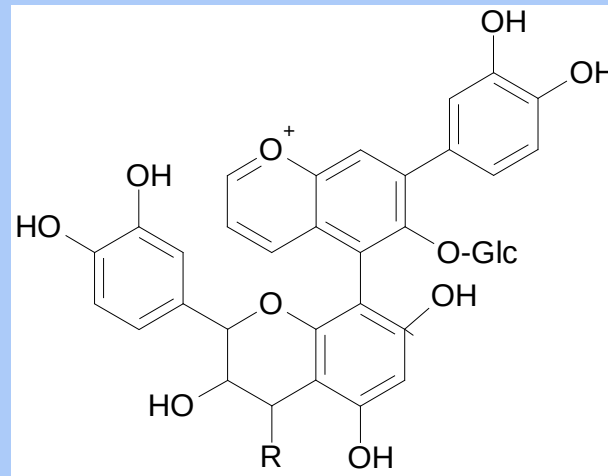
Antosyaani

+

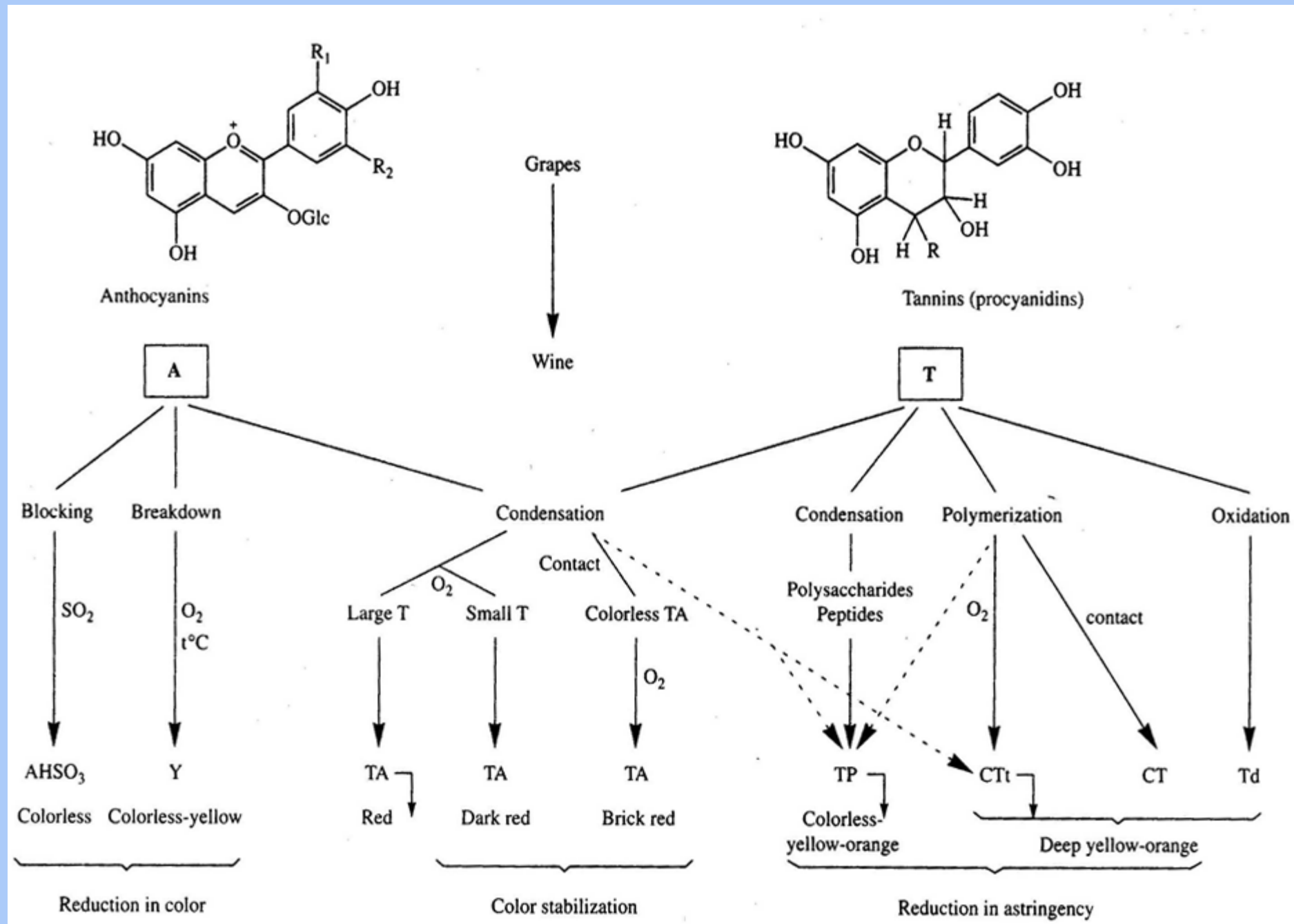


Tanniini (prosyanidiini)

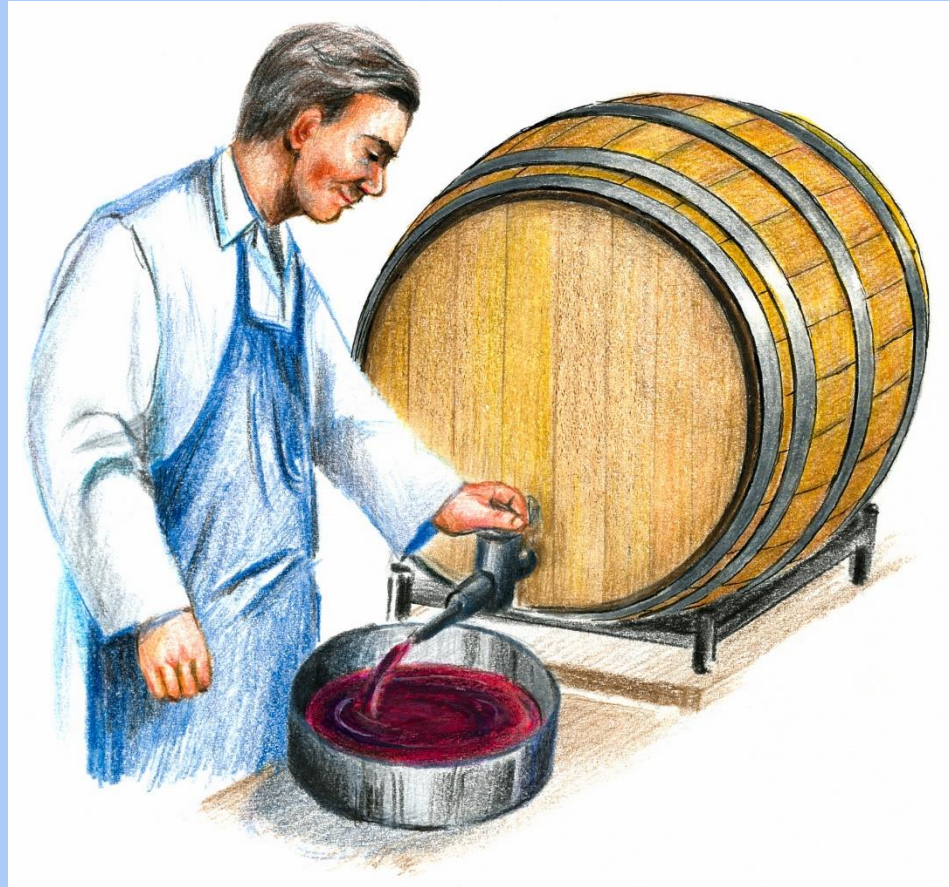
Tanniinit tuntuvat kielellä karvautena saostuessaan suun valkuaisaineiden kanssa



punainen
tummanpunainen
tiilenpunainen



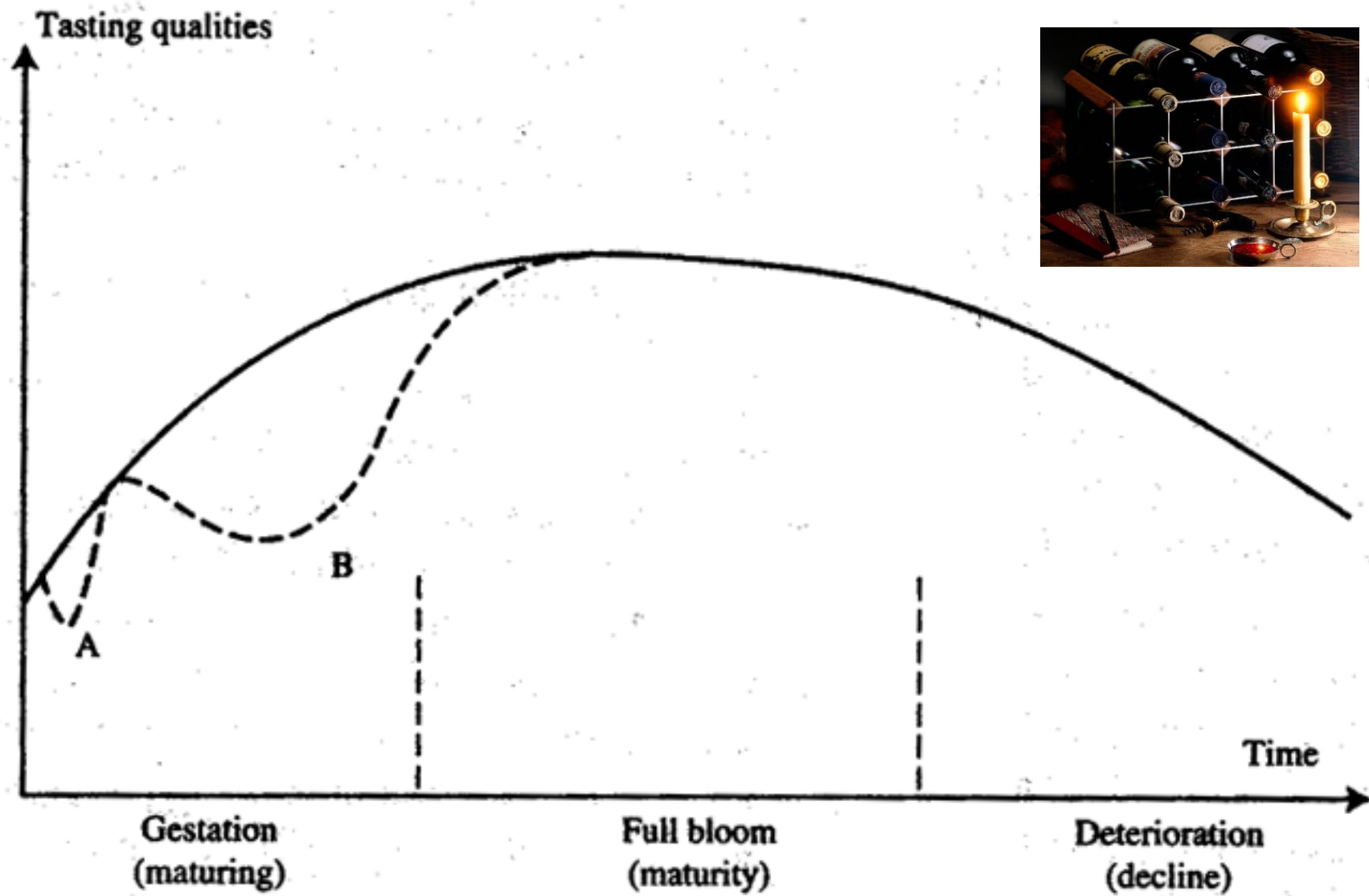
Viiniä kypsytetään yleensä tynnyreissä. Vastaavia efektejä saadaan metallisäiliöissä ns. mikrohapetuksella sekä lisäämällä tammilastuja tai -kappaleita metallisäiliöön



Muutokset pullossa

- Pulloon jää sulkemisen jälkeen pieni määrä happea mikä aiheuttaa muutoksia ensimmäisinä kuukausina.
- Sen jälkeen muutokset ovat hitaita, koska pullon sulkimen läpi ei yleensä tule mitään ulos eikä sisään.
- Lopputulokseen vaikuttavat raaka-aineet, valmistustapa ja säilytysolosuhteet





The three phases in the aging of red wine (Dubourdieu, 1992) Tasting qualities

Viini säilyy hyvänä
oman aikansa.
Ratkaisevia ovat
raaka-aineet,
valmistustapa ja
säilytysolosuhteet



Viinin kypsyminen



- Viini kypsyy parhaiten melko viileässä ja pimeässä
- Lämpö ja valo aiheuttavat ei-toivottuja muutoksia



Alkoholijuomien lisä- ja vierasaineet

- Lainsäädäntö
- Lisäaineet (sulfiitti, makeutus, väri...)
- Vierasaineet (metanoli, etyylikarbamaatti, amiinit....)
- Yliherkkyys (sulfiitti, tanniinit....)
- Luomutuotteet
- Valvonta

Käsikirjoitus:

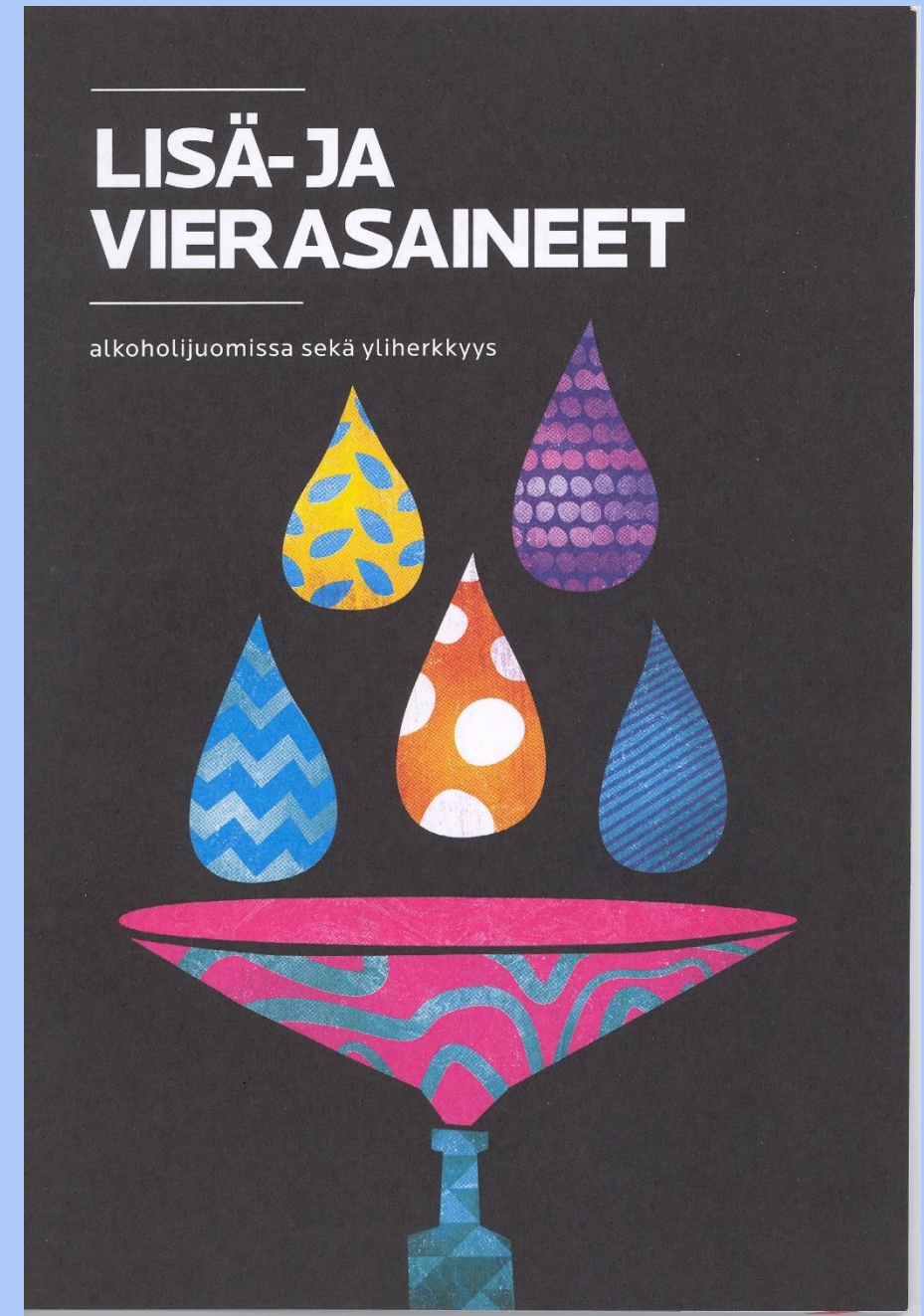
Dosentti Pekka Lehtonen Alko, FM Soili Karjalainen Alko

professori Matti Hannuksela Allergia- ja astmaliitto
Allergiatietokeskus

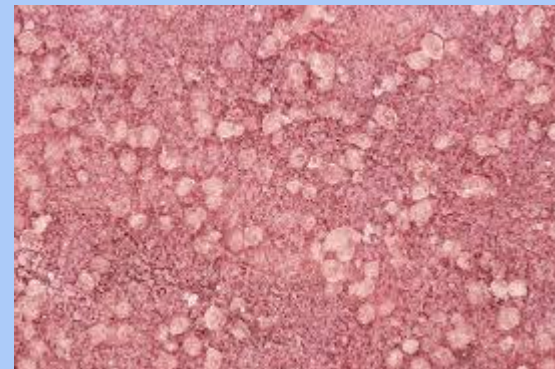
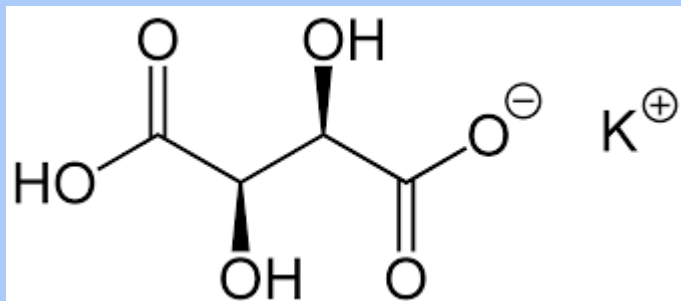
Sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontaviraston lupa-
osaston alkoholielin- keinoryhmä

Toimitus: Leena Sokolowski, Alko

Kuvitus: Kimi Issakainen Paino: Lönnberg/2013

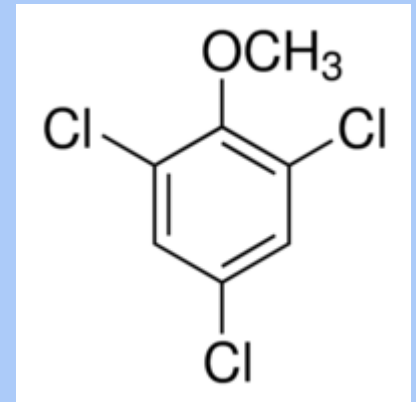


Viinikivi muodostuu viinihapon ja kaliumin yhteisvaikutuksesta



KORKKIVIRHE johtuu pääosin trikloorianisolista

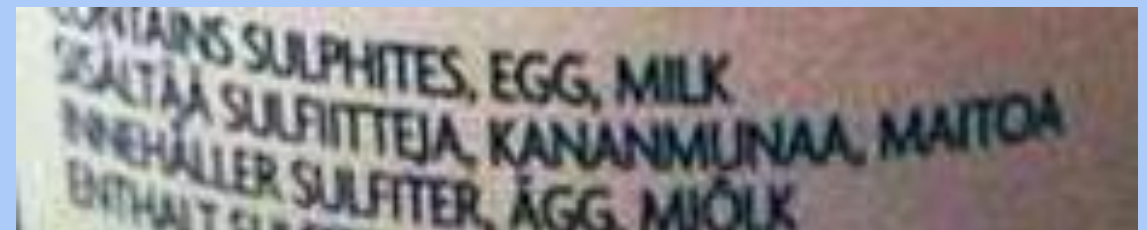
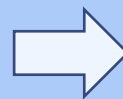
- Vika ei aina ole korkissa, koska kloorianisoleja on löydetty myös viineistä, jotka eivät koskaan ole olleet kosketuksissa luonnonkorkin kanssa.
- Korkkityypin vaihtaminen synteettiseen tai kierrekorkkiin ratkaisee ongelman vain niissä tapauksissa, joissa kontaminaatio tapahtuu luonnonkorkin välityksellä.
- Muutkin korkkityypit voivat kontaminoitua kuljetuksen tai säilytyksen aikana, jos kuljetuskontit tai viinikellarin ilma on kontaminoitunut.
- Korkkivirheen aiheuttavat yhdisteet voivat liueta viiniin myös kontaminoituneista prosessikemikaaleista tai tammitynnyreistä.



Allergeenien merkitseminen



- kofeiini
- gluteeni
- maito (valkuaisaine kaseiini)
- munat ja munatuotteet (valkuaisaine ovalbumiini)
- sulfiitti
- pähkinät



LUOMUVIINIT (luomu = luonnonmukainen)

- Luomuviinituotantoon liittyy useita kauniita periaatteita. Maaperän hedelmällisyyttä ylläpidetään ja parannetaan käyttämällä sopivia viljelymenetelmiä sekä suositaan kierrättämistä sekä kasvien ja eläimien monimuotoisuutta viinitilan ekosysteemissä.



Luomuviinifilosofiaa

- rypäleiden tuottamisessa ei käytetä synteettisiä lannoitusaineita eikä tuhohyönteisten ja kasvien torjunta-aineita (herbisidit, fungisidit, insektisidit)
- kirkastaminen ja suodattaminen pidetään minimissä
- rikkiä sallitaan vähemmän ja sallittujen lisäaineiden määrä on rajoitetumpi kuin muissa viineissä.
- Luomuviljelyä pitää harjoittaa viljelypalstalla vähintään kolme vuotta ennen kuin se kelpaa luomutuotantoon



suositaan

kasveja köynnösten välissä

”hittilista” ekoviljelmillä: valkoapila,

hajuherne, phacelia, puna-apila

sinimailanen, tattari, kelta-apila,

inkarnat-apila, öljyretikka, rapsi

luonnonmukaista torjuntaa

kompostiravinteita



Torjunta-aineet tuhoavat luontoa



20.11.2018

Näin

vai näin?

- Kasvinsuojelun mahdollisuudet
 - mikro-organismien käyttö (*Bacillus thuringiensis*)
 - mineraaliaineet (piihappo, bentoniitti, jossa alumiiniyhdisteitä)
 - hyötyeläinten lisäys ja ruokinta (petoeläimet, leppäkerttu)
 - feromoni
 - rikki ja kupari



Biodynamia

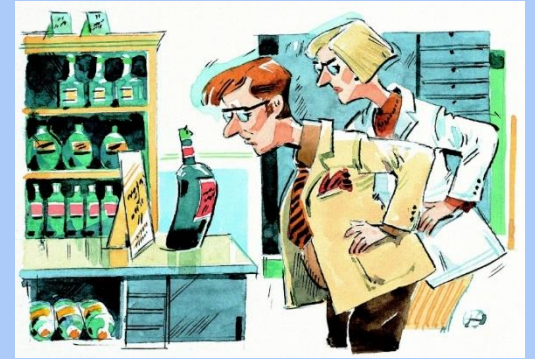
- luomuajattelun pitkälle erikoistunut suuntaus
- sallittujen lisäaineiden määrä vain osa luomuviineille sallituista
- maapallon omien rytmien hyödyntäminen
- viiniköynnöksiä koskevat toimenpiteet tehdään auringon, kuun ja planeettojen vaiheiden mukaan.
- käytetään vahvistavia kasviuutteita, joita voidaan valmistaa nokkosista, kamomillasta, merilevästä, kortteista, voikukasta....
Erityisen hyvänä pidetään nokkosuutetta
- maailman parhaista luomuviineistä huomattava osa on biodynaamista tuotantoa

Kasviuutteiden valmistusta



ote luomuasetuksesta

- sulfiittia voi käyttää kuten muissakin viineissä **sikäli kun poikkeukselliset ilmasto-olosuhteet niin vaativat** rypäleiden pysymiseksi terveinä tietyllä alueella.
- **viranomainen päättää** milloin em. ehto on toteutunut ja paikalliset viranomaiset pitävät kirjaa poikkeustilanteista ja jäsenvaltiot informoivat niistä komissiota.



sulfiitti

Suurin sallittu pitoisuus rikkidioksidia luomurypäleistä valmistetuille

Punaviineille on 100 milligrammaa litrassa,

Valko ja roseeviineille 150 milligrammaa litrassa

Kaikille muille viineille suurin sallittu rikkidioksidipitoisuus on **30 mg/l pienempi kuin ei-luomuviineille**



Alkuviini ja oranssiviini

- Ei lainsäädäntöä.
- Alkuviinien tuotannossa käytetään vain rypäleiden pinnalla olevia hiivoja eikä niihin lisätä rikkiä.
- Oranssiviini syntyy kun mukana on tummapigmenttisiä lajikkeita kuten Pinot gris.

Ilmastonmuutoksen vaikutukset viineihin

Rypälelajikkeet menestyvät vain kapealla lämpötila-alueella

Monet alueet vaikeuksissa liiallisen kuumuuden vuoksi.

Pohjoisella pallonpuoliskolla lämpeneminen nopeampaa

Sään ääri-ilmiöt lisääntyneet: tuotanto v. 2017 minimissä 60 vuoteen. Sattumien seurauksena laatu oli hyvä v. 2018 (kostea talvi ja kuiva ja lämmin kesä)

Tuholaiset lisääntyneet – käytetään aikaista enemmän tuholaisentorjunta-aineita. Hyönteiset häviävät ja niiden mukana linnut.

Arvioiden mukaan yli puolet nykyisistä alueista joutuu vaihtamaan viljeltäviä rypälelajikkeita. Merlot häviää Bordeaux'sta. Samppanja-alue kokeilee uusia rypälelajikkeita.



Asiasta tarkemmin:

P Lehtonen

- Tiede-lehti nro 7 2016, ss 34-39
- Viinilehti, nro 6 2018, ss. 56-59.
- Vingruppen.fi

Mitä on tehtävissä

Uusien lajikkeiden kokeilu aloitettu systemaattisesti 2000-luvun alussa

Viiniköynnösten viljely siirtyy korkeammille leveysasteille. Terroiria ei voi siirtää.

Tulevaisuus löytyy menneisyydestä

Nykyiset laatuviinialueet joutuvat etsimään uusia toimintatapoja

Laatuviinien tuottamisen mahdollisuus kasvaa mm. Pohjois-Saksassa, Belgiassa, Sveitsissä, Englannissa ja jopa Pohjoismaissa

Tulevaisuudessakin saadaan laatuviinejä. Ei vain tiedetä mistä rypäleistä ne on tehty ja miltä alueelta ne tulevat



Laittomat alkoholijuomat

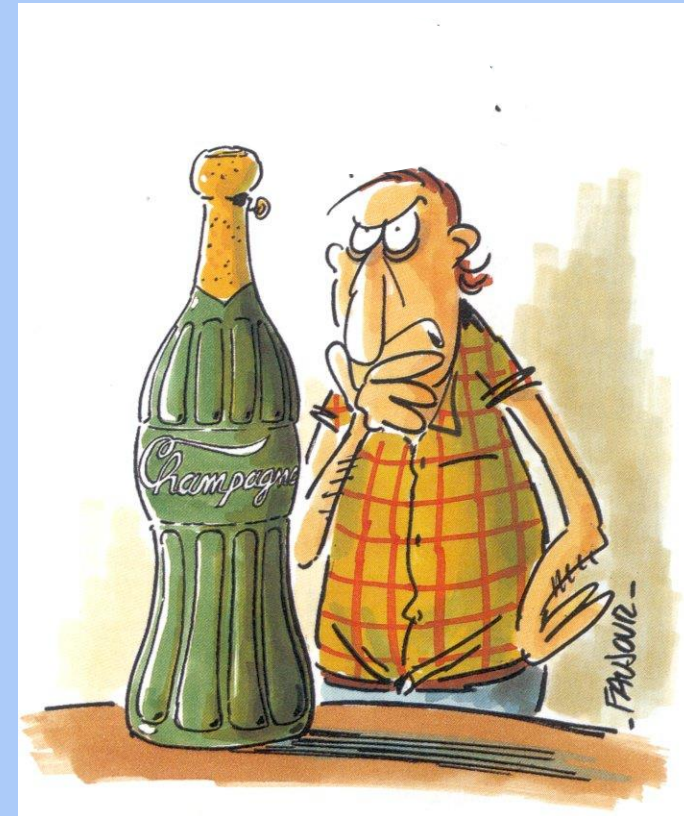


Epäiltyjen pullojen tarkistelu

- suurennuslasilla (eränumero yms.)
- Onko pullo avattu
- Pullon valmistajan merkinnät
- Sinetin eheys



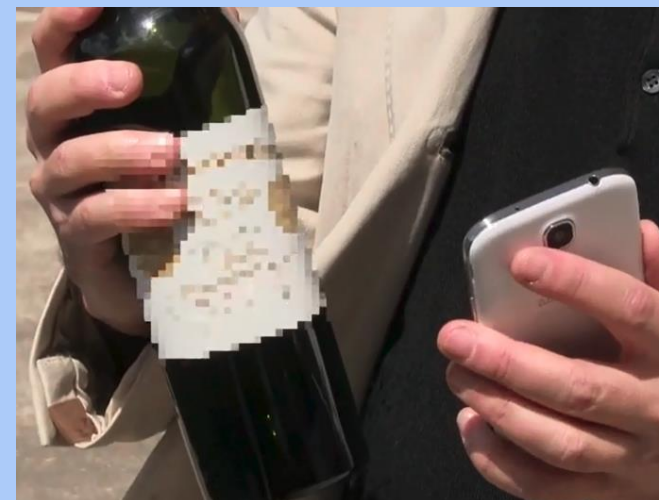
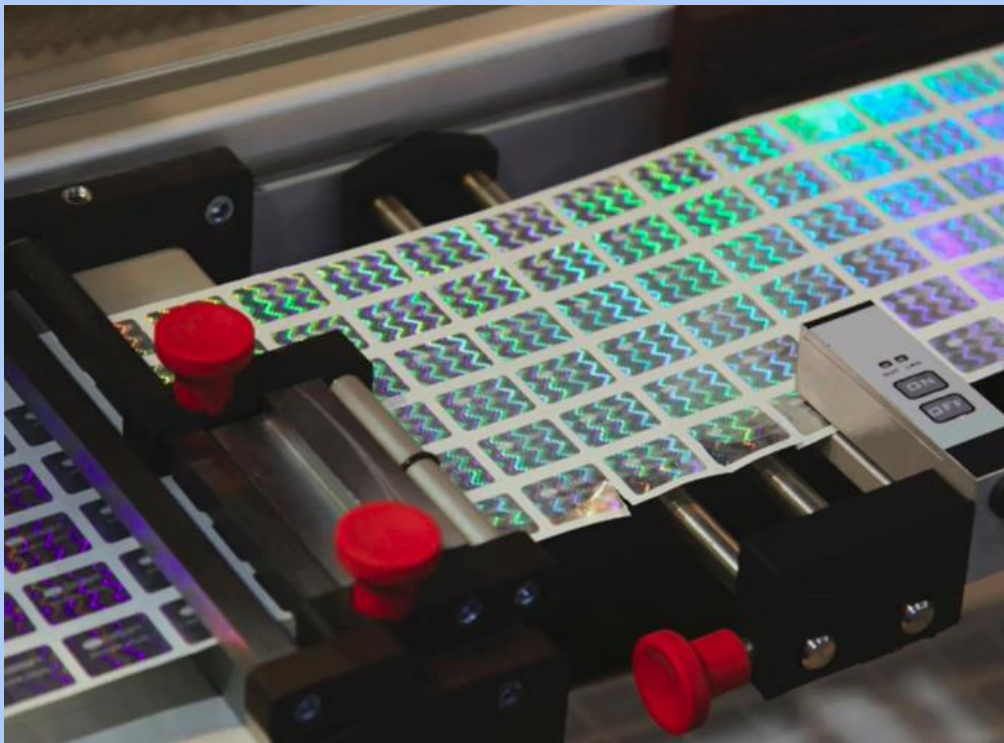
Vaikuttaa
huijaukselta...

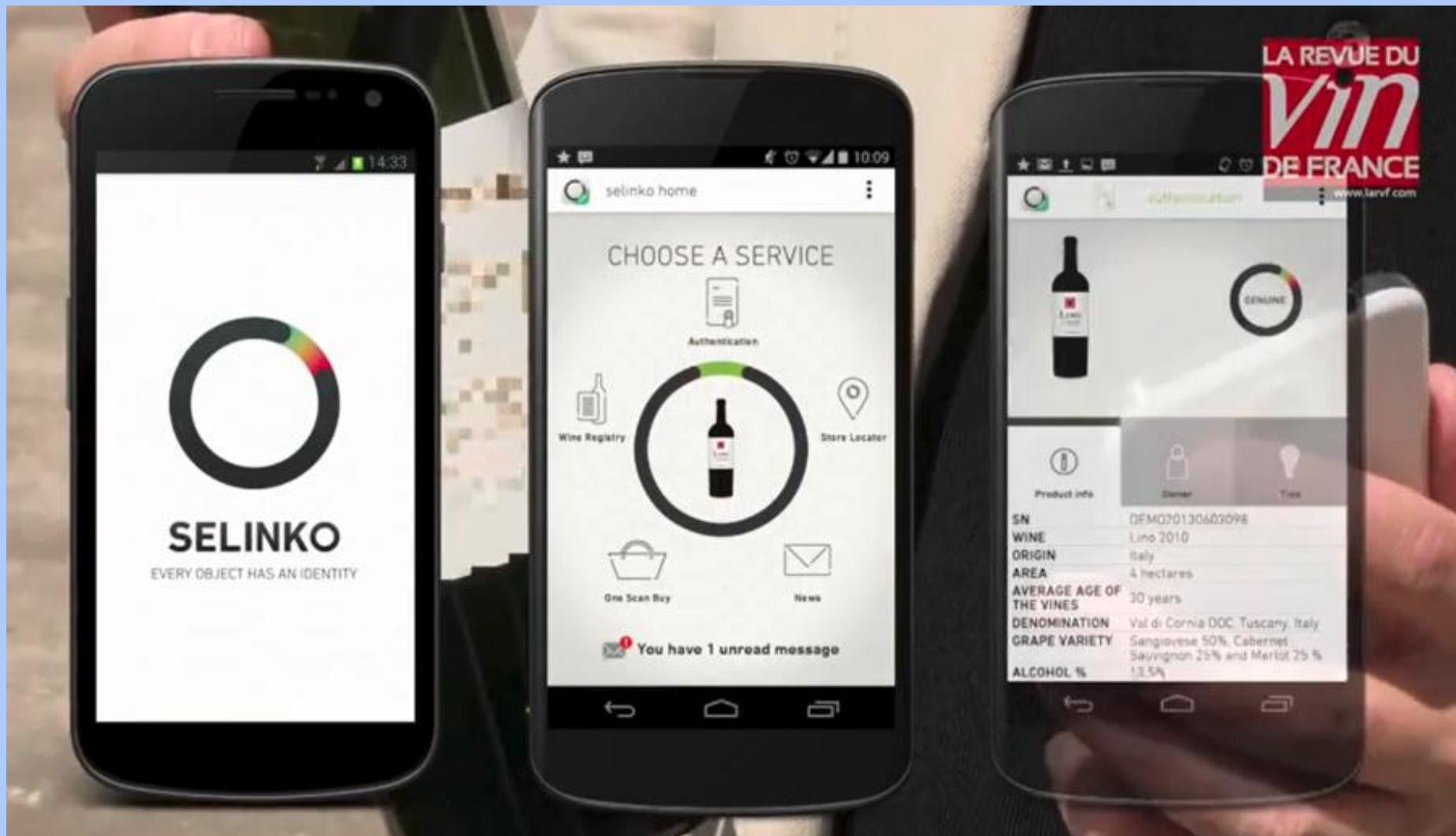


- Useimmiten perusanalyysit riittävät osoittamaan juoman aitouden edellyttäen, että autenttinen juoma on mukana vertailuna



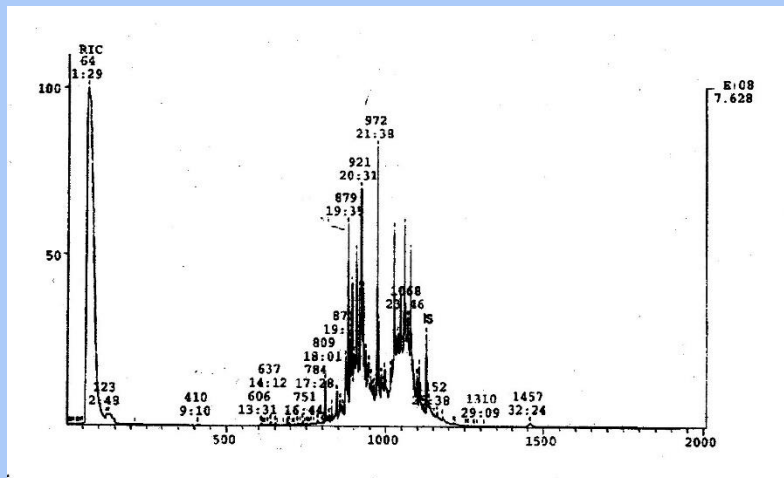
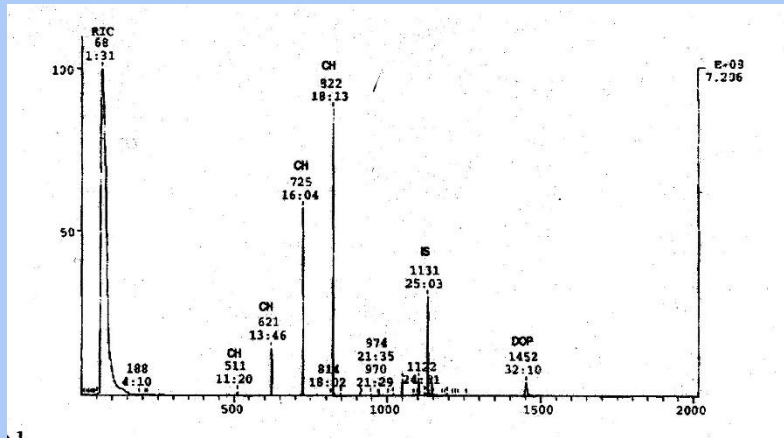
Hologrammitunnistus



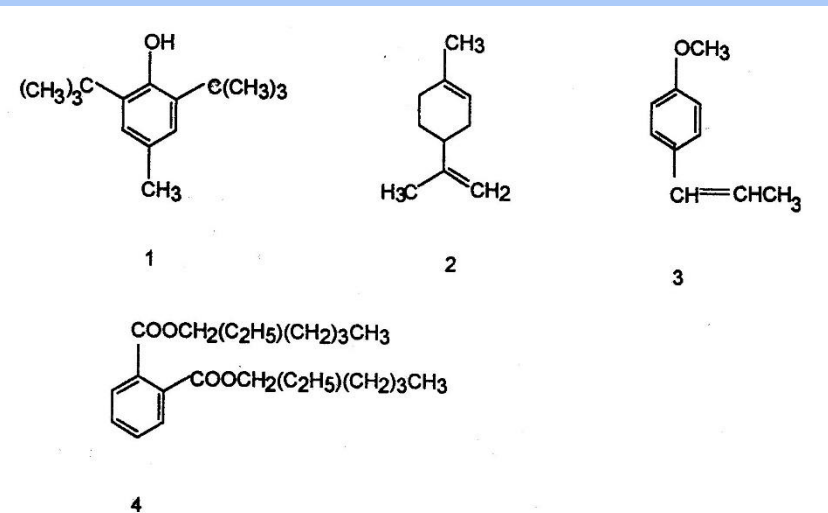
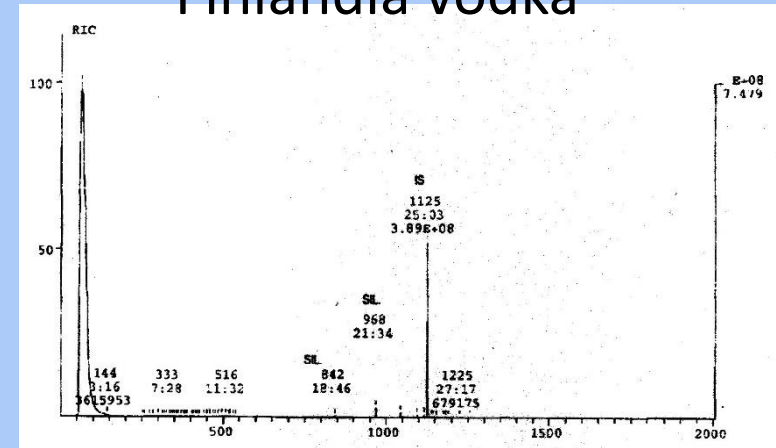


Laittomat vodkat ja väkiviinat sisältävät aina epäpuhtauksia kuten ftalaatteja ja hiilivetyjä

Laiton



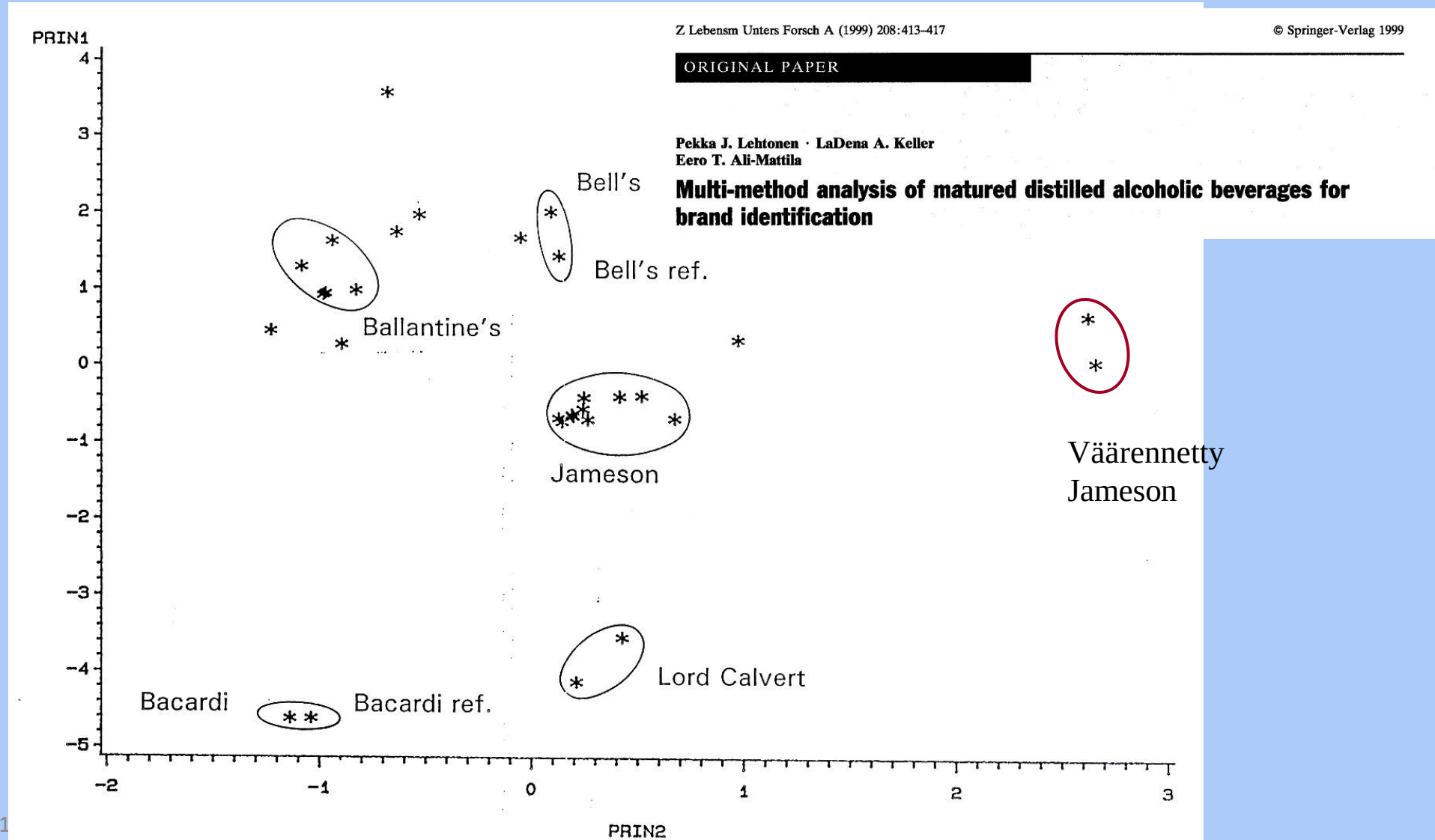
Finlandia vodka



Pääkomponenttiansalyysi, PCA

Tuote	Absorbanssi nm			Alkoholit			
	275	360	440	ETAC	PROH	IBUOH	
Double eight	169	40	8	167	269	442	.
10 years old	263	70	16	315	250	494	.
Double eight	172	48	16	144	293	485	.
Famous Grouse	230	60	10	133	594	550	.
Lord Calvert	164	44	4	60	0	83	.
Cardhu	76	40	10	297	312	634	.
Genuine Scotch	250	75	15	183	597	602	.
Black Velvet	232	56	8	98	64	87	.
Johnny Walker	295	80	10	290	799	697	.
Ballantine's	170	40	-5	177	619	556	.
Jameson	250	70	10	139	565	267	.
Highland Queen	225	50	0	161	543	531	.
.	.	.	.	.	.	.	.
20.11.2018	.	.	.	.	.	.	.

Viskien PCA-analyysi. Muuttujina seuraavien yhdisteiden pitoisuudet: metanoli, propanoli, isobutanoli, 2-metyylibutanoli, 3-metyylibutanoli ja etyyliasetaatti sekä absorbanssit 380, 440 and 500 nm:ssa.



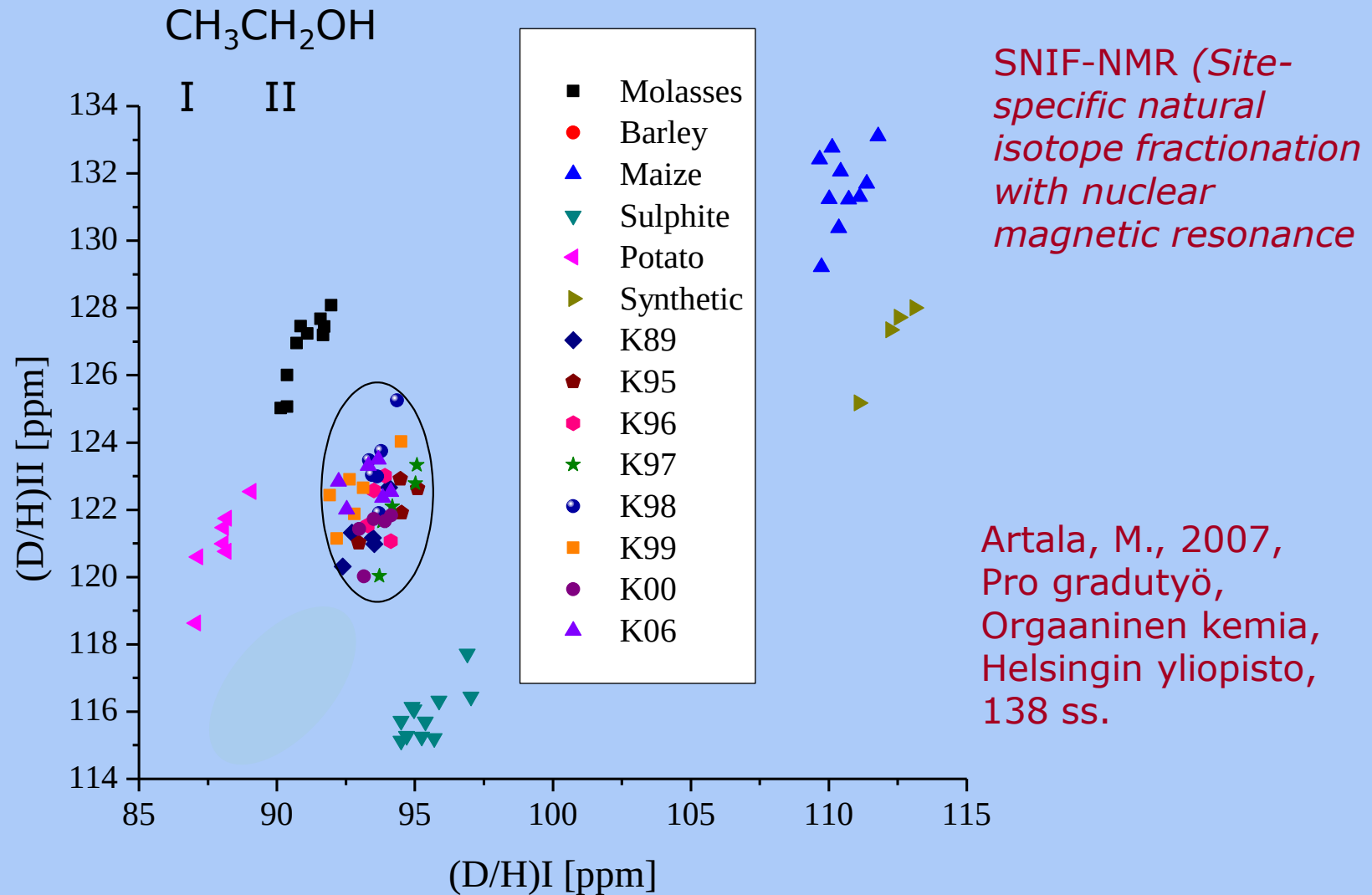
Viinien isotooppitutkimukset

Tuotantovuosikerta oli helppo määrittää ydinkokeiden aiheuttamien isotooppien avulla alkaen 1945 aina 1980 luvulle asti.

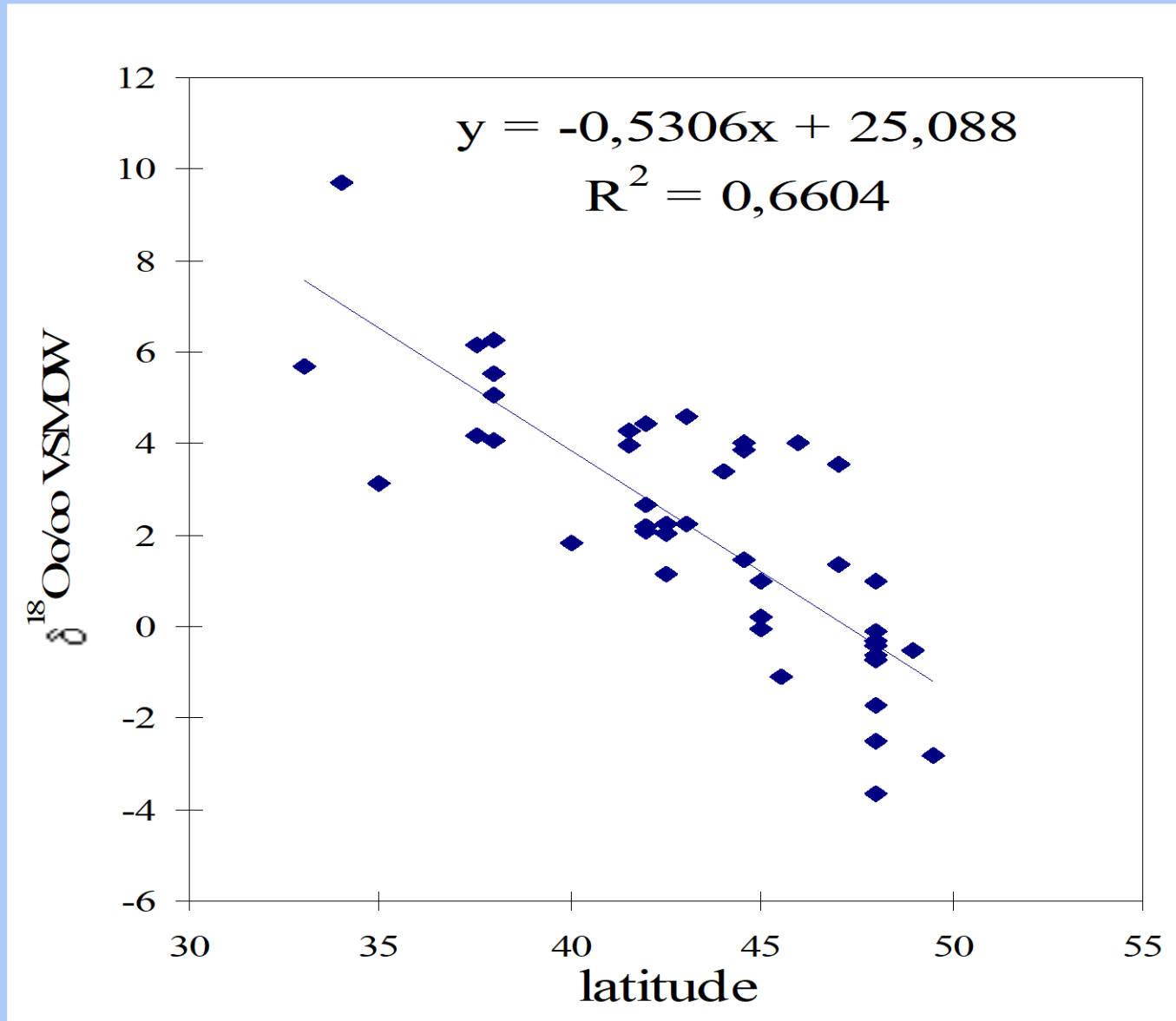
Viime vuosisatojen viinien tuotantovuotta ei pystytä määrittämään ajankohdan isotooppipitoisuuksien epävakauden takia.

Tsernobylin laskeumat 1986 eivät menneet juurikaan alkoholijuomiin.

Etanolin deuteriumpitoisuudet eri raaka-aineista valmistetuissa vodkissa. K = Koskenkorva vodka, joka on tehty kotimaisesta ohrasta.



Raskaan hapen osuus viinin vedessä H_2O - $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$



- Pieniä määriä sallittuja elintarvikelisiäaineita voidaan lisätä markkeriksi esim. vodkaan
- Alkoholijuoman veden ionikoostumus kertoo laimennusveden alkuperästä
- Rypäleiden DNA tutkimus



Nuori viininmaistaja

Le Jeune dégustateur
Philippe Mercier





Rakkauden ja viinin liitto, L'alliance de l'amour et du vin J-M Nattier 1744



Alkon laboratorio 1941-

AKKREDITOITU TESTAUSLABORATORIO



- Puolueeton ja riippumaton
- Akkreditointi v. 1993 (EN ISO/IEC 17025)
 - Väkiviinan ja alkoholia sisältävien juomien ja teknokemiallisten tuotteiden kemiallinen testaus
 - n. 30 akkreditoitua analyysimenetelmää
- Suomen virallinen alkoholilaboratorio (Notified body) 1994
- Henkilöstö: 3 kemistiä, 10 laboranttia

Alkoholintarkastuslaboratorio ACL käy lävitse kaikki Alkon valikoimiin valittavat tuotteet. Vuosittain ACL tutkii noin 6 000 näytettä.

Alkon valikoimiin tulevat tuotteet testataan ensisijaisesti aistinvaraisesti. Haju- ja makuaistia ei ole vielä toistaiseksi pystytty millään laitteilla päihittämään, joten Alkon laadunvalvojat ovat avainasemassa uusien tuotteiden tarkastamisessa.



Asia on
selvä

Lyijyä
aivan liikaa



Comparison of packaging systems in terms of global warming potential (kg CO2 eq/FU)

FU: 1000l, Sweden

Systembolaget – Vinmonopolet

Nordic Life Cycle Assessment

Wine Package Study

Final report – ISO Compliant

August 2010



Samppanja

Maku

Le Goût, Philippe

Mercier

*"Magnum pullo
samppanjaa on
sopiva määrä
kahdelle
herrasmiehelle –
varsinkin, jos
toinen ei juo"*





"Magnumpullo samppanjaa on sopiva määrä kahdelle herrasmiehelle – varsinkin, jos toinen ei juo"

**Samppanjakuplan
syntymä, elämä ja
kuolema**

***Naissance, vie et mort
d'une bulle de champagne.***

LIGER-BELAIR G., JEANDET P.
Laboratoire d'œnologie, Faculté des Sciences, UPRES EA 2069, BP 1039, 51687 Reims cedex 2, France.





Korkin nopeus jäähdytetyssä
kuohuviinissä 40 km/ h

ja 18C lämpöisessä 55 km/h

Varokaa silmiänne!

Kupla johtuu hiilidioksidista, joka muodostuu jälkikäymisessä pullossa.

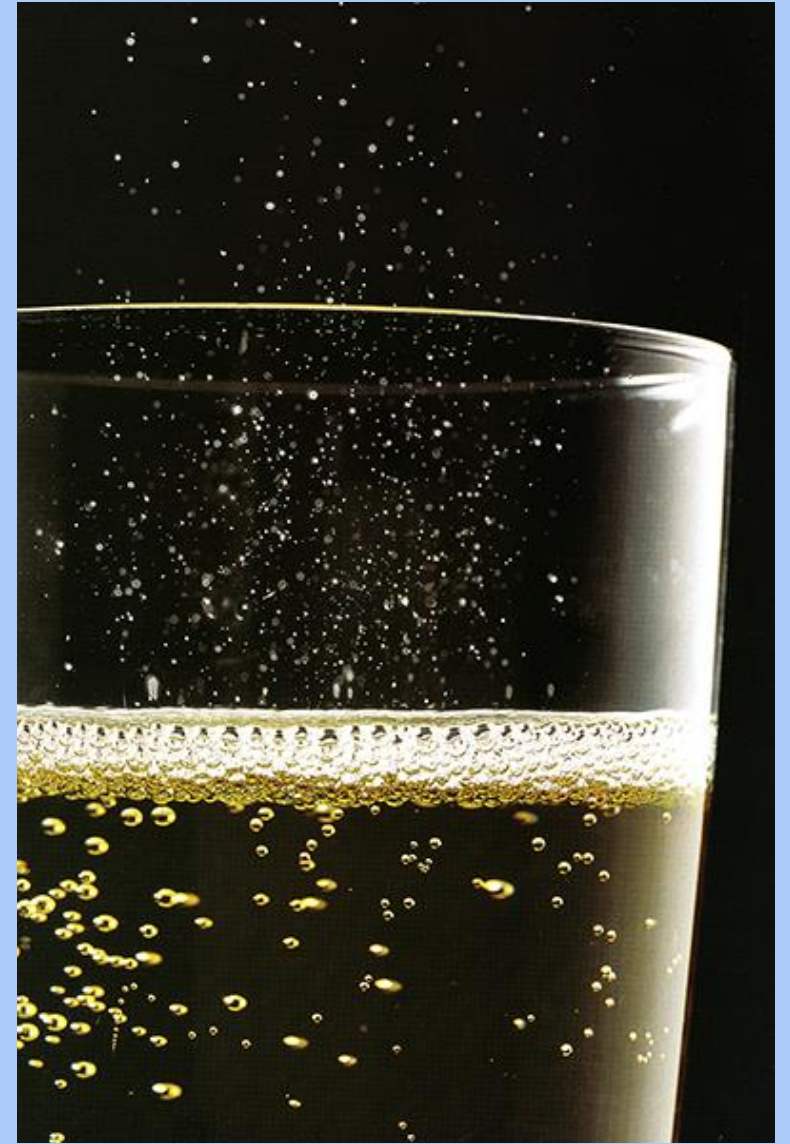
Usein ajatellaan, että samppanjan laadun kasvaessa kuplakoko pienenee.

Paine pullossa on noin 6 atm ja voi sisältää jopa 12 g/l liuennutta CO₂:ta

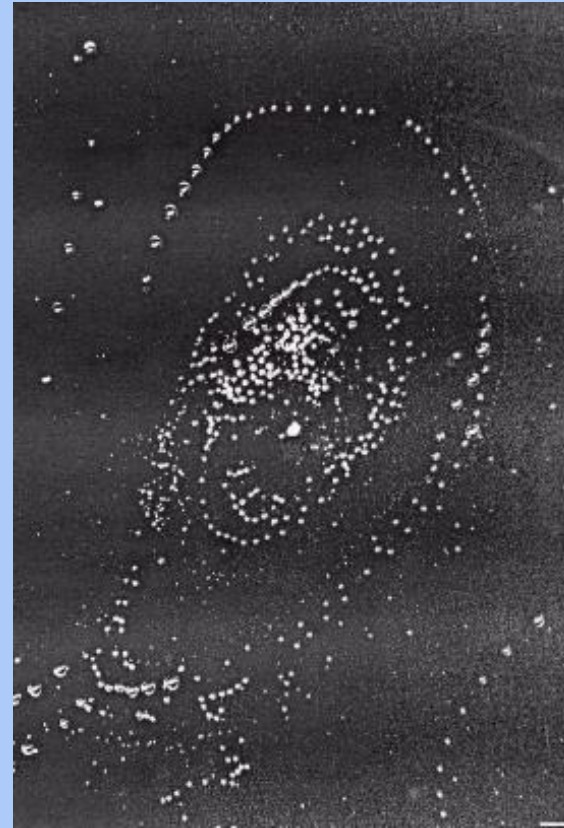
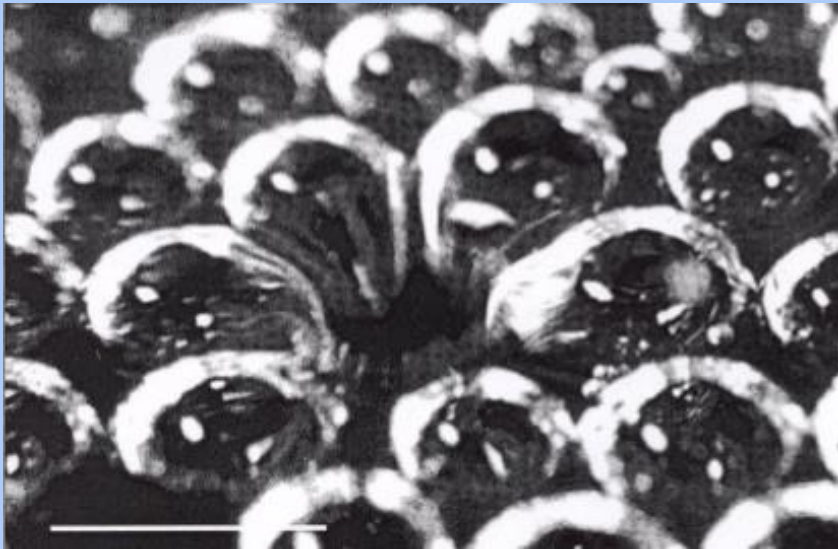
Kun pullo avataan CO₂ paine laskee äkillisesti kaasutilassa ja neste tulee ylikyllästetyksi CO₂-molekyyleillä. CO₂ alkaa vapautua kuplina

80 % hiilidioksidista vain haihtuu ja 20% poistuu kuplina

Kuplan muodostus vaatii paljon energiaa, mutta suureneminen vähän. Vertaa ilmapallon puhaltaminen



Kuplat muodostavat kukkamaisia kuvioita ja galaksimaisia kuvioita samppaanjalasin pinnassa.



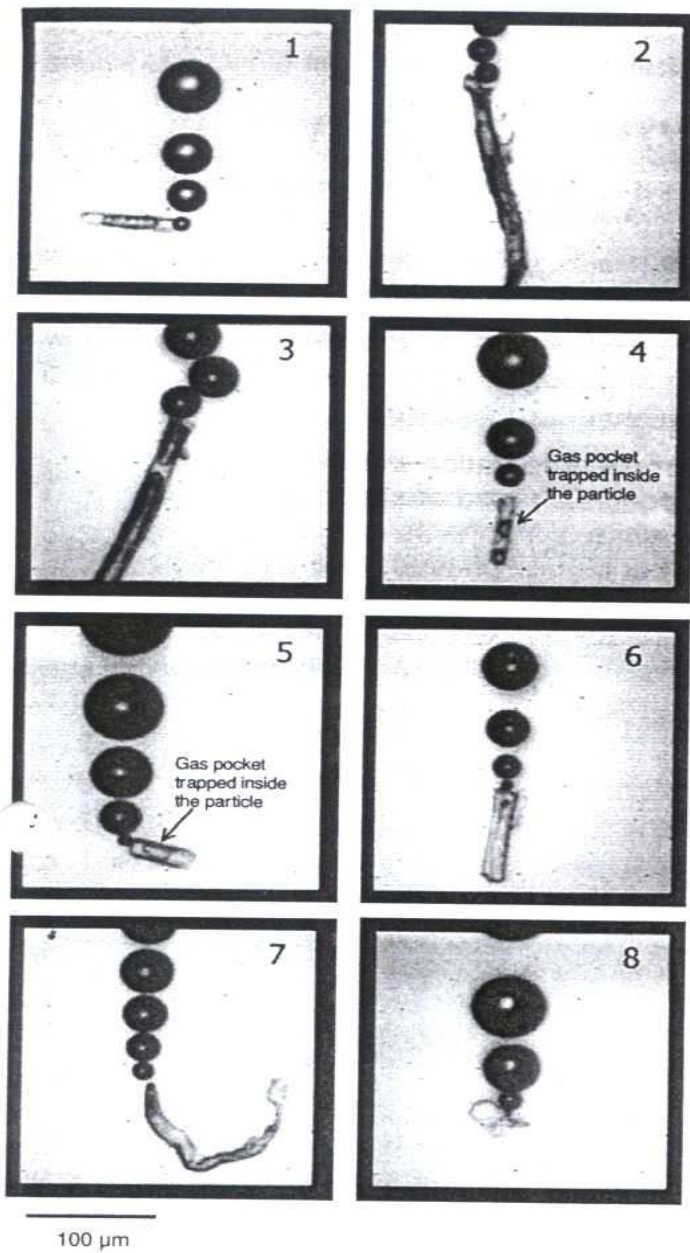


Figure 2 Eight particles acting as nucleation sites on the wall of a glass poured with champagne; gas pockets entrapped inside the particles clearly appear.

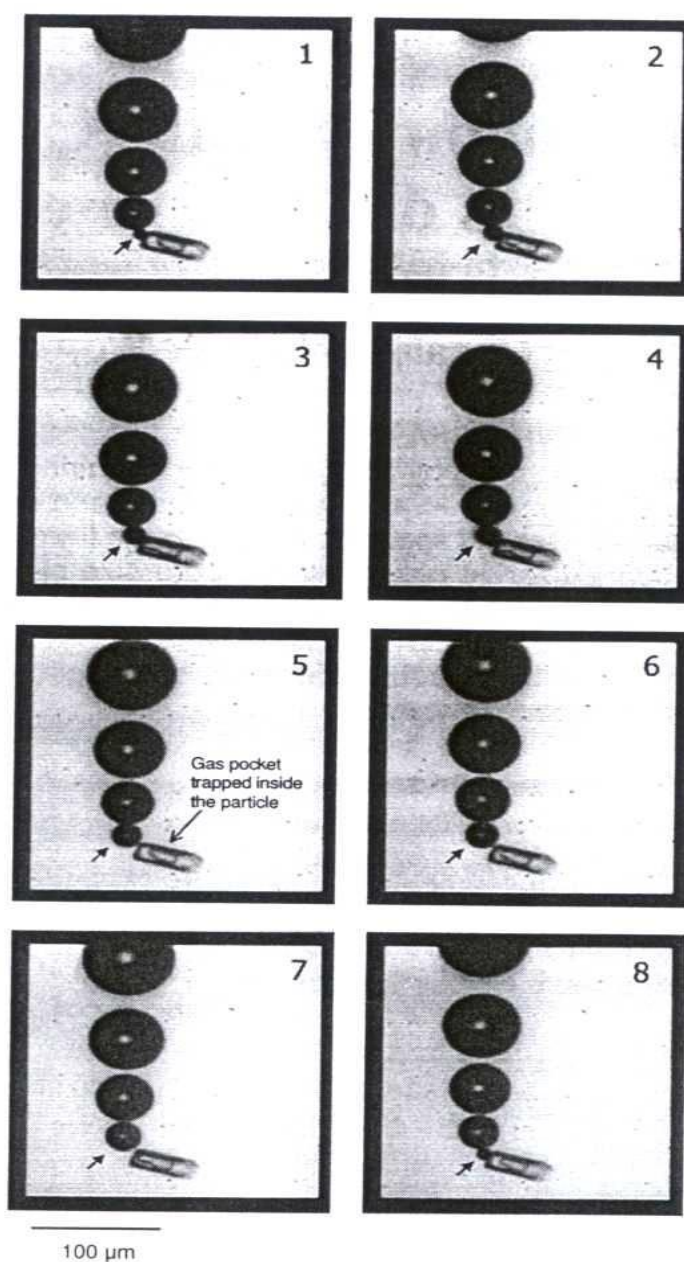


Figure 3 Typical time sequence illustrating the bubble nucleation process; the time interval between two frames is approximately 10 ms; the black arrow indicates the investigated bubble.

Kuplat muodostuvat tiivistymiskeskusten muodostumispisteissä kuiduissa, joiden koko on noin 0,1mm (nucleation sites).

Kuplat muodostavat ”kuplajunia”.

Kuplienmuodostusnopeus riippuu CO_2 -molekyylien kinetiikasta sekä tiivistymiskeskusten muodostumispisteiden geometriasta.

Kolme minuuttia kaatamisen jälkeen kuplien muodostumisnopeus vaihteli välillä 1-30 sekunnissa.

Kuplan koko vaihteli alussa 0,01-0,03mm



Alkon laboratorion kemistejä

Hannu Taina 2004

