

**ФГБОУ ВПО
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра виноградарства

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторному практикуму «Технология виноделия»
для студентов специальности 110202.04 - «Виноградарство и
виноделие»
факультета плодоовощеводства и виноградарства

Краснодар
2012 г

Составители:

Прах А. В., Казаченко Д. М., Трошин Л. П.

Методические указания рассмотрены и одобрены методической комиссией факультета плодовоовощеводства и виноградарства протокол № 1 от 10 сентября 2012г.

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Технология вина» для студентов очной форм обучения по специализации «Виноградарство и переработка винограда (виноделие)» подготовлены в соответствии с действующим учебным планом. Целью методических указаний является подготовка студентов для практической деятельности по вопросам определения качества винограда, направления его использования, проведения контроля вина на всех этапах его приготовления. Дать возможность студентам приобрести навыки в области испытания вин на склонность к помутнениям, выбора средств, для их стабилизации с установлением соответствующих доз для обработки виноматериалов и контроля качества обработки.

Лабораторные работы выполняются студентами в соответствии с утвержденным графиком, с соблюдением техники безопасности и требований к оформлению отчета и порядку защиты работ.

В результате выполнения лабораторных работ студенты должны получить достаточные экспериментальные навыки, научиться творчески мыслить, делать заключения и выводы из наблюдаемых фактов и закономерностей.

При подборе материалов и написании книги был использован опыт проведения лабораторных работ по курсу «Технология вина» на кафедре виноградарства Кубанского государственного аграрного университета

Пособие предназначено для лабораторно-практических занятий студентами предусматривает, как правило, выполнение каждого задания в индивидуальном порядке.

Для облегчения понимания сущности и целей выполняемой работы заданиям даны краткие общие указания. В необходимых случаях рекомендована методика записи результатов, их обработки и составления отчета.

Расчетные работы сопровождаются конкретными примерами, иллюстрирующими возможности практического применения описанных методов. В большинстве случаев задания сопровождаются поясняющими примерами и могут быть использованы в исследовательской работе студентов.

Для облегчения подготовки студентов к зачету каждое задание сопровождается контрольными вопросами, а в конце книги рекомендуется дополнительная литература.

ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении лабораторных работ в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

- работать только в белых халатах, в присутствии лаборанта или преподавателя.

- в процессе работы рабочее место содержать в чистоте, не загромождать его лишними предметами.

- лабораторная посуда, используемая при лабораторных исследованиях, должна быть тщательно вымыта.

- емкости с реактивами и растворами должны иметь надписи - этикетки с наименованиями и концентрациями.

- при нагревании жидкостей с осадком проявлять осторожность, т.к. возможен выброс жидкости, что может привести к повреждению рук и лица.

- при отмеривании жидкостей пипеткой необходимо пользоваться специальными грушами.

- запрещается оставлять включенные электроприборы без присмотра.

- по окончании работы необходимо выключить электроприборы, убрать рабочее место, вымыть руки, закрыть водопроводный кран.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЗРЕЛОСТИ ВИНОГРАДА

Цель работы - освоить методику определения сахаров денсиметрическим и рефрактометрическим методом, определения титруемой кислотности методом прямого титрования с индикатором.

Теоретическая часть. Виноград в зависимости от направления и целей его использования должен быть собран при различной степени зрелости, так называемой технической зрелости. Время сбора устанавливается анализом химического состава винограда. При этом определяют количество накопленных в соке ягод его главных составных частей - сахара и кислот. По мере созревания урожая у всех сортов винограда содержание сахаров в ягодах непрерывно повышается, а содержание кислот снижается. И только в момент полной зрелости химический состав сока ягод на некоторое время остается неизменным. В дальнейшем увеличение сахаристости происходит за счет испарения воды, снижения кислотности - за счет дыхания.

Периодические (в динамике) анализы химического состава сока винограда в процессе созревания позволяют точно установить время сбора винограда в зависимости от цели его использования.

Содержание сахаров в сусле определяют денсиметрическим или рефрактометрическими методами. Полученные данные сахаристости сравниваются с показателями таблицы 2 для того, чтобы оценить уровень содержания в нем сахаров.

Денсиметрический метод.

Метод основан на пропорциональной зависимости плотности сусла от содержания в нем твердых веществ (в том числе Сахаров).

Приборы и материалы: денсиметры, градуированные от 1,000 до 1,080 и от 1,080 до 1,160. цилиндр объемом 250 см³, термометр со шкалой от 0 до 50°С с ценой деления 0,2°С.

Техника определения. В цилиндр, предварительно ополоснутый суслом, наливают около 200 см³ сусла и устанавливают его на строго горизонтальной поверхности. Измеряют температуру сусла и опускают в него денсиметр (ареометр), таким образом, чтобы нижняя его часть после

погружения находилась на расстоянии не менее 1 см от дна цилиндра, а сам он не касался стенок цилиндра. Отсчет показаний снимают по верхнему мениску для крашеного сусла и по нижнему - для белого. Если температура сусла равна 20°C, то плотность сусла будет точно соответствовать содержанию сахаров, указанному в таблице Приложения 1. Если температура не равна 20°C, то в показания денсиметра вносится поправка, составляющая 0,0002 на каждый градус. В случае, если температура сусла ниже 20°C, поправку вычитают, если выше - прибавляют.

Пример. Плотность сусла 1,094, температура сусла 24°C. Поправка составляет $0,0002 \times 4 = 0,0008$
 $1,094 + 0,0008 = 1,0948 \sim 1,095$
Плотности 1,095 соответствует 22,6 г сахаров в 100 см³ сусла.

Рефрактометрический метод.

Принцип метода. Метод основан на пропорциональной зависимости между показателем преломления сусла и содержанием в нем твердых веществ в растворенном виде в (том числе сахаров).

Приборы и материалы: лабораторный рефрактометр марки РЛ-2 со шкалой, градуированной в массовых процентах сухих веществ по сахарозе, класс точности 0,2, или автоматический рефрактометр, класс точности 0,5.

Техника определения. Перед измерением, пропуская через прибор воду, устанавливают температуру в камерах призм рефрактометра 20°C. Затем проверяют нулевую точку прибора по дистиллированной воде. Для этого поднимают верхнюю призму и наносят на поверхность нижней призмы с помощью пипетки 3-4 капли дистиллированной воды. Устанавливают окуляр так, чтобы ясно была видна шкала и визирная линия, расположенная в окулярной части зрительной трубы. Рукоятку окуляра вращают до совпадения визирной линии с линией раздела светлой и темной частей поля. При правильной установке прибора на нуль линия раздела света и тени при 20°C должна соответствовать нулевому делению шкалы процентов сухих веществ и значению коэффициента преломления воды, равному 1,333.

После проверки прибора на сухую поверхность измерительной призмы наносят 2 - 3 капли исследуемого сусла,

закрывают камеру и проводят замер. Измерения следует произвести 2-3 раза, каждый раз промывая призму и нанося свежую порцию суслу.

Если определение производилось при температуре отличной от 20°C, то в показание рефрактометра вносится поправка. При значении от 15 до 20% сухих веществ по шкале рефрактометра РЛ-2 (температурная шкала) поправка составляет $\pm 0,07\%$ на каждый градус. При температуре ниже 20°C поправку отнимают от показания рефрактометра, при температуре выше 20°C - прибавляют. Затем по таблице №2 Приложения 1 находят содержание Сахаров (в г /100см³), соответствующее данному показателю рефрактометра.

Отчет о работе

В отчет входит: описание цели, принципа метода, приборов и методики выполнения работы, а также результаты измерений и расчеты. Результаты исследований заносят в таблицу 1.

Таблица 1 - Сахаристость образцов винограда

Номер образца суслу	Показатель денсиметра	Содержание сахаров, г/100 см ³	Сухие вещества, % по массе	Содержание сахаров, г/100 см ³	Температура суслу, °С

Полученные данные сахаристости сравнить с показателями, приведенными в таблице 2, и дать характеристику сока в ягодах на содержание в нем сахаров.

Таблица 2 - Сахаристость сока ягод

Показатель сахаристости	Общее содержание сахаров, %
Очень низкая	Менее 14
Низкая	14- 17
Средняя	17-20
Высокая	20 - 25
Очень высокая	свыше 25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРУЕМОЙ КИСЛОТНОСТИ СУСЛА

Теоретическая часть. Под титруемой кислотностью понимают сумму всех содержащихся в сусле или винноматериале свободных кислот и кислых солей, которые оттитровываются стехиометрически необходимым количеством раствора щелочи.

Основными кислотами сусла и вина являются винная и яблочная кислоты, в небольших количествах содержатся такие органические кислоты, как лимонная, янтарная, гликолевая, пировиноградная, щавелевая, глюкуроновая, салициловая, аскорбиновая и другие. Могут присутствовать и минеральные кислоты: серная, соляная, ортофосфорная.

Принцип метода. Определение титруемой кислотности основано на прямом титровании отмеренного объема сусла титрованным раствором щелочи до нейтральной реакции, устанавливаемой при помощи индикатора.

Приборы и реактивы: коническая колба объемом 250-300 см³, бюретка на 25 см³, пипетка на 10 см³, стеклянная палочка, электроплитка, 0,1 н и 1 н растворы гидроксида калия или натрия, 0,4%-й раствор бромтимолового синего буферный раствор с рН = 7 (107,3 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в 500 см³ 1 н раствора NaOH и доводят водой до объема 1 дм³).

Техника определения. В коническую колбу (V = 250 - 300 мл) отмеряют 10 см³ сусла, добавляют 25 см³ и нагревают до кипения. Затем добавляют 1 см³ индикатора бромтимолового синего и титруют 0,1 н раствором NaOH до появления зелено-синей окраски, после чего сразу приливают 5 см³ буферного раствора. Полученный раствор служит раствором сравнения. Затем в другую коническую колбу отмеряют 10 см³ сусла, 30 см³ воды, нагревают до кипения. Добавляют 1 см³ индикатора и титруют 0,1 н раствором NaOH до появления окраски, идентичной окраске сравнения (при титровании небродящего сусла нагревание не обязательно).

Расчет. Титруемую кислотность выражают в г/дм³ в пересчете на винную кислоту, (в случае плодовых годных вин на яблочную кислоту, пользуясь формулой [1]):

$$T = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 1000, \quad [1]$$

где: T - титруемая кислотность, г/дм³; V - количество 0,1 н раствора NaOH, пошедшее на титрование, см³; a - объем суслу, взятого на титрование, см³; 1000 - коэффициент пересчета результата на 1 дм³; K - количество винной (яблочной) кислоты в граммах, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора NaOH; $K = 0,0075$ г винной кислоты, которая оттитровывается 1 см³ 0,1 н раствора NaOH; $K = 0,0067$ г яблочной кислоты, которая оттитровывается 1 см³ 0,1 н раствора NaOH.

Отчет о работе

В отчете описать цель работы, принцип метода и методику ее выполнения. Результаты титрования и вычисления занести в таблицу 3.

Таблица 3 - Определение титруемой кислотности

Номер образца суслу	Количество щелочи, израсходованной на титрование, см ³	Титруемая кислотность, г/дм ³

Полученные данные кислотности сравнить с показателями, приведенными в таблице № 4 и дать характеристику сока ягод на содержание в нем кислоты.

Таблица № 4 - Характеристика суслу в зависимости от титруемой кислотности

Показатель кислотности	Количество титруемых кислот, г/дм ³
очень низкая	Менее 3
низкая	3-5
средняя	5-7
высокая	7-9
очень высокая	свыше 9

На основании определения кондиций сахаристости и кислотности сока установить по таблице № 5 направление использования урожая винограда

Таблица № 5 - Ориентировочные съемные кондиции ягод винограда в зависимости от направления его использования

Направление использования винограда	Ориентировочные съемные кондиции винограда	
	Сахаристость, %	Кислотность, г/дм ³
Потребление в свежем виде	16-20	6-8
Приготовление соков	17-20	5-7
Приготовление белых столовых вин	17-20	7-10
Приготовление красных столовых вин	17-21	6-9
Приготовление шампанских виноматериалов	16-20	9-12
Приготовление коньячных виноматериалов	16-19	8-12
Приготовление виноматериалов для крепких вин	19-22	5,5-6,5
Приготовление виноматериалов для десертных вин	22 и выше	5-6

Контрольные вопросы

1. Принципы и методы определения содержания сахаров в сусле.
2. Определение направления использования винограда в зависимости от его сахаристости.
3. Единицы измерения титруемой кислотности.
4. Метод определения титруемой кислотности.
5. Что такое титруемая кислотность?
6. Чему равны коэффициенты пересчета титруемой кислотности для виноградных и плодово-ягодных вин?
7. Основная расчетная формула титруемой кислотности.
8. Определение направление использования сусла в зависимости от кислотности.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

КОНТРОЛЬ КИСЛОТОПОНИЖЕНИЯ СУСЕЛ И ВИН

Теоретическая часть. В отдельные годы из-за неблагоприятных климатических и метеорологических условий кислотность винограда значительно отклоняется от установленных пределов. Для создания вин с гармоничным вкусом и повышения их биологической устойчивости в этих условиях необходимо прибегать к технологическим приемам, направленным на понижение содержания в них органических кислот.

Снижение титруемой кислотности белых и красных вин можно проводить биологическим или химическим способами, а при очень высокой кислотности - совместно: сначала химическим способом для снижения содержания винной кислоты, затем биологическим, поскольку наличие больших количеств винной кислоты задерживает развитие бактерий-кислотопонижателей.

Основой правильного выбора способа кислотопонижения являются аналитические данные по титруемой кислотности, рН и содержанию винной и яблочной кислот.

Химические способы понижения кислотности основаны на нейтрализации избытка кислот сусла или молодого вина действием солей сильных оснований и призваны осаждать часть органических кислот в виде труднорастворимых солей.

Цель работы – освоить методику химического и биологического кислотопонижения путем использования кислотопонижателей - карбонатов кальция (мел) или калия (поташ), гидрокарбонат калия (бикарбонат).

Приборы и материалы: колба мерная вместимостью 200 см³, пипетки градуированные на 10 см³, карбонат кальция(мел), карбонат калия (поташ), гидрокарбонат калия (бикарбонат).

Ход работы. Дозу добавляемого осадителя, необходимую для понижения титруемой кислотности на 1 г/л, рассчитывают по величине стехиометрических коэффициентов соответствующих реакций. В зависимости от состава обрабатываемого вина

необходимая доза практически всегда несколько отклоняется от теоретически рассчитанной (табл.6).

Обработка химическими веществами - кислотопонижателями является сильнодействующим средством, вызывающим нарушение кислотного равновесия вследствие изменения буферной емкости вин. По этой причине применять химическое кислотопонижение рекомендуется только для сусел с кислотностью выше 13 г/л и вин с титруемой кислотностью 10 г/л. Доза кислотопонижателя не должна быть слишком высокой, чтобы не вызывать быстрого и резкого подщелачивания. Оптимальными являются дозы, рассчитанные на понижение титруемой кислотности не более чем на 3 г/л.

Таблица 6 - Дозы кислотопонижателей применяемых в винодельческой промышленности

Вещество-кислотопонижитель	Количество вещества, необходимое для понижения титруемой кислотности на 1 г/л, г/л			
	по расчету	практическая доза		
		для сусла	для вин	
			столовых	крепленых
Карбонат кальция(мел)	0,67	0,72	0,60	0,70
Карбонат калия (поташ)	0,92	0,80	0,50	0,70
Гидрокарбонат калия (бикарбонат)	1,33	1,0	0,65	0,95

Сусло перед обработкой сульфитируют до общего содержания SO₂ 100 мг/л, отстаивают в течение 12 - 18 ч. Рассчитанное количество кислотопонижателя вносят небольшими порциями при непрерывном перемешивании, избегая местного перещелачивания. Примерно через 12 - 20 ч сусло снимают с осадка.

Контроль над ходом процесса кислотопонижения проводят титрованием или (и) измерением рН. Полученные значения записывают в отчет.

Вина обрабатывают после снятия с осадка, сульфитации и осветления. В винах, где желателен процесс биологического кислотопонижения, доза SO_2 (свободного) не должна быть выше 10 мг/л.

Химический контроль за процессом кислотопонижения ведут по следующим показателям: титруемая кислотность, рН и, по возможности, содержание винной кислоты и кальция. В готовом для розлива вине перемешивании; избегая мест общее содержание винной кислоты не должно быть ниже 1,0 г/л, кальция - не более 100 мг/л.

Розлив вин, прошедших химическую обработку, рекомендуется проводить только после окончания процесса яблочно-молочного брожения, который часто возникает вслед за химическим кислотопонижением. При необходимости проводят также обработку вин холодом для предотвращения кристаллизации винного камня. В особых случаях, когда имеется разрешение на добавление сахара к суслу, можно понижать кислотность сусла путем его разбавления водным раствором сахара (шапталлизация) в количествах, рассчитанных на понижение титруемой кислотности на 15% от исходной. Подсахаривание высококислотных сусел благоприятно влияет на органолептические свойства. Если нужно добиться более ощутимого понижения кислотности, подсахаривание может применяться также в сочетании с химическими способами обработки.

Биологический способ кислотопонижения заключается в использовании специфических особенностей микроорганизмов - молочнокислых бактерий и дрожжей рода *Schizosacharomyces* сбразивать яблочную кислоту.

Кислотопонижение в винах может проходить непосредственно после окончания спиртового брожения за счет спонтанного развития бактерий яблочно-молочного брожения. Для стимулирования такого брожения в сезон виноделия следует

сульфитировать сусло при отстаивании перед брожением до содержания общего SO₂ не более 75 - 100 мг/л.

Спонтанное яблочно-молочное брожение может быть вызвано так же повышением температуры хранения вина до 18 - 20°C (преимущественно в весенне-летний период). Кроме того, развитию **спонтанного яблочно-молочного брожения** способствует предварительное химическое кислотопонижение виноградного сусла и вина, выдержка вина на дрожжевом осадке и высокое содержание яблочной кислоты при рН среды выше 3,0 - 3,1.

Спонтанное бактериальное кислотопонижение, возникшее в одной емкости, можно использовать для развития процесса в других партиях путем купажирования этих вин в соотношении 1:1.

Яблочно-молочное брожение можно проводить с применением чистой культуры молочнокислых бактерий (периодическое брожение).

Способностью превращать яблочную кислоту в молочную обладают все виды молочнокислых бактерий: гомоферментативные и гетероферментативные кокки и палочки. Для индуцирования процесса яблочно-молочного брожения лучше использовать кислотовыносливые штаммы гетероферментативных кокков рода *Zeuconostos*.

В результате превращения двухосновной яблочной кислоты в одноосновную молочную уменьшается титруемая кислотность, увеличивается значение рН, выделяется углекислый газ. При этом 1 г яблочной кислоты дает 0,67 г молочной кислоты. Следовательно, титруемая кислотность вина уменьшается на половину величины сброженной яблочной кислоты, а его вкус становится более мягким, гармоничным.

Процесс яблочно-молочного брожения вина периодическим способом рекомендуется вести при следующих условиях:

- содержание титруемых кислот не более 9-10 г/л, в том числе яблочной не менее 2 г/л;

- если кислотность выше, необходимо провести процесс химического кислотопонижения;
- температуре 18-25°C;
- минимальном содержании свободной SO₂ (не более 10 мг/л);
- высокой титруемой кислотности (сусла 13-14 г/л, вина 10—11 г/л) с предварительной обработкой химическими кислотопонижателями.

Биологическое кислотопонижение можно вести двояко:

- одновременно со спиртовым брожением виноградного сусла-при этом разводку бактерий вводят в количестве 2 - 4% вместе с разводкой дрожжей или в сброживаемое сусло при остаточных количествах сахаров 8-9% и 2-3%;

- введением культуры бактерий в вино, предварительно выдержанное на дрожжевом осадке в течение 1-2-мес, т.е. обогащенное аминокислотами и другими биологически активными веществами, при этом процесс яблочно-молочного брожения протекает активнее.

Контроль процесса яблочно-молочного брожения следует осуществлять микропированием для установления наличия бактерий, определением титруемой кислотности, а также определение содержания винной, яблочной и молочной кислот метопом бумажной хроматографии или химическим методом.

Биологическое кислотопонижение целесообразно проводить в потоке путем комплексного воздействия на вино чистых культур дрожжей и молочнокислых бактерий, при котором совмещаются процессы обогащения вина продуктами жизнедеятельности дрожжей и яблочно-молочное брожение. Сущность этого способа заключается в непрерывной обработке вина в тонком слое в условиях высокой концентрации дрожжей различной физиологической активности и молочнокислых бактерий.

Вино непрерывно подают в вертикальный аппарат (ферментатор), заполненный наполнителями из полиэтилена, фарфора или других материалов. В поступающее вино непрерывно вводят разводки дрожжей в количестве 1% и молочнокислых

бактерий в количестве 2 - 3%. При установившемся режиме яблочно-молочного брожения на наполнителях накапливается значительное количество молочнокислых бактерий, поэтому объем разводки бактерий, поступающей в ферментатор, может быть сокращен.

Размножение бактерий производят в культиваторе периодическим или непрерывным способом. В качестве питательной среды используют вино, поступающее в ферментатор на биологическое кислотопонижение, а также вино, обогащенное продуктами жизнедеятельности дрожжей. При этом для стимулирования размножения молочнокислых бактерий вино, обогащенное продуктами жизнедеятельности дрожжей, вводят в питательную среду в количестве не менее 20%.

Размножение бактерий в культиваторе проходит при температуре 25-30°C, а яблочно - молочное брожение в ферментаторе при 18 - 20°C.

Отчет о работе

В отчете описать цель работы, принцип метода и методику ее выполнения.

Контрольные вопросы.

1. Способы кислотопонижения, их особенности, пути проведения.
2. Основные показатели при контроле процесса кислотопонижения.
3. Технологические приемы проведения биологического кислотопонижения.
4. Какие штаммы молочнокислых бактерий применяются в виноделии?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

КОНТРОЛЬ БРОЖЕНИЯ

Цель работы: освоить методику контроля брожения путем периодического определения температуры брожения и количества сброженных сахаров.

Теоретическая часть. Спиртовое брожение - основной и обязательный технологический процесс виноделия. Вещества, образующиеся в результате спиртового брожения, сообщают продукту характерные особенности, свойственные сложению вкуса и букета вина.

В производстве столовых вин сахар сбраживают полностью, в производстве крепленых - частично. Основными правилами производства виноградных вин установлены обязательные нормы спирта, получаемого в результате естественного брожения: для крепких вин не менее 3% об., для десертных - не менее 2% об.

За ходом процесса брожения осуществляется лабораторный контроль, заключающийся в периодическом определении температуры брожения и количества сброженных сахаров. Если сусло предназначено для приготовления столовых вин с остаточным сахаром (полусухих, полусладких) или крепленых вин, брожение останавливают в момент, когда кондиции виноматериала соответствуют приготавливаемому типу вина.

Приборы и материалы: лабораторный бродильный аппарат с гидрозатвором, ареометры, рефрактометр, термометр с ценой деления 0,1 - 0,2°C, цилиндр на 250 мл, электроплитка, воронка, фильтровальная бумага или центрифуга со скоростью 3000 б/мин., сусло виноградное, чистая культура дрожжей.

Техника проведения работы. Группа студентов из 2 - 3 человек получает сусло, определяет его исходную сахаристость одним из двух методов: ареометрическим или рефрактометрическим, (описанном в лабораторной работе № 2), вносит 1 - 3% дрожжевой разводки и в течение 6 - 7 дней осуществляет контроль за ходом процесса. Для этого время от времени определяют количество несброженных сахаров, измеряют температуру бродящего сусла и заполняют график брожения.

При приготовлении сухих виноматериалов контроль ведут до прекращения процесса брожения. После осветления определяют их спиртуозность.

При приготовлении вин с остаточным сахаром при достижении необходимых кондиций по сахару процесс брожения останавливают путем нагрева бродящей среды до 60°C. Отделяют дрожжи фильтрацией или центрифугированием виноматериала при 3000 об/мин в течение 5 мин. В полученном виноматериале определяют соответствие его кондиций по содержанию спирта и сахара.

1. Контроль брожения сусла ареометрическим методом.

Метод основан на определении относительной плотности сусла до и во время брожения. Метод и техника определения плотности описаны в лабораторной работе № 2.

Так как в процессе сбраживания углеводов образуется спирт, то плотность бродящего сусла уменьшается, измеряя её и сравнивая с плотностью сусла до брожения, по специальной таблице (таблица 2 Приложения №1), определяют количество образовавшегося спирта и несброженных сахаров.

Пример. Плотность исходного сусла равна 1,079, плотность бродящего сусла равна 1,035, разница плотностей составляет $1,079 - 1,035 = 0,044$

($0,44 \cdot 1000 = 44$), что по таблице №3 соответствует уменьшению сахаристости на 9,75% и содержанию в бродящем сусле 5,75 % об.спирта.

2. Контроль брожения сусла рефрактометрическим методом.

Метод основан на измерении коэффициента преломления сусла до брожения и во время брожения. Коэффициент преломления можно установить любым рефрактометром.

Показания сахарной шкалы рефрактометра при брожении сусла изменяются в сторону уменьшения при определении сброженных углеводов и в сторону увеличения - при определении образовавшегося спирта.

Количество спирта, образовавшегося при брожении, вычисляют по формуле [2]:

$$A = (B_0 - B_1) 0,75, \quad [2]$$

где: A - концентрация спирта, % об; B₀ - показание сахарной шкалы при исследовании (не бродившего) сусла; B₁ - показание сахарной шкалы при исследовании бродящего сусла в момент определения; 0,75 - коэффициент пересчета; Количество выбродившего сахара определяют по формуле:

$$C = A/0,6, \quad [3]$$

где: C - количество выбродившего сахара, %; 0,6 - коэффициент пересчета (выход абсолютного спирта при сбраживании 1 гинвертного сахара, см³);

Отчет о работе

Отчет о проделанной работе должен содержать цель и методику выполнения, основные теоретические положения и полученные результаты.

Результаты измерений, полученных ареометрическим или рефрактометрическим методом, заносят в таблицы 7 или 8, соответственно.

Таблица 7 - Динамика сахаристости бродящего сусла по ареометру.

Дата и время измерения	Температура брожения, °С	Направление использования сусла	Плотность сусла	Содержание сахара, %	Содержание спирта

Таблица 8 - Динамика сахаристости бродящего сусла по рефрактометру.

Дата и время измерения	Температура, °С	Показание сахарной шкалы рефрактометра	Содержание	
			сахара, %	спирта. % об.

На основании табличных данных (табл. 7 или 8) строят график брожения, на котором показывают изменение температуры и концентрации сахара в сусле в процессе брожения.

График 1 - Динамика брожения виноградного сусла



Контрольные вопросы:

1. Теория спиртового брожения. Основные, вторичные и побочные продукты спиртового брожения.
2. Факторы, влияющие на ход спиртового брожения.
3. Технологическая характеристика винных дрожжей.
4. В чем состоит контроль процесса брожения?
5. Сравнить точность ареометрического и рефрактометрического метода.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОКЛЕИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: освоить методику подбора оклеивающих материалов для исследуемого виноматериала.

Теоретическая часть. Оклежкой называется обработка вина клеевыми (белковыми) органическими и неорганическими материалами с целью их осветления и стабилизации против различных помутнений.

Выбор оклеивающих материалов зависит от целого ряда факторов: типа вина, его химического состава, природы и количества мутящих и нестойких веществ в вине.

В качестве оклеивающих веществ применяют различные органические и неорганические оклеивающие материалы: рыбный клей, желатин, казеин, яичный белок, бентонит и другие дисперсные материалы различных месторождений. Взаимодействуя с фенольными и белковыми веществами вина, оклеивающие вещества вызывают необратимую коагуляцию образующихся танатов и выпадение их в осадок.

Приборы и материалы. Пробирки, штативы для пробирок, пипетки мерные на 5-10 см³; набор оклеивающих материалов (рыбный клей, желатин, казеин, альбумин, яичный белок, бентонит и другие дисперсные материалы).

Методика проведения работы. Перед выполнением готовят растворы и суспензии оклеивающих материалов. Для выполнения работы в несколько пронумерованных пробирок наливают по 10 мл

исследуемого вина и добавляют по 2-3 капли оклеивающих материалов, а также их комбинации. Пробирки тщательно взбалтывают и через некоторое время наблюдают образование хлопьев и осветление вина. Если в большинстве пробирок вино осветляется плохо, добавляют еще по 1-2 капли соответствующих растворов и взбалтывают. Для производственной оклейки выбирают те материалы или комбинации материалов, которые обеспечили образование крупных хлопьев, хорошее и более быстрое осветление вина.

Отчет о работе. Отчет о проделанной работе содержит цель и методику выполнения, результаты исследования, краткое изложение работы, сопоставительную характеристику оклеивающих материалов, выводы о выборе оклеивающих материалов для данного вина.

Результаты исследования заносят в таблицу 9.

Таблица 9 - Результаты оклейки вина материалами.

№ пробирки	Оклеивающий материал	Доза раствора в каплях	Результаты испытаний
------------	----------------------	------------------------	----------------------

Контрольные вопросы.

1. Дать характеристику оклеивающим органическим соединениям. На чем основан механизм их действия?

2. Дать характеристику минеральным веществам, применяемым в виноделии для осветления и стабилизации вина. Опишите механизм их действия.

4. На чем основан выбор материалов для оклейки вина?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ПРОВЕДЕНИЕ ПРОБНОЙ ОКЛЕЙКИ

Цель работы: Освоить методику проведения пробных оклеек виноматериалов оклеивающими материалами для определения доз при производственной обработке.

Теоретическая часть. Дозировки оклеивающих материалов определяются в каждом случае при помощи пробной оклейки. Результаты обработки вина во многом зависят от правильной дозировки оклеивающих материалов. Так как малые дозы не обеспечивают полного осветления и стабилизации вина, а избыток белковых материалов может явиться причиной повторных помутнений (переоклейка), завышенные дозы минерального адсорбента приводят к повышенному расходу материалов и, главное - к увеличению потерь вина с осадками.

Из практики известны пределы дозировок оклеивающих материалов и адсорбентов: дозы рыбного клея для обработки белых столовых вин составляют от 1,2 до 2,5 г/дал; желатина - от 2,0 до 8,0 г/дал; для оклейки красных вин желатина расходуется больше - от 8,0 до 15 г/дал; бентониты применяют в основном для обработки ординарных вин из расчета 2 - 10 г/дм³. Эти данные позволяют ориентировочно наметить диапазон шкалы дозировок при пробной обработке.

Приборы и материалы: цилиндры на 250 см³, пипетки градуированные на 10 см³; 0,4 и 0,25%-й растворы желатина;

0,25%-й раствор рыбного клея; 0,25 %-ный раствор танина; 10 % - ная суспензия бентонита.

Методика проведения работы. Группа студентов получает от преподавателя образцы виноматериала (столового, крепленого, десертного, плодово-ягодного и др.), для проведения пробной обработки - проводят пробную оклейку одним материалом или различными комбинациями двух материалов.

Пробная оклейка одним материалом. В десять пронумерованных цилиндров с 200 см³ необработанного виноматериала добавляют раствор или суспензию выбранного оклеивающего материала в возрастающих дозах. В таблице №10 приведены примеры доз некоторых материалов пробной обработки (в см³ на 200 см³ виноматериала). Цилиндры тщательно взбалтывают и оставляют в покое на 1 - 2 суток. Затем визуально определяют, в каком цилиндре лучше проявился эффект осветления при наименьшей дозе оклеивающего материала или адсорбента.

Таблица № 10 - Концентрации оклеивающих веществ в вариантах

Раствор (суспензия)	Номер цилиндра				
	1	2	3	4	5
Рыбный клей (0,25%)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Желатин (0,4%)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Бентонит (5%)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Бентонит (5%) + поливинилполи- пиролитон (ПВП)	2/0,2	4/0,2	6,0/0,2	8,0/0,2	10/0,2

В белые столовые вина с малым содержанием фенольных веществ перед введением желатина вносят таннин из расчета 2/3 от массы клея.

Рассчитанное на одну пробную обработку количество 10%-й суспензии бентонита разбавляют исследуемым вином в 2 раза.

Пробная оклейка при совместном использовании двух материалов.

Во все цилиндры наливают по 200 см³ необработанного вина и затем добавляют растворы оклеивающих материалов. В таблице дан пример дозировок при совместной обработке виноматериала ПВПП и бентонитом. Сначала во все цилиндры вводят ПВПП, содержимое цилиндров взбалтывают, через 2-3 часа - суспензию бентонита и взбалтывают повторно, после чего оставляют в покое на 1-2 суток. По истечении срока определяют дозировки - хорошее осветление при минимальной дозе оклеивающего материала.

Дозировки материалов можно изменить, сохраняя схему. Например, можно повысить дозы суспензии бентонита в поперечных рядах: 2, 4, 6, 8 см³.

По данным пробной оклейки рассчитывают количество воздушно-сухого осветляющего материала m (в граммах), необходимого для обработки 1 дал вина:

$$m = nC 0,5;$$

где: n - количество раствора (суспензии), см³; C - концентрация раствора (суспензии), %; 0,5 - коэффициент пересчета.

Отчет о работе

В отчете кратко изложить ход работы, сделать запись установленных дозировок овеивающих материалов в виде таблицы, сделать вывод о выборе оптимальной дозировки и привести расчет количества сухого материала.

В заключение работы сопоставить полученные каждой группой данные для различных виноматериалов. Сделать вывод и объяснить причины различия дозировок.

Контрольные вопросы.

1. Цель пробной оклейки виноматериалов.
2. Как рассчитать по результатам пробной оклейки количество сухого материала для обработки определенного объема виноматериала?
3. Техника проведения пробной оклейки.
4. Основные оклеивающие вещества, применяемые для обработки вин.
5. Механизм действия сорбентов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ИСПЫТАНИЕ ВИН НА СКЛОННОСТЬ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ И БИОХИМИЧЕСКИМ ПОМУТНЕНИЯМ

Цель работы: освоить методы прогнозирования помутнений физико-химического и биохимического характера с целью стабилизации и обеспечения розливостойкости вина.

Теоретическая часть. Под розливостойкостью вина понимают его стойкость ко всем видам помутнений, а именно физико-химическим, биохимическим и биологическим. Испытания вин к биологическим помутнениям проводятся в лабораторном практикуме по специальной микробиологии вина и в данной работе не рассматриваются. К физико-химическим помутнениям относятся:

1. Коллоидные помутнения, вызванные такими высокомолекулярными соединениями, как белки, пектин, конденсированные фенольные вещества, липиды, камеди и слизи.

Коллоидные помутнения, вызываемые температурным фактором, можно подразделить на обратимые и необратимые:

1.1. Обратимые помутнения возникают при охлаждении вина и исчезают при его нагревании.

1.2. Необратимые помутнения возникают при аэрации, которая приводит к окислительным преобразованиям одних компонентов или при нагревании, обуславливающим коагуляцию и осаждение других.

При обратимом и необратимом коллоидном помутнении основной причиной его является наличие белков и фенольных соединений, которые способны либо самостоятельно, либо в соединении друг с другом и другими веществами давать помутнения. Источником коллоидных помутнений могут являться не только отдельные биополимеры, но и растворимый комплекс белка, пектина, нейтральных полисахаридов, полифенолов и металлов. В результате окислительной конденсации этого комплекса с фе-нолкарбоновыми кислотами вина происходит его укрупнение, что приводит к помутнению и образованию осадка.

2. Кристаллические помутнения, связанные с выпадением в осадок труднорастворимых солей винной кислоты - гидротартрата

калия или тетрагидрататартрата кальция, в редких случаях - муката кальция или ок-салата кальция. Образование кристаллических помутнений обусловлено нарушением ионного равновесия, которое зависит от концентрации катионов и анионов, температуры и спиртуозности вина, величины рН, обуславливающей степень диссоциации солей и ионную силу растворов.

3. Металлические помутнения, обусловленные избыточным содержанием таких металлов, как железо, медь, алюминий, которыми вино обогащается на различных этапах технологического процесса. Наиболее часто в вине возникают помутнения, связанные с избыточным содержанием катионов железа. Оно легко вступает во взаимодействие с полифенолами, органическими кислотами, азотистыми другими веществами вина, что приводит к образованию помутнений.

4. Биохимические помутнения или ферментативный оксидазный касс. К данному виду помутнений проявляют склонность вина, полученные из винограда, пораженного плесенью.

Гриб *Botrytis cinerea* выделяет оксидазу или полифенолоксидазу, действующую на фенольные вещества, что приводит к изменению не только окраски вина, но и к значительному изменению его химического состава.

Методы прогнозирования помутнений различной природы основаны на создании условий, провоцирующих и стимулирующих тот или иной вид помутнений. Для этого применяют различные химические реагенты, обработку теплом или холодом, мембранную фильтрацию, под воздействием которых появляется опалесценция, изменение цвета или прозрачности, формируется осадок.

Одним из условий получения объективных результатов при тестировании на склонность к помутнениям является использование при проведении тестов прозрачного виноматериала. Для этого виноматериал фильтруют через фильтр-картон или центрифугируют в течение 15 минут при 3000 об/мин. Виноматериал, не достигший полной прозрачности после трехкратной фильтрации, считают нефильфующимся и требующим доработки.

1. ИСПЫТАНИЕ НА СКЛОННОСТЬ К КОЛЛОИДНЫМ ПОМУТНЕНИЯМ

1.1. Испытание на склонность к необратимым коллоидным помутнениям.

Метод основан на создании внешних воздействий, ускоряющих процессы коагуляции и седиментации белковых веществ. Наиболее эффективным воздействием является нагревание вина в присутствии насыщенного спиртового раствора танина.

Приборы и материалы: пробирки биологические, водяная баня; свежеприготовленный насыщенный спиртовой раствор танина, 10%-й раствор HCL.

Техника проведения работы. В две пробирки наливают по 10 см³ испытываемого виноматериала. В опытную пробирку добавляют 0,5 см³ раствора танина. Вторая пробирка служит контролем. Через 15 мин опытную пробирку помещают на 3 мин в кипящую водяную баню, охлаждают и сравнивают прозрачность в контрольной и опытной пробирках.

Обработка результатов: Если прозрачность виноматериала в опытной пробирке не изменилась, то виноматериал устойчив к белковым помутнениям. Появление в опытной пробирке мути или осадка, растворяющихся при добавлении 10%-го раствора HCL, свидетельствует о склонности вина к белковым помутнениям.

1.2 Испытание на склонность к обратимым коллоидным помутнениям.

Тест основан на полимеризации, а, следовательно, укрупнении молекул высокомолекулярных веществ (фенольные вещества, полисахариды, липиды и др.), ведущей к помутнению при понижении температуры вина и возвращении их в первоначальное состояние, при повышении температуры.

Приборы и материалы: бутылки из бесцветного стекла; термометр технический, проградуированный при минусовых температурах.

Техника проведения работы: Испытуемый виноматериал наливают в бутылку, закупоривают и помещают в холодильник при температуре - 3°C. Через 1-2 суток оценивают прозрачность

сначала охлажденного вина, а затем доведенного до комнатной температуры.

Обработки результатов. Если охлажденный виноматериал остался прозрачным, значит, он стоек к обратимым коллоидным помутнениям. Если при охлаждении вино помутнело, а при нагревании до комнатной температуры вновь приобрело прозрачность, делают заключение о его нестойкости к обратимым коллоидным помутнениям.

1.3. Испытание на склонность к фенольным помутнениям.

Проводится параллельно с тестированием на склонность к обратимым коллоидным помутнениям, так как одну из главных ролей в формировании данного вида помутнений играют фенольные вещества.

Приборы и материалы: колба на 50 см³ водяная баня; дистиллированная вода; поваренная соль.

Техника проведения работы: 20см³ вина упаривают на водяной бане до 10-12 см³, объем остатка доводят дистиллированной водой до первоначального, затем добавляют 0,5 г поваренной соли, перемешивают и оставляют в покое на 10 - 12 часов. После этого проводят оценку прозрачности или наличие осадка.

Обработка результатов. Появление мути или осадка свидетельствует о наличии в вине лабильной фракции фенольных веществ.

2.ИСПЫТАНИЕ ВИН НА СКЛОННОСТЬ К КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОМУТНЕНИЯМ

Метод основан на снижении растворимости солей винной кислоты при понижении температуры, их последующей кристаллизации и выпадении в осадок.

Приборы и материалы: бутылки из бесцветного стекла; кристаллы винного камня; 10%-й раствор серной кислоты.

Техника проведения работы. Виноматериал наливают в бутылки объемом не менее 100см³. С целью интенсификации процесса кристаллизации, добавляют кристаллы винного камня и выдерживают в холодильнике 1 - 2 суток при температуре -3... -4°C для натуральных вин и -5... -7°C для специальных вин. После чего оценивают прозрачность вина или наличие кристаллического осадка.

Обработка результатов. Если прозрачность не изменилась, и осадок не выпал, виноматериал устойчив к кристаллическим помутнениям. Наличие помутнения или кристаллического осадка, растворяющегося в 10%-й серной кислоте, свидетельствует о склонности вина к кристаллическим помутнениям.

3 МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОМУТНЕНИЙ

3.1 Испытание на склонность к железному кассу.

Метод основан на коагуляции продуктов взаимодействия железа с компонентами вина, имеющими коллоидную природу, ведущей к помутнению при понижении температуры.

Приборы и материалы: пробирки биологические; 3%-й раствор перекиси водорода; 1%-й раствор лимонной кислоты; раствор гидросульфита натрия.

Техника проведения работы. В две пробирки с виноматериалом приливают 1-2 капли перекиси водорода. В одну из пробирок добавляют равный объем раствора лимонной кислоты. Обе пробирки выдерживают в холодильнике в течение 20 – 24 часов при температуре, близкой к точке замерзания, после чего проводят сравнение с контрольным вариантом.

Обработка результатов: Если виноматериал остался прозрачным, делают заключение о его стойкости к железному кассу. Наличие помутнения или осадка, растворяющегося в гидросульфите натрия, в обеих пробирках, свидетельствует о склонности виноматериала к железному кассу. Отсутствие мути в подкисленной пробе говорит о том, что для стабилизации данного вина достаточно снижения величины рН путем добавления лимонной кислоты.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под розливостойкостью вина?
2. Перечислите виды помутнений вин, дайте краткую характеристику каждого из них.
3. На чем основаны методы испытания вин к каждому из видов помутнений?
4. Способы стабилизации виноматериалов против каждого из видов помутнений.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1 – Определение сахара в сусле по относительной плотности (d_4^{20}) и показаниям денсиметра при 20°C

Показания денсиметра	Содержание сахаров, г/ 100 см ³	Показания денсиметра	Содержание сахаров, г/100 см ³	Показания денсиметра	Содержание сахаров, г/100 см ³
1	2	3	4	5	6
1,034	6,3	1,069	15,6	1,104	25,0
1,035	6,6	1,070	15,9	1,105	25,2
1,036	6,9	1,071	16,2	1,106	25,5
1,037	7,2	1,072	16,4	1,107	25,8
1,038	7,4	1,073	16,7	1,108	26,0
1,039	7,6	1,074	17,0	1,109	26,2
1,040	8,0	1,075	17,2	1,110	26,6
1,041	8,2	1,076	17,5	1,111	26,9
1,042	8,4	1,077	17,9	1,112	27,1
1,043	8,7	1,078	18,0	1,113	27,4
1,044	9,0	1,079	18,3	1,114	27,6
1,045	9,2	1,080	18,6	1,115	27,9
1,046	9,5	1,081	18,8	1,116	28,2
1,047	9,9	1,082	19,1	1,117	28,4
1,048	10,0	1,083	19,4	1,118	28,8
1,049	10,3	1,084	19,6	1,119	29,0
1,050	10,6	1,085	19,9	1,120	29,3
1,051	10,8	1,086	20,2	1,121	29,6
1,052	11,1	1,087	20,4	1,122	29,8
1,053	11,4	1,088	20,7	1,123	30,1
1,054	11,6	1,089	21,0	1,124	30,3
1,055	11,9	1,090	21,2	1,125	30,6
1,056	12,2	1,091	21,5	1,126	30,9
1,057	12,4	1,092	21,8	1,127	31,1
1,058	12,7	1,093	22,0	1,128	31,4
1,059	13,0	1,094	22,3	1,129	31,6
1,060	13,2	1,095	22,6	1,130	31,9
1,061	13,5	1,096	22,8	1,131	32,3
1,062	13,8	1,097	23,1	1,132	32,5
1,063	14,0	1,098	23,4	1,133	32,7

1,064	14,3	1,099	23,6	1,134	33,0
1,065	14,6	1,100	23,9	1,135	33,3
1,066	14,8	1,101	24,2	1,136	33,5
1,067	15,1	1,102	24,4	1,137	33,8
1,068	15,4	1,103	24,7	1,138	34,0

1	2	3	4	5	6
Сухие вещества, % по массе	Содержание сахаров, г/100 см ³	Сухие вещества, % по массе	Содержание сахаров, г/100 см ³	Сухие вещества, % по массе	Содержание сахаров, г/100 см ³
10,2	8,4	16,6	15,4	23,0	22,7
10,4	8,6	16,8	15,6	23,2	22,9
10,6	8,8	17,0	15,9	23,4	23,1
10,8	9,0	17,2	16,0	23,6	23,3
11,0	9,2	17,4	16,2	23,8	23,6
11,2	9,5	17,6	16,5	24,0	23,8
11,4	9,7	17,8	16,7	24,2	24,0
11,6	9,9	18,0	16,9	24,4	24,3
11,8	10,1	18,2	17,1	24,6	24,5
12,0	10,3	18,4	17,3	24,8	24,7
12,2	10,5	18,6	17,6	25,0	24,9
12,4	10,7	18,8	17,8	25,2	25,1
12,6	10,9	19,0	18,0	25,4	25,3
12,8	11,1	19,2	18,2	25,6	25,5
13,0	11,4	19,4	18,4	25,9	25,8
13,2	11,6	19,6	18,6	26,0	26,1
13,4	11,8	19,8	18,8	26,2	26,3
13,6	12,0	20,0	19,1	26,4	26,5
13,8	12,2	20,2	19,4	26,6	26,8
14,0	12,4	20,4	19,6	26,8	27,0
14,2	12,7	20,6	19,8	27,0	27,2
14,4	13,0	20,8	20,0	27,2	27,4
14,6	13,2	21,0	20,3	27,4	27,6
14,8	13,4	21,2	20,5	27,6	27,8
15,0	13,6	21,4	20,7	27,8	29,1
15,2	13,8	21,6	21,0	28,0	28,4
15,4	14,0	21,8	21,3	28,2	28,7
15,6	14,2	22,0	21,5	28,4	29,0
15,8	14,4	22,2	21,7	28,6	29,3
16,0	14,6	22,4	22,0	28,8	29,5
16,2	14,9	22,6	22,2	29,0	29,7
16,4	15,1	22,8	22,5	29,2	30,0

Таблица 2 – Определение в бродящем сусле содержания спирта и выбродивших сахаров по разности плотности сусла до начала брожения d_1 в момент брожения d_2

$(d_1 - d_2) \times 1000$	Спирт, %об	Сахар, г/100см ³	$(d_1 - d_2) \times 1000$	Спирт, % об	Сахар, г/100см ³	$(d_1 - d_2) \times 1000$	Спирт, %об	Сахар, г/100см ³
1	0,15	0,20	34	4,45	7,55	67	8,80	14,85
2	0,25	0,45	35	4,60	7,75	68	8,90	15,05
3	0,40	0,63	36	4,70	7,95	69	9,05	15,80
4	0,50	0,90	37	4,85	8,20	70	9,15	15,50
5	0,65	1,10	38	5,00	8,40	71	9,30	15,70
6	0,80	1,35	39	5,10	8,65	72	9,45	15,95
7	0,90	1,55	40	5,25	8,85	73	9,55	16,15
8	1,05	1,55	41	5,35	9,10	74	9,70	16,40
9	1,20	2,75	42	5,50	9,30	75	9,85	16,60
10	1,30	2,00	43	5,65	9,50	76	9,95	16,85
11	1,45	2,20	44	5,75	9,75	77	10,10	17,05
12	1,55	2,64	45	5,90	9,95	78	10,20	17,25
13	1,70	2,90	46	6,05	10,20	79	10,35	17,50
14	1,85	3,10	47	6,15	10,40	80	10,50	17,70
15	1,95	3,30	48	6,30	10,65	81	10,60	17,95
16	2,10	3,55	49	6,40	10,85	82	10,75	18,15
17	2,25	3,75	50	6,55	11,05	83	10,85	18,40
18	2,34	4,00	51	6,70	11,30	84	11,00	18,60
19	2,50	4,20	52	6,80	11,50	85	11,15	18,80
20	2,60	4,45	53	6,95	11,75	86	11,25	19,05
21	2,75	4,65	54	7,05	11,95	87	11,40	19,25
22	2,90	4,85	55	7,20	12,20	88	11,50	19,50
23	3,00	5,10	56	7,35	12,40	89	11,65	19,70
24	3,15	5,30	57	7,45	12,60	90	11,80	19,95
25	3,30	5,55	58	7,60	12,85	91	11,90	20,15
26	3,40	5,75	59	7,75	13,05	92	12,05	20,35
27	3,55	6,00	60	7,85	13,30	93	12,20	20,60
28	3,65	6,20	61	8,00	13,50	94	12,30	20,80
29	3,60	6,40	62	8,10	13,75	95	12,45	21,05
30	3,95	6,65	63	8,25	13,95	96	12,60	21,25
31	4,05	6,85	64	8,40	14,15	97	12,70	21,45
32	4,20	7,10	65	8,50	14,40	98	12,85	21,70
33	4,30	7,30	66	8,65	14,60	99	12,95	21,90