

Vliv technologického postupu výroby šumivých vín na tvorbu aromatických látek

663.223.2

Ing. BLANKA PARDONOVÁ, Ing. MICHAELA POLEDNÍKOVÁ, Ing. HELENA ŠEDOVÁ, Ing. MIROSLAV KAHLER, CSc.
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

1. ÚVOD

Aróma šumivých vín vzniká vzájemným účinkem velkého počtu organických sloučenin, které jsou jednak produkty látkové výměny kvasinek, jednak přecházejí z výchozí suroviny do konečného výrobku. Největší a nejdůležitější skupiny těchto sloučenin jsou estery, vyšší alkoholy, karbonylové látky, mastné kyseliny, thiole, sulfidy, amidy a terpeny. Na kvalitativní a kvantitativní obsah jmenovaných sloučenin má vliv kromě složení výchozí suroviny a použitého kmene kvasinek pro sekundární fermentaci, ještě vlastní technologie. Aby se posoudil rozsah závislosti tvorby aromatických látek na technologii šumivých vín, porovnávala se vína:

1. z klasické výroby (kvašení v lahvích),
2. z kontinuální výroby podle sovětské licence,
3. z kontinuální výroby podle závodu Starý Plzeňec (dvoustupňový systém),
4. z diskontinuální výroby (kvašení v tancích).

2. VÝSLEDKY A DISKUSE

2.1 Aminokyseliny

Tvorba některých aromatických látek úzce souvisí s metabolismem aminokyselin při sekundární fermentaci a z velké části závisí na jejich koncentraci ve výchozí surovině [1, 2]. Sledování změn obsahu volných aminokyselin v průběhu výroby šumivých vín umožnilo získat určitý přehled o jejich pohybu při různé technologii (tabulka 1).

Význačným rozdílem mezi uvedenými postupy je celková výrobní doba. Zatímco u klasického postupu je 12 měsíců, zkracuje se u diskontinuálního způsobu o 9 mě-

síců a u obou kontinuálních způsobů dokonce o 10 měsíců. Ze zjištěných výsledků je patrný vliv koncentrace kvasinek a délka doby zrání vína na konečný obsah aminokyselin. Víno z kontinuálního kvašení podle sovětské licence obsahovalo prakticky stejné množství aminokyselin jako víno z klasické výroby. Tento zdánlivý protiklad závislosti na době zrání je způsoben neustálým hromaděním kvasinek na polyethylenových kroužcích, které jsou umístěny v posledním tanku kvasné linky. Toto hromadění kvasinek způsobuje především jejich zvýšenou autolýzu, a tím zvýšený obsah aminokyselin ve víně. Podle zastoupení aminokyselin je patrné, že se víno obohacuje především těmi aminokyselinami, které nepříznivě ovlivňují chuť a vůni šumivých vín. Jsou to kyselina glutamová, methionin, threonin a leucin. Jejich přeměnou vlivem činnosti kvasinek, která je umožněna ještě poměrně vysokým obsahem cukru v posledním tanku, vznikají sloučeniny nepříjemného zápachu. U diskontinuálního způsobu byl obsah aminokyselin nižší a odpovídal množství, která bývají v některých francouzských sektích. Koncentrace senzorycky negativně působících aminokyselin u vín vyrobených uvedenými dvěma způsoby (diskontinuální a kontinuální dvoustupňový) byla prakticky shodná s koncentrací zjištěnou u vína z klasické výroby.

2.2 Vyšší alkoholy

Zastoupení vyšších alkoholů v šumivých vínech kolísá v poměrně širokém rozmezí a je ovlivněno nejen metabolismem aminokyselin, nýbrž i řadou technologických faktorů [3, 4]. Chuť a vůně přítomných alkoholů ve víně neodpovídá zpravidla chuti a vůni čistých alkoholů ve zředěném roztoku. Například propanol, 2-methylpropanol a 2-fenylethanol mají příjemnou vůni, 2-fenylethanol

Tabulka 1. Obsah aminokyselin v sektích vyrobených různou technologií

Aminokyseliny	mg/100 ml				
	Výchozí surovina	Klasická výroba	Kontinuální výroba (sov. licence)	Kontinuální dvoustupňový systém	Diskontinuální způsob
Lys	4,44	3,95	4,23	2,88	1,79
His	stopa	stopa	stopa	stopa	stopa
Arg	7,30	5,24	0,85	3,30	2,07
Asp	2,09	1,88	1,63	1,25	0,60
Thr	1,35	1,34	1,10	stopa	0,83
Ser	1,34	1,39	1,39	1,65	0,83
Glu	3,28	2,19	2,73	2,24	1,28
Pro	36,25	29,63	32,89	26,02	24,27
Gly	1,04	1,22	1,02	0,78	0,73
Ala	3,13	2,20	2,52	1,92	1,18
Val	1,18	1,08	1,05	1,43	0,73
Met	0,60	stopa	0,34	stopa	stopa
Ile	0,53	0,26	0,40	0,33	0,17
Leu	2,27	0,76	1,73	0,82	0,40
Tyr	1,71	1,36	1,52	0,98	0,80
Phe	1,35	1,03	1,11	0,92	0,64
Celkové množství	67,86	52,54	54,51	44,52	36,22

Tabulka 2. Obsah vyšších alkoholů v sektích vyrobených různou technologií

Alkoholy	mg/l				
	Výchozí surovina	Klasická výroba	Kont. výroba (sov. lic.)	Kontinuální dvoustupňový systém	Diskontinuální způsob
Propanol	8,1	3,8	4,4	2,6	2,2
2-Methylpropanol	53,3	19,5	17,7	12,8	16,1
Butanol	1,0	0,45	0,38	0,27	0,40
2- a 3-Methylbutanol	158,4	94,1	136,5	88,1	133,1
2-Fenylethanol	32,2	22,1	15,9	13,6	15,1
Celkové množství	253,0	140,0	174,9	117,4	166,9

připomíná vůni růží. Naopak deriváty pentanu vykazují ostrou nepříjemnou vůni [5]. Alkoholy s větším počtem uhlíků než 5 mají podle některých autorů v šumivých vínech pozitivní účinek.

Podle výsledků, které jsme získali (tabulka 2), vyznačuje se klasická výroba nízkou koncentrací obou derivátů pentanu a vyšším obsahem 2-fenylethanolu. Obdobně nízká koncentrace 3-methylbutanolu a 2-methylbutanolu byla zjištěna u vína z dvoustupňové kontinuální výroby. V tomto vínu bylo celkové množství alkoholů nejnižší. Obsah 2-fenylethanolu u zbývajících tří technologických postupů byl přibližně o 40 až 45 % nižší než u klasické výroby. Téměř shodné výsledky byly zaznamenány u vín z kontinuální výroby podle sovětské licence a z diskontinuální výroby. Obě tato vína měla zvýšený obsah derivátů pentanolu.

Tabulka 3. Obsah esterů v sektích vyrobených různou technologií

Estery	mg/l				
	Výchozí surovina	Klasická výroba	Kontinuální výroba (sov. lic.)	Kontinuální dvoustupňový systém	Diskontinuální způsob
Ethylformiát	0,07	stopa	0,15	—	—
Ethylacetát	29,8	24,1	14,9	13,6	13,4
Propylacetát	0,01	0,06	0,10	0,12	0,05
2-Methylpropylacetát	0,04	stopa	0,03	0,03	0,10
Ethylbutyrát	—	0,16	—	0,52	0,12
3-Methylbutylacetát	0,82	0,46	0,40	0,21	1,2
Ethylhexanoát	0,39	0,10	0,18	stopa	0,21
Hexylacetát	—	stopa	—	—	—
Ethyllaktát	4,5	4,7	2,3	12,8	9,0
2-Methylpropylhexanoát	0,08	0,08	0,08	—	0,08
Ethyl-oktanoát	0,60	—	—	—	—
Ethyldekanoát	0,38	stopa	0,20	0,18	0,18
3-Methylbutyl-oktanoát	0,11	1,7	0,18	0,27	0,25
Ethylfenylacetát	0,18	1,2	0,11	0,37	0,11
Fenylethylacetát	0,11	stopa	0,04	—	0,08
Ethyl-dodekanoát	0,16	0,49	0,32	0,39	0,67
2-Methylpropyldekanoát	—	0,63	—	stopa	1,1
2-Methylpropyl-dodekanoát	—	0,07	—	stopa	0,35
Ethyltetradekanoát	1,0	0,50	0,86	0,37	0,71
Celkové množství	38,3	34,3	19,8	29,2	27,6

Tabulka 4. Poměr celkového množství alkoholů k celkovému množství esterů

Označení vína	Poměr alkoholy : estery
Výchozí surovina	6,6 : 1
Klasická výroba	4,1 : 1
Kontinuální výroba (sov. licence)	8,8 : 1
Kontinuální dvoustupňový systém	4,0 : 1
Diskontinuální způsob	6,0 : 1

2.3 Estery

Ve vínech bylo identifikováno 20 esterů, z nichž některé mají výraznou ovocnou nebo květinovou vůni (tabulka 3). Kvalitní šumivá vína mají podle některých sovětských autorů obsahovat více esterů s vyšším bodem varu [6, 7, 8]. Výrazně zvýšená koncentrace esterů s vyšším bodem varu byla zjištěna u vína z klasické výroby (3-methylbutyl-oktanoát, ethylfenylacetát, 2-methylpropyldekanoát.) Koncentrace ostatních esterů, kromě ethylacetátu (asi o 45 % vyšší u klasické výroby) a ethyllaktátu (nejvyšší koncentrace u dvoustupňové kontinuální výroby), byly na téměř stejné úrovni.

Vzájemný poměr celkových alkoholů k celkovým esterům může být do určité míry ukazatelem vyvážení chuťových vlastností vín. Při poměru okolo 4 : 1 až 4,8 : 1 je aroma šumivého vína vyvážené (tabulka 4). Jestliže

Tabulka 5. Obsah mastných kyselin v sektěch výrobních různou technologií

Mastné kyseliny	Výchozí surovina	Klasická výroba	Kontinuální výroba (sov. lic.)	Kontinuální dvoustupňový systém	Diskontinuální způsob
	mg/l				
Kys. octová	11,8	13,0	8,9	14,3	12,3
Kys. propionová	1,9	4,9	1,3	4,8	6,0
Kys. isomáselná	1,7	4,2	1,4	1,5	2,8
Kys. máselná	1,1	1,9	0,32	0,66	0,68
Kys. isovalerová	2,6	2,5	1,2	1,9	2,8
Kys. kapronová	1,1	2,9	0,85	0,78	1,7
Kys. kaprylová	3,6	2,7	1,3	1,7	1,9
Kys. kaprinová	1,5	0,44	0,42	0,65	0,77
Kys. fenylctová	4,4	2,7	3,8	3,8	6,6
Celkové množství	29,7	35,2	19,5	30,1	35,5

Tabulka 6. Obsah karbonylových látek v sektěch výrobních různou technologií

Karbonylové látky	Výchozí surovina	Klasická výroba	Kont. výroba (sov. lic.)	Kontinuální dvoustupňový systém	Diskontinuální způsob
	mg/l				
Ethanal	6,7	10,6	6,8	12,9	8,3
Propanal	—	stopy	—	0,06	0,06
Aceton	2,0	0,73	1,2	0,89	0,51
2-Methylpropanal	1,2	5,2	1,9	2,3	4,9
Butanal	0,07	0,45	0,08	0,12	stopy
Diacetyl	0,06	0,39	0,10	0,30	0,23
3-Methylbutanol	1,7	2,5	3,9	2,2	3,1
Pentanal	0,88	2,3	0,70	2,3	1,5
2,3-Pentandion	stopy	0,33	stopy	0,13	stopy
Hexanal	0,15	0,99	stopy	0,08	0,8
Hexenal	0,19	0,23	0,06	0,43	0,11
Acetoin	0,08	0,74	0,03	0,65	1,9
Heptanal	—	—	stopy	—	—
Oktanal	1,6	3,1	0,83	4,4	2,2
Celkové množství	14,1	26,7	15,6	26,8	22,9

se uvedený poměr změny, a to buď vlivem nízkého obsahu esterů, nebo naopak vysokého obsahu alkoholů, zvýrazní se tím nežádoucí chuťové zabarvení vína ve směru vyšších alkoholů (nepříjemná medicínská příchut), popřípadě ovocnou příchutí (vyšší koncentrace esterů).

2.4 Mastné kyseliny

Mastné kyseliny mají přímý vztah k chuťovým změnám v šumivých vínech, protože mohou být prekursori nenasycených aldehydů, popř. samy ovlivňují konečnou jakost. Hlavní složkou mastných kyselin je kyselina octová, koncentrace ostatních kyselin je podstatně nižší (tabulka 5). Někteří autoři se domnívají, že přítomnost kyselin kaprylové (oktanové) a kaprinové (dekanové) zlepšuje buket šumivého vína. Podle získaných výsledků je patrný rozdíl mezi kontinuálními a stacionárními po-

stupy. Především je to patrné u kyselin isomáselné, iso-valerové a kapronové. Celkové množství mastných kyselin bylo nejnižší u vína vyrobeného podle sovětské licence. Nízká byla zejména koncentrace kyseliny octové a propionové. Většina identifikovaných kyselin u kontinuální výroby dosáhla nižší koncentrační hladiny než mastné kyseliny u klasické nebo diskontinuální výroby.

2.5 Karbonylové látky

Nasycené aldehydy tvoří převážnou část karbonylových látek a v podstatě korespondují s alkoholy, které vznikají v průběhu kvašení [9]. U těchto aldehydů se ostré štiplavé aroma zeslabuje se stoupajícím počtem uhlíků v molekule. Určitý vliv na zvýšení obsahu aldehydů může mít degradace aminokyselin Streckerovou reakcí [10]. Uvedenou reakcí se zvyšuje obsah zejména 2-methylpropanalu a 3-methylbutanal. Koncentrace těchto aldehydů se zvýšila ve všech vínech vyrobených různou technologií. Větší přírůstky byly zaznamenány u stacionárních postupů. Další složkou karbonylových látek jsou vicinální diketony. K nim patří především senzorycky aktivní diacetyl a 2,3-pentandion. Nekvalitní šumivá vína obsahují obvykle okolo 2 mg diacetylů/l. Podle některých autorů neohrožuje koncentrace diacetylů chuťové vlastnosti vína, jestliže jeho obsah není vyšší než 0,8 mg/l [11]. U všech vín vyrobených různou technologií byla koncentrace diacetylů pod uvedenou hodnotou (tabulka 6).

3. METODIKA

Ke všem technologickým pokusům v poloprovozním a provozním měřítku se použila stejná tirážní směs a stejný kmen kvasinek. Kromě běžných analytických metod, použitých ke sledování vlivu jednotlivých technologií na složení šumivých vín, se použilo plynové chromatografie ke stanovení volných aminokyselin [12], těkavých látek [13] a karbonylových sloučenin [14]. Současné senzorycké porovnání všech vzorků vín nebylo prakticky možné, protože se značně lišily celkové výrobní doby.

3.1 Volné aminokyseliny

Přímé stanovení aminokyselin není možné, protože nejsou dostatečně těkavé a musí se proto převést na těkavé deriváty. Příprava vzorku před vlastním stanovením se dělí na dvě části, na přečištění aminokyselin na Dowexu 50 W X8 a na jejich derivatizaci [12].

3.2 Těkavé látky

Ke koncentraci aromatických látek se použila destilace vodní párou a extrakce destilátu směsí pentan - ether (1:2). Získané extrakty se vysušily bezvodým síranem sodným. Z vysušeného extraktu se odpaří přebytek rozpouštědla a zbytek v destilační baňce se použije k analýze [13].

3.3 Karbonylové sloučeniny

Z destilátu vín se izolují karbonylové sloučeniny jako hydrazony. Tímto postupem se určí především těkavé aldehydy a ketony, netěkavé karbonylové sloučeniny, např. ketokyseliny, zůstávají ve víně [14]. Vlastní stanovení vyžaduje regeneraci hydrazonů na původní sloučeniny. K této regeneraci se používá kyseliny α -ketoglutarové [15].

4. ZÁVĚR

Z uvedeného šetření vyplynulo, že použitá technologie částečně ovlivňuje zastoupení aromatických látek v šumivých vínech. Největší kvantitativní odchylky byly zaznamenány u vína z kontinuální výroby podle sovětské licence. Tyto rozdíly jsou způsobeny podle našeho názoru

ru trvalým hromaděním kvasinek v posledním tanku kvasného systému na polyethylenových kroužcích. Neustále stoupající koncentrace buněk v uvedeném tanku způsobuje nejen podstatně jiný průběh biochemických reakcí než u ostatních sledovaných výrobních postupů, nýbrž vyvolává i zvýšenou autolýzu kvasinek. Zastoupení aromatických látek ve vínech z diskontinuální výroby a z kontinuálního dvoustupňového systému se velmi blížilo zastoupení z klasické výroby. Jestliže se považuje obsah aromatických látek ve vínech z klasické výroby za optimální, lze v hlavních rysech shrnout požadavky na jejich zastoupení do těchto znaků jakosti:

1. Nízký obsah derivátů pentanolu (neměl by přesahovat 95 mg/l).
2. Vyšší obsah 2-fenylethanolu (20—35 mg/l).
3. Vyvážené množství esterů, aby poměr celkových alkoholů k celkovým esterům byl v poměru 4:1 až 4,8:1. Při stoupajícím vzájemném poměru se zhoršují sensorické vlastnosti vína.
4. Obsah kyseliny octové by neměl přesáhnout 25 mg/l.
5. Obsah kyseliny isomáselné, isovalerové, kapronové by se měl v průběhu zrání mírně zvýšit, vztaženo na výchozí hodnoty tirážní směsi.
6. Obsah diacetylu by neměl překročit koncentraci 0,8 mg/l.
7. Zabránit při výrobě oxidaci vína, aby se nadměrně nezvýšila koncentrace 2-methylpropanolu, 3-methylbutanolu a hexanolu.

K dodržení uvedených požadavků se musí věnovat zvýšená pozornost výběru vín, která jsou výchozí surovinou pro šumivá vína. V případě nekvalitních přírodních vín nelze očekávat ani u klasické výroby získání jakostního konečného výrobku.

Literatura

- [1] MASSCHELEIN CH. A. et al.: Proc. EBC, 1971, 211
- [2] RAMOS-JEUNEHOMME C., MASSCHELEIN CH. A.: Proc. EBC, 1977, 276
- [3] SENTHE SHANMUGANATHAN S.: Biochem. J. **74**, 1960, s. 568
- [4] INGRAHAM J. L.: Archs Biochem. Biophys. **95**, 1961, s. 169
- [5] HUPP H.: Wein-Wis. **29**, 1974, s. 1
- [6] BEZZUBOV A. A., PIAARSKIJ A. F., JEGOROV I. A., RODOPULO A. K.: Vinoděljje i vinogradstvo SSSR **6**, 1971, s. 59
- [7] RODOPULO A. K.: Příkladnaja biochimija i mikrobiologija T. X, 1974, vypusk 2, 280
- [8] PISARSKIJ A. F.: Příkladnaja biochimija i mikrobiologija, T. II., 1966, vypusk 2, s. 135
- [9] HASHIMOTO N., KUROIWA J.: Rept. Res. Lab. Kirin Brew. Co. Ltd. **15**, 1964, s. 9, 11, 1968, s. 57
- [10] ROONEY L. W., SALEM A., JOHNSON J. A.: Cereal Chem. **44**, 1967, s. 439
- [11] RODOPULO A. K.: Biochimija šampanskovo proizvodstva Piščevaja promyšlenost, Moskva 1975
- [12] ŠEDOVÁ, H., KAHLER M.: Kvas. prům. **26**, 1980, s. 193
- [13] KAHLER, M., POLEDNÍKOVÁ, M., VOBORSKÝ, J.: Záv. zpráva OÚ 11a/15 Stanovení mezních hodnot hlavních těkavých látek ve výčepních pivech, VÚPS, 1975
- [14] KAHLER, M., VOBORSKÝ, J.: Záv. zpráva OÚ 11/2, Vliv kvasného procesu na tvorbu chuťových látek, VÚPS, 1978
- [15] DREWS, B., SPECHT, H., GÜBEL, H. J.: Mschr. Brauerei **19**, 1966, s. 145
- [16] HASHIMOTO, N.: Rept. Res. Lab. Kirin Brew. Co. Ltd., **9**, 1966, s. 1

Pardonová, B. - Poledníková, N. - Šedová, H. - Kahler, M.: Vliv technologického postupu výroby šumivých vín na tvorbu aromatických látek. Kvas. prům. **29**, 1983, č. 3, s. 66—69.

Vedle přímého vlivu výchozí suroviny na jakost šumivých vín uplatňuje se ještě použitá technologie. K bliž-

šímu poznání změn zastoupení aromatických látek způsobených technologií se porovnaly čtyři výrobní postupy, a to klasický způsob, diskontinuální způsob a kontinuální výroba ve dvoustupňovém systému a podle sovětské licence. U posledně jmenovaného postupu se zjistily největší kvantitativní odchylky. Téměř shodné složení aromatických látek jako u vína z klasické technologie bylo dosaženo při aplikaci kontinuálního dvoustupňového systému.

Пардонова, Б., Поledникова, Н., Шедова, Г., Калер, М.: Влияние технологических приемов в производстве шампанских вин на образование ароматических веществ. Квас. прум., **29**, 1983, № 3, стр. 66—69.

Kromě přímého vlivu výchozí suroviny na kvalitu šampanských vín nachází své místo i примененная технология. Для более подробного познания изменений содержания ароматических веществ, вызванных технологией, были сопоставлены четыре способа производства, и то классический метод, прерывный и непрерывный способы в двуступенчатой системе и по советской лицензии. В случае последнего способа были установлены самые большие количественные отклонения. Почти сходных состав ароматических веществ как в винах из классической технологии был достигнут при применении прерывной двуступенчатой системы.

Pardonová, B. - Poledníková, N. - Šedová, H. - Kahler, M.: Effect of Technological Procedure of Champagne Production on Formation of Aromatic Compounds. Kvas. prům. **29**, 1983, No. 3, p. 66—69.

The quality of champagne is dependent not only on a quality of the raw material used but also on the technological procedure proper. To find changes in a content of aromatic compounds resulting from the effect of technology four following production procedures were compared: the classic procedure, the batch procedure, and the continuous procedure in a two stage system according to soviet licence. Almost the same content of aromatic compounds as in champagne obtained from the classic procedure was achieved from the continuous procedure performed in the two stage system.

Pardonová, B. - Poledníková, N. - Šedová, H. - Kahler, M.: Einfluß des technologischen Verfahrens der Schaumweinerzeugung auf die Bildung der aromatischen Substanzen. Kvas. prům. **29**, 1983, Nr. 3, S. 66—69.

Neben dem direkten Einfluß des Ausgangsrohstoffes auf die Qualität der Schaumweine hat auch die angewandte Technologie eine grundsätzliche Bedeutung. Im Rahmen des tieferen Studiums der technologisch bedingten Änderungen in der Vertretung der aromatischen Substanzen wurden vier technologische Verfahren verglichen, und zwar das klassische Verfahren, das diskontinuierliche Verfahren und das kontinuierliche Verfahren in dem Zweistufensystem und nach der UdSSR-Lizenz. Bei dem letztangeführten Verfahren wurden die größten quantitativen Abweichungen festgestellt. Eine mit dem klassischen Verfahren fast identische Zusammensetzung der aromatischen Substanzen wurde bei der Applikation des kontinuierlichen Zweistufensystems erreicht.