

Chemia wina – Obliczenia techniczne

dr inż. Jarosław Kliks

- Obliczenia techniczne mają stanowić uogólnienie, uproszczenie pewnego podejścia celem ułatwienia praktyki winiarskiej oraz kontroli podstawowych parametrów moszczu.
- Przybliżenia stosowane w tych obliczeniach generują wyniki odchylone od wyniku rzeczywistego na poziomie który w praktyce winiarskiej może być pominięty.

Temperatura pomiaru

- Większość parametrów fizycznych oraz chemicznych jest uzależniona od aktywności cząstek, drobin, jonów, a ta jest funkcją temperatury.
- Aby móc porównywać np. pH dwóch win należy oba wina zmierzyć w tej samej temperaturze próbek. Doprowadzenie próbek do standardowej temperatury można uzyskać poprzez kąpiel próbek w łaźni wodnej lub poprzez pozostawienie ich w pomieszczeniu o kontrolowanej temperaturze na co najmniej 24h.

Gęstość cieczy

- Gęstość (d) to parametr charakteryzujący każdy obiekt materialny (również płyn), oblicza się jako stosunek masy tego płynu (m_r) do jego objętości V_r :

- $d = \frac{m_r}{V_r} = \left[\frac{g}{dm^3} \right]$

Przeliczanie dla objętości:

1 dm³ = 1000 cm³ lub 1000 ml

1 dm³ = 1 Litr

1000dm³ = 1m³

- Gęstość mierzy się w temperaturze 20°C. Wzrost temperatury próbki powoduje obniżenie gęstości ze względu na wzrost objętości cieczy.

Stężenia

- Aby opisać zawartość wybranej substancji w roztworze korzysta się ze stężenia:
 - Stężenie procentowe
 - Stężenie objętościowe
 - Stężenie molowe
 - Ułamek masowy
 - Ułamek masowo objętościowy

Stężenie procentowe

$$C_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

- Stężenie procentowe (C_p) podawane jako % (bez żadnych dodatkowych oznaczeń albo jako %mas).
- Stosunek masy substancji (m_s) do masy roztworu (m_r).
- Jeżeli 20g cukru znajduje się w 100g roztworu to $C_p=20\%$
- Cenna uwaga 😊 jest taka że masa roztworu (m_r) to suma mas rozpuszczalnika oraz substancji rozpuszczonej 😊 czyli: w wymienionych wyżej 100g roztworu jest 80g wody i 20g cukru.

Stężenie objętościowe

$$C = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\%$$

- Stężenie objętościowe (C) stosowane do podawanie % alkoholu w winie, oznaczone jako Cp(v/v) albo jako Cvol. (od volume).
- Stosunek objętości substancji do objętości roztworu.
- Np. jeżeli w 1litrze wina, znajduje się 123ml czystego alkoholu etylowego to:
- $C = \frac{123ml}{1000ml} \cdot 100\% = 12,3\%vol$

Stężenie molowe

$$C_m = \frac{m_s}{M_{mol} \cdot V_r}$$

- Ilość moli danej substancji w 1dm³ roztworu.
- Stężenie molowe jest potrzebne kiedy chcemy wykonywać obliczenia związane z naszym roztworem.
- Musimy wtedy wiedzieć jaka substancja nas interesuje.
Jeżeli cukier to jego masa molowa: 180g/mol
- Jeżeli alkohol to: 46g/mol
- Jeżeli kwas winowy to: 150g/mol

Gdzie:

C_m - stężenie molowe
[mol/dm³]

m_s - masa substancji
[g]

M_{mol} - masa molowa
substancji [g/mol]

V_r - objętość
roztworu [dm³]

Ułamek masowy

$$C = \frac{m_s}{m_r} = \frac{[g]}{[kg]}$$

- Ilość gramów danej substancji w 1kg mieszaniny lub roztworu.
- Ułamek masowy jest mniej wygodny dlatego że w winiarstwie najczęściej posługujemy się objętością.
- Wyraża ilość danej substancji np. cukru na 1 Kg roztworu.

Ułamek masowo objętościowy

$$C = \frac{ms}{Vr} = \frac{[g]}{[dm^3]} = \frac{[g]}{[L]}$$

- Ilość gramów danej substancji w 1dm³ roztworu.
- Informacje o dozowaniu substancji albo o ich zawartościach często podajemy sobie w g/L
- Np. wino wytrawne do 5g/L cukru, lub kwasowość wina ok 6- 9g/L kwasu winowego.

Pomiar zawartości cukru

- Skale: Balinga, Plato oraz Brixa odnoszą się do tego samego parametru czyli do zawartości % suchej masy w brzeczce nastawnej.
- Jest to %masowy, czyli $1\% = 1\text{g}$ cukru w 100g roztworu.
- Historycznie pierwsza powstała skala Balinga, kolejno jako udoskonalone (różnice na 3 i 4 miejscu po przecinku) powstały skale Brix i Plato.

Pomiar zawartości cukru

- Każda z tych skal jest oparta na pomiarze gęstości roztworu.
- Prosta zasada że im większa gęstość tym więcej cukru wymaga jednak pewnego uszczegółowienia. Pomiar odbywa się w ramach skali opartej o roztwory wodno-cukrowe. Podany wynik więc rozumiemy jako teoretyczny cukier jednak wino jest mieszaniną również innych substancji więc mierzymy **suchą masę**.
- Sucha masa – ekstrakt – to wszystkie składniki mieszaniny nie będące wodą (cukry, białka, tłuszcze, minerały, kwasy organiczne). W obliczeniach dla brzezki dla uproszczenia przyjmuje się że sucha masa= cukier. W rzeczywistości będzie stanowił 80-95% s.m.. Jednak estymowanie tego na tym poziomie nic do obliczeń nie wnosi.

Pomiar zawartości cukru

- Uzyskany wynik z pomiaru będziemy nazywać ekstraktem rzeczywistym tylko wtedy jeżeli prowadzony jest w moszczu.
- Pomiar fermentującego nastawu oraz wina również są możliwe i mają swoją wartość „orientacyjną” są jednak zawsze zaniżone (alkohol obniża gęstość). Taki pomiar nazywamy **ekstraktem pozornym**.

Metody pomiaru cukru

- Balingomierz, brixomierz – areometr pływakowy
- Refraktometr (kieszonkowy, laboratoryjny)
- Chromatografia cieczowa
- Metody analityczne oparte na redukcji odczynnika miedziowego np. Nizowkina lub Nesslerera.

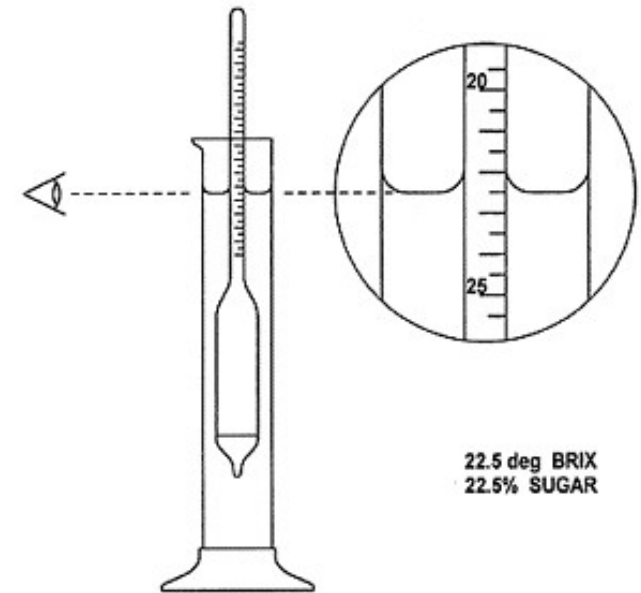
Metody pomiaru cukru

- Każda z w/w metod ma swoje plusy.
- Do szybkiego pomiaru wygodnie jest użyć refraktometru. Pomiar zawsze powinien odbywać się w temperaturze bliskiej 20°C, zbyt niska lub zbyt wysoka temperatura będzie powodować przekłamanie.
- Do precyzyjnego pomiaru należy wykorzystać wysokosprawną chromatografię cieczową.

Pomiar areometrem

- Oznaczenie gęstości jest dobrą praktyką w przykładowym laboratorium. Do cylindra wlewamy odpowiednią ilość płynu i zanurzamy areometr tak aby nie stykał się ze ściankami naczynia (ważne).
- Dobry gęstościomierz to taki który ma dużą bańkę i cienki trzpień. Stosunek objętości bańki do przekroju poprzecznego trzpienia wynosi ok. 500 i więcej.

BRIX / BALLING HYDROMETER



Bardzo dobrze jest kiedy podziałka areometru obejmuje niewielki zakres. Wtedy mierzymy wartości z zadawalającą precyzją.

Obliczenia dla brzezki nastawnej

- Zmierzono brzezkę w $T=20^{\circ}\text{C}$ uzyskano $24^{\circ}\text{Bx} = 24\% = 240\text{g/kg}$
- Założenie że cały cukier ulegnie konwersji w alkohol pozwala nam skorzystać z obliczonego wcześniej współczynnika konwersji cukru $Y_{p/s}$.
- Teoretyczny $Y_{p/s} = 0,51$ (współczynnik ten opisuje ile g alkoholu powstanie z 1g glukozy).

Obliczenia dla brzeczki nastawnej

- Jako że Brix to nic innego jak %masowy możemy więc zapisać:

$$\bullet C = \frac{24g \text{ (cukru)} \times Yp/s}{100g \text{ (roztworu)}} \cdot 100\% = \frac{24g \text{ (cukru)} \times 0,51}{100g \text{ (roztworu)}} \cdot 100\% =$$

$$\frac{12,24g \text{ (alkoholu)}}{100g \text{ (roztworu)}} \cdot 100\% = 12,24\% \text{mas}$$

Takie obliczenie daje jedynie info o tym co się stanie jeżeli cały cukier zostanie przekształcony w alkohol.

- $\Delta\text{cukru} = \text{Brix początkowy} - \text{Brix końcowy}$
- Ten parametr pozwoli wam oszacować jaki będzie alkohol przy odpowiednim stopniu odfermentowania. Jeżeli chcecie pozostawić 5g/L cukrów to robimy:

- $\Delta\text{cukru} = 240\text{g/kg} - 5\text{g/kg} = 235\text{g/kg}$
- Lub w Brixach:
- $\Delta\text{cukru} = 24\text{brix} - 0,5\text{brix} = 23,5\text{brix}$

Przyjąłem na tym etapie pewne uproszczenie $5\text{g/l} = 5\text{g/kg}$, wynikające z tego że gęstość wytrawnego wina jest bardzo zbliżona do 1g/cm^3 co oznacza że 1dm^3 waży ok. 1kg (dokładnie między 950g a 990g). Na etapie wykonywania obliczeń dla nastawu szacowanie gęstości produktu końcowego jest nie możliwe ze względu na zbyt dużą ilość czynników kształtujących gęstość wina (etanol, glicerol, estry, kwasy etc.).

Obliczenia dla brzeczki nastawnej

- Wprowadzenie realnego współczynnika $Y_{p/s}$.
- Dla winiarstwa $Y_{p/s} = 0,45$

Table 3.6 Comparison of ethanol yield of wine yeast strains under different fermentation conditions at the end of fermentation

| Strains | 300 g/L sugar and 300 mg N/L | | | 300 g/L sugar and 450 mg N/L | | | 350 g/L sugar and 300 mg N/L | | | 350 g/L sugar and 450 mg N/L | | |
|---------|------------------------------|----------------|-----------|------------------------------|----------------|-----------|------------------------------|----------------|-----------|------------------------------|----------------|-----------|
| | Cs | PE | $Y_{p/s}$ | Cs | PE | $Y_{p/s}$ | Cs | PE | $Y_{p/s}$ | Cs | PE | $Y_{p/s}$ |
| 116 | 271.88 ± 0.68* | 120.70 ± 2.21* | 0.44 | 263.17 ± 10.58* | 115.92 ± 9.71* | 0.44 | 239.90 ± 5.29* | 99.91 ± 3.00* | 0.42 | 266.94 ± 3.84* | 114.37 ± 2.49* | 0.43 |
| | 287.92 ± 5.22* | 129.88 ± 3.67* | | 285.42 ± 4.36* | 128.19 ± 2.96* | | 252.85 ± 2.25* | 108.32 ± 2.19* | | 288.16 ± 3.14* | 124.25 ± 1.45* | |
| 38-1 | 282.11 ± 2.09* | 123.03 ± 0.66* | 0.44 | 275.57 ± 4.88* | 122.63 ± 4.72* | 0.45 | 238.60 ± 4.27* | 100.00 ± 1.66* | 0.42 | 275.13 ± 3.95* | 117.50 ± 1.24* | 0.43 |
| | 264.62 ± 0.74* | 116.93 ± 0.36* | | 270.08 ± 6.87* | 121.07 ± 4.14* | | 227.22 ± 0.88* | 94.76 ± 0.68* | | 254.06 ± 0.94* | 107.98 ± 1.51* | |
| 331 | 272.45 ± 1.93* | 119.26 ± 1.84* | 0.44 | 249.72 ± 7.16* | 108.65 ± 2.10* | 0.44 | 212.03 ± 8.42* | 84.95 ± 5.82* | 0.40 | 251.74 ± 1.20* | 105.99 ± 1.00* | 0.42 |
| | 259.15 ± 1.60* | 113.52 ± 2.27* | | 256.60 ± 4.07* | 115.35 ± 2.70* | | 224.30 ± 4.93* | 93.74 ± 2.51* | | 253.91 ± 2.86* | 105.58 ± 2.27* | |
| 334 | 281.21 ± 1.98* | 121.66 ± 3.79* | 0.43 | 257.64 ± 7.61* | 109.73 ± 3.41* | 0.43 | 229.67 ± 2.52* | 95.06 ± 0.72* | 0.41 | 262.53 ± 4.91* | 105.48 ± 2.58* | 0.40 |
| | 290.03 ± 0.48* | 130.56 ± 0.81* | | 284.15 ± 7.25* | 128.77 ± 5.24* | | 265.16 ± 3.17* | 114.76 ± 1.25* | | 300.26 ± 0.44* | 130.53 ± 1.30* | |
| 336 | 289.52 ± 2.99* | 130.68 ± 2.84* | 0.45 | 279.5 ± 11.18* | 127.41 ± 6.41* | 0.45 | 195.42 ± 6.48* | 93.33 ± 3.00* | 0.43 | 284.43 ± 1.57* | 122.34 ± 1.07* | 0.43 |
| | 05R | 2.99* | | ± 2.84* | 0.45 | | 11.18* | 6.41* | | 0.46 | ± 6.48* | |

¹Experiments were done in independent triplicates

²Cs, consumed sugar; PE, produced ethanol and $Y_{p/s}$ yield based on product/substrate

Legodi, L. M. (2008). *Improving wine yeast for fructose and nitrogen utilization* (Doctoral dissertation, Stellenbosch: Stellenbosch University).

Obliczenia dla brzezki nastawnej

- Mamy więc takie parametry:
- Cukier Początkowy [brix]
- Cukier końcowy [brix]
- $Y_{p/s} - 0,45$
- Gęstość czystego etanolu- $0,789\text{g/cm}^3$

$$C_{vol.} = \frac{(Cukier\ pocz. - cukier\ końc.) \times 0,45}{0,789}$$

Dla omawianego wcześniej przypadku

- $$C_{vol.} = \frac{(24,0 - 0,5) \times 0,45}{0,789} = \frac{10,575}{0,789} = 13,4\% \text{ vol.}$$

Obliczenie korekty cukru

- Aby skorygować moszcz o określoną wartość cukru należy powziąć założenia dotyczące cukru końcowego, oraz zawartości alkoholu.
- Dla wyżej wspomnianego przykładu moszczu o zawartości ekstraktu 24brix. Jeżeli chciał bym utrzymać stężenie alkoholu na poziomie 13,4%vol jednak uzyskać wino o zawartości 15g cukru resztkowego/L (1,5brix) muszę do równania wprowadzić dodatek cukru który oznaczę jako „x”

$$C_{vol.} = \frac{([Cukier\ pocz.+x] - cukier\ końc.) \times 0,45}{0,789}$$

Obliczenie korekty cukru

- Po przekształceniu uzyskujemy:

- $$x = \frac{C_{vol.} \cdot 0,789 + 0,45 \cdot C_{ukierkońc.} - 0,45 \cdot C_{ukierpocz.}}{0,45} = [\text{brix}]$$

- $$x = \frac{13,4 \cdot 0,789 + 0,45 \cdot 1,5 - 0,45 \cdot 24}{0,45} = 0,99[\text{brix}] \cong 1\text{brix}$$

- Czyli, początkowe stężenie należy podnieść o 1brix aby móc mieć szansę osiągnąć założone parametry.

Obliczenie masy cukru potrzebnej do podniesienia ekstraktu nastawu o 1brix

- 1brix = 1%mas.
- Masa cukru = $\frac{brix \cdot Vr}{100\%}$ [Kg]
- Dla nastawu 1000L (Kg) korekta cukru o 1brix wymagała by dodatku:
- $M_c = \frac{1\% \cdot 1000Kg}{100\%} = 10Kg$

Poprawka na objętość cukru

- 1kg cukru ma w roztworze objętość równą 0,6dm³
- Dodatek 10kg cukru do 1000L zmieni ich objętość na 1006L
- Co da w sumie zmianę o $10/1006 = 0,994$ brix a nie o 1brix.
- Dokładne obliczenie dodatku cukru z uwzględnieniem poprawki jest możliwe przy rozwiązaniu równania kwadratowego.