

Štúdium bukétnych látok v slovenských vínach

ANTON NAVARA

(Diplomovú prácu viedla Dr. Anna Kocková-Kratochvílová)

Katedra technickej mikrobiológie a biochémie chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

663.253(437.6)

Ovocne šťavy čerstvo vylisované majú svoju charakteristickú chuť a vôňu podľa druhu ovocia a jeho sorty, majú svoj primárny bukét. Látky, tvoriace tento bukét, vznikajú najmä pri zrení ovocia, a preto sa primárny sortový bukét výrazne objavuje hlavne v najzrelejšom ovocí. Tiež pri kvasení týchto štiav vznikajú ďalšie látky, dodávajúce chuť a arómu vín, vzniká sekundárny bukét. Je zaujímavé, že rozdiel medzi muštami jednotlivých sort nie je tak nápadný ako rozdiel medzi jednotlivými sortami vyzrávaných muštov a uležaných vín. Z toho vidieť, že charakteristický sortový bukét vína je pomerne značne závislý i od sekundárneho bukétu, ktorý sa tvorí počas kvasného procesu.

Látky tvoriace bukét sú väčšinou prchavé povahy, sú to rôzne aldehydy, estery, acetály, organické mastné kyseliny, voľné a esterifikované nižšie aj vyššie alkoholy. Sú to látky ľahko oxidizovateľné. Niekedy sa stanovia súhrnne oxidáciou dvojchromanom draselným a vyjadrujú sa t. zv. aromatickým číslom. Prevážnou zložkou v tejto skupine látok sú estery nižších aj vyšších mastných kyselín. Možno predpokladať, že jednotlivé sorty vína sa budú líšiť množstvom určitých esterov, ich zoskupením a vzájomným pomerom. Estery vznikajú buď chemickými reakciami počas zrenia alebo neskôr počas kvasenia za účasti enzýmov alkoholického kvasenia. Pri chemickej esterifikácii vznikajú predovšetkým kyslé estery, ako napr. pri stárnutí vína. Pri enzymatickej esterifikácii prevažujú estery neutrálne. Estery nižších mastných kyselín sú prchavé už za teploty miestnosti. Avšak na vôňu nápoja vplývajú aj látky menej prchavé, ako sú estery vyšších mastných kyselín a vyšších alkoholov. Vznik jednotlivých esterov, účastňujúcich sa na tvorbe primárneho a sekundárneho bukétu vína, musíme hľadať v biogenéze jednotlivých zložiek, organických kyselín, vznikajúcich pri zrení ovocia, vyšších a nižších alkoholov, aldehydov, ďalej kyselín, tvoriacich sa pri metabolizme aminokyselín alebo alkoholov pri štiepaní glycidov.

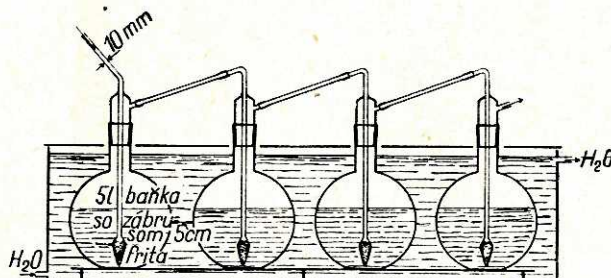
V tejto práci sa pojednáva o zachytávanie bukétnych látok pri kvasení, o chromatografickom rozdelení esterov a o priemernom množstve prchavých esterov niektorých slovenských vín.

Experimentálna časť

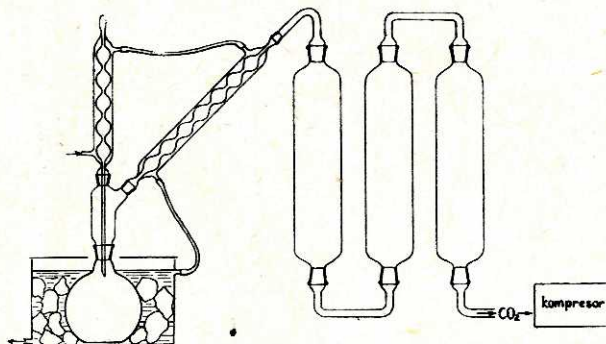
Zachytávanie bukétnych látok

Pri zachytávaní bukétnych látok sa využilo ich schopnosť adsorbovať sa na aktívnom uhlí. Bolo použité jemne mleté živočíšne uhlie, suspendované v destilovanej vode v dvojlitrových bankách s okrúhlym dnom. Zo suda unikajúci plyn bol vedený cez vodný chladič, aby sa ochladil. Aby sa dosiahlo čo možno najlepšieho styku plynnej fázy s adsorbentom, bol plyn vedený z chladiča cez sklenenú frytu.

Adsorpcia sa musí prevádzať stále za zníženej teploty. Aparatúra sa nasadila na 18 hl sud s vlašským rizlingom (r. 1956 Bratislava SAV-VÚVV) a ponechala sa až do dokvasenia (obr. 1). Miesto jemne

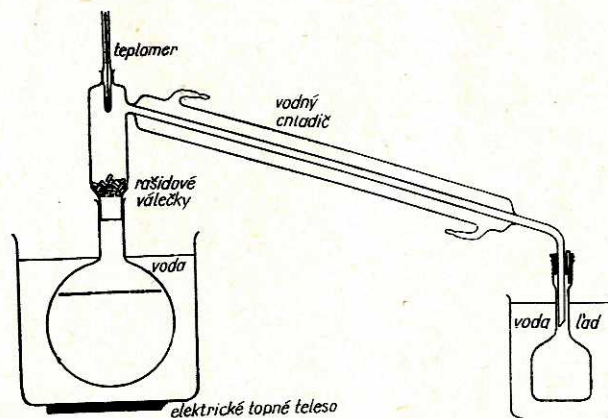


Obr. 1 — Návrh adsorpčnej kolony podľa Lahu



Obr. 2 — Návrh adsorpčnej kolony podľa Navaru

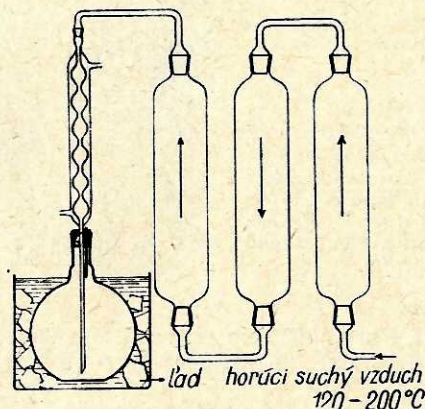
mletého živočíšneho uhlia sa môže použiť aj jemne zrnité živočíšne uhlie (obr. 2). Tu potom plyn postupuje cez frytu do sklenených válcov, naplnených zrnitým uhlím reaktivovaným pri 200 °C. Na jeho povrchu sa zachytávajú bukétne látky a kyslíčnik uhlíčitý odchádza do vzduchu alebo môže byť kompresorom plnený do fliaš.



Obr. 3a — Aparatúra pre dezorpciu bukétnych látok so suspenziou živočíšneho uhlia

Uvoľňovanie bukétnych látok

Uvoľňovanie bukétnych látok z adsorbentu je založené na princípe desorpcie, pričom molekuly bukétnych látok dostanú väčšiu termickú energiu, ktorá prekoná adsorpcné sily povrchu adsorbentu. Za tým cieľom bola použitá celo-zábrusová apar-



Obr. 3b — Aparatúra pre dezorpciu bukétnych látok pre zrnité reaktivované živočišne uhlie

túra (obr. 3a, 3b). Desorpcia sa tiež môže previesť protismerným prehánaním vodnej pary, ktorá uvoľňuje prchavé zložky z adsorbentu, kondenzujúce sa potom v chladiči. Takto získaný kondenzát sa koncentruje rektifikačnou kolonou. Takto bol získaný veľmi aromatický destilát ako alkoholický roztok bukétnych látok.

Kvantitatívne stanovenie prchavých esterov vo víne

Estery sa získavajú destiláciou, potom sa zmydelňujú luhom alebo minerálnou kyselinou, a to takto: Vzorka sa odoberá z fľaše ochladenej na 0-5 °C. Napipetuje sa 100 ml vína do destilačnej banky, pridá sa 25 ml destilovanej vody a destiluje sa veľmi opatrne tak, aby sa zabránilo akémukoľvek unikaniu prchavých látok. Oddestiluje sa presne 90 ml destilátu. Po oddestilovaní sa voľné kyseliny neutralizujú na fenolftaleín 0,1 n NaOH do trvale ružového sfarbenia. Pridá sa 5 ml 0,1 n NaOH na zmydelnenie, ktoré sa prevedie na vodnom kúpeli so spätným zábrusovým chladičom počas dvoch hodín. Zmydelnený roztok sa spätne titruje za horúca s 0,1 n H₂SO₄ do úplného odfarbenia.

Z výsledku sa odpočíta spotreba luhu na slepý pokus. Množstvo esterov sa vypočíta z rovnice:

$10 \cdot (a - b - c) \cdot k = X$ g/1 octanu etylnatého, kde a = množstvo 0,1 n NaOH pridaného na zmydelnenie,

b = množstvo 0,1 n H₂SO₄ spotrebovanej po zmydelnení,

c = množstvo luhu spotrebovaného na slepý pokus,

k = 0,0088 g octanu etylnatého odpovedá 1 ml 0,1 n NaOH,

X = množstvo octanu etylnatého vyjadreného na 1 l skúmaného vína.

Chromatografické delenie esterov na papieri

Estery karbonových kyselín možno chromatograficky deliť po prevedení na hydroxámové kyseliny. Možno ich identifikovať ako červeno-hnedé až červeno-fialové komplexy s chloridom železitým v kyslom prostredí.

a) Úprava vzorky

Z ochladenej vzorky na 0-5 °C sa odebere 250 ml a extrahuje sa s 200 ml dietyléteru, zrazeného peroxydu, v extraktori nepretržite počas 5 hodín. Éterická vrstva sa oddelí v deliacom lieviku a premyje 50 ml destilovanej vody.

b) Príprava hydroxámových kyselín

Éterický roztok sa vysuší s 20 g čerstvo vyžihanej síranu sodného počas 12 hodín. Potom sa síran sodný oddelí, pridajú sa 2 ml alkalického metanolového roztoku hydroxylamínu. Za tým cieľom sa zmieša 10 ml 5% metanolového roztoku hydroxylamínhydrochloridu a 10 ml 12,5% roztoku NaOH v metanole, zmes sa ochladí na 0 °C v chladničke a po usadení a vyčistení kvapaliny sa zmes prefiltruje. Tento roztok sa pripravuje vždy čerstvý, najstarší 3 dni. Banka sa zazátkuje a dá do termostatu o 25 °C na 30 minút. Potom sa pridá 0,2 ml 37% HCl. Vzniklá zrazenina NaCl sa prefiltruje a roztok sa vákuovo na vodnom kúpeli zahustí na 1-1,5 ml. Koncentrát sa doplní na 2 ml a uchováva v chladničke.

c) Nanášanie vzorky

Na chromatografický papier Whatman č. 1 sa kapilárkou nanáša 0,05-0,1 ml koncentráta.

Prehľad obsahu alkoholu, prchavých kyselín

Sorta	Alkohol % obj.	Prchavé kyse- liny mg/l	Estery mg/l
Bouvier Modra 1956	15,00	660	170
Bouvier Modra 1956	14,15	560	280
Bouvier Modra 1956	13,87	830	380
Sauvignon Zem. Šady 1956		500	155
Burgundské bielé Modra 1956	13,59	670	160
Muskát Ottonel Modra 1956	13,12	540	200
Semillon Mlyňany 1956	12,75	320	80
Leánka ŠM Želiezovce 1956	12,85	440	160
Rizling rýnský Želiezovce 1956	12,94	420	180
Rizling vlašský Želiezovce 1956	12,29	440	140
Rizling vlašský Bratislava 1956			170
Ezerjó ŠM Želiezovce 1956	13,50	480	150
Samorodák Bér Želiezovce 1956	11,67	290	150
Vetlinské zelené Zem. Šady 1956		520	170
Furmint Malá Trňa 1956	12,57	310	194
Furmint Malá Trňa 1956	12,85	470	160
Rizling vlašský Malá Trňa 1956	13,40	290	160
Rizling vlašský Malá Trňa 1956	13,87	430	170
Tramín Malá Trňa 1956	14,62	380	118
Tramín Malá Trňa 1956	14,24	370	160
Lipovina Malá Trňa 1956	12,12	360	115
Lipovina Malá Trňa 1956	12,12	350	119
Lipovina Malá Trňa 1956	12,57	320	128
Lipovina Malá Trňa 1956	12,03	390	93
Lipovina Malá Trňa 1956	12,03	320	95
Muskát žltý Malá Trňa 1956	13,96	240	134
Muskát žltý Malá Trňa 1956	13,68	370	106

Tab. 1.

d) Spracúvanie chromatogramov

Použila sa rozpúšťadlová sústava 4 diel objemu amylalkoholu, 1 diel objemu kyseliny octovej a 5 dielov objemu vody. Vyvíjalo sa vzostupne viacnásobne. Detekčné činidlo tvoril 5% roztok chloridu železitého v metanole, okyslený koncentrovanou kyselinou soľnou.

Výsledky pokusov

Kvantitatívne vyhodnotenie prchavých esterov

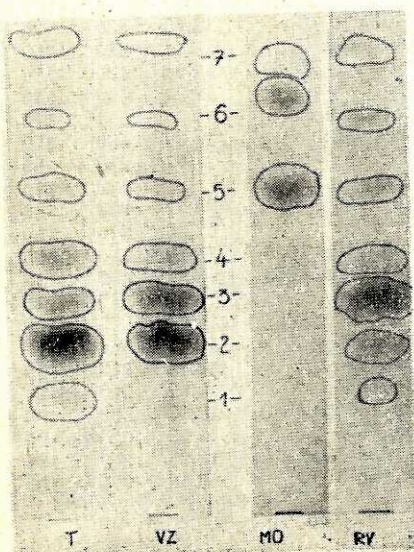
Množstvo esterov kolíše nepravidelne so sortou, ako ukazuje tabuľka I. Je však vidno rozdiel medzi viacej a menej aromatickými sortami. Tento rozdiel sa kryje s degustačným ohodnotením chuti a vône. Vína s väčším obsahom esterov boli degustačne ohodnotené ako vína akostnejšie.

Prehľad obsahu alkoholu, prchavých kyselín a esterov u starších ročníkov vín

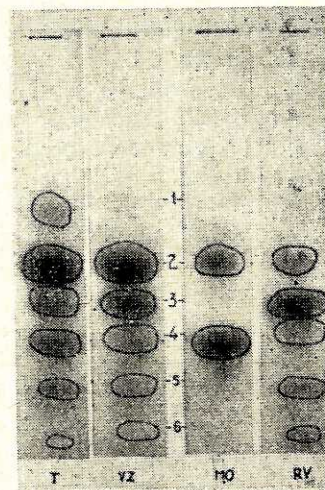
Sorta	Alkohol % obj.	Prchavé kyseliny mg/l	Estery mg/l
Tramín Bratislava 1954	11,75	420	210
Tramín Bratislava 1955	12,30	410	160
Rizling rýnský Bratislava 1954	12,57	590	330
Rizling rýnský Bratislava 1955	12,48	380	290
Veltlínske zelené Bratislava 1953	11,13	410	280
Veltlínske zelené Bratislava 1954	11,40	480	410
Sylvánske červené Bratislava 1947	13,31	830	550
Sylvánske červené Bratislava 1949	10,16	590	350
Sylvánske zelené Bratislava 1949	12,85	560	350
Semilon Bratislava 1953	12,39	440	380
Müller-Thurgau Bratislava 1952	12,21	420	204
Müller-Thurgau Bratislava 1953	12,48	340	270

Tab. II.

Porovnaním tabuľky I a č. II vidieť, že staršie ročníky obsahujú väčšie množstvo esterov ako ročníky mladšie. Sorty, ktoré boli chuťovo a vôňou výrazné mali i väčší obsah esterov. Najstaršie ročníky niektorých sort obsahovali pomerne vysoké množstvo esterov, ako napr. Sylvánske červené 1947, Sylvánske červené 1949 a Sylvánske zelené 1949. Tieto staré sorty boli degustačne hodnotené ako typicky staré vína, zvlášť odlišné od ostatných svo-



Obr. 5 — Škvŕny esterov z bukét-
nych látok Trami-
nu (T), Veltlínskeho zelené-
ho (VZ), Muškátu Ottonel (MO)
a Rizlingu vlašského (RV).
Chromatografia
sostupná.



Obr. 4 — Škvŕny esterov
z bukétnych látok Trami-
nu (T), Veltlínskeho zele-
ného (VZ), Muškátu Ottonel (MO)
a Rizlingu vlašského (RV). Vzostupná
chromatografia.

jím silným aromatickým charakterom, silne zoxydovaným, so silnou starinkou.

Hodnotenie chromatografie

Použitá hore uvedená metodika práce bola vybraná ako najvhodnejšia. Hodnotili sa vína Tramín 1954, Veltlínske zelené 1953, Rizling vlašský 1956 a Muškát Ottonel 1956. Z chromatogramov (obr. 4 a 5) je vidieť nápadný rozdiel medzi jednotlivými sortami, a to zvlášť v počte škvrn, ako aj v ich veľkosti. Zdá sa, že aromatické sorty majú väčší počet škvrn, ako sorty menej aromatické. Tým vzniká domnienka, že je chromatografickým sledovaním esterov možné objektívne charakterizovať jednotlivé sorty.

Súhrn výsledkov

1. Práca prináša pokus zachytiť bukétne látky počas kvasenia hroznového muštu tak, aby sa dali použiť ako aromatizujúce prísady k zlepšeniu menej aromatických sort vína.

2. Pokusili sme sa zistiť množstvo esterov v jednotlivých sortách slovenských vín a sledovať vzájomný pomer medzi prchavými zložkami jednotlivých sort a ich vplyv na charakter vín počas skladovania.

3. Na základe rozdelenia vinných esterov sme sledovali zmeny počas technologického spracúvania vína chromatograficky. Zdá sa, že chromatografickým delením bude možné lepšie ohodnotiť jednotlivé sorty podľa ich bukétu.

ВЫВОДЫ

Работа является опытом улавливания букетных веществ при брожении виноградного мюста с целью их применения в качестве ароматизирующих средств для улучшения менее ароматных сортов вин.

Автор определял содержание эфиров в словацких винах, взаимосоотношение летучих составных частей и их влияние на характер вина при хранении. Хроматографическим разделением эфиров исследовались изменения при технологической обработке вина. Предполагается, что хроматографическое разделение будет способствовать более точной оценке отдельных сортов вин по букету.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, bei der Traubenmostgärung die Bukettstoffe zu separieren, welche als Aromatisierungszusatz zur Verbesserung von weniger aromatischen Weinsorten verwendet werden könnten.

Der Verfasser ermittelte den Estergehalt in den slowakischen Weinsorten, die Korrelation der flüchtigen Be-

standteile und ihren Einfluß auf den Charakter des Weines während der Lagerung. Mittels der chromatographischen Trennung der Estere wurden die Veränderungen im technologischen Weinverarbeitungsprozeß verfolgt. Es wird vorausgesetzt, daß die chromatographische Trennung eine vollkommenere Bewertung der einzelnen Weinsorten vom Standpunkt des Buketts ermöglichen wird.

LITERATŮRA

- [1] FROLOV-BAGREJEV A. M., AGABALJANC G. G.: „Chimija vína“, Moskva 1951
- [2] AGABALJANC G. G.: „Chimico technologičeskij kontrol proizvodstva sovietskogo šampanskogo“, Moskva 1954
- [3] H. Lüthi, Vetsch U.: „Papierchromatographische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren in Traubenmost und Wein“. Der deutsche Weinbau Mainz 1-2, 1953
- [4] HENING K., VILLFORT F.: „Die aromastoffe der Weine“, Inst. f. biochem. u. weinchem. Versuch. u. Forsch. austr. f. Wein u. Gartenbau, Geisenheim. Vorratspfl. u. Mittelforsch. 5 (1942) 313
- [5] FREY A., Weeener D.: „Trennung und Identifizierung von Aromastoffen in Weindestillaten“ Ztsch. für Lebensmitt. und Fösch., Berlin 2 (1956) 127
- [6] Marko M.: „Organická chémia“, Bratislava 1955
- [7] JUREČEK M.: „Organická analýza I“, Praha 1955
- [8] STEIN I.: „Chemia a technológia enzymov“, Bratislava 1956
- [9] HAIŠ K., MACEK M.: „Papírová chromatografie“, Praha 1954
- [10] MEIGH D. F.: „Modern Methods of plant analysis“ 1955
- [11] HERSTEIN K. M., JACOBS M. B.: „Chemistry and Technology of Wines and Liguors“, 1951
- [12] KOCH J., BREKER E.: „Zur Bestimmung u. Bedeutung der Aromazahl bei naturreinen Apfel und Traubensäften“, Ztschr. f. Lebensmittel. u. Forsch. 5 (1953) 329