

[CS2002]

Análisis sensorial [vino]

Presidente

JOSEP GUASCH

Departamento de Química Analítica y Química Orgánica
Universitat Rovira i Virgili

Ponentes

JOSÉ ANTONIO SUÁREZ LEPE

VICENTE FERREIRA

JORDI TORRENS

M^a CARMEN POLO

M^a LUISA GONZÁLEZ SAN JOSÉ

[CS2002]

Impacto de levaduras y bacterias en los aromas vínicos fermentativos

José Antonio Suárez Lepe

ETS de Ingenieros Agrónomos,
Universidad Politécnica de Madrid, Madrid

En 1989, Rommier señalaba en una nota a la Academia de Ciencias de París, la influencia de las levaduras sobre el *bouquet* de los vinos, después de haber comprobado cómo un mosto del Midi francés después de haber sido sembrado con levaduras de Champagne o de Borgoña, producía vinos cuya fragancia recordaba los famosos caldos de estas regiones. Observaciones análogas se describieron en la misma época con otros sustratos como la sidra y la cerveza, si bien no dejaban de ser observaciones puramente cualitativas y subjetivas.

Cuando se avanza en el dominio de la taxonomía de levaduras y del análisis sensorial, se logran importantes progresos en cuanto a precisión de resultados. Por una parte cobran categoría taxonómica, los vocablos *género*, *especie* y *cepa*, y se designa una levadura con un nombre preciso, y por otra, el análisis sensorial también se dota de una terminología más precisa a medida que avanzan las técnicas analíticas y se van conociendo nuevos componentes volátiles de los vinos.

El metabolismo de las levaduras forma habitualmente alcoholes superiores, aldehídos, ácidos grasos y ésteres, compuestos azufrados, e incluso compuestos fenólicos de molécula sencilla (Dizy, 1983), y algunas cepas son capaces de formar terpenos (Schreier, 1984). Su fisiología está lógicamente condicionada por los agentes fisicoquímicos durante la fermentación (Soumalain et al., 1979), dependiendo también de sus características genéticas (Soles et al., 1982; Ciolfi y Di Stefano, 1983).

Estos compuestos aparecen principalmente como productos secundarios durante la fermentación glicero-pirúvica, particularmente los alcoholes, ésteres y ácidos volátiles, lo que confiere a las levaduras un papel

importante en el aroma del vino. Los alcoholes y los ésteres son los más importantes cuantitativamente. Su impacto en el aroma no es el mismo. Los alcoholes son compuestos que individualmente no presentan olor marcado, pero cuando están diluidos refuerzan el aroma. Los ésteres contribuyen fuertemente al aroma frutal de vinos jóvenes, principalmente los ésteres de ácidos grasos de cadena corta.

Alcoholes superiores

Los alcoholes superiores protagonizan por sí solos y, sobre todo por sus ésteres, un papel importante en el *bouquet* del vino, y contribuyen de manera favorable no sobrepasando los 350-400 mg/L, según Rapp y Mandery (1986). La capacidad de producir alcoholes superiores es una característica general de todas las levaduras, pero la cantidad varía en función del género, de la especie y de la cepa; además, tienen un carácter hereditario y son utilizables para el mejoramiento genético (Giudici et al., 1990). Son producidos anabólicamente a partir de glucosa o catabólicamente a partir de aminoácidos presentes en el medio, posiblemente sintetizados por ellos mismos incorporando nitrógeno amoniacal a esqueletos de cetoácidos por transaminación, y con fines varios como la edificación de sus propias proteínas estructurales.

El mecanismo de Erlich, que lleva implícito sucesivos pasos de descarboxilación, desaminación y reducción, conduce a la formación de alcoholes superiores con un átomo de carbono menos que el aminoácido precursor.

En cualquier caso, la formación de estos productos secundarios, dentro del género *Saccharomyces*, viene determinada por la cepa, con notable variabilidad en función de las condiciones de aireación y temperatura,

como ha sido descrito por Gilliland y Harreson (1966) y Rankine (1967).

Ésteres y ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos son generalmente insuficientemente volátiles como para modificar el perfil aromático de los vinos, con la lógica excepción del ácido acético que es volátil y tiene un umbral de percepción lo suficientemente bajo como para que ejerza un papel extraordinario en los aromas vínicos.

Su formación transcurre, bien por descarboxilación oxidativa del ácido pirúvico e incorporación de coenzima A, o de forma simultánea a la formación de ácido fórmico, también a partir de ácido pirúvico y coenzima A, siendo el primer mecanismo el más unánimemente aceptado (Suárez e Iñigo, 1992).

Como es sabido, la acidez volátil del vino esencialmente ligada a la presencia de ácido acético varía sensiblemente con las especies de levaduras que llevan a cabo la fermentación y constituye un índice negativo en la apreciación de cualquier vino, por la acritud y acescencia que transmite.

El resto de ácidos grasos libres se produce normalmente por oxidación de ácidos de cadena larga o por reacción de los derivados del acetyl-CoA con el agua. Los ácidos de número par de átomos de carbono, C₆ a C₁₂, presentan aromas lácteos, que recuerdan a ciertos quesos, y aunque se encuentran en los vinos en concentraciones muy bajas, pueden desempeñar un papel importante si se oponen a la hidrólisis de los ésteres etílicos correspondientes.

Contrariamente a lo que ocurre con el acetato de etilo, otros ésteres de ácidos grasos tienen un papel muy favorable en el aroma afrutado de vinos blancos, particularmente de los ácidos de 6 a 12 átomos de carbono (Liebich *et al.*, 1970; Bertrand, 1975). El acetato de 3-metil-butilo presenta olor a banana.

Desde los trabajos de Du Plessis (1975) se considera que los ésteres, y más concretamente el octanoato de etilo, son responsables directos de la calidad de los vinos jóvenes.

El lactato de etilo, también de concurrencia positiva en el análisis sensorial, se forma en concentraciones muy variables según la cepa de levadura. Las que forman grandes cantidades de lactato de etilo suelen ser poco o muy poco alcoholígenas y viceversa (Bertrand, 1978).

Acetaldehído y acetales

El acetaldehído se forma durante la fermentación alcohólica por descarboxilación del piruvato que constituye el eslabón final de la glucólisis, gracias a la actividad del enzima piruvato descarboxilasa. La oxidación de alcoholes o la descarboxilación de otros cetoácidos

también puede conducir a la formación de aldehídos.

A pesar de siempre formar parte del aroma normal del vino, el acetaldehído para algunos investigadores a concentraciones altas ejerce un efecto desfavorable, participando directamente en el gusto a «oxidado» (Paul, 1958). Sin embargo, en vinificaciones especiales –como la crianza biológica con cepas de levaduras de flor de los finos andaluces– adquiere gran importancia cualitativa y cuantitativamente, participando directamente él y los acetales en el grado de crianza de los mismos, con toques almendrados.

El etanal es considerado, generalmente, como el componente más típico de los vinos de flor, hasta el punto que Fornachon sostiene que hay correlación entre el carácter de la flor, determinado mediante cata, y la cantidad de etanal presente en el vino. Naturalmente, esta correlación es menos regular cuando se comparan vinos de diferentes orígenes.

Por supuesto, la acumulación de etanal no es, por sí sola, suficiente para comunicar carácter de flor a un vino, pues sabor y aroma son resultado de fenómenos muy complejos; pero es indudable la primordial importancia a este respecto del aldehído y sus productos de transformación. Las cualidades de crianza dependen más de la relación etanal/acetil que de la cantidad absoluta del primero.

Hidrólisis de terpenos

Los componentes aromáticos más estudiados de *Vitis vinifera* son los terpenos, catalogados usualmente como metabolitos secundarios de las plantas. Muchos de estos compuestos están presentes en la uva en una forma no volátil, inodora de precursores liberables por una acción enzimática.

Los monoterpenos (principalmente linalol, geraniol, nerol, y α -terpinol) son constituyentes importantes del aroma de los moscateles, y existen en la uva en forma volátil, y no volátil o inodora de glucósidos. Estos glucósidos son susceptibles de ser hidrolizados según un mecanismo secuencial que hace intervenir diversas oxidasas microbianas (Darriet, 1993).

Saccharomyces cerevisiae posee una actividad β -glucosidasa, segregada entre la pared celular y la membrana plasmática en el transcurso de la fermentación alcohólica, capaz de hidrolizar glucósidos terpénicos como ha sido demostrado en laboratorio, previa purificación del enzima (Dubordieu, 1988-89). Sin embargo, también se ha descrito que ciertos monoterpenos volátiles de la uva desaparecen durante la fermentación, bien por ser arrastrados por el CO₂, por combinarse con otras moléculas, o por ser fijados por las paredes celulares de las levaduras.

En cualquier caso, las levaduras pueden modificar, según la especie o la cepa, el perfil aromático varietal

formando citronelol (limón verde) a partir de geraniol y de nerol, ambos con aromas florales, o como se ha señalado anteriormente en *Saccharomyces cerevisiae*, donde se han puesto en evidencia actividades enzimáticas capaces de hidrolizar glucósidos terpénicos, bien por poseer esa capacidad enzimática endógena de forma constitutiva, o de forma adquirida mediante técnicas de ingeniería genética.

Descarboxilación de ácidos fenólicos

Los fenoles volátiles pueden aparecer en el vino, tanto por metabolismo de las levaduras o de las bacterias como por hidrólisis de fenoles superiores. Son importantes el 4-etilfenol, 4-vinilfenol y 4-vinilguaiacol. La percepción hedónica del 4-etilfenol cambia rápidamente de agradable a desagradable cuando su concentración en el vino pasa de 2 a 4 ppm, pudiendo considerarse entonces como un defecto olfativo, y de percepciones que evocan el clavel o el alelí se pasa a toques de laca o de farmacia, los ácidos *p*-cumárico y ferúlico, descarboxilados por *S. cerevisiae*, se transforman respectivamente en 4-etilfenol y 4-etilguaiacol. La actividad hidroxycinamato descarboxilasa es endocelular y actúa sólo durante la fermentación alcohólica, no habiendo aumento de vinilfenoles en los vinos terminados en contacto con lías.

En vinos tintos, las concentraciones de vinilfenoles encontradas son inferiores a las presentes en vinos blancos, probablemente porque los componentes polifenólicos ejercen una acción inhibitoria de la actividad hidroxycinamato descarboxilasa. No obstante, Chattonnet (1991) ha encontrado cantidades importantes de vinilfenoles en tintos que han desarrollado posteriormente olores «animales» (a zorro), cuyo origen podría ser debido a reducciones por parte de microorganismos contaminantes, donde se incluyen algunas especies de bacterias lácticas.

Conclusiones

Después de la exposición precedente cabe preguntarse, a modo de resumen: ¿cuáles son las moléculas que aportan una contribución favorable al aroma del vino? Y entre estas moléculas, ¿cuáles son las que dependen directamente de la fisiología peculiar de la cepa de levadura o bacteria láctica en cuestión?

La respuesta a estos interrogantes se conoce ya parcialmente, y para profundizar en ella será también necesario hacerlo en los estudios de selección no sólo de cepas, sino de moléculas químicas susceptibles de ser consideradas como criterios de selección de cepas; incidiendo en la importancia de la búsqueda de cepas neutras para determinadas elaboraciones especiales, o

de otros grandes formadores de aromas fermentativos no sólo para viníferas pobres en aromas primarios, sino incluso para destilados de repercusión económica-industrial importante, ya que éstos también derivan de un fermentado. Entendiendo que, a veces, para la consecución de buenos perfiles aromáticos, lo mismo en el vino que en otros productos fermentados, no es una única cepa la que se recomienda para protagonizar la fermentación, sino que se puede tender a la tecnología del cultivo mixto. Con ello se trataría de reproducir la excelente calidad aromática de los mejores vinos de fermentación espontánea tradicional.

Bibliografía

- Bertrand A.: «Recherches sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse» Tesis doctoral de ciencias, Universidad de Burdeos II, 1975.
- Bertrand A., Marly-Brugerolle C., Sarre CH.: (1.978). «Influence du débouillage des moûts et du sulfitage sur les teneurs en substances volatiles des vins et des eaux-de-vie.- I. Etude des vins», *Conn Vigne-Vin* 1978; 12 (1): 35.
- Bertrand A.: «Rôle de la souche de levure dans la production de substances volatils au cours de la fermentation», *Conn Vigne Vin* 1979; 13 (3): 181.
- Bravo F.: «Vinos higiénicos. Compuestos con actividad farmacológica formados en procesos biológicos incontrolados», *Vitivinicultura* 1991; II-7-8: 26.
- Gilliand R., Harreson G.: «Flavour in beer», *J Appl Bacteriol* 1966; 29: 244.
- Giudici P., Romano P., Zambonelli C.: «A biometric study of higher alcoholic production in *S. cerevisiae*», *Can J Microbiol* 1990; 65:17.
- Giudici P., Zambonelli C., Kunkeer E.: «Increased production of n-propanol in wine by yeast strain having an impaired ability to from hydrogen sulfide», *Am J Enol Vitic* 1993; 44 (1): 17.
- Schreier P.: «Formation of wine arome», *Proceeding of alko Symposium of flavour research of alcoholic beverages*, L. Nykanen, P. Lehtonen (eds.), Helsinki, 1984.
- Soles R.M., Ough C.S., Kunkee R.E.: «Esters concentration differences in wines fermented by various species and strains of yeasts». *Am J Enol Vitic* 1982; 33: 94.
- Soumalainen H., Lehtonen M.: «The production of aroma compounds by yeast», *J Inst Brew* 1979; 85: 149.
- Soumalainen H.: «Yeast esterases and aroma esters in alcoholic beverages», *J Inst Brew* 1981; 87: 296.
- Suárez J.A., Iñigo B.: *Microbiología Enológica. Fundamentos de vinificación*, Madrid, Mundi-Prensa, 1992.
- Suárez J.A., Iñigo R., Jorganes F., Iñigo B.: «Microbiología de la fermentación de cerezas. I. Aislamiento y clasificación de levaduras lácticas», *Alimentaria* 1984; 156: 65.
- Suárez J.A., Calderón F., Vila J., Navascués E., Colomo B., Callejo M.J.: «Enzymatic activity of five strains of *Sacharomyces cerevisiae* isolated from Vinifera c.v. Chardonnay from the Somontano (Spain)», *Am J Enol Vitic* (Spain) 1995 (en prensa).
- Suárez Lepe J.A.: *Levaduras vínicas*, Madrid, Mundi-Prensa, 1997.

¿Puede el aroma del vino explicarse con una ecuación química?

Vicente Ferreira González

Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología.
Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Zaragoza, Zaragoza

En las breves líneas que siguen se expone, de una forma crítica, la historia y situación actual del conocimiento acerca del aroma del vino, haciendo especial hincapié en los desarrollos metodológicos y conceptuales que han permitido resolver uno de los problemas más complejos de la ciencia del aroma, así como en aquellos otros paradigmas que el avance científico ha demostrado ser demasiado limitado.

Una visión crítica del estudio del aroma del vino

El aroma del vino es muy complejo, hasta el punto de que en uno de los textos más autorizados de química de los alimentos, el vino aparece clasificado en el grupo de productos cuyos aromas no pueden ser reconstituidos por mezcla de los componentes químicos que los forman.¹ Esta clasificación no es caprichosa, y está basada en el pobre balance de las investigaciones realizadas en el último tercio del siglo pasado. Prueba de la intensidad del trabajo realizado es el hecho de que, en 1979, Schreier cita más de 600 componentes identificados en la fracción volátil de los vinos.² En 1989, en otra ya son más de 800 los componentes citados.³ Sin embargo, las conclusiones de una revisión realizada en 1991 por uno de los investigadores más autorizados acerca de la auténtica dimensión del conocimiento adquirido sobre la naturaleza del aroma del vino son claramente pesimistas, llegando literalmente a hablar de fracaso en la interpretación de este aroma.⁴ Este autor atribuyó dicho aparente fracaso a:

- La no identificación de todos los componentes con relevancia aromática.
- La dificultad de cuantificar todos estos componentes.

- El carácter multivariante del aroma en general, y el del vino en particular.

Resulta aleccionador el realizar algunas observaciones acerca del conocimiento real que se tenía en aquellos años desde nuestra perspectiva:

1. En primer lugar, aunque es verdad que algunos componentes aromáticos muy importantes no habían sido identificados todavía, lo cierto es que la mayor parte de componentes relevantes del aroma del vino ya eran conocidos. Por tanto podemos decir que *no fue la falta de información, sino el exceso de la misma* la que ahogó el esfuerzo realizado por los investigadores de aquellos años. Debe entenderse que no es factible abordar una investigación en la que se hayan de cuantificar 800 componentes para encontrar cuál o cuáles de ellos son los más importantes. Este paso era preceptivo ya que el paradigma de la investigación aromática en aquel tiempo estaba basado en el concepto de valor de aroma;^{5,6} de acuerdo con el cual, para verificar la importancia de un componente debía determinarse su concentración y compararse con su valor umbral.
2. La carencia probablemente más importante fue la *dificultad de comprender y la falta de herramientas para abordar la multidimensionalidad* de la percepción aromática. Esto limitó las posibilidades de éxito a aquellas situaciones en las que el aroma percibido era debido por entero a un único componente, o como mucho, a un grupo de aromas similares. De ahí los tempranos éxitos: la interpretación del aroma de las variedades moscatel, casi por entero debido al linalol y a otros terpenoles,⁷ o el descubrimiento de que las metoxipirazinas, estaban relacio-

nadas con los olores a pimienta de algunos vinos elaborados con Cabernet-sauvignon.⁸

Cambios paradigmáticos y metodológicos claves en el progreso

Los cambios más importantes que se incorporaron en la década pasada a la investigación sobre el aroma del vino son los siguientes:

- a) El uso de técnicas GC-O (*Gas Chromatography-Olfactometry*) dirigidas a jerarquizar, de entre todos los componentes volátiles presentes en el vino, aquéllos con más posibilidad de ejercer algún tipo de impacto.⁹
- b) El desarrollo de estrategias de aislamiento e identificación de todos los componentes presentes en los aromagramas del vino de forma que el catálogo de odorantes presentes en los vinos está ya casi completo.¹⁰⁻¹⁵
- c) El desarrollo de métodos cuantitativos de análisis de los componentes aromáticos del vino, incluyendo componentes presentes en muy bajas concentraciones.¹⁵⁻¹⁸
- d) La introducción de técnicas dirigidas a estudiar la relación existente entre la información química y la sensorial. Fundamentalmente los ensayos de reconstitución y omisión¹⁹ y los modelos de regresión multivariante basados en algoritmos PLS (*Partial Least Square Regression*).²⁰

Puede apreciarse que los cambios introducidos resuelven de forma casi completa las limitaciones anteriormente mencionadas. El uso cada vez más riguroso de las técnicas olfatométricas permite seleccionar las cuatro o cinco decenas de componentes aromáticos más importantes, lo que a su vez permite abordar el trabajo de cuantificación de una forma más racional. Finalmente, la comprensión de la multidimensionalidad de la percepción y la adopción de herramientas para su estudio, van a permitir desentrañar el núcleo del aroma del vino, que está conformado por la contribución de un gran número de componentes, ninguno de los cuales es claramente percibido en la mezcla global.

Los aromas del vino

Una primera idea del papel que los distintos aromas desempeñan en el aroma del vino ha sido obtenida mediante una serie de ensayos conocidos como tests de reconstitución y supresión. En estos ensayos se mezclan los compuestos químicos puros en las concentraciones en que se encuentran en el vino para conseguir reproducir de forma total o parcial el aroma del vino. En experimentos subsiguientes, se preparan nuevas mezclas carentes de uno o varios compuestos, a fin

de medir el efecto que su ausencia ejerce sobre el aroma global.¹⁹ Estos tests permiten evaluar tanto si es posible reconstituir el aroma, como medir de una forma grosera la importancia de los componentes individuales. En el vino estas técnicas no han funcionado tan bien como cabía esperar, y hasta el momento sólo han sido aplicadas con éxito a la interpretación del aroma de algunos vinos relativamente «sencillos», vinos de Schereube y Gewürtztraminer¹⁶ y rosados de garracha.¹⁵ En el caso de vinos más complejos estas estrategias chocan con problemas derivados tanto de la dificultad de reconstituir la matriz como del hecho de que en estos vinos son varios los componentes que intervienen de forma simultánea en el aroma, actuando tanto de forma sinérgica como aditiva o antagónica. No es extraño entonces que los ensayos de omisión no aporten una información clara ya que, a pesar de su aparente complejidad, siguen siendo en esencia univariantes.

Esto obliga a realizar un segundo cambio conceptual y superar la idea de compuesto impacto, sustituyéndola por la de compuesto relacionado con una nota aromática. Esta relación puede ser de predominio, si el aroma del compuesto coincide con el de la nota aromática; de pseudodominancia si es un atributo primario del componente el que coincide con la nota aromática; de contribución neta si es un atributo primario del componente el que está relacionado (sin coincidir) con la nota; de contribución secundaria si es un atributo secundario el que está relacionado; o de negación, si el atributo se opone a la nota aromática.

Las ecuaciones del aroma del vino

Conocidos los compuestos químicos que intervienen en el aroma y habiendo concienciado el carácter multivariante de la percepción, el paso siguiente consiste en la construcción de modelos matemáticos que relacionen la percepción con la composición. Hay todavía varias dificultades en este proceso:

1. El disponer de datos analíticos fiables de todos los componentes con acción aromática.
2. El disponer de datos sensoriales fiables midiendo los atributos aromáticos de un número suficientemente grande de vinos, lo que no está exento de dificultad.²¹
3. La falta de comprensión a un nivel básico de cómo interactúan los componentes aromáticos de mezclas complejas para formar una nueva experiencia sensorial.²² Esto provoca que en la construcción de modelos tenga un componente empírico más alto del deseable.

En nuestro grupo de investigación se ha conseguido

Tabla 1 Datos básicos de algunos de los modelos construidos con la estrategia PLS

Descriptor	r ² valid.	% var	Positivos	Negativos
Madera-vainilla	0,72	53	t-whiskylactona, vainillina, eugenol, vanillato, β -ionona	4-etilfenol, 4-etilguaicol, acetaldehído, fenilacetaldehído, acetato de isoamilo
Frutal	0,67	46	β -damascenona, vanillato, acetoína, vainillina	Fenilacetaldehído, 4-etilfenol, 4-etilguaicol, c-3-hexenol, ácidos grasos C6-C8
Fruta pasa	0,81	66	Isoésteres, β -ionona, acetoína, vanillato	Guaicol, propilguaicol, isoeugenol
Fruta del bosque	0,68	48	Diacetilo, vanillato, β -ionona	4-etilguaicol, 4-etilfenol, fenilacetaldehído, c-3-hexenol
Tostado	0,77	71	Guaicol, metionol, c-3-hexenol, β -damascenona, isoeugenol	Vainillina, isoésteres, alcoholes de fusel
Cuero-animal	0,79	62	4-etilfenol, 4-etilguaicol, 4-propilguaicol, guaicol, alcoholes de fusel, c-3-hexenol, metionol	Vainillina, β -damascenona, acetoína
Madera vieja	0,73	56	Fenilacetaldehído	Vainillina, vanillato, isoeugenol, alcoholes de fusel

producir una serie de modelos con muy buena capacidad tanto explicativa como predictiva en un experimento en el que los vinos fueron descritos sensorialmente por grupos grandes de catadores profesionales, y la frecuencia de citación de una cierta nota aromática se tomó como medida de la intensidad de dicho atributo. De forma simultánea dichos vinos fueron analizados para determinar su contenido en aromas más importantes. Ambas matrices, sufrieron varios procesos de criba, y se construyeron distintos modelos basados en un algoritmo denominado *Partial Least Square Regression* (PLS o PLSR). Los resultados son sumamente alentadores tal y como se resume en la tabla 1, donde puede apreciarse que se consigue interpretar un porcentaje de varianza muy significativo de las notas aromáticas más remarcables de los vinos tintos.

Un aspecto destacado de los modelos es que confirman la existencia de efectos antagónicos entre distintos compuestos y notas aromáticas, así como los efectos sinérgicos de algunos componentes en la percepción de una cierta nota aromática. Además, debe tenerse en cuenta que éstos constituyen una primera aproximación en la que ni se han tenido en cuenta todos los componentes aromáticos, ni se han considerado aproximaciones matemáticas no lineales que podrían encajar mejor con lo que conocemos de la percepción aromática (tabla 1).

Por tanto, y a modo de conclusión, puede decirse que estamos muy cerca de poder expresar, ya lo estamos haciendo en algunos casos, el aroma del vino en forma de ecuación química. Quedan todavía importantes cuestiones prácticas que resolver, así como una se-

rie de interrogantes que ir contestando, pero esta vez, parece que por fin disponemos del bagaje conceptual, científico y técnico necesario para elucidar el aroma de uno de los productos más complejos: el vino.

Bibliografía

1. Belitz H.D.; Grosch W.: *Química de los alimentos*, Editorial Acribia, Zaragoza, 1985.
2. Schreier P.: «Flavor composition of wines: a review», *CRC Food Sci Nut* 1979; 59-111.
3. Maarse H.; Vischer C.A.: *Volatile compounds in food. Alcoholic beverages. Qualitative and quantitative data*; TNO-CIVO, Food Analysis Institute, AJ Zeist, The Netherlands, 1989.
4. Etievant P.X.: «Wine», en: *Volatile compounds in foods and beverages*; H. Maarse, Ed.; Marcel Dekker, Nueva York, 1991: 483-546.
5. Guadagni D.G.; Buttery R.G.; Turnbaugh J.G.: «Odour thresholds and similarity ratings of some potato chip components», *J Sci Food Agric* 1972; 23: 1423-1444.
6. Rothe M.: *Aroma values: a useful concept?*, Aroma Research, Zeist, The Netherlands: 111-119.
7. Ribéreau-Gayon P.; Boidron J.N.; Terrier A.: «Aroma of muscat grape varieties», *J Agric Food Chem* 1975: 23: 1042-1047.
8. Bayonove C.; Codonnier R.; Dubois P.: Etude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de la variété Cabernet-Sauvignon; mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris* 1975; 281: 75-78.
9. Ferreira V.; López R.; Aznar M.: «Olfactometry and Aroma Extract Dilution Analysis of Wines», en: *Analysis of Taste and Aroma*, J. Jackson, ed., Springer-Verlag, Berlín, 2001: 89-122.
10. Guth H.: «Identification of character impact odorants of different white wine varieties», *J Agric Food Chem* 1997; 45: 3022-3026.

11. Ferreira V.; Lopez R.; Escudero A.; Cacho J.F.: «The aroma of Grenache red wine: hierarchy and nature of its main odorants», *J Sci Food Agric* 1998; 77: 259-267.
12. López R.; Ferreira V.; Hernández P.; Cacho J.F.: «Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenache grape varieties: a comparative study», *J Sci Food Agric* 1999; 79: 1461-1467.
13. Aznar M.; López R.; Cacho J.F.; Ferreira V.: «Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS and odor evaluation of HPLC fractions», *J Agric Food Chem* 2001; 48: 2924-2929.
14. Ferreira V.; Aznar M.; López R.; Cacho J.: «Quantitative gas chromatography-Olfactometry carried out at different dilutions of an extract. Key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines», *J Agric Food Chem* 2001; 49: 4818-4824.
15. Ferreira V.; Ortín N.; Escudero A.; López R.; Cacho J.: «Chemical characterization of the aroma of grenache rosé wines. Aroma Extract Dilution Analysis, quantitative determination and sensory reconstitution studies», *J Agric Food Chem* 2002 (en prensa).
16. Guth H.: «Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties», *J Agric Food Chem* 1997; 45: 3027-3032.
17. Ferreira V.; Lopez R.; Escudero A.; Cacho J.: «Quantitative determination of trace and ultratrace flavour active compounds in red wines through gas chromatographic-ion trap mass spectrometric analysis of microextracts», *J Chromatogr A* 1998; 806: 349-354.
18. Tominaga T.; Murat M.L.; Dubourdieu D.: «Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv Sauvignon Blanc», *J Agric Food Chem* 1998; 46: 1044-1048.
19. Grosch W.: «Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chem Sens* 2001; 26: 533-545.
20. Bertuccioli M.; Rosi I.; Picchi M.; Viviani C.: Prediction of wine sensory aroma attributes by wine headspace volatile compounds. *Fourth International Symposium on Cool Climate Viticulture and Enology, Rochester, NY, USA, VII.33-VII.37.*
21. Lawless H.T.: «Descriptive analysis of complex odors: reality, model or illusion?», *Food Qual Pref* 1999; 10: 325-332.
22. Jinks A.; Laing D.G.: «The analysis of odor mixtures by humans: evidence for a configurational process», *Physiol Behavior* 2001; 72: 51-63.

El análisis del aroma aplicado al control de calidad del cava

Jordi Torrens

Departamento técnico, Freixenet, Sant Sadurní d'Anoia (Barcelona)

Durante el proceso de elaboración del cava, son muchas las variables que inciden en las propiedades organolépticas del producto, entre ellas la materia prima (uva), las operaciones prefermentativas, levaduras, adyuvantes, tratamientos físicos, etc., además de la propia crianza en botella.

En las diferentes etapas del proceso las catas descriptivas tienen un papel fundamental. Éstas deben estar diseñadas de manera que contemplen aquellos descriptores más significativos en cada una de las fases del proceso y al mismo tiempo nos permitan predecir su evolución posterior.

Considerando la complejidad del aroma de un vino, en el cual son numerosas las moléculas que lo componen, así como los efectos sinérgicos y antagónicos entre ellas, la interpretación del aroma a partir de los datos analíticos requiere, frecuentemente, de análisis estadísticos multivariantes. La aplicación de modelos estadísticos que nos clasifiquen los productos según determinadas propiedades es también una herramienta útil en cuanto que nos permite conocer en, ocasiones, si un vino corresponde al perfil esperado.

Una de las técnicas más utilizadas para estudiar la composición del aroma es la cromatografía de gases. Ésta nos permite la identificación molecular cuando se acopla a la espectrofotometría de masas (MS), la descripción aromática de los compuestos odorantes mediante la detección olfatométrica (GCO), y finalmente su cuantificación.

La técnica de microextracción en fase sólida (SPME)

Una de las técnicas de cuantificación de compuestos aromáticos que mejor responden a las exigencias del control de calidad por su sencillez y rapidez es la técnica

de *microextracción en fase sólida* (SPME). Consiste en la adsorción de los compuestos volátiles mediante un polímero expuesto en el headspace en equilibrio con el vino, y la posterior desorción de éstos directamente en el inyector del cromatógrafo. Además del simple tratamiento que requiere la muestra, las principales ventajas de esta técnica son la alta sensibilidad para la mayoría de los compuestos volátiles y la selectividad según las condiciones de trabajo (temperatura, tiempo de extracción y tipo de fibra utilizada). Para la validación del método se ha elegido la fibra compuesta por la mezcla de los polímeros PDMS/DVB/CAR, siendo de las cuatro fibras estudiadas (PDMS, DVB, CAR, PDMS/DVB/CAR) la que mayor número de compuestos del aroma ha detectado, así como la que ha ofrecido mayor sensibilidad para la mayoría de ellos. En lo que se refiere a las condiciones de trabajo se ha estudiado la influencia de la temperatura (25, 35, 60 °C), y la del tiempo de exposición (10, 25, 40 min), siendo la temperatura de 35 °C y un tiempo de exposición de 40 minutos las condiciones que menor discriminación entre compuestos han presentado.

Determinación y evolución de los principales compuestos responsables del aroma del vino base

El vino base cava es el que da origen al cava cuando por medio de la inoculación de levaduras y azúcar se le somete a una segunda fermentación en botella. Una vez realizada la fermentación tiene lugar la crianza en contacto con las levaduras, siendo una de las etapas que más tipifica al producto respecto a los demás. En esta fase son muchos los cambios bioquímicos que tienen lugar y muchos los cambios organolépticos que conllevan. De todos modos, la calidad final del produc-

to está muy condicionada con las propiedades organolépticas del vino base, entre las cuales el aroma es uno de los más importantes.

Identificación de los compuestos odorantes

En la tabla 1 se describen todos los compuestos odorantes de un vino base cava analizados mediante la técnica olfatométrica (GCO). Para evaluar la sinergia del resto de compuestos odorantes presentes en el vino sobre dichos compuestos se han realizado degustaciones del mismo vino al que se ha añadido por separado cada uno de los compuestos identificados en concentraciones superiores a su umbral de identificación en vino. Estas prácticas son muy útiles también para unificar criterios de intensidad y descripción entre los componentes del equipo de degustadores para aquellos compuestos propios del vino responsables de su aroma.

Evaluación de su impacto sensorial

Uno de los parámetros que nos permite evaluar la contribución de un compuesto al aroma global es el índice aromático (IA), definiéndose como la relación entre la concentración del compuesto en el vino y su umbral de percepción. Se considera que para que un compuesto participe en el aroma, su IA debe ser superior a 0,5, y su contribución será mayor en cuanto mayor sea éste. Podemos observar en la tabla 1 cómo los compuestos con mayor IA corresponden a aromas de fermentación pertenecientes a la familia de los ésteres etílicos y los acetatos de alcoholes superiores, principalmente octanoato, hexanoato, butirato de etilo y acetato de isoamilo, con IA entre 26 y 360. En segundo término se encuentran los ácidos iso y los ácidos grasos de cadena corta C6 y C8, descritos con notas lácticas y grasas, con IA significativamente inferiores entre 0,2 y 23. No es de extrañar, por tanto, que la nota predominante de un vino base sea la afrutada en cuanto los compuestos con mayor IA son descritos con esta nota.

Cuando se estudia la correlación entre el total de cada una de las familias de ésteres (ésteres etílicos y acetatos) y los componentes individuales que las forman, se observa en todos los casos una correlación significativa ($r > 0,6$; $p < 0,001$). Por el contrario, la correlación entre el total de acetatos y el total de ésteres etílicos es muy baja y no significativa. Esto nos indica que mientras los compuestos dentro de cada familia están correlacionados, éstas son independientes.

Por otra parte, se observa cómo las dos familias de ésteres están relacionadas con la nota de cata afrutada. De un total de 9 vinos base estudiados, por análisis de regresión múltiple entre la nota cata (escala 1 al 5) y el total de ésteres etílicos y de acetatos, se ha obtenido una $R\text{-adj} = 90 \%$, resultando ser las dos familias significativas ($p < 0,001$). A falta de robuste-

cer el modelo con un muestreo más amplio, estos resultados indicarían la participación de las dos familias en el aroma de los vinos base.

Comparación del contenido de ésteres entre el vino base y el cava

Si comparamos el contenido de ésteres entre el vino base y el cava se observa que mientras el contenido total de ésteres etílicos en los cavas de 12 y 24 meses respecto al vino base es de una media del 78 y 64 %, el contenido de acetatos es del 15 y 3 % respectivamente. Esto significaría que la participación relativa de los distintos compuestos responsables de la nota frutal varía durante la crianza, siendo la de los ésteres de etilo mayor que la de los acetatos en cuanto mayor es también la crianza. Esto se constata en el análisis sensorial en el cual se describen en el vino base más notas tropicales, asociadas a los acetatos, que en el cava. Tratándose por tanto, de dos familias de compuestos poco correlacionadas entre ellas y que al mismo tiempo participan en el vino base y en el cava de distinta manera, es de suponer que la relación entre estas dos familias de compuestos en el vino base será una de las causas de variabilidad en el perfil aromático del producto final. Por tanto, podemos pensar a priori, que a partir del vino base se podrá explicar en mayor medida la variabilidad del producto final, siempre que entre las diferentes variables contempladas (analíticas y sensoriales) se encuentren también aquellas que nos permitan diferenciar entre estas dos familias de compuestos y sus relaciones entre ellas.

Clasificación de los vinos según la bodega de elaboración

En la figura 1 se observa cómo el análisis de componentes principales (PCA) de la serie de compuestos determinados por la técnica de SPME nos permite diferenciar vinos base de las diferentes variedades utilizadas en el cava según la bodega en la que se han elaborado. En este caso, los vectores significativos son los correspondientes a la suma de acetatos, ácidos grasos C6 y C8, ácido isovalérico, alcohol 2-feniletilo, citronelol y 4-vinilguaiacol. Del mismo modo, para el cava, el PCA también nos permite diferenciar los cavas según la bodega de procedencia del vino base (figura 2). En este caso se encuentran diferenciados los cavas según el tiempo de crianza, encontrándose entre los vectores significativos los acetatos y ésteres de etilo, lo que nos confirma cómo el contenido de éstos varía durante la crianza.

A partir de estas observaciones, uno de los principales objetivos en el futuro es poder establecer modelos que nos permitan conocer si un vino corresponde al perfil esperado o clasificarlos según las distintas propiedades sensoriales o calidades del producto final.

Tabla 1. Análisis olfatométrico del vino base cava.

I.K	Compuesto	Notas de cata	Va. max.	Va. mín.
990	Isobutirato etilo	fruta, manzana	0,7	2,6
1056	butirato etilo, propanol	mora	26,0	47,0
1088	isovalerato etilo	fruta del bosque, mora	–	1,0
1108	isobutanol	fusel	0,5	1,0
1128	no identificado	floral		
1143	acet. isoamílico	plátano	67,1	157,7
1226	alc. isoamílico	fusel, almendra amarga	0,7	6,3
1255	hexanoato etilo	manzana, piña	96,5	157,9
1294	acet. hexilo	fruta, uva		
1317	isovalerato isoamilo	agrio		
1371	lactato etilo	agrio		
1373	hexanol	hierba	0,1	0,2
1408	cis-3-hexenol	hierba cortada	0,3	1,1
1457	octanoato etilo	manzana, piña, plátano	186,0	360,0
1469	no identificado	cera		
1476	ác. acético	vinagre	0,8	1,8
1495	metional	conserva, patata hervida		
1568	benzaldehido	almendra amarga		
1590	ác. isobutírico	ácido, cítrico	0,2	0,6
1655	decanoato etilo	fruta madura, plátano	1,5	3,0
1660	ác. butírico	queso, leche agria		
1696	ác. isovalérico	queso, sudor pies	7,0	11,4
1724	no identificado	floral		
1728	terpineol	fresco, romero	0,01	0,03
1752	metionol	ajo, mercaptano	1,4	2,7
1855	acet. 2-fenil etilo	rosa, violeta	0,9	2,0
1871	ác. caproico	queso, savia, bosque	11,1	16,0
1888	α -ionona	grosella, violeta		
1899	guaiacol	medicinal		
1951	alc. 2-fenil etanol	rosa	0,5	1,1
1966	δ -octalactona	herbáceo		
1985	no identificado	picante		
1999	4-metil guaiacol	especias		
2023	no identificado	vómito		
1040	furaneol	azúcar quemado, caramelo		
2080	ác. caprílico	queso, rancio	14,9	23,0
2107	no identificado	nube de feria		
2122	no identificado	cuero		
2152	no identificado	hospital, latex		
2179	cinemato de etilo	azúcar quemado		
2214	4-etil fenol	animal		
2222	no identificado	agradable, caramelo		
2244	4-vinil guaiacol	fenólico	0,2	0,6
2249	no identificado	roble		
2272	no identificado	medicinal		
2298	ác. cáprico	graso		
2360	no identificado	herbáceo		
2405	no identificado	queso, tostado		
2428	4-vinil fenol	desagradable, farmacia		

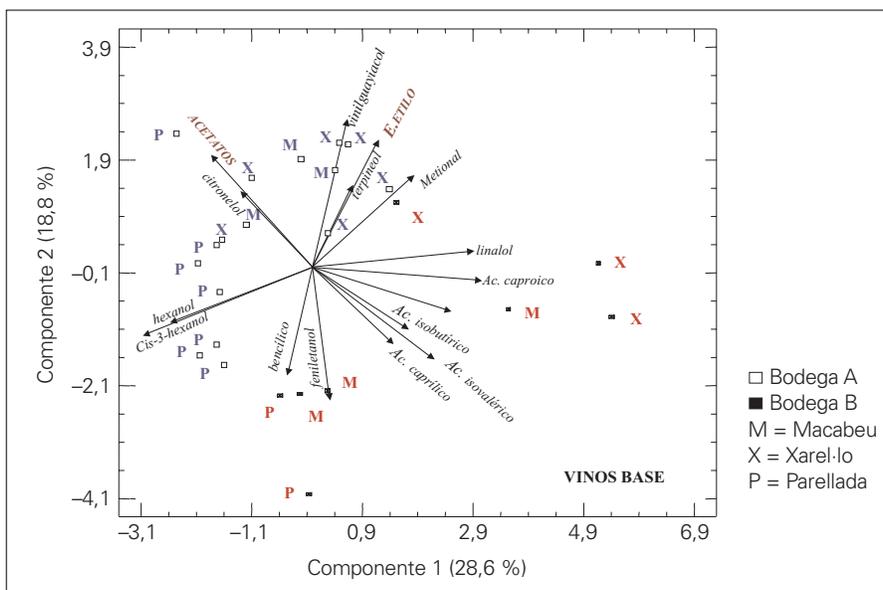


Figura 1. Diferenciación del vino base según su procedencia

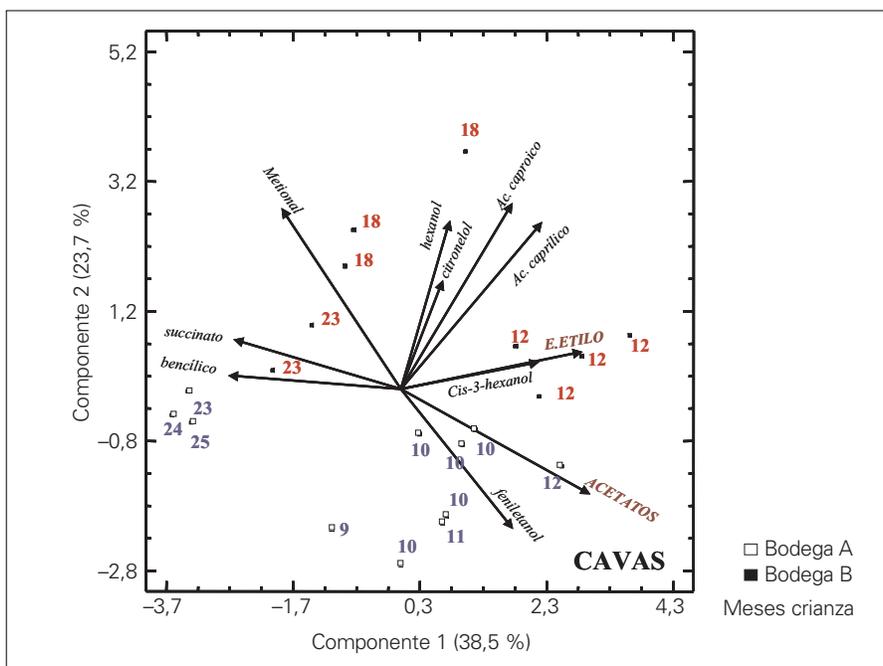


Figura 2. Diferenciación del cava según la procedencia del vino base

Bibliografía

Francioli S.: «Influencia del periodo de crianza en el aroma de los cavas», Tesis doctoral, Departamento de Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, 2000.

Cacho J.F., Ferreira V., López R.: «Molècules d'importància sensorial», *ACE, Revista d'Enologia* 2000; 17 (53): 6-12.

Ferreira V., Fernández P., Peña C., Escudero A., Cacho J.: «Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young spanish wines by multivariate análisis», *J Sci Agric* 1995; 67: 381-392.

Guedes de Pinho M.P.: *La discrimination des cépages. Les acquisitions récentes en chromatographie du vin, applications à l'analyse sensorielle des vins*, 221-240 (1992).

De La Calle García D., Magnaghi S., Reichenbacher M., Danzer K.: «Systematic Optimization of the analysis of wine bouquet components by SPME», *J High Resol Chromatogr* 1996; 19: 257-262.

Whiton D.S.: «Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction for analysis of wine aroma compounds», *Am J Enol Vitic* 2000; 51 (4): 379-382.

Escudero A., Ferreira V., Hernández P., Cacho J.: «Oxidación del aroma del vino: cambios en los perfiles aromáticos e identificación de los compuestos con significación sensorial», Jornadas Científicas 99, Grupos de Investigación Enológica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 1999.

El análisis sensorial como herramienta para evaluar la calidad de la espuma de los vinos espumosos

Carmen Polo

Instituto de Fermentaciones Industriales,
CSIC, Madrid

Una de las características más apreciadas de un vino espumoso es la calidad de su espuma. Esta calidad se suele relacionar con el tamaño de las burbujas que se forman, con la velocidad de su ascenso a través del líquido, con la formación de rosarios, con la aparición de una corona que cubre parcial o totalmente la superficie de la copa, etc.

Cuando el vino espumoso se vierte en una copa, el consumidor dirige normalmente su atención a la observación del desprendimiento de burbujas. Cuando es el catador el que hace esta observación, debe encontrar unos términos adecuados que definan esa percepción y, a ser posible, debe evaluarla, especialmente si desea comparar la calidad de la espuma de distintos vinos. Los investigadores y los técnicos también necesitan métodos que sirvan para definir y evaluar la calidad de la espuma de los vinos espumosos con distintos fines, como el de predecir la calidad espumante de un vino, conocer los factores químicos y/o físicos que influyen en ella, comprobar la repercusión que un tratamiento determinado aplicado al vino base puede tener sobre la espuma del vino espumoso que se obtenga a partir de él, etc.

Se están realizando muchos esfuerzos en la búsqueda de métodos instrumentales que permitan cuantificar este fenómeno. Entre ellos podríamos destacar:

- **Cámaras fotográficas.** Los métodos que utilizan cámaras fotográficas permiten medir la frecuencia de formación de burbujas, la velocidad de crecimiento y su velocidad de ascenso (Liger-Belair *et al.*, 1999).
- **Equipos de vídeo.** Mediante dos cámaras de vídeo dispuestas una encima de una copa y otra a un lado, y un software adecuado, se miden el número y ta-

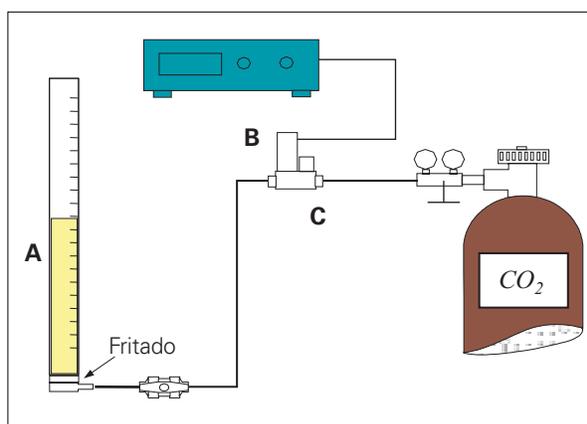


Figura 1 Esquema de un equipo simple que se puede utilizar para medir las características de la espuma de los vinos. A) Columna graduada. B) Medidor de masa de gas. C) Controlador de flujo (Pueyo *et al.*, 1995)

maño de burbujas aisladas en la superficie de la copa, el ancho de la corona y su espesor (Machet *et al.*, 1993).

- **Ojo humano.** Otros métodos se basan en la medida de la altura que alcanza un líquido dispuesto en una columna, cuando se pasa un gas a través de él. En los más sencillos, la medida se hace con el ojo humano (fig. 1) (Edwards *et al.*, 1982; Pueyo *et al.*, 1995).
- **Emisores y detectores de luz y ultrasonidos.** La medida de la altura se consigue también con un emisor y detector de luz en la región del infrarrojo (Maujean *et al.*, 1988) o con un emisor y detector de ultrasonidos (fig. 2) (Moreno-Arribas *et al.*, 2000). Este tipo de equipos permite determinar no sólo la altura que alcanza la espuma, es decir la cantidad total de espuma formada, sino también el tiempo

Tabla 1. Ficha unificada OIV UIOE a l'usage des concours internationaux: VINS EFFERVESCENTS

		Excellent	Très bon	Bon	Satisfaisant	Insuffisant	Remarques éventuelles
Vue	Limpidité	5	4	3	2	1	
	Aspect (nuance)	10	8	6	4	2	
	Effervescence (finesse/persistance)	10	8	6	4	2	
Odorat	Franchise	7	6	5	4	3	
	Intensité	7	6	5	4	3	
	Qualité	14	12	10	8	6	
Gout	Franchise	7	6	5	4	3	
	Intensité	7	6	5	4	3	
	Persistance	7	6	5	4	3	
	Qualité	14	12	10	8	6	
Harmonie/ Jugement global		12	11	10	9	8	

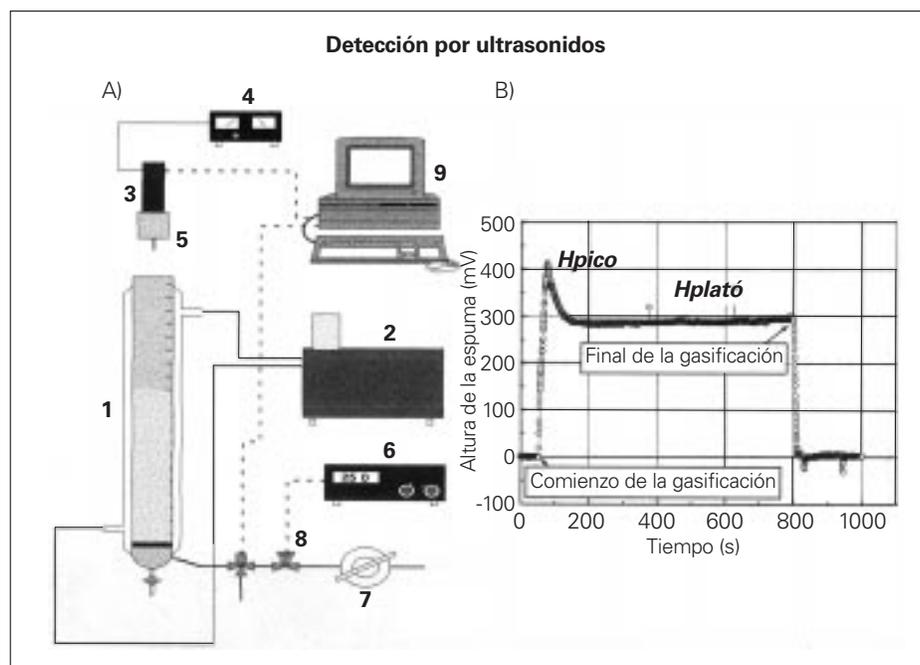


Figura 2 A) Esquema de un equipo de medida de las características de la espuma: 1) tubo de vidrio; 2) baño termostático; 3) transmisor/receptor de ondas de ultrasonido; 4) fuente de 24V; 5) guía de ondas; 6) controlador de flujo; 7) reductor de presión; 8) válvula de regulación; 9) ordenador. B) Diagrama de gasificación (Moreno-Arribas *et al.*, 2000)

que esta espuma permanece una vez cortado el flujo del gas.

La información aportada con estos métodos debe de ser comparada y contrastada con las sensaciones percibidas por el catador. En el momento actual, el catador no puede ser sustituido por ninguna de las máquinas existentes. La información que aportan tanto las técnicas instrumentales como las sensoriales es complementaria.

Existe un gran número de *fichas de cata* que se utilizan para el análisis sensorial de los vinos, sin em-

bargo, le dedican muy poca atención a la evaluación de la calidad de la espuma de los vinos espumosos. Una de las más utilizadas, la unificada de la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) de la Unión Internacional de Enólogos (UIOE), que se emplea en los concursos internacionales de vinos, sólo dedica un apartado a la puntuación de la calidad de la espuma que denomina «efervescencia» y que incluye la «finura» y la «persistencia» (tabla 1). Desde mi punto de vista, esta calificación no es suficiente para evaluar la espuma de los vinos espumosos. Un grupo del Instituto Químico de Sarrià, en colaboración con investigado-

res de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona y con técnicos del Grupo Freixenet, ha diseñado una ficha de cata y un protocolo de evaluación de la efervescencia de la espuma de los vinos espumosos (Obiols *et al.*, 1998). Este protocolo, según mis conocimientos, es el más completo y adecuado para calificar la espuma de un vino espumoso y podría ser utilizado por los catadores.

Bibliografía

- Edwards M., Eschenbruch R., Molan P.C.: «Foaming in winemaking. I», *Eur J Appl Microbiol Biotechnol* 1982; 16: 105-109.
- Liger-Belair G., Marchal R., Robillard B., Vignes-Adler M., Maujean A., Jeandet P.: «Study of effervescence in a glass of champagne: Frequencies of bubble formation, growth rates, and velocities of rising bubbles», *Am J Enol Vitic* 1999; 50: 317-323.
- Machet F., Robillard B., Duteurtre B.: «Application of image analysis to foam stability of sparkling wines», *Sci Alimen* 1993; 13: 73-87.
- Maujean A., Gomerieux T., Garnier J.M.: «Etude de la tenue et de la qualité de la mousse des vins effervescents. I. Mise au point d'une technique de mesure des effervescences spontanée et provoquée des boissons mousseuses», *Bull OIV* 1988; 61: 25-35.
- Moreno-Arribas V., Pueyo E., Nieto F.J., Martín-Álvarez P. J., Polo M.C.: «Influence of the polysaccharides and nitrogen compounds on foaming properties of sparkling wines», *Food Chem* 2000; 70: 309-317.
- Obiols J.M., de la Presa-Owens C., Buxaderas S., Bori J.L., de la Torre-Boronat M.C.: «Protocolo de evaluación de la formación de la efervescencia de la espuma en un vino espumoso», *ACE, Revista d'Enologia* 1998; 15(44): 3-15.
- Pueyo E., Martín-Álvarez P.J., Polo M.C.: «Relationship between foam characteristics and chemical composition in wines and cava (*sparkling wines*)», *Am J Enol Vitic* 1995; 46: 518-524.

Los compuestos fenólicos y las características sensoriales de los vinos

Ma Luisa González San José

Área de Tecnología de los Alimentos,
Facultad Ciencias, Universidad de Burgos, Burgos

La fase visual cobra cada vez más importancia en la calidad de los productos alimenticios por su clara y directa incidencia sobre la aceptación y preferencia de los consumidores. El vino no es ajeno a esta situación y su aspecto se hace más importante sobre todo a medida que el consumidor es más exigente y adquiere más conocimientos sobre el producto. Es evidente que factores como la limpidez (brillo, transparencia, etc.) y color, en su sentido más amplio, son las características visuales más importantes de los vinos, y todas ellas están estrechamente ligadas a los compuestos fenólicos.

El origen principal de los fenoles del vino es la materia prima, la uva, sin embargo no debe olvidarse que el procesado de esa uva y las condiciones en las que se lleve a cabo su transformación condicionarán notablemente la composición fenólica final del vino, y ésta se mantendrá en continuo cambio a lo largo de la crianza y envejecimiento.

La turbidez del vino puede ser de origen microbiológico o químico, siendo parte de la última la contribución de los fenoles, ya sean polímeros de condensación consigo mismo o con proteínas u otros coloides estables como las pectinas. En general, la condensación con proteínas conduce a polímeros de elevado peso molecular que precipitan rápidamente facilitando su eliminación antes del proceso de embotellado. Por el contrario, los polímeros fenólicos se forman más lentamente y se seguirán formando incluso con posterioridad al embotellado; esto implica que pueda aparecer turbidez en la botella. Además, ciertos polímeros fenólicos se comportan como coloides estables hasta pesos moleculares elevados. Su presencia aumenta la valoración, tanto instrumental como sensorialmente, de la intensidad cromática, además de producir sensacio-

nes más intensas de la *capa* y grado de *cubierto* de los vinos, así los vinos son valorados como más oscuros y alcanzan una L (parámetro CieLab) menor.

El color o la cromaticidad del vino depende claramente de su composición fenólica, siendo las reacciones de oxidación, condensación, polimerización, etc., en las que los fenoles se involucran, las responsables de la continua evolución de la cromaticidad del vino. En el caso de los vinos blancos son esencialmente las reacciones de pardeamiento, enzimático en los mostos y no enzimático en los vinos, las que condicionan el color, que varía desde el amarillo pálido de los vinos poco o nada «oxidados» hasta los tonos marrones o incluso negros de los vinos muy oxidados. La presencia de sustratos adecuados para ambas reacciones condiciona el potencial de pardeamiento; así durante la manipulación de las uvas y mostos la actuación de la PPO sobre los cinamatos (sobre todo ésteres tartáricos de los ácidos cinámicos) se ha descrito como el factor más importante de pardeamiento. Posteriormente, en los vinos, el potencial redox, oxígeno, etc., serán los parámetros que condicionen la oxidación fenólica y la formación de polímeros pardos.

En el caso de vinos tintos y rosados, la cromaticidad se asocia más con la presencia de antocianos y de los pigmentos derivados de ellos y formados por reacciones de copigmentación, condensación y cicloadición (fig. 1).

Los antocianos monoméricos a pH ácidos (iones flavilio) presentan coloración roja intensa. Sin embargo, los pH habituales del vino no son los más favorables para ello, por lo que se asocia la coloración a los pigmentos derivados. En el caso de vinos jóvenes, los fenómenos de copigmentación cobran una especial relevancia. La copigmentación supone una asociación no

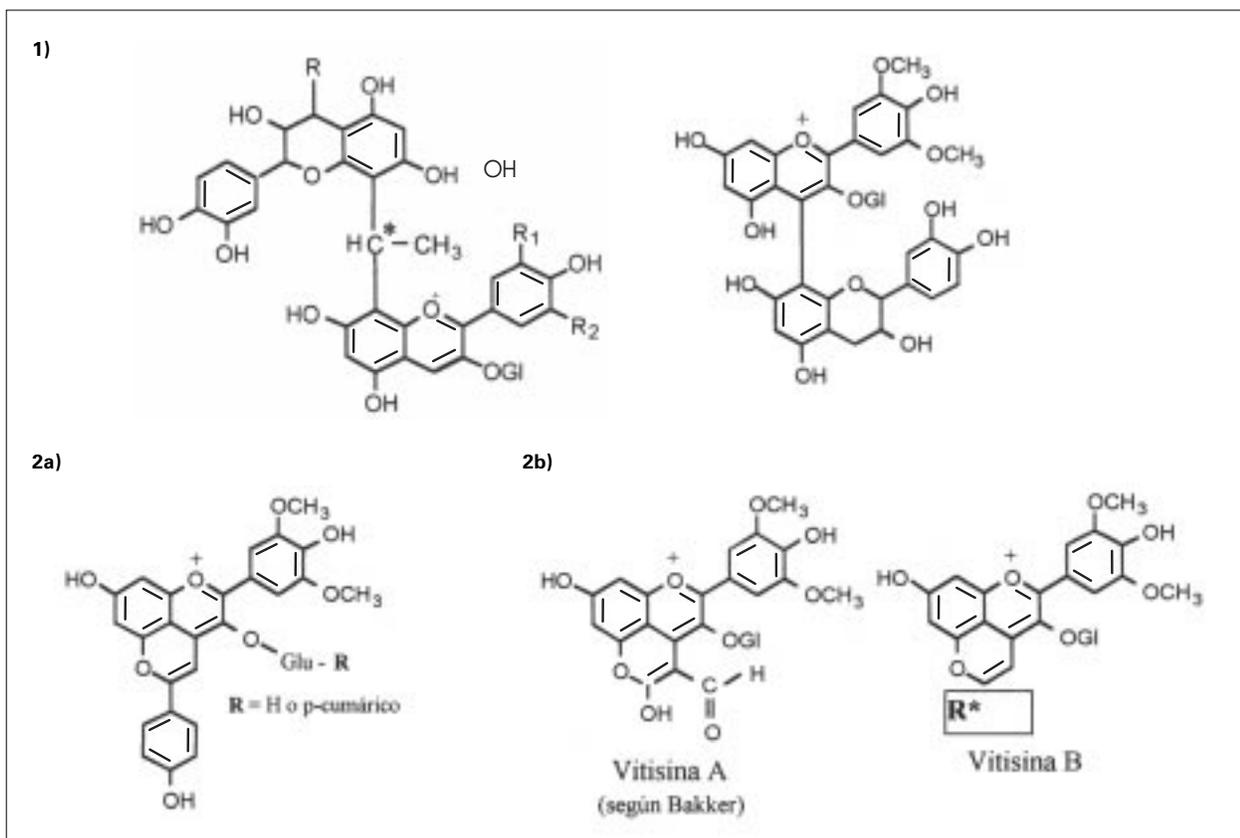


Figura 1 Algunas de las estructuras de «nuevos pigmentos» derivados de antocianos por condensación y cicloadición.

1) Estructura general de las condensaciones mediadas por acetaldehído.

2) Pigmento de condensación directa (Santos-Buelga *et al.*, 1998):

a) Estructura de los pigmentos identificados por Fulcrand *et al.* (1996).

b) Estructuras asignadas por Bakker y Timberlake (1997) y Bakker *et al.* (1997) a los pigmentos vitisina A y B (R* = H).

* Fulcrand *et al.* (1998) describen para la vitisina A la estructura, R* = COOH, y la denominan como derivado pirúvico de la malvidina. La vitisina B que viene de la cicloadición con acetaldehído también se nombra como derivado 4-vinil.

covalente para dar lugar a pigmentos de apilamiento vertical con intenso color, generalmente rojo, aunque pueden darse tanto desplazamientos batocrómicos, los más frecuentes, como hipsocrómicos. Los antocianos pueden actuar como copigmentos de sí mismos, o bien formar estas estructuras sandwich asociándose con otros fenoles (flavan-3-ol, ácidos fenólicos...) u otros componentes de los vinos tales como aminoácidos, polisacáridos, ácidos orgánicos, etc.

Los pigmentos que proceden de la condensación y de la cicloadición son los que se han denominado *nuevos pigmentos* y han sido descritos en su mayoría en sistemas modelos siendo reciente su detección en vinos. La condensaciones más usuales implican estructuras flavonoideas: antociano-flavanol. En general, la condensación directa da lugar a pigmentos rojo-anaranjados, mientras que la mediada por el acetaldehído da origen a pigmentos de coloración púrpura estable.

Por otra parte, la cicloadición supone la incorporación de otras sustancias (como ácido pirúvico) a la estructura antocianica formándose un nuevo anillo

condensado. Los pigmentos resultantes, las vitisinas, presentan en general desplazamientos hipsocrómicos respecto a los antocianos de origen.

Es importante destacar que los nuevos pigmentos son más estables que los monómeros y, por tanto, se supone que son ellos los máximos responsables de la cromaticidad de los vinos «envejecidos».

Además de lo expuesto, muchos trabajos publicados establecen relaciones entre la dotación fenólica y la cromaticidad de los vinos, algunas de las cuales se exponen a continuación.

En general, cuanto mayor es el contenido fenólico global de un vino, mayor es su intensidad cromática, y suele coincidir con las mayores cargas antocianicas.

Los vinos más ricos en sustratos ortofenólicos se oxidan antes, aumentando su tonalidad, y apareciendo más rápidamente los tonos pajizos, marrones o pardos, en los vinos blancos, y los anaranjados y tejas en los vinos rosados y tintos, respectivamente.

A mayor presencia de pigmentos derivados mayor estabilidad del color, la intensidad se mantiene más,

hay mayor permanencia de los tonos púrpuras, y la tonalidad y componente amarilla crecen más lentamente.

La contribución de los fenoles al aroma se debe esencialmente a los fenoles volátiles cuyos orígenes y contribuciones se abordan en otros capítulos.

Amargor y astringencia son parámetros bucales asociados a compuestos fenólicos de naturaleza diversa. La astringencia de las sustancias tánicas es conocida desde antiguo y se atribuye a su capacidad para desnaturalizar las proteínas. Por otra parte, el amargo se correlaciona con la capacidad de interactuar con los fosfolípidos de las membranas celulares de las papilas gustativas.

Diversos estudios ponen de manifiesto que la astringencia de los vinos está relacionada con la presencia de sustancias fenólicas, entre las que destacan los flavonoides, y especialmente los derivados de flavan-3-ol (taninos condensados), aunque también se ha descrito que los taninos hidrolizables (galotaninos) contribuyen a esta sensación, así como también lo hacen otros fenoles más sencillos como el ácido gálico. El grado de polimerización y el número de unidades galoiladas condiciona notablemente su capacidad astringente y de condensación con las proteínas. Taninos aislados de hollejos y pepitas presentaron igual potencial astringente a igual concentración. Las fracciones de menor peso molecular de la pepita eran iguales (en astringencia) a las de mayor peso molecular del hollejo. Ambos tipos de taninos no presentaron diferencias de amargor sobre un vino blanco base, pero sí sobre disoluciones de ácido cítrico siendo ligeramente más amargos los de la pepita. Los antocianos (ACY) aislados presentaron un potencial astringente mucho menor. Cuando los ACY se adicionaron a las disoluciones (ácido cítrico) que contenían los taninos no hubo grandes cambios de la astringencia; sin embargo, al hacerlo sobre los vinos se produjo un aumento significativo de esta cualidad, sin modificarse el amargo.

La isomería desempeña un papel importante sobre la astringencia, así se ha descrito que catequina (cat) es más tánica que epicatequina (epi), también el tipo de dímero, siendo c4-c8 cat-cat menos astringente que c4-c6 cat-cat o que c6-c8 cat-epi. Por otra parte, la esterificación con un grupo galoil en C3 también aumenta el potencial tánico de los monómeros pero no tiene un efecto marcado sobre los dímeros. En general, el grado de astringencia aumenta con el grado de polimerización hasta unidades de peso molecular medio. No obstante, el amargor se comporta de modo contrario; así, los monómeros son más amargos que astringentes y los trímeros, al revés. De nuevo, el tipo de unión entre las unidades afecta al grado de amargor, c4-c6 son más amargas que c6-c8, y también se ob-

serva el efecto de la isomería, siendo epicatequina significativamente más amarga que catequina, por ello muestra mayor persistencia.

La astringencia de los vinos se atribuye a interacciones no covalentes con las proteínas salivares. La capacidad de interactuar con las proteínas salivares ricas en prolina aumenta con el grado de polimerización de las proantocianidinas, al menos hasta pesos moleculares medios-altos (4500 Da), mientras que con las α -amilasas y las BSA aumenta hasta 3400 Da y luego decrece. Algo similar ocurre con los galotaninos.

La capacidad de combinarse con las proteínas (gelatina, por ejemplo) hace que los vinos tratados con estos clarificantes se muestren menos astringentes ya que una cantidad significativa de taninos es eliminada durante la clarificación.

Tanto el amargo global como la sensación de astringencia final depende de la presencia de otras sustancias que puedan enmascararlas como los azúcares.

Algunos estudios indican que es el cambio de viscosidad inducido por la presencia de azúcares lo que modifica la sensación de astringencia más que el aumento de dulzor. La incidencia del alcohol no parece tener un efecto ni sinérgico ni antagónico importante, y el efecto de los ácidos como el cítrico es contradictorio según los trabajos publicados, ya que mientras que unos muestran no encontrar diferencias otros señalan un efecto sinérgico dependiente del ácido. Debe señalarse que si existe coincidencia en el pH del medio afecta a la percepción de la astringencia que se intensifica a pH más ácidos. Por otra parte, a temperaturas más bajas la percepción de la astringencia disminuye, pero con un efecto menos significativo que el que produce la modificación del pH.

Respecto al amargor, el alcohol intensifica la duración y persistencia de la sensación, y, sin embargo, el pH parece modificar poco la sensación amarga de los vinos. La presencia de azúcares y otras sustancias dulces amortigua el amargo significativamente.

La contribución de los fenoles a la sensación de amargor, y su capacidad astringente aumenta considerablemente la persistencia de la sensación bucal, y contribuye al «cuerpo» del vino confiriéndole estructura o «presencia».

El equilibrio y redondez de los vinos queda asociado también a los fenoles precisamente por esta contribución a la astringencia, que deberá alcanzar su justo equilibrio con la acidez, el grado alcohólico, la suavidad de la glicerina, etc. No debe olvidarse que no todos los «taninos» producen sensaciones astringentes iguales, así en aras a la calidad se buscan taninos «dulces» astringentes, pero no ásperos y carentes de notas verdes (herbáceas) desagradables.

Bibliografía

- Boulton R.: 2001. «The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review», *Am J Enol Vitic* 2001 ; 52 (2): 67-87.
- Cheynier V., Moutounet M., Sarni-Manchado P. : 2000. «Los compuestos fenólicos», en: C. Flanzy, *Enología: fundamentos científicos y tecnológicos*, Madrid, Ed. AMV y MundiPrensa, 2000.

Análisis sensorial [Vino]

El vino es, sin lugar a dudas, uno de los productos de consumo donde más y mejor se ha desarrollado el análisis sensorial y la química analítica. Los métodos tradicionales han cedido espacio a técnicas más perfeccionadas que permiten no sólo valorar las cualidades de un vino sino además modificarlas siguiendo el gusto del consumidor.

Fueron precisamente estas nuevas metodologías las que motivaron la parte más apasionada del debate. Los participantes se interesaron especialmente por el estado actual de las investigaciones encaminadas a encontrar nuevas correlaciones entre la composición fenólica y las características del vino como el aroma, el color o el amargor. Se habló además, de las técnicas utilizadas para medir estas características y que complementan las interpretaciones de los paneles de cata. Pero, en contraposición al interés por los avances que están invadiendo los sistemas de elaboración, algunos participantes se preguntaban qué suerte correrían las bodegas que siguen utilizando métodos tradicionales. Ante esta cuestión, se replicó que los nuevos conocimientos y muchas de las herramientas que aportan no están en absoluto refidos con las técnicas de vinificación tradicionales.

La ponencia de Vicente Ferreira, que intenta reproducir en su Departamento de Química Analítica mediante una ecuación química el aroma de un vino, fue la otra gran protagonista del debate. La posibilidad de



Vicente Ferreira (*derecha*) y Jordi Torrens



Mª Luisa González

sintetizar artificialmente un líquido con un aroma equiparable generó repetidas preguntas acerca de la naturaleza y proporción de los compuestos utilizados. Algunas opiniones se mostraron escépticas acerca de las posibilidades de este trabajo, teniendo en cuenta que en las características aromáticas de un vino intervienen numerosos sinergismos e interacciones difíciles de controlar. En cuanto a las cualidades organolépticas del producto resultante, Ferreira señaló que el análisis sensorial descriptivo clásico no era muy efectivo en el tipo de trabajo que ellos estaban realizando y que únicamente se valían de paneles de cata para realizar *estudios de conteo* o citaciones de descriptores elegidos voluntariamente por los catadores. Además, no se abstuvo de aclarar que sólo habían tenido buenos resulta-

dos con vinos rosados y blancos. A pesar de los numerosos intentos, la complejidad aromática de los vinos tintos se les sigue resistiendo.

Las últimas intervenciones se encargaron de volver el debate al cauce que había marcado la primera mesa, haciendo patente una preocupación que evidenciaron los mismos participantes. «Existe un triste divorcio entre los especialistas en aromas y los especialistas en sensorial, el tratamiento sensorial con que el que apo-

yan sus trabajos los especialistas en aromas es bastante pobre y el tratamiento de análisis de aromas con que enfocan sus trabajos los especialistas en sensorial es prácticamente nulo». La réplica, algo más esperanzadora y desafiante concluyó que «hoy no tenemos una solución para evitar este divorcio; el problema será que no la hayamos encontrado dentro de dos años. Para eso estamos aquí».