

Zmeny arómových látok vín počas skladovania

BIBIANA SEDLÁČKOVÁ

Súhrn. Sledovali sa zmeny primárnych a sekundárnych arómových látok vín Müller-Thurgau a Tramín červený v priebehu skladovania.

Metódami plynovej chromatografie sa študovala dynamika zmien koncentrácií obsahu vybraných monoterpenických, alifatických a aromatických alkoholov a esterov mastných kyselín. Zistili sa významné rozdiely v sledovaných odrodách z hľadiska dynamiky zmien arómového profilu.

Pri víne Tramín červený sú zmeny prchavých látok, najmä primárnych, málo výrazné, čo je v súlade s celkovým charakterom odrody. Naproti tomu víno Müller-Thurgau má značný pokles obsahu sledovaných látok pri všetkých teplotách.

Arómové látky sú veľmi dôležitou zložkou vína. Zahrňujú zlúčeniny vytvárajúce jeho charakteristickú vôňu a chuť. Vznikajú v priebehu zrenia hrozna a pri fermentácii. Pre svoju prchavosť zvyknú sa označovať aj ako prchavé látky vína.

Z chemického hľadiska patria k najrozličnejším skupinám látok - karbonylovým zlúčeninám, prchavým karboxylovým kyselinám, alkoholom, esterom a ďalším.

Vo vyzretých vínach prechádza aróma mladých vín v buket. Buketné látky sa od pôvodnej arómy odlišujú kvalitatívnym zložením i kvantitatívnym zastúpením zložiek. Zrenie vína je charakterizované zmenami chemickými, biochemickými a fyzikálnymi. Tieto majú vplyv na vytváranie chuti, buketu a celkového charakteru vína. Počas zrenia prebiehajú procesy odbúravania kyselín, esterifikačné a hydrolyzačné reakcie, oxidačné a redukčné procesy [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Z hľadiska primárnej arómy

Ing. Bibiana Sedláčková, Komplexný výskumný ústav vinohradnícky a vinársky, Matúškova 25, 833 11 Bratislava.

vína sú dôležité terpenické alkoholy - linalool, α -terpineol, geraniol, nerol a ich oxidy. Tieto látky v rozhodujúcej miere ovplyvňujú odrodový charakter vína a vyznačujú sa príjemnými, intenzívnymi vôňami.

Zo sekundárnych látok sú to najmä estery mastných kyselín a alifatické a aromatické alkoholy. Známa je úloha kvasiniek pri vytváraní najmä vyšších esterov, ktoré svojou príjemnou ovocnou vôňou (kapronan etylový - ananášová, kaprylan etylový - broskyňová, kaprínan etylový - orechová) prispievajú k aróme a buketu hlavne neutrálnych vín [5, 6, 7].

Alifatické a aromatické alkoholy patria medzi prchavé minoritné produkty alkoholického fermentácie. Z hľadiska kvality vína sa ich senzorický význam považuje za sporný, ale svojimi organoleptickými vlastnosťami prispievajú k charakteru výrobku. Vo vínach sa nachádzajú vo veľmi rozdielnych množstvách, ktoré závisia aj od kvality muštov a od množstva vytvoreného etanolu v nich [8, 9].

Viacerí autori uvádzajú, že na tvorbu vyšších alkoholov má značný vplyv prevládajúci kmeň kvasiniek počas kvasenia a teplota, pri ktorej mušty kvasia. So zvyšujúcou sa teplotou kvasenia 10-30 °C sa zistil ich zvýšený obsah, hlavne 2-metyl-1-propanolu, 2-metyl-1-butanolu a 3-metyl-1-butanolu. Maximum ich tvorby sa zistilo vo väčšine prípadov pri cca 24 °C [10, 11].

Vyššie alkoholy sa vo vínach stanovujú aj v súvislosti so sledovaním zmien zloženia vín vyvolaných zásahmi - ako je odkalenie muštu, použitie pektolytických enzýmov [2, 3].

V našom príspevku uvádzame výsledky sledovania zmien niektorých aromatických látok vín v priebehu 6-mesačného skladovania (záručná doba skladovateľnosti vína) pri rôznych skladovacích teplotách.

Materiál a metódy

Experimentálnym materiálom boli vína Tramín červený, 1.a akostná trieda; Müller-Thurgau, 1.b akostná trieda, ktoré boli skladované pri teplotách 12, 20 a 30 °C.

Z primárnych aromatických látok sme sledovali zmeny obsahu linaloolu, α -terpineolu a geraniolu. Zo sekundárnych aromatických látok sme vybrali niektoré estery mastných kyselín, menovite octan etylový, kapronan etylový, kaprylan etylový, kaprínan etylový, mliečnan etylový

a jantaran dietylový. Z alifatických alkoholov sa sledovali 1-propanol, 2-metyl-1-propanol, 1-butanol, 2-metyl-1-butanol, 3-metyl-1-butanol, 1-hexanol a z aromatických alkoholov 2-fenyletanol.

Alifatické alkoholy 1-propanol, 2-metyl-1-propanol, 1-butanol sme stanovili plynovou chromatografickou metódou - "Head space" [12, 13].

Aj ostatné aromatické látky sa stanovili plynovou chromatografiou. Na prípravu vzorky sa použila metóda priamej extrakcie do azeotropickej zmesi rozpúšťadiel pentán-dichlórmétán v pomere 2 : 1 v trvaní 8 hodín. Po odstránení kyslej frakcie extrakciou s NaHCO_3 sa extrakt neutrálnych prchavých látok vysušil a skoncentroval. Zahustený extrakt sa delil na kapilárnej kolóne dĺžky 20 m, s vnútorným priemerom 0,28 mm, zmočenej fázou LAC-3R-728 (dietylénglykolsukcinát). Prístroj - plynový chromatograf FRACTOVAP, model 2350 (CARLO ERBA, Miláno), nosný plyn vodík, tlak na vstupe do kolóny 0,05 MPa. Teplotný program 25 - 175 °C pri gradiente 5 °C.min⁻¹.

Vyhodnotenie sa robilo metódou vnútorného štandardu, ako vnútorný štandard sa použil pelargónan metylový, chromatografickej čistoty. Plocha píkov sa merala integrátorom Autolab sys. I (Spectra Physics, Darmstadt). Na vyhodnotenie sa použili hmotnostné faktory vypočítané pre jednotlivé látky na základe počtu efektívnych uhlíkov.

Výsledky a diskusia

Výsledky sledovania vplyvu teploty uskladnenia na obsah primárnych aromatických látok vo vínach Müller-Thurgau a Tramín červený sú v tabulke 1.

Pri víne Müller-Thurgau sme zistili podobný obsah linaloolu α -terpineolu; obsah geraniolu bol vyšší. Po skladovaní sme v prípade linaloolu zistili úbytok úmerný teplote skladovania. Obsah α -terpineolu sa skladovaním zvýšil, najvýraznejšie pri 10 °C. Najväčší úbytok sme zistili pri geraniole a to najmä pri vyšších teplotách skladovania.

Zastúpenie sledovaných primárnych aromatických látok pri víne Tramín červený bolo podobné ako u vzorky Müller-Thurgau. Obsah linaloolu opäť po skladovaní klesol úmerne so zvyšujúcou sa teplotou skladovania. V prípade α -terpineolu sme zistili mierny nárast koncentrácie v súlade so stúpajúcou teplotou skladovania - najväčší nárast

Tabuľka 1. Vplyv teploty uskladnenia na obsah aromatických látok vo vínach Müller Thurgau a Tramín červený.
Table 1. Influence of storage temperature on aromatic matters content in wines Müller Thurgau and Tramín Red.

Vino ¹	MÜLLER THURGAU				TRAMÍN ČERVENÝ			
	po nafla- šovaní ⁴	po skladovaní 6 mesiacov ⁵			po nafla- šovaní ⁴	po skladovaní 6 mesiacov ⁵		
Teplota usklad. ² [°C]		12	20	30		12	20	30
ZLOŽKY ³ [µg.dm ⁻³]								
linalool ⁶	50	56	31	14,8	49,1	32,1	28,9	19,6
α-terpineol ⁷	46,5	104	58	52	63,1	73	85	91
geraniol ⁸	110	45	24	32	103	117	109	120

1 - Wine, 2 - Storage temperature, 3 - Compounds, 4 - After bottling, 5 - After 6-month storage, 6 - linalool, 7 - α-terpineol, 8 - geraniol.

sa prejavil pri skladovacej teplote 30 °C. Obsah geraniolu sa skladovaním len málo zmenil.

V tabuľke 2. sú zmeny vybraných sekundárnych aromatických látok vo vínach Müller-Thurgau a Tramín červený po skladovaní pri rôznych teplotách. Sledované estery boli vybrané na základe toho, že sú majoritnými zložkami arómy.

Vo víne Müller-Thurgau sa v najväčšom množstve vyskytoval octan etylový a mliečnan etylový. Počas skladovania sa ich obsah znižoval a to najmä pri vyšších skladovacích teplotách. Zmeny obsahu jantaranu dietylového neboli jednoznačné. Z pôvodných 5,3 mg.dm⁻³ sa jeho koncentrácia pri teplote 12 °C zvýšila na 17,8 mg.dm⁻³, pričom pri 20 °C sme zistili výrazný pokles. Pri teplote 30 °C sa jeho pôvodný obsah takmer nezmenil. Ďalej sme sledovali obsah esterov masných kyselín C₆ až C₁₂, ktoré výrazným podielom prispievajú k aróme hlavne neutrálnych vín. Obsah týchto esterov sa v prípade vína Müller-Thurgau pri teplote 10 °C zvýšil, pri vyšších skladovacích teplotách nastal ich úbytok. Tento trend sa prejavil aj v sumárnom vyjadrení ich obsahu.

Vo víne Tramín červený sa v najväčšom množstve vyskytoval octan etylový. Jeho obsah sa pri skladovacej teplote 10 °C znížil, pri ostatných teplotách sa zvýšil; najvýraznejšie pri teplote 20 °C. Koncentrácie mlieč-

Tabuľka 2. Zmeny sekundárnych aromatických látok vo vínach Müller Thurgau a Tramín červený po skladovaní pri rôznych teplotách.

Table 2. Changes of secondary aromatic matters in wines Müller Thurgau and Tramín Red after storage at different temperatures.

Víno ¹	MÜLLER THURGAU				TRAMÍN ČERVENÝ			
	po nafla- šovaní ⁴	po skladovaní 6 mesiacov ⁵			po nafla- šovaní ⁴	po skladovaní 6 mesiacov ⁵		
Teplota usklad. ² [°C]		12	20	30		12	20	30
ZLOŽKY ³ [mg.dm ⁻³]								
octan etylový ⁶	17,6	12,5	14,3	11,9	22,9	12,9	36,2	29,2
mliečnan etylový ⁷	17,7	17,8	9,7	12,3	4,9	6,7	7,2	6,5
jantaran dietylový ⁸	5,3	17,8	1,9	5,6	3,9	5,0	5,1	5,5
kaprónan etylový ⁹	0,90	1,30	0,76	0,71	0,34	0,46	0,49	0,43
kaprylan etylový ¹⁰	0,95	1,47	0,97	0,82	0,38	0,39	0,43	0,42
kaprinan etylový ¹¹	0,23	0,28	0,22	0,17	0,11	0,083	0,072	0,089
lauran etylový ¹²	0,043	0,038	0,021	-	0,020	-	-	-
Σ C ₆ , C ₈ , C ₁₀ , C ₁₂	2,123	3,088	1,971	1,700	0,850	0,933	0,992	0,939

1 - Wine, 2 - Storage temperature, 3 - Compounds, 4 - After bottling, 5 - After 6-month storage, 6 - Ethyl acetate, 7 - Ethyl lactate, 8 - Diethyl succinate, 9 - Ethyl caproate, 10 - Ethyl caprilate, 11 - Ethyl caprate, 12 - Ethyl laurate.

nanu etylového a jantaranu dietylového boli podobné a rovnaké boli trendy ich zmien pri skladovaní. Ich obsah sa po skladovaní zvýšil a to úmerne skladovacej teplote. Obsahy esterov mastných kyselín C₆ až C₁₂ boli pri tomto víne nižšie ako pri víne Müller-Thurgau. Obsah kapronanu etylového a kaprylanu etylového sa po skladovaní zvýšil, obsahy ďalších dvoch esterov sa znížili (kaprinan etylový ostal pri všetkých skladovacích teplotách len v stopových koncentráciách).

Vplyv teploty uskladnenia na obsah vybraných alifatických a aromatických alkoholov vo vínach Müller-Thurgau a Tramín červený je v tabuľke 3.

Zistili sa výrazné rozdiely v obsahu alifatických a aromatických alkoholov u sledovaných dvoch druhov vína. U vína Müller-Thurgau bol z alifatických alkoholov najviac zastúpený 3-metyl-1-butanol a 2-metyl-

Tabuľka 3. Vplyv teploty na obsahy vybraných alifatických a aromatických alkoholov vo vínach Müller Thurgau a Tramín červený.

Table 3. Influence of storage temperature on picked aliphatic and aromatic alcohols in wines Müller Thurgau and Tramín Red.

Víno ¹	MÜLLER THURGAU				TRAMÍN ČERVENÝ			
	po naflašovaní ⁴	po skladovaní 6 mesiacov ⁵			po naflašovaní ⁴	po skladovaní 6 mesiacov ⁵		
Teplota usklad. ² [°C]		12	20	30		12	20	30
ZLOŽKY ³ [mg.dm ⁻³]								
1-propanol ⁶	44,0	31,1	31,5	29,0	44,5	31,1	31,8	32,8
2-metyl-1-propanol ⁷	100,5	77,5	79,2	64,7	31,1	20,9	25,3	27,0
1-butanol ⁸	2,0	1,5	1,2	1,4	3,5	2,3	2,6	3,5
2-metyl-1-butanol ⁹	33,6	30,8	18,2	24,1	10,2	11,4	12,8	10,1
3-metyl-1-butanol ¹⁰	108,8	85,7	61,0	76,9	45,5	50,5	56,8	44,0
1-hexanol ¹¹	0,089	0,045	0,024	stopy	0,029	0,039	0,061	0,054
2-fenyletanol ¹²	55,4	49,8	29,2	42,3	11,0	9,6	10,6	9,7
Σ alifat.alkoholov ¹³	244,989	243,345	188,824	238,440	136,829	116,239	129,361	117,364

1 - Wine, 2 - Storage temperature, 3 - Compounds, 4 - After bottling, 5 - After 6-month storage, 6 - 1-propanol, 7 - 2-methyl-1-propanol, 8 - 1-butanol, 9 - 2-methyl-1-butanol, 10 - 3-methyl-1-butanol, 11 - 1-hexanol, 12 - 2-phenylethanol, 13 - Summ of aliphatic alcohols.

1-propanol. Potom nasleduje 1-propanol a 2-metyl-1-butanol. Obsah týchto látok u vína Müller-Thurgau vyjadrený sumou alifatických alkoholov bol po naflašovaní o takmer 2 násobne vyšší ako u odrody Tramín červený. Obsah 2-fenyletanolu bol 3 násobne vyšší.

U vína Tramín červený v najvyššom zastúpení boli prítomné 1-propanol a 3-metyl-1-butanol. O málo nižší bol obsah 2-metyl-1-propanolu. Obsah 2-fenyletanolu bol v porovnaní s jeho obsahom u vína Müller-Thurgau len v 1/3 koncentrácii.

Dynamika zmien po 6 mesačnom skladovaní pri rozličných teplotách bola u oboch vín odlišná. V prípade vína Müller-Thurgau sa najvyšší cca 30 % úbytok sumy alifatických alkoholov zistil po skladovaní pri 20 °C. Pri skladovacích teplotách 12, 30 °C sa zistili len nepatrné

zmeny. Obsah 2-fenyletanolu sa pri skladovacej teplote 20 °C znížil o cca 20 %, kým pri skladovacích teplotách 12, resp. 30 °C sa zistil vyšší obsah 2-fenyletanolu po skladovaní. Súvisí to so zmenami aromatických zlúčenín vína v priebehu zrenia.

Po 6 mesačnom skladovaní sa zistil u vína Tramín červený odlišný trend zmien. Všeobecne možno konštatovať, že zmeny obsahu alifatických a aromatických alkoholov mali menší rozsah. Najmenšie zmeny vyjadrené sumov alifatických alkoholov nastali pri teplote 20 °C a niečo väčšie úbytky boli zistené pri teplote 12, resp. 30 °C. Trend zmien bol opäť najvýraznejší pri najviac zastúpených zložkách. Nepatrné zmeny sa zaznamenali v prípade 2-fenyletanolu.

Literárnych údajov o obsahu sledovaných primárnych aromatických látok je veľmi málo. Väčšina prác sa zaoberá kvalitatívnym zastúpením celého radu látok, tvoriacich buket vín. V súvislosti s nami sledovanými zložkami sa vyskytujú nejednotné údaje o ich vzájomnom zastúpení [14, 15]. Aj sledovania zmien aromatických látok v priebehu skladovania vín priniesli rôzne poznatky. Všeobecne sa počas skladovania zisťuje úbytok primárnych aromatických látok cestou oxidácie. Iní autori uvádzajú za určitých podmienok vzostup koncentrácie monoterpenických alkoholov, čo pripisujú enzymovej hydrolýze terpenických glykozidov vo víne [16]. Na základe literárnych poznatkov možno protichodné údaje o zastúpení niektorých terpenických alkoholov vysvetliť aj možnosťou cyklizácie geraniolu na α -terpineol, čím sa ich vzájomný pomer výrazne zmení [17].

Zistené nejednoznačné zmeny koncentrácií rozličných esterov v priebehu skladovania vín sú v dobrej zhode s prácami iných autorov, ktorí tiež zisťovali nárast i pokles ich koncentrácií pri starnutí [5, 7, 18]. Zmeny v koncentrácii esterov počas starnutia a skladovania možno teda popísať ako postup esterifikačnej reakcie do rovnovážneho stavu. Rýchlosť, ktorou sa reakcia uskutočňuje závisí okrem iného od koncentrácie reagujúcich zložiek a teploty [19].

V priebehu skladovania sa zvyšoval obsah tých esterov, u ktorých za daných podmienok prevažovala esterifikačná reakcia. Úbytok koncentrácie sme zisťovali v tých prípadoch, kde prevládala reakcia opačná - v smere hydrolýzy esteru. Celkove možno na základe zistených koncentrácií jednotlivých esterov konštatovať, že v prípade vína Müller-Thurgau prevládali reakcie hydrolyzačné, kým pri víne Tramín červený esterifikačné. Nakoľko skladovacie podmienky boli pri oboch vínach

rovnaké, možno rozličné trendy zmien aromatických látok pripísať rozličnej koncentrácii zložiek v pôvodnom víne ako aj celkovým charakteristikám odrody.

Pri víne Tramín červený sú zmeny prchavých látok - najmä primárnych - málo výrazné, čo je v súlade s celkovým charakterom vína a jeho vlastnosťou uchovať si tieto látky dlhý čas. Preto je toto víno určené ako fľašovo zrelé a vhodné pre archívne vína.

Naproti tomu víno Müller-Thurgau javí značný pokles obsahu sledovaných látok pri všetkých teplotách. (Pri nízkej teplote boli zmeny málo výrazné). Tento kultivar veľmi rýchlo stráca odrodový buket, len vo výnimočných prípadoch, vo vynikajúcich ročníkoch si udrží svoje odrodové vlastnosti aj dlhšie, čo potvrdili aj zmeny obsahu alifatických a aromatických alkoholov, vplyvom rozličnej teploty pri 6 mesačnom skladovaní.

Literatúra

1. RAPP, A.: Bull.O.I.V., 45, 1972, s. 151.
2. GROAT, M. - OUGH, C.S.: Am. J. Enol. Viticult., 29, 1978, s. 112.
3. WILLIAMS, J.T. - OUGH, C.S. - BERG, H.W.: Am. J. Enol. Viticult., 29, 1978, s. 92.
4. BERTRAND, A. - MARLY-BRUGEROLLE, C. - SARRE, C.: Connaiss. Vigne Vin., 12, 1978, s. 35.
5. DOBOŠ, A.: Štúdium vplyvu úpravy a kvasenia muštov na kvalitu hroznových vín, Kandidátska dizertačná práca, CHTF-SVŠT, Bratislava, 1983.
6. VOJTEKOVÁ, G. - SEDLÁČKOVÁ, B.: Kvasný prům., 31, 1985, s. 7.
7. SEDLÁČKOVÁ, B. - DOBOŠ, A. - RYBÁRIK, L.: Zmeny prchavých látok pri skladovaní, In: Zborník zo Sympózia o aromatických látkach v požívatinách, Banská Bystrica, 1987, s. 65.
8. VAN WYK, C.J. - KEPNER, R.E. - WEBB, A.D.: J. Food Sci., 32, 1967, s. 669.
9. NOVÁKOVÁ, M.: Stanovenie niektorých nižších alkoholov vo vínach metódou plynovej chromatografie, Diplomová práca, CHTF SVŠT, Bratislava, 1983.
10. RIBÉREAU-GAYON, P.: Vigne Vin, 9, 1975, s. 117.
11. SOUFLEROS, E. - BERTRAND, A.: Connaiss. Vigne Vin, 14, 1980, s. 97.
12. HACHENBERG, J. - SCHMIDT, J.: Gas Chromatographic Head Space Analysis, I.ed., Heyden, London - New York - Rheine, 1977.
13. SEDLÁČKOVÁ, B. - DOBOŠ, A.: Stanovenie niektorých ľahko prchavých látok vína plynovou chromatografiou použitím metódy head space, In: Zborník z konferencie Laboralim, Banská Bystrica, 1986.
14. BATIAŠVILI, T.A.: Prikl. biochim. mikrob., 16, 1980, s. 609.
15. SCHREIER, P. - DRAWERT, F. - JUNKER, A.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm., 5, 1977, s. 45.
16. RIETH, W.: Gaschromatographisch - Massenspektrometrische Untersuchungen Flüchtiger Inhaltsstoffe des Traubenmost - und Weinaromas, Kandidátska dizertačná práca, Karlsruhe, CHF-TH, 1984.

17. SIMPSON, R.F.: *Vitis*, 18, 1979, s. 148.
18. WENCKER, D. a kol.: *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 74, 1981, s. 429.
19. MARAIS, J. - POOL, H.J.: *Vitis*, 19, 1980, s. 151.

Do redakcie došlo 31.3.1994.

Changes in flavouring agents of wines during storage process

Summary

In the course of storage process, changes in primary and secondary flavouring agents of Müller Thurgau and Tramin red wines have been investigated. By applying methods of gas chromatography (GC), dynamics of changes in concentrations of selected monoterpene, aliphatic and aromatic alcohols and esters of fatty acids has been studied. Significant differences within investigated varieties from the point of dynamics of changes in aromatic profile have been found.

As to Tramin red wine, changes in volatile substances, mainly in primary ones, are little expressive, which is in line with global nature of this variety.

On the other hand, Müller-Thurgau wine shows significant drop in the content of studied substances at all temperatures.