

Produkty uboczne fermentacji winiarskiej

a cechy jakościowe wina

Podczas produkcji wina, obok alkoholu i dwutlenku węgla, powstaje wiele innych związków, między innymi: kwasy organiczne, estry, aldehydy, a także alkohole wyższe. Związki te często określane są jako uboczne produkty fermentacji (ang. by-products), co mogłoby sugerować, że są one niepożądanymi składnikami wina. Jednak w odpowiednich ilościach związki te odgrywają bardzo ważną rolę w kształtowaniu cech sensorycznych wina, ponieważ decydują o jego bukietcie oraz smaku.

Ostateczny charakter wina kształtowany jest przez związki pochodzące z surowca oraz związki powstałe w czasie fermentacji i leżakowania. Cechy smakowo-zapachowe, które pochodzą z użytego surowca, określa się jako smak i bukiet (zapach) pierwotny, natomiast związki powstałe w czasie procesu fermentacji tworzą smak i bukiet wtórny, a związki powstałe w okresie leżakowania kształtują smak i zapach leżakowy.

Na skład jakościowy i ilościowy związków aromatyczno-smakowych oprócz rodzaju użytego surowca wpływają: rasa drożdży, temperatura i czas fermentacji, pH wina, dostęp tlenu, a także dodatek SO_2 , związków azotowych czy innych substancji. Ilość zidentyfikowanych lotnych substancji aromatycznych w różnego rodzaju winach wynosi ponad 1 000 (Cabredo-Pinillos i wsp., 2004).

Glicerol. Trzecim, pod względem ilościowym, po etanolu i CO_2 , związkiem wytwarzanym podczas procesu fermentacji

alkoholowej jest glicerol, który powstaje w początkowych etapach biochemicznego szlaku produkcji etanolu. Glicerol jest bardzo cennym produktem ubocznym, który wpływa w dużym stopniu na jakość wina. Jest on oleistą, bezbarwną, przypominającą syrop ciecącą. Nie ma wpływu na cechy aromatu, ponieważ jest bezzapachowy, ale istotnie wpływa na smak wina. Glicerol jest odpowiedzialny za charakterystyczny aksamitny smak win, nadaje im cechy większej ekstraktywności i pełni smakowej oraz większej lepkości. Ponadto przyczynia się do zwiększenia słodyczy, szczególnie win wytrawnych, przy czym ilość glicerolu potrzebna do wykrywalnego zwiększenia słodyczy wynosi $5,2 \text{ g/dm}^3$ (Lubbers i wsp., 2001).

Zawartość glicerolu w różnych gatunkach win wynosi od 6 do 14 g glicerolu na 100 g wytworzonego alkoholu, a najczęściej spotyka się 7-10 części wagowych glicerolu na 100 części wagowych alkoholu. W zależności od gatunku,



wina gronowe mogą zawierać od 4 do 15 g/dm³, jednak w większości przypadków zawartość ta wynosi 7 g/dm³.

Wraz ze wzrostem zawartości cukrów w moszczu wzrasta tempo produkcji i ilość produkowanego glicerolu. Przykładowo: przy zawartości 300 g sacharozy/dm³ drożdże mogą wytworzyć ok. 7,8 g glicerolu/dm³, a przy 400 g sacharozy/dm³ – ok. 5,6 g glicerolu/dm³. Stąd istotny wpływ na zawartość glicerolu ma obecność na winogronach pleśni *Botrytis cinerea*. Pleśń ta przyczynia się m.in. do obumarcia skórki winogrona, odparowania większej ilości wody, a także zagęszczenia soku, które są tym większe im cieplejszy klimat. W winach produkowanych z tego surowca możemy otrzymać nawet 30 g glicerolu/dm³.

Wysokie pH moszczu, jak również znaczna zawartość SO₂ również przyczyniają się do zwiększenia ilości glicerolu w winach. Ponadto ilość wytworzonego glicerolu zależy od rasy drożdży i temperatury fermentacji. Przy czym w zależności od rasy drożdży wzrost temperatury fermentacji może powodować zwiększenie lub zmniejszenie ilości wytwarzanego glicerolu (Wzorek i Pogorzelski, 1995; Remize i wsp., 1999; Yalçın, Özbaş, 2005).

Jak podano wcześniej, powstawanie glicerolu ma związek z wytwarzaniem etanolu. Stwierdzono jednak, że szczepy drożdży modyfikowane genetycznie w kierunku produkcji glicerolu od 1,5 do 2,5-krotnie większej niż szczepy niemodyfikowane wytwarzały jedynie o 0,6-1,2% obj. etanolu mniej. Zatem zdolności drożdży do nadprodukcji glicerolu można wykorzystywać do produkowania win niskoalkoholowych ze względu na korzystny wpływ glicerolu na jakość tych napojów (Remize i wsp., 1999).

Ze względu na pozytywny wpływ glicerolu na smak win, jest on często dodawany do win o niskich walorach sensorycznych, by maskować ich złą jakość. Zależnie czy syntetyczny glicerol jest produkowany z triglicerydów, czy ze związków chemicznych pochodzących z ropy naftowej zawiera on, w pierwszym przypadku, znaczne ilości 3-metoksy-1,2-propanodiolu (3-MPD), a w drugim cykliczny diglicerol (CycDs). Związki te nie są naturalnymi składnikami wina i możliwe jest ich wykrycie za pomocą chromatografii gazowej połączonej z spektrometrią mas (Fauhl i wsp., 2004).

Kwas octowy. Kolejnym istotnym produktem ubocznym fermentacji alkoholowej, który powstaje nawet w warunkach całkowitej sterylności fermentacji jest kwas octowy. Związek ten powstaje w wyniku przekształcenia alkoholu do aldehydu octowego, a następnie przemiany tego aldehydu przy udziale dehydrogenazy aldehydowej. Kwas octowy tworzy się zwykle w ilościach od 0,2 do 0,8 g/dm³. Zgodnie z Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 9 grudnia 2004 r. (Dz.U. 2004 nr 272 poz. 2696) kwasowość lotna (wyrażona jako kwas octowy) fermentowanych napojów winiarskich, nie powinna przekraczać 1,3 g/dm³, a w przypadku napojów winopochodnych nie powinna być większa niż 0,9 g/dm³. Wzrost kwasowości lotnej powyżej wartości ustalonych rozporządzeniami jest z reguły spowodowany działaniem bakterii fermentacji octowej. Niebezpieczeństwo rozmnażania się tych bakterii wzrasta w temperaturze powyżej 26°C. Do podniesienia kwasowości lotnej mogą się również przyczyniać bakterie fermentacji heteromlekowej. Kwas octowy w wysokich stężeniach jest wyraźnie wyczuwalny, a jego nadmierna ilość powoduje ostry, nieświeży, nieprzyjemny zapach

i smak octowy. Natomiast kolor wina, przy obecności tego związku jest żywszy (Wzorek, Pogorzelski, 1995; Paraggio, Fiore, 2004).

Kwasowość lotna win zależy od rasy drożdży, temperatury fermentacji i ilości cukrów w nastawie. Im wyższa zawartość cukrów, tym więcej kwasów lotnych zawiera wino. Drożdże krioofilne, które mają zdolność prowadzenia tzw. zimnej fermentacji, pozwalają otrzymać wina bardziej wysycane CO₂, o wyższej zawartości alkoholu niż wina wyprodukowane przy użyciu drożdży mezofilnych. Wina te charakteryzują się także niską kwasowością lotną oraz bogatymi walorami organoleptycznymi. Ponadto należy zaznaczyć, że proces fermentacji winiarskiej przy użyciu drożdży krioofilnych, trwa znacznie dłużej (Wzorek, Pogorzelski, 1995). Przykładowo



Giudici i wsp. (1995) podają, że wina wyprodukowane przy użyciu drożdży ras kriotolerancyjnych zawierały w przeliczeniu na 1 dm³ 0,09 g kwasu octowego, natomiast w winach uzyskanych z użyciem drożdży mezofilnych ilość kwasu octowego wynosiła 0,23 g. Kusewicz i wsp. (2004) stwierdzili, że w winie otrzymanym przy udziale drożdży rasy *Johannisberg*, wraz ze wzrostem temperatury fermentacji, od 10 do 30°C, ilość kwasu octowego wzrosła od 0,18 g/dm³ do 0,30 g/dm³, natomiast w przypadku drożdży *Syrena* malała.

Kwas mlekowy. W końcowej fazie fermentacji i w trakcie leżakowania wina może tworzyć się kwas mlekowy. Powstaje on w wyniku działania bakterii fermentacji mlekowej, które reprezentują takie rodzaje, jak: *Lactococcus*, *Lactobacillus*, *Pediococcus* i *Leuconostocs*. Przekształcają one kwas L-jabłkowy do kwasu L-mlekowego i CO₂. Proces ten nazywany jest biologicznym odkwaszaniem wina i uważa się go za naturalnie występujący w winach. Kwas mlekowy może powstać także jako produkt uboczny fermentacji

Istotny wpływ na zawartość glicerolu ma obecność na winogronach pleśni *Botrytis cinerea*. Pleśń ta przyczynia się m.in. do obumarcia skórki winogrona, odparowania większej ilości wody, a także zagęszczenia soku, które są tym większe im cieplejszy klimat.

winiarskiej. Tworzy się on przez redukcję kwasu pirogronowego (będącego jednym z ostatnich etapów cyklu fermentacji alkoholowej) przy udziale drożdży winiarskich. Zwykle stwierdza się 1,5-3,5 g/dm³ kwasu mlekowego (Wzorek, Pogorzelski, 1995; Kusewicz i wsp., 2004).

Kwas mlekowy nadaje charakterystyczny, kwasowy smak. Wina, które zawierają wyższe ilości kwasu mlekowego w stosunku do innych kwasów, charakteryzują się pełniejszym i bardziej łagodnym smakiem. Jego obecność wzmacnia kolor i zapach wina. Zastąpienie mocno zdysocjowanego kwasu jabłkowego słabo zdysocjowanym kwasem mlekowym przyczynia się do redukcji kwasowości. W wyniku tych przemian wino uzyskuje także znaczne złagodzenie cech smakowych. Rozkład 2 g kwasu jabłkowego powoduje

cowym produkcie wynosi od 0,1 do 2 g/dm³ i zależy od rasy drożdży i temperatury fermentacji (Giudici i wsp., 1995; Remize i wsp., 1999; Kusewicz i wsp., 2004). Kwas bursztynowy powstaje z kwasu glutaminowego w cyklu kwasów trójkarboksylowych (Krebsa). Kusewicz i wsp. (2004) podają, że wytwarzanie kwasu bursztynowego jest związane także z powstawaniem kwasu jabłkowego, co sugeruje redukcję kwasu jabłkowego do kwasu bursztynowego. Dlatego ilość tych kwasów zmienia się podobnie.

Kwas bursztynowy wchodząc w skład wina nie odgrywa większego znaczenia w kształtowaniu bukietu i smaku wina ze względu na jego niewielkie ilości. Ale estry tego kwasu (np. bursztynian dietylu) odgrywają większą rolę w kształtowaniu cech sensorycznych (Reimze i wsp. 1999).



zmniejszenie kwasowości ogólnej o 1 g/dm³, w przeliczeniu na kwas winowy (Lonvaud-Funel, 1999).

Rozkład kwasu jabłkowego ma duże znaczenie w klimacie chłodniejszym i umiarkowanym, gdzie winogrona zawierają wyższy poziom kwasów i gdzie bakterie kwasu mlekowego dobrze się rozwijają. Z kolei w gorącym klimacie, grona posiadają mniej kwasów i często fermentacja jabłkowo-mlekowa nie jest pożądana (Lonvaud-Funel, 1999).

Z kolei niektóre szczepy drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, rozkładają kwas jabłkowy w warunkach beztlenowych do kwasu pirogronowego, a następnie jest on metabolizowany do etanolu i dwutlenku węgla. Zależnie od szczepu stopień degradacji jabłczanu waha się od 0 do 33%. Aktywność enzymów, dehydrogenaz, które katalizują tę przemianę zależy od NAD lub NADP oraz Mn²⁺ (Kunicka, Szopa, 1996).

Kwas bursztynowy. Wśród kwasów powstających jako uboczne produkty procesu fermentacji wina, powstaje także kwas bursztynowy. Jego ilość w koń-

Estry. Podczas fermentacji burzliwej tworzy się większość estrów. Są one głównie związkami etanolu i kwasów organicznych. W młodych winach znajduje się 25-300 mg/dm³ estrów. Wyższa zawartość tych związków jest w winach typu Porto i Sherry. Tworzenie się ich jest przeważnie katalizowane przez enzymy z grupy esteraz. Estry mogą powstawać także podczas leżakowania, czy przechowywania wina.

Estry, które występują w winie, mogą być lotne i nielotne z para wodną. Mają one istotny wpływ na kształtowanie cech sensorycznych wina. Estry lotne wpływają na kompozycję bukietu, natomiast estry nielotne wchodzi w skład związków wpływających na cechy smakowe. Estry są ważne dla jakości wina, ponieważ one nadają miłe owocowe aromaty i smaki, np. ananasa, banana, brzoskwiń, albo ziołową nutę. Najczęściej w winie występują takie estry jak: octan etylu, octan izoamylu, heksanian etylu, oktanian etylu. Przy czym na skład jakościowy i ilościowy estrów w winie duży wpływ mają drożdże, ponieważ w zależności od rasy uzyskuje się produkt c

różnej ilości tych związków (Sobczak, Konieczna, 1981; Wzorek, Pogorzelski, 1995; Cabredo-Pinillos i wsp., 2004).

Na zawartość estrów w winach wpływa także temperatura fermentacji. Molina i wsp. (2007) podają, że białe wina są produkowane w niższej temperaturze niż czerwone wina, by zachować świeży i owocowy charakter szczególnie pożądanym w młodych białych winach. Autorzy podają, że wina fermentowane w temperaturze 28°C zawierały 25,3 mg octanu etylu/dm³, a w temperaturze 15°C - 45,7 g/dm³.

Ilość estrów w winie zależy także od rodzaju kwasu użytego do zakwaszania nastawu. Pogorzelski i wsp. (1999) stwierdzili większą zawartość lotnych estrów w napojach uzyskanych w wyniku fermentacji moszczy z dodatkiem kwasu mlekowego niż w napojach z moszczy dokwaszanych kwasem cytrynowym. Przykładowo w pierwszym przypadku, estrów lotnych było około 180 mg/dm³ (w przeliczeniu na octan etylu), natomiast przy dodatku kwasu cytrynowego - 100 mg/dm³. Wzrost zawartości estrów w winie jest także proporcjonalnie skorelowany z dodatkiem związków azotowych do moszczu (Garde-Cerdan i Ancin-Azpilicueta, 2008).

Aldehydy. Wśród aldehydów, które powstają jako produkt uboczny fermentacji winiarskiej, najwięcej jest aldehydu octowego. Znacznie mniej tworzy się m.in. aldehydu propionowego, izomasłowego i izowalerianowego. Aldehyd octowy może pochodzić z bezpośredniego utlenienia alkoholu etylowego, ale także może być rezultatem fermentacji moszczu w obecności kwasu siarkowego, który częściowo wiąże aldehyd octowy powstały w wyniku dekarboksylacji kwasu pirogronowego, a tym samym zapobiega jego redukcji do etanolu (Wzorek, Pogorzelski, 1995).

Według Reimze i wsp. (1999), ilość powstającego aldehydu octowego w winach wynosi od 10 do 250 mg/dm³. Natomiast Sobczak i Konieczna (1981) otrzymali wina owocowe o zawartości aldehydów w granicach od 25 do 591 mg/dm³, w przeliczeniu na aldehyd octowy. Przy czym ilość aldehydów zależała od zastosowanej rasy drożdży

Aldehydy nadają maślane, owocowy i orzechowy aromat, niektóre natomiast ostry, gryzący, niekiedy cierpki (Frivik i Ebeler, 2003; Molina i wsp., 2007). W winach typu Sherry czy Malaga odgrywają one bardzo ważną rolę w kształtowaniu cech smakowo-zapachowych, ale np. w winach stołowych, a szczególnie w musujących wyższa zawartość aldehydów nie jest wskazana (Wzorek, Pogorzelski, 1995).

Proces maderyzacji jest ściśle związany z nagromadzeniem się znacznej ilości aldehydów, acetalu, estrów i furfurali - związków charakterystycznych dla win dojrzałych i ma to korzystny wpływ na cechy smakowo-zapachowe win typu „Madera”. Przy czym wzrost aldehydów jest tym większy, im silniejsze jest natlenianie (Wzorek i wsp., 1982).

Zawartość aldehydów w winie wzrasta wraz ze wzrostem dodatku SO₂. Przykładowo, przy dodatku 50 mg SO₂/dm³ ilość aldehydu octowego wynosiła 100 mg/dm³, natomiast przy dodatku 200 mg SO₂/dm³ aż 290 mg/dm³ (Frivik i Ebeler, 2003). Przy czym należy wspomnieć, że podczas fermentacji moszczów czerwonych, bez dodatku lub z niewielkim dodatkiem SO₂, aldehyd octowy wiąże się z antocyjanami, tworząc zmętnienia i osady (Wzorek, Pogorzelski, 1995).

Od ilości aldehydów uzależnione jest powstawanie acetalu. Tworzą się one w podgrzewanych winach i są wynikiem reakcji aldehydów z alkoholami. Acetale wpływają na tworzenie się składników smaku i zapachu (Wzorek i wsp., 1982).

Alkohole wyższe. Do produktów ubocznych fermentacji winiarskiej zalicza się także alkohole wyższe. Są one tak określane ze względu na wyższą masę cząsteczkową niż etanol, a tym samym są związkami trudniej lotnymi. Najczęściej w winie można wykryć takie alkohole wyższe jak np. alkohol: amylovowy, butylovowy, izobutylovowy, czy izopropylovowy. Powstawanie alkoholi wyższych może mieć dwie drogi. Pierwsza z nich to powstawanie z aminokwasów w wyniku deaminacji i dekarboksylacji. W tej przemianie działają drożdże, które odczepiają z aminokwasów amoniak w celu syntezy własnego białka, a pozostałe reszty w formie alkoholi wyższych wydzielane są z komórki. Przykładowo: z waliny tworzy się izobutanol, z leucyny - 3-metylobutanol, z izoleucyny - 2-metylobutanol, z tryptofanu - tryptofol. Alkohole wyższe mogą powstawać także jako uboczny produkt fermentacji cukrów. Heksozy przekształcają się do kwasu pirogronowego, który w wyniku dalszych przemian przekształca się do alkoholi wyższych (Wzorek, Pogorzelski, 1995).

Alkohole wyższe w ilości do 0,3 g/dm³ odgrywają pozytywną rolę w kształtowaniu cech smakowo-zapachowych. Natomiast wyższa koncentracja tych związków może przyczynić się do pogorszenia cech wina, nadając im silny i ostry zapach (Torrea i wsp., 2003). W niektórych winach specjalnych, np. typu Porto wyższe stężenie alkoholi wpływa korzystnie na ich cechy. W winach wytrawnych i półwytrawnych stosunkowo wysoka zawartość alkoholi wyższych jest niepożądana (Wzorek,

Pogorzelski, 1995). Ilość powstających alkoholi wyższych jest nieco wyższa w winach czerwonych niż w winach białych (Wzorek, Pogorzelski, 1995). Przy czym zależy od zastosowanej rasy drożdży (Sobczak, Konieczna, 1981). Dodatek pożywek azotowych fermentującego moszczu powoduje zwiększenie ilości alkoholi wyższych w winach (Garde-Cerdon, Ancin-Azpilicueta, 2008). Również siarkowaniu moszczy wpływa na zwiększenie zawartości alkoholi wyższych w winach (Garde-Cerdon, Ancin-Azpilicueta, 2007).

Podczas fermentacji alkoholowej mogą powstać niewielkie ilości alkoholu metylovowego. Jednak nie jest on zaliczany do produktów ubocznych fermentacji. Metanol tworzy się w wyniku enzymatycznej hydrolizy pektyn. Podczas produkcji wina, w której wystąpiła maceracja (fermentacja miążgi), będzie więcej tego alkoholu. Wina czerwone zawierają ok. 0,15-0,45% obj. metanolu, natomiast w winach białych występują niewielkie ilości tego alkoholu, do 0,05% obj. Nie są to jednak ilości, które mogłyby wpłynąć negatywnie na zdrowie człowieka (Wzorek, Pogorzelski, 1995).

W zależności od rodzaju wina jakie chcemy otrzymać, powstawanie poszczególnych produktów ubocznych fermentacji winiarskiej może być bardziej lub mniej pożądanym. Jednak w odpowiednich ilościach nie wpływają one negatywnie na jakość wina, a wręcz przeciwnie, podnoszą jego walory smakowo-zapachowe.

Literatura dostępna na agro.e-bmp.pl

” Estry są ważne dla jakości wina, ponieważ nadają miłe, owocowe aromaty i smaki, np. ananasa, banana, brzoskwini, albo ziołową nutę.

Estry, które występują w winie, mogą być lotne i nielotne z parą wodną. Mają one istotny wpływ na kształtowanie cech sensorycznych wina. Estry lotne wpływają na kompozycję bukietu, natomiast estry nielotne wchodzić w skład związków wpływających na cechy smakowe. Estry są ważne dla jakości wina, ponieważ one nadają miłe owocowe aromaty i smaki, np. ananasa, banana, brzoskwini, albo ziołową nutę.