

MODELIZACIÓN ESTADÍSTICA DEL DESCRIPTOR "MINERALIDAD" EN FUNCIÓN DE LAS PROPIEDADES SENSORIALES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL VINO

Modelización estadística del descriptor "mineralidad" en función de las propiedades sensoriales y composición química del vino

E. Zaldivar¹, D. Molina², A. Palacios^{1y3}

(1) Laboratorios Excell Ibérica S.L.; (2) Outlook Wine, TheBarcelona Wine School; (3) Universidad de La Rioja.

1- RESUMEN:

Cuando se habla de "mineralidad" en vinos es habitual encontrar términos descriptivos en vocabulario de catadores como sílex, pedernal, humo de cerilla, queroseno, goma de borrar, pizarra, granito, piedra caliza, terroso, alquitrán, carbón, grafito, polvo de roca, piedras mojadas, salado, metálico, acerado, ferroso, etcétera. Estos son solo algunos de los descriptores que se pueden comúnmente encontrar en las notas de cata de vinos que muestran este perfil sensorial. Sin embargo, no todos los vinos muestran esta huella mineral a nivel aromático y gustativo. En el presente trabajo se ha utilizado la herramienta estadística llamada regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS: "*PartialLeastSquare*") para modelizar matemáticamente el atributo mineral del vino, consiguiéndose fórmulas donde la composición química y los atributos sensoriales, de forma conjunta, actúan como variables predictivas, tanto para vinos blancos como para tintos, con la finalidad de que ayuden al entendimiento del término y a idear una aproximación vitivinícola por si fuese preciso imprimir este atributo en el vino a elaborar.

2- INTRODUCCIÓN:

Determinadas variedades de uva son más proclives que otras a la hora de generar este tipo de impronta, como son las blancas internacionalmente conocidas Riesling, Chardonnay, Cheninblanc, Sauvignonblanc, GrünerVeltliner, Albariño entre otras y de las tintas Syrah y Cariñena, y en menor grado

Cabernet franc, Merlot, Cabernet sauvignony otras como Nebbiolo y Barbera. Entre todos estos vinos se pueden encontrar algunos aspectos en común cuando expresan “mineralidad”, cuando son cultivadas en climas de perfil frío, fresco y/o marginal, cosechadas en vendimias tempranas evitando la sobremaduración, con acidez elevada, en elaboraciones de carácter reductivo y con dosis generosas de sulfuroso. En general suelen ser vinos de perfil “*single vineyard*” que buscan potencialmente reflejar la expresión de un terruño, aunque no es exclusivo de estas “*cuvées*”, ya que hoy en día existen vinos en el mercado de producción masiva a precios populares producidos en distintos países del mundo que también revelan un perfil sensorial de carácter mineral. En numerosos casos suelen ser vinos blancos secos de alta acidez y de forma relevante con un perfil aromático afrutado bajo. En la gran mayoría de ocasiones esta percepción es interpretada por los prescriptores importantes del mercado y por los consumidores como un valor de calidad intangible que ensalza el valor hedónico y económico del vino.

No cabe duda de que el concepto que transmite el término “mineralidad” en los vinos es ciertamente uno de los atributos más misteriosos desde el punto de vista químico y sensorial. Poco se sabía hasta la fecha, ya que no se habían realizado estudios en profundidad de cómo ciertos compuestos químicos pueden afectar a la descripción del término “mineralidad” por parte del catador y del consumidor. Como anteriormente se ha menciona, la “mineralidad” en los vinos está frecuentemente asociada al concepto “*terroir*”, a menudo con claros fines comerciales, donde la expresión vinculada al suelo permite justificar o argumentar la autenticidad del origen del vino, existiendo ejemplos de etiquetas en el mercado que claramente transmiten este mensaje con imágenes y nombre asociativos. Sería por tanto fácil vincular el término “mineralidad” a la composición y contenido de minerales presentes en un vino, si bien no existen estudios científicos previos suficientemente fundamentados como para establecer dicha asociación directa.

Este estudio es la consecuencia de la investigación previa ya publicada “*Bases químicas del carácter mineral a nivel olfativo y gustativo en vinos blancos y tintos*”, y su objeto es verificar la hipótesis de que ciertos compuestos químicos, y no esencialmente el contenido en metales, son los responsables del uso del atributo mineral del vino. El presente trabajo concluye mencionando los

compuestos químicos asociados al término mineral y propone algoritmos matemáticos predictivos frente al afamado término.

Es ampliamente sabido que en el mundo del vino hay una enorme lista de descriptores para transmitir mediante lenguaje articulado las cualidades, tipos y estilos de vinos a nivel sensorial. Sin duda, el uso del término “mineralidad” está muy de moda entrado el siglo XXI y es muy utilizado por productores, distribuidores, y especialmente por catadores y famosos gurús como un valor de relevancia diferencial y distinción entre los vinos, sobre todo los de gama alta y elevado precio. Hablar de “mineralidad” en la descripción de un vino es añadirle potencialmente valor sensorial y comercial.

Desde ya hace una década, el impacto que tiene la interpretación de este término alcanza importancia a escala internacional, existiendo la fuerte necesidad de encontrar las posibles causas y el origen de asociación del término “mineralidad” con la presencia de compuestos volátiles odoríferos, ciertos minerales u otras sustancias aromáticas o sápidas que puedan provenir del suelo, del mismo metabolismo de la planta y/o de los tratamientos enológicos aplicados en bodega.

La falta de una definición realmente argumentada acerca del término mineral se ha convertido en el propio talón de Aquiles de este poderoso término. Aquí surge la enigmática división entre los que se definen como seguidores “mineralistas” y que suelen coincidir con el perfil de los “*pro-terroir*”, contra los “anti-mineralistas”, que a su vez suelen ser también escépticos con el mismísimo concepto “*terroir*”, el término de marketing más poderoso de la industria del vino.

Este estudio tiene como objetivo final ver la posible asociación de la composición química del vino y de sus atributos sensoriales con la “mineralidad” del vino y utilizar estos elementos como variables que formen parte de fórmulas matemáticas predictivas del potencial carácter mineral del vino.

3-. MATERIALES Y MÉTODOS:

Con el objetivo de evaluar la implicación de la composición química en el atributo mineral evaluado mediante análisis sensorial descriptivo siguiendo la

normativa ISO 11035 por un panel de cata formado por jueces expertos entrenados. Se cataron un conjunto de 17 vinos y se llevó a cabo posteriormente un análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS: “*PartialLeastSquaresregression*”) con los datos obtenidos mediante el empleo del software estadístico XLSTAT 2017 Addintós.

La metodología estadística de regresión de mínimos cuadrados parciales es un análisis que tiene relación con la regresión de componentes principales, en lugar de encontrar hiperplanos de máxima varianza entre la variable de respuesta y las variables independientes, se encuentra una regresión lineal mediante la proyección de las variables de predicción y las variables observables a un nuevo espacio. El método de mínimos cuadrados parciales se introdujo por el estadístico sueco Herman Wold. Aunque las aplicaciones originales estaban centradas en las ciencias sociales, la regresión tipo PLS es hoy en día más utilizada en quimiometría y áreas relacionadas como la sensometría.

Para abordar este objetivo se tuvieron en cuenta todas las variables analizadas: parámetros químicos rutinarios, compuestos volátiles obtenidos mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (CGSM), composición en metales por absorción atómica (AA), elementos traza por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y los atributos sensoriales del análisis descriptivo proveniente de las puntuaciones de los catadores.

En un primer paso y con el fin de reducir las variables que formarían parte de los algoritmos matemáticos predictivos, se tuvieron en cuenta varios criterios de selección, (Aznar, M. *et col.*; 2003):

- Nivel elevado de correlación positiva o negativa entre el compuesto químico y el atributo “mineralidad”, ídem para los atributos organolépticos.
- Tanto por ciento elevado de varianza explicativa por el modelo y un valor Q^2 acumulado lo más alto y cercano posible a 1.

Se realizó posteriormente un proceso de búsqueda dinámica del mejor modelo PLS. Para ello se tomaron en consideración aquellos compuestos y familias químicas con una relación en su concentración entre el valor máximo y el mínimo mayor de 2 y con valores de aroma que cumplieran la condición $OAV_{max}/OAV_{min} > 1$, ya que son los compuestos que pueden aportar diferencias

significativas en la percepción sensorial frente a las puntuaciones del atributo mineral por parte del panel de catadores. Para reducir el número de variables de los modelos se realizó un análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), reteniendo aquellos compuestos químicos que mostraron una correlación significativa a un nivel de confianza del 90% con el atributo "mineralidad" olfativa y gustativa.

4-. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

4.1-. Modelización de la "mineralidad" aromática

4.1.1-. Modelización de la "mineralidad" aromática en base a la composición química de los vinos:

En la *Tabla 1* se describen los resultados obtenidos en el estudio de correlación ($p < 0,1$; nivel de significación al 90%) entre las puntuaciones obtenidas por el panel de catadores expertos para el descriptor "mineralidad" olfativa y los compuestos químicos volátiles y no volátiles de las muestras del estudio. En negrita figuran las variables con sus coeficientes de correlación. Tan sólo los compuestos: ácido isobutírico, ácido octanoico, β -feniletanol, acetato de isoamilo, acetato de etilo, decanoato de etilo, alcohol isoamílico y 4-mercapto-4-4-metil-2-2-pentanona mostraron ser significativos para el descriptor "mineralidad" olfativa, siendo por tanto incluidos en el modelo PLS final. Se debe considerar y es de gran importancia, que el ácido isobutírico, acetato de isoamilo y alcohol isoamílico se correlacionan de forma negativa, por lo que restan en lugar de sumar frente al carácter mineral del vino.

A continuación se realizó sobre el modelo propuesto un estudio de correlación para el atributo "mineralidad" y las variables que mostraron una mayor correlación positiva o negativa entre los analitos cuantificados.

Tabla 1. Compuestos químicos con correlación a un nivel de confianza del 90% con el atributo "mineralidad" olfativa (* $p < 0,1$; ** $p < 0,05$).

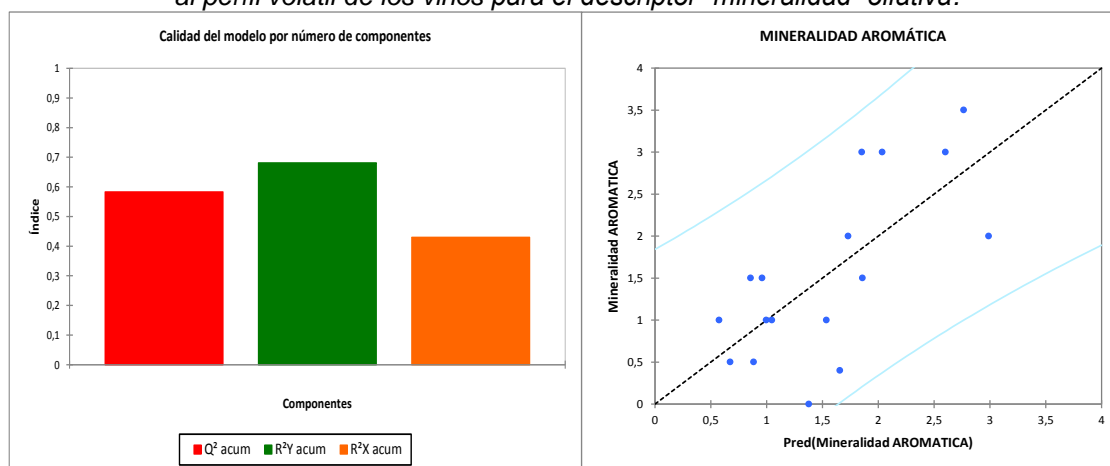
Compuesto	Coefficiente de correlación	Compuesto	Coefficiente de correlación
β -Ionona	-0.147	Hexanoato de etilo	0.177
β -Damascenona	0.121	Isovaleriánico	-0.364
Ácido butírico	-0.407	Isobutirato de etilo	-0.216
**Ácido isobutírico	-0.564	2-metilbutirato de etilo	0.042
Ácido hexanoico	0.010	Guayacol	-0.372
*Ácido octanoico	0.452	Eugenol	-0.380
Isovalerato de etilo	0.047	4-etilfenol	-0.360
**β-Feniletanol	0.558	γ -decalactona	-0.371
*Acetato de isoamilo	-0.464	4-vinilguayacol	0.343
Butirato de etilo	-0.030	2-metil-3-furantiol	0.130
**Decanoato de etilo	0.550	2-furfuriltiol	-0.264
Acetaldehído	-0.127	**4-mercapto-4-4-metil-2-2	0.529
Acetato de etilo	-0.543	Acetato de 3-mercaptohexilo	-0.385
Diacetilo	-0.169	3-mercaptohexanol	0.364
**Alcohol isoamílico	-0.526	**Bencilmercaptano	0.600

A continuación se muestra el modelo matemático propuesto una vez aplicado el programa estadístico:

$$\text{Mineralidad aromática} = 2,33 - 0,009 * \text{Ácido isobutírico} + 0,023 * \text{Ácido octanoico} - 0,026 * \text{Acetato de isoamilo} - 0,074 * \text{Acetato de etilo} + 0,328 * \text{Decanoato de etilo} - 0,074 * \text{Alcohol isoamílico} + 0,016 * \text{Bencilmercaptano}$$

En el gráfico de calidad del ajuste (*Figura 1 dcha.*) observamos cómo se alcanzan valores de Q^2 acumulado de 0,58, cercanos por tanto al 0,6, valor requerido para que los resultados obtenidos resulten interesantes. Así mismo, en el gráfico de distribución de las muestras se puede ver cómo las mismas se proyectan de manera lineal y como en ninguna de ellas los valores residuales encontrados para el modelo superan el valor máximo de 2 (*Figura 1 izda.*). Estos parámetros indican un buen ajuste del modelo propuesto.

Figura 1. *Dcha.*: calidad del ajuste del modelo PLS; *Izda.*: distribución de las muestras en base al perfil volátil de los vinos para el descriptor “mineralidad” olfativa.



4.1.2-. Modelización de la “mineralidad” aromática en base a las propiedades sensoriales de los vinos:

Al igual que lo realizado con los datos de la composición química y la fracción volátil de los vinos del estudio en relación al atributo “mineralidad” aromática, se llevó a cabo un análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) teniendo en cuenta las puntuaciones de los atributos sensoriales del panel de jueces expertos. Para elegir aquellos descriptores con poder discriminante significativo se tomaron en cuenta aquellos que mostraron una correlación a un nivel del 90% de confianza con el descriptor “mineralidad” olfativa.

En la *Tabla 2* se describen los resultados obtenidos. En negrita aparecen los descriptores con valores significativos ($p < 0,1$; nivel de significación al 90%) para el descriptor “mineralidad” olfativa: roble, empireumático, animal, vegetal clorofílico y oxidación, siendo por tanto incluidos en el modelo matemático predictivo. De la misma forma que antes, la variable de aroma a roble es contraria al término.

Tabla 2. *Compuestos químicos con correlación a un nivel de significatividad del 90% con el atributo “mineralidad” olfativa. (* $p < 0,1$; ** $p < 0,05$).*

Descriptor	Coefficiente de correlación	Descriptor	Coefficiente de correlación
Pureza limpidez	0.047	*Empireumático	0.442
Floral	0.412	Animal	-0.405
Fruta tropical	0.318	Fenolado	0.401
Fruta madura	-0.019	Reducción mineral	-0.306
Fruta pasificada	-0.230	*Oxidación	0.452
Fruta de hueso	0.263	Acidez volátil	0.301
Pastelería	0.289	*Vegetal clorofila	0.453
Resina	-0.377	Vegetal herbáceo	0.080
**Roble	-0.493		

A continuación se realizó sobre el modelo PLS propuesto el estudio de correlación del atributo "mineralidad" olfativa con los otros descriptores sensoriales con mayor correlación. Aquí se muestra el modelo matemático propuesto:

$$\text{Mineralidad aromática} = 2,32 - 0,39 * \text{Roble} + 0,28 * \text{Empireumático} + 0,483 * \text{Vegetal clorofila} + 0,26 * \text{Oxidación}$$

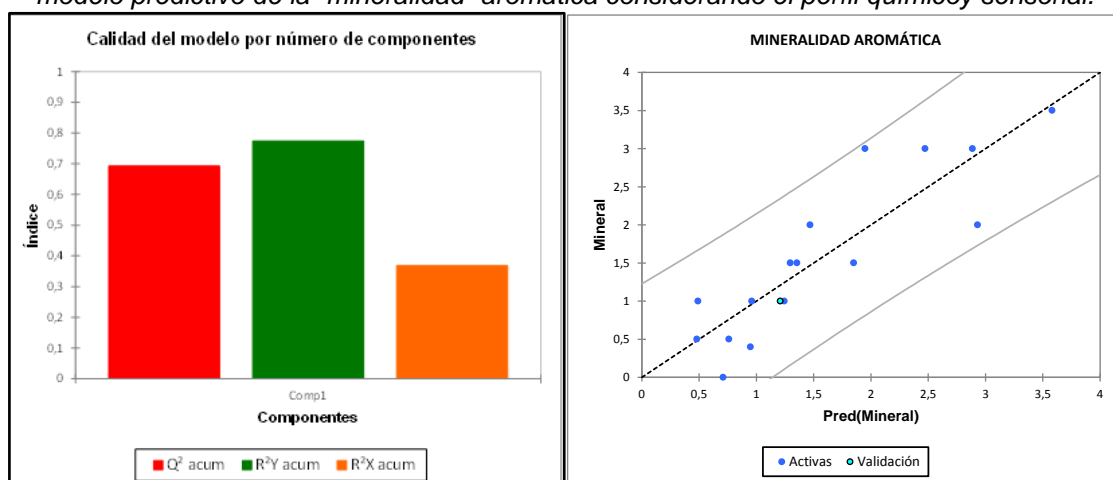
4.1.3-. Modelización de la "mineralidad" aromática en base a la composición química y a las propiedades sensoriales de los vinos:

Un tercer modelo fue elaborado teniendo en cuenta tanto los datos químicos con correlación significativa ($p < 0,1$, 90%) con el descriptor mineral, así como las puntuaciones de los descriptores con correlación significativa con el descriptor "mineralidad" aromática. A continuación se muestra el modelo propuesto:

$$\text{Mineralidad aromática} = 3,32 + 0,57 * \text{Vegetal clorofila} + 0,225 * \text{Oxidación} - 0,015 * \text{Ácido isobutírico} + 0,003 * \text{Ácido octanoico} - 0,025 * \beta\text{-Feniletanol} - 0,004 * \text{Acetato de isoamilo} - 0,11 * \text{Acetato de etilo} + 0,449 * \text{Decanoato de etilo} - 0,081 * \text{Alcohol isoamílico} + 0,008 * \text{Bencilmercaptano}$$

En el gráfico de calidad del ajuste (*Figura 2 dcha.*) observamos cómo se alcanzan valores de Q^2 de 0,69. Dado que un valor de Q^2 de 1,0 se considera un ajuste óptimo, podemos considerar el modelo propuesto como satisfactorio.

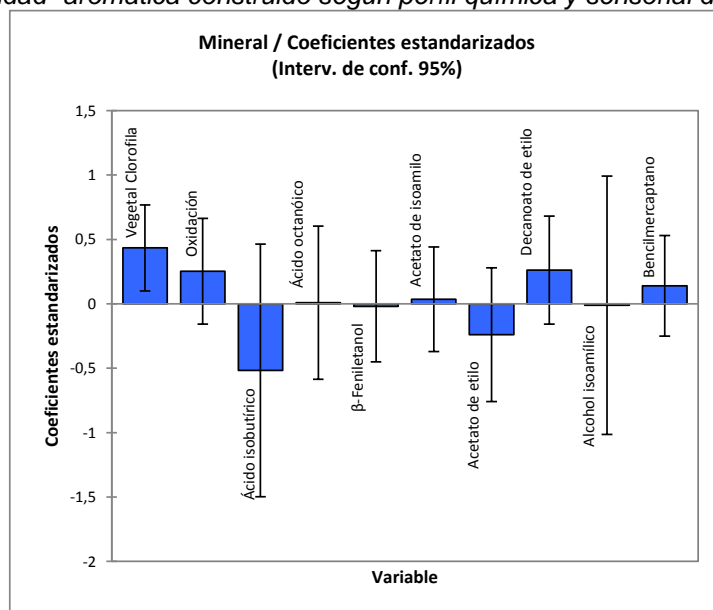
Figura 2. *Dcha.*: calidad del ajuste del modelo PLS. *Izda.*: distribución de las muestras en el modelo predictivo de la "mineralidad" aromática considerando el perfil químico sensorial.



En el gráfico de representación de las muestras (*Figura 2 Izda.*) se puede ver cómo las mismas se distribuyen de manera lineal y como en ninguna de ellas los valores residuales encontrados para el modelo superan el valor máximo de 2. Se puede observar también como en general los valores residuales encontrados son muy bajos.

En la *Figura 3* se muestran los coeficientes de regresión estandarizado donde se puede observar que todas las variables del modelo se encuentran entre el intervalo recomendado de $[-1,96, 1,96]$. Así mismo se observa que de acuerdo a este modelo el descriptor "mineralidad" aromática está positivamente correlacionado con la presencia de ácidos orgánicos como el ácido octanoico, así como con el bencilmercaptano. El modelo también indica una relación entre las notas herbáceas y de oxidación con el descriptor "mineralidad" aromática.

Figura 3. Coeficientes de regresión estandarizados en el modelo predictivo del descriptor "mineralidad" aromática construido según perfil química y sensorial descriptivo.



Por otro lado, al igual que lo observado en el modelo construido en base a los compuestos olfativamente activos, como el acetato de etilo, de aroma a laca de uñas y pegamento y otros compuestos, como el alcohol isoamílico, de notas Fusel o aromas marcadamente frutales, como es el caso del acetato de isoamilo con aroma de plátano, contribuyen negativamente a las notas minerales. No es sorprendente que los aromas frutales, como los producidos por ésteres orgánicos, contribuyan negativamente o de forma contraria a la

percepción de la “mineralidad”. Esta hipótesis ya fue descrita anteriormente por Parr y col. (2015).

4.2.- Modelización de la “mineralidad” gustativa:

Al igual que lo realizado con los resultados sensoriales del atributo “mineralidad” a nivel olfativo, se llevó a cabo un análisis de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) con los datos químicos y sensoriales de la “mineralidad” gustativa obtenidos por el panel de los catadores expertos.

Se tomaron en consideración aquellos compuestos con una relación en su concentración entre el valor máximo y el mínimo mayor a 2, ya que se presupone que son los compuestos que pueden aportar diferencias significativas en la percepción sensorial gustativa. Un segundo criterio fue establecido para este análisis, tomándose en consideración únicamente aquellos compuestos cuya concentración respecto al umbral sensorial gustativo fuera >1 . Los umbrales gustativos en el caso de los aniones y cationes fueron considerados los conocidos en la matriz agua (Cohen *et col.*; 1960), ya que no existen publicaciones referidas a vino.

Los análisis estadísticos del atributo “mineralidad” gustativa previamente analizados ya mostraron que los resultados del ANOVA eran significativos ($p < 1,35 \times 10^{-2}$) para el conjunto de vinos blancos y tintos, pero menos que cuando se analizaron los vinos blancos ($p < 8,61 \times 10^{-4}$) y tintos por separado ($p < 5,61 \times 10^{-2}$), datos aquí no mostrados. Por ello, se decidió analizar los subgrupos vinos blancos y tintos de forma aislada.

4.2.1.- “Mineralidad” gustativa en vinos blancos:

4.2.1.1.- “Mineralidad” gustativa en base a la composición química en vinos blancos:

Una primera aproximación mediante correlación a un nivel de significación del 90% reveló que no existía más que un compuesto con correlación positiva entre la “mineralidad” gustativa y los compuestos químicos estudiados. Por ello se decidió disminuir el nivel de significación hasta el 60%. Se realizó un estudio de correlación para cada uno de los compuestos con capacidad gustativa que cumplieran los criterios anteriormente mencionados con el fin de evaluar la capacidad discriminadora de los mismos e incluirlos en el modelo de regresión

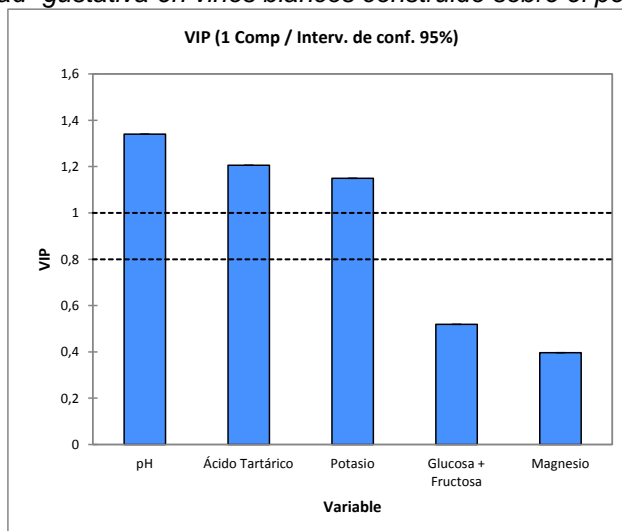
de mínimos cuadrados parciales. En la *Tabla 3* se describen los resultados obtenidos en el estudio de correlación ($p < 0,4$; nivel de significación del 60%) sobre las puntuaciones obtenidas por el panel de cata para el descriptor "mineralidad" gustativa y los resultados analíticos de compuestos relacionados con las sensaciones gustativas. En negrita se resaltan los descriptores con valores significativos.

Tabla 3. Compuestos químicos con correlación a un nivel de confianza del 60% con el atributo "mineralidad" gustativa en vinos blancos.
(* $p < 0,4$; ** $p < 0,1$; *** $p < 0,05$).

Compuesto	Coefficiente de correlación	Compuesto	Coefficiente de correlación
Grado alcohólico	-0,254	Glicerol	0,040
Acidez total	-0,236	Aluminio	-0,030
*Acidez volátil	-0,342	*Boro	-0,330
**pH	-0,571	Manganeso	0,029
*Ácido L-láctico	-0,384	Calcio	0,121
Ácido L-málico	-0,149	Fósforo	0,041
Ácido succínico	-0,124	*Magnesio	0,461
Ácido tartárico	0,506	*Potasio	-0,595
*Glucosa + Fructosa	0,346	Glicerol	0,040

Las variables: acidez volátil, pH, ácido L-láctico, ácido tartárico, glucosa y fructosa, boro, magnesio y potasio mostraron ser significativos, contribuyendo a la definición del descriptor "mineralidad" gustativa en vinos blancos, siendo por tanto incluidas en el modelo (*Figura 4*). Destacar como siempre que la acidez volátil, pH, ácido L-láctico, boro y potasio se correlacionan negativamente y por lo tanto son contrarios al término de la "mineralidad" del vino.

Figura 4. Coeficientes estandarizados del modelo de regresión lineal para el descriptor "mineralidad" gustativa en vinos blancos construido sobre el perfil químico.

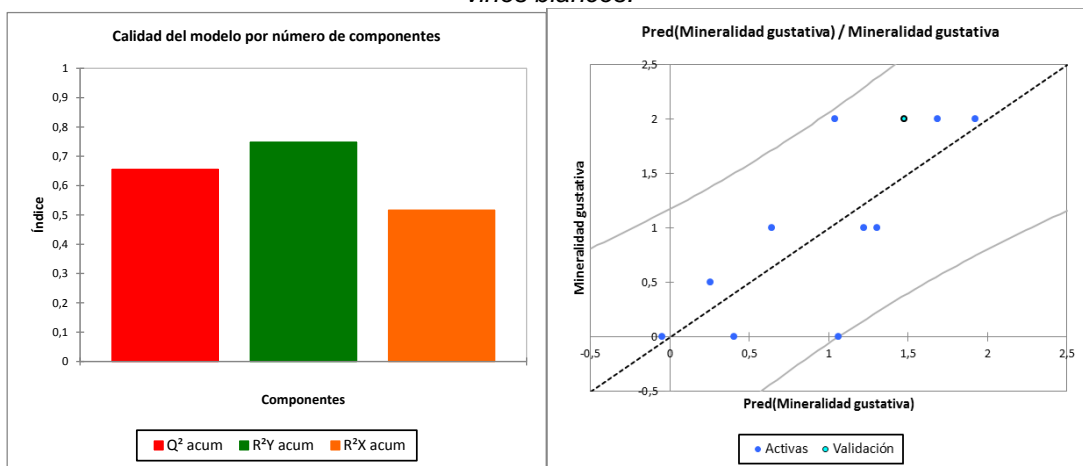


Los compuestos: ácido succínico, ácido L-málico, grado alcohólico, acidez total, glicerol, fósforo, manganeso y aluminio fueron eliminados del modelo al mejorar la calidad estadística del mismo tras su retirada. Respecto a la variable constituida por la suma de glucosa y fructosa decir que su coeficiente o peso a nivel de fórmula ha sido muy baja (0,005), como cabría esperar, ya que a priori, la “minerarilidad” es un carácter difícil de encajar en vinos dulces, aunque en este caso hablamos de vinos secos. A continuación se muestra el modelo propuesto:

$$\text{Mineralidad gustativa en vinos blancos} = 5,48 - 1,59 * \text{pH} + 0,34 * \text{Ácido tartárico} + 0,005 * \text{Glucosa} + \text{Fructosa} + 0,011 * \text{Magnesio} - 0,001 * \text{Potasio}$$

En el gráfico de calidad del ajuste (*Figura 5 dcha.*) se observaba como el valor Q^2 se encuentra en valores superiores a 0,6, mínimo imprescindible para obtener resultados representativos (0,66). Así mismo, ninguno de los vinos muestra valores residuales mayores a 2,0, como se puede observar en el gráfico de dispersión de muestras (*Figura 5 Izda.*), por lo que todas las fueron retenidas para la construcción del modelo PLS.

Figura 5. *Dcha.*: calidad del ajuste del modelo PLS. *Izda.*: distribución de las muestras del modelo predictivo del descriptor “minerarilidad” gustativa construido sobre el perfil químico en vinos blancos.



Se puede destacar como el descriptor “minerarilidad” gustativa en vinos blancos estaba positivamente relacionado con el aumento de la acidez. Por tanto, los resultados indican que niveles crecientes en ácido tartárico y decrecientes en pH favorecen la aparición del descriptor “minerarilidad” gustativa en vinos

blancos. El modelo también sugiere una relación positiva entre el grado de dulzor y la “mineralidad”, lo que resulta algo sorprendente, pero puede deberse al hecho de que uno de los vinos de la variedad Riesling del estudio fuera del estilo “*off-dry*”, con unos 5-7 gr/L de azúcares residuales.

4.2.1.2-. **“Mineralidad” gustativa en base a los atributos sensoriales en vinos blancos:**

De manera similar a lo realizado anteriormente con los compuestos químicos, se analizó la correlación del atributo “mineralidad” gustativa con los parámetros de cata evaluados en la fase gustativa del análisis sensorial.

Tabla 4. Descriptores sensoriales con correlación a un nivel de confianza del 60% con el atributo “mineralidad” gustativa en vinos blancos.
(* $p < 0,4$; ** $p < 0,1$; *** $p < 0,05$).

Descriptor	Coefficiente de correlación	Descriptor	Coefficiente de correlación
*Dulce (azúcar)	0,328	Tanino (origen uva)	-0,018
*Nivel de acidez	0,354	Tanino (origen roble)	-0,026
*Acidez (sensación de frescor)	0,343	Volumen (sensación 3D)	-0,208
Alcohol (calidez)	-0,145	*Cuerpo (peso)	0,392
***Alcohol (dulcedumbre)	0,697	***Amargo	0,625
*Tanino (concentración)	-0,389	*Profundidad	-0,354
Tanino (calidad)	-0,132	Persistencia gustativa	-0,160
Tanino (astringencia)	-0,210	**Equilibrio	-0,428

A continuación se muestra el modelo propuesto para el caso de tomar en cuenta únicamente los atributos gustativos:

$$\text{Mineralidad gustativa en vinos blancos} = 0,19 + 0,32 * \text{Dulce} + 0,234 * \text{Acidez} + 0,25 * \text{Acidez (sensación de frescor)} + 0,31 * \text{Alcohol (dulcedumbre)} - 0,30 * \text{Tanino (concentración)} + 0,43 * \text{Cuerpo (sensación de peso)} + 0,67 * \text{Amargo} - 0,31 * \text{Equilibrio}$$

Se observa de nuevo una correlación positiva entre los grados crecientes de acidez y la “mineralidad” gustativa captada por los jueces del panel de catadores. El modelo propuesto alcanzó en este caso valores de Q^2 acumulado de 0,58, lo que da una credibilidad moderada al modelo, ya que no llega al valor crítico de 0,6.

4.2.1.3-. “Mineralidad” gustativa en base a la composición química y los atributos sensoriales en vinos blancos:

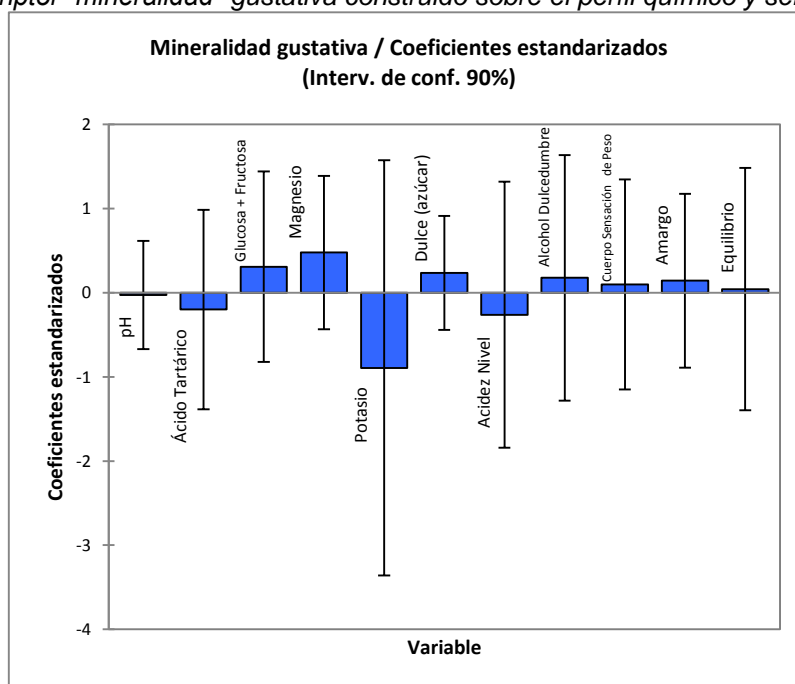
Por último, un tercer modelo fue elaborado teniendo en cuenta tanto los datos químicos con correlación significativa ($p < 0,4$, 60%) con el descriptor “mineralidad” gustativa, así como los descriptores con correlación significativa ($p < 0,4$, 60%) con el mismo descriptor. A continuación se muestra el modelo propuesto:

$$\begin{aligned} \text{Mineralidad gustativa en vinos blancos} = & 2,29 - 0,89 * \text{pH} + 0,21 * \text{Ácido} \\ & \text{tartárico} + 0,004 * \text{Glucosa} + \text{Fructosa} + 0,014 * \text{Magnesio} - 0,001 * \text{Potasio} + 0,17 \\ & * \text{Dulce (azúcar)} + 0,15 * \text{Nivel de acidez} + 0,20 * \text{Alcohol (dulcedumbre)} + 0,27 * \\ & \text{Cuerpo} + 0,44 * \text{Amargo} - 0,19 * \text{Equilibrio} \end{aligned}$$

Los valores de ajuste encontrados Q^2 fueron de 0,63 para la primera de las componentes, dado que valores superiores a 0,6 se consideran aceptables, se dio por válido el modelo propuesto.

Por otra parte y según se puede observar en la *Figura 6*, donde se muestran los coeficientes de regresión estandarizado. Se puede observar que todas las variables del modelo se encuentran entre el intervalo recomendado de [-1,96, 1,96]. Así mismo se observa que de acuerdo a este modelo los valores crecientes de acidez, dulzor y alcohol están relacionados positivamente con este descriptor. Por otro lado, la ausencia de equilibrio o la presencia de algunos metales, como el potasio, pueden contribuir negativamente a los gustos minerales.

Figura 6. Coeficientes de regresión estandarizados encontrados para el modelo predictivo del descriptor "mineralidad" gustativa construido sobre el perfil químico y sensorial.



4.2.2.- "Mineralidad" gustativa en vinos tintos:

4.2.2.1.- Modelización de la "mineralidad" gustativa teniendo en cuenta la composición química en vinos tintos:

Al igual que en los vinos blancos, se realizó un ensayo de correlación entre las puntuaciones del atributo mineral y las concentraciones de los diferentes compuestos químicos estudiados. El estudio reveló que no existía más que un compuesto con correlación positiva entre la "mineralidad" gustativa y los compuestos químicos estudiados. Por ello, se decidió disminuir el nivel de significación hasta el 60%. Sólo se tomaron en cuenta aquellos compuestos que mostraron correlación significativa para incluirlos en el modelo de regresión de mínimos cuadrados parciales.

En la *Tabla 5* se muestran los resultados analíticos de los compuestos relacionados con las sensaciones gustativas. En **negrita** están representadas las variables con valores significativos aportando diferencias entre las muestras. Los factores: grado alcohólico, ácido L-láctico, ácido succínico, aluminio, manganeso, fósforo y potasio mostraron ser significativos para el descriptor "mineralidad" gustativa en vinos tintos, siendo por tanto incluidos en el modelo matemático.

Tabla 5. Compuestos químicos con correlación a un nivel de confianza del 60% con el atributo "mineralidad" gustativa en vinos tintos. (*p<0,4; **p<0,1; ***p<0,05)

Compuesto	Coefficiente de correlación	Compuesto	Coefficiente de correlación
*Grado Alcohólico	0,505	*Aluminio	-0,489
Acidez total	-0,002	Boro	-0,031
pH	0,359	*Manganeso	-0,669
*Ácido L-láctico	-0,467	*Fósforo	0,520
*Ácido succínico	0,637	**Potasio	0,735
Glicerol	-0,210		

A continuación se muestra el modelo PLS propuesto que considera la composición química activa en boca a nivel sensorial de los vinos tintos:

$$\text{Mineralidad gustativa vinos tintos} = 0,77 + 0,05 * \text{Grado alcohólico} - 0,15 * \text{Ácido L-láctico} + 0,99 * \text{Ácido succínico} - 0,03 * \text{Aluminio} - 0,17 * \text{Manganeso} + 0,001 * \text{Fósforo} + 0,0003 * \text{Potasio}$$

4.2.2.2.-Modelización de la "mineralidad" gustativa teniendo en cuenta los atributos sensoriales en vinos tintos:

En la *Tabla 6* se describen los resultados obtenidos en el estudio de correlación ($p < 0,4$; nivel de significación al 60%) sobre las puntuaciones otorgadas por el panel de catadores expertos para el descriptor "mineralidad" gustativa en vinos tintos

Tabla 6. Descriptores sensoriales con correlación a un nivel de confianza del 60% con el atributo "mineralidad" gustativa en vinos tintos. (*p<0,4; **p<0,1; ***p<0,05).

Descriptor	Coefficiente de correlación	Descriptor	Coefficiente de correlación
Dulce (azúcar)	0,024	Tanino (origen uva)	-0,202
*Nivel de acidez	-0,489	*Tanino (origen roble)	0,489
*Acidez (sensación de Frescor)	-0,697	Volumen (sensación 3D)	-0,295
**Alcohol (calidez)	0,748	Cuerpo (sensación de peso)	-0,259
Alcohol (dulcedumbre)	-0,240	Amargo	0,352
*Tanino (concentración)	0,697	*Profundidad	0,712
Tanino (calidad)	-0,195	**Persistencia gustativa	0,758
***Tanino (astringencia)	-0,847	Equilibrio	-0,193

A continuación se muestra el modelo PLS propuesto que considera los atributos del análisis sensorial gustativo:

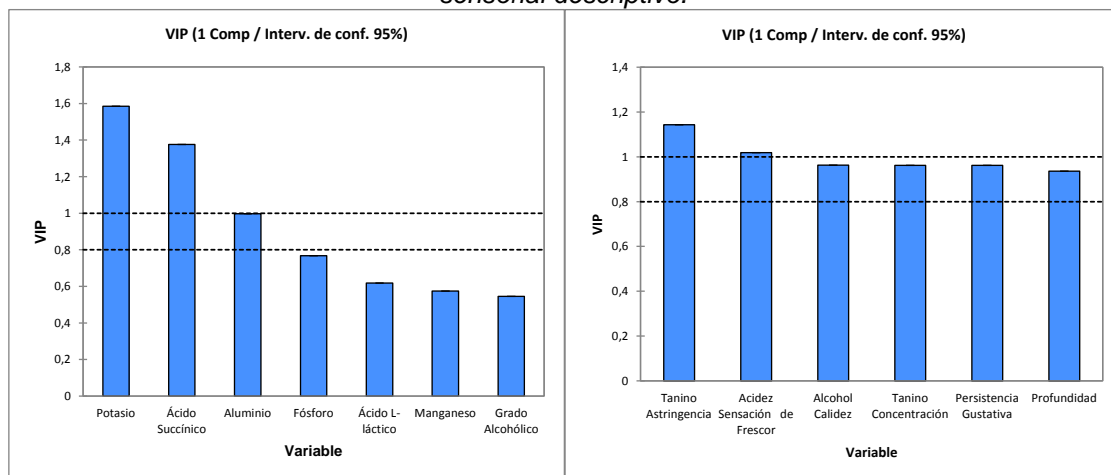
$$\text{Mineralidad gustativa vinos tintos} = 1,07 - 0,49 * \text{Sensación de frescor} + 0,31 * \text{Alcohol (calidez)} + 0,47 * \text{Concentración de tanino} - 0,34 * \text{Astringencia del tanino} + 0,29 * \text{Profundidad} + 0,24 * \text{Persistencia gustativa}$$

La bondad del ajuste de los dos modelos expuestos en el apartado 4.2.2.1 y 4.2.2.2 en base a los parámetros Q^2 fueron de 0,45 para el que utiliza los parámetros químicos y de 0,74 para el que usa los atributos sensoriales, siendo por lo tanto mucho más fiable éste último.

Para mejorar el ajuste de la fórmula que consideraba la composición química se realizaron diferentes modelos eliminando variables cuya importancia en la proyección fuera menor a 0,8 (*Figura 7 dcha.*), sin embargo el modelo propuesto inicialmente para el PLS fue el que acumulaba mejor ajuste, por lo que fue mantenido de forma válida.

En el modelo sensorial y como puede verse en el gráfico VIP (*Figura 7 Izda.*), los descriptores tanino de roble y sensación de acidez fueron eliminados del modelo al mejorar la calidad estadística del mismo tras su retirada. Por otra parte, todos los descriptores que forman parte del modelo superan los valores de corte de 0,8.

Figura 7.Dcha.: gráfico VIP (*Importancia de las Variables para la Proyección*) de los modelos propuestos para el descriptor "mineralidad" gustativa en vinos tintos construido sobre el perfil químico de compuestos gustativamente activos. **Izda.:** ídem en base a los valores del análisis sensorial descriptivo.



A nivel de la composición química se puede destacar como el descriptor "mineralidad" gustativa en vinos tintos está positivamente relacionado con el grado alcohólico y no parece otorgar importancia a la acidez, lo que sí ocurría en vinos blancos. Sin embargo, aparece una correlación positiva con el compuesto de carácter salino, el ácido succínico. Esta relación ya aparece reflejada en otros trabajos previos de investigación acerca de la "mineralidad" del vino (Baronet col.; 2012).

Por otra parte, en relación a los atributos de cata, se observa al igual que en vinos blancos, una correlación positiva entre la sensación de calidez del alcohol y la “mineralidad” gustativa. Sin embargo, al contrario que en los vinos blancos, la acidez gustativa en vinos tintos no es determinante para la aparición del carácter mineral.

4.2.2.3.-Modelización de la “mineralidad” gustativa en vinos tintos teniendo en cuenta la composición química y los atributos sensoriales:

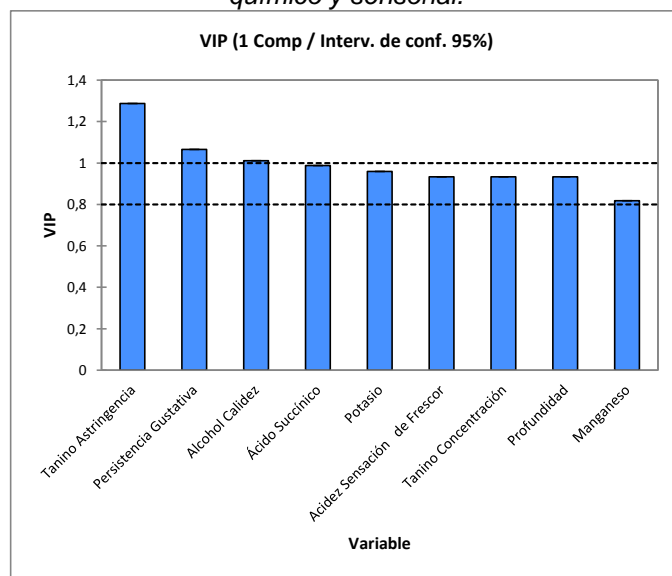
Por último, un tercer modelo fue elaborado en vinos tintos teniendo en cuenta tanto los datos químicos con correlación significativa ($p < 0,4$, 60%) con el descriptor “mineralidad” gustativa como los parámetros sensoriales de cata. A continuación se muestra el modelo propuesto:

$$\begin{aligned} \text{Mineralidad gustativa tintos} = & 1,84 - 0,29 * \text{Acidez sensación de frescor} + 0,22 * \\ & \text{Alcohol (calidez)} + 0,29 * \text{Concentración de tanino} - 0,23 * \text{Astringencia del tanino} \\ & + 0,19 * \text{Profundidad} + 0,17 * \text{Persistencia} + 0,74 * \text{Ácido succínico} - 0,25 * \\ & \text{Manganeso} + 0,0002 * \text{Potasio} \end{aligned}$$

Como puede verse en el gráfico de importancia de las variables (*Figura 8*), el grado alcohólico, ácido L-láctico, aluminio y fósforo fueron eliminados del modelo al mejorar la calidad estadística del mismo tras su retirada. El modelo muestra un ajuste de 0,64 en base al parámetro Q^2 acumulado, por lo que se puede considerar que supera el umbral de corte establecido en 0,6.

El modelo construido muestra como los valores crecientes de las sensaciones de alcohol (calidez) y tanicidad, tanto a nivel de astringencia como en concentración fenólica, están relacionados positivamente con este descriptor, y como el modelo parece no otorgar importancia de nuevo a la acidez, como si ocurría en el caso de los vinos blancos. Sin embargo, aparece otra vez una correlación positiva con el compuesto de carácter salino, el ácido succínico. La presencia de metales es irrelevante, ya que algunos metales contribuyen positivamente (manganeso) y otros negativamente (potasio) al modelo matemático PLS final.

Figura 8. Gráfico VIP (Importancia de las Variables para la Proyección) del modelo propuesto para el descriptor "mineralidad" gustativa en vinos tintos en base el perfil químico y sensorial.



5- CONCLUSIONES:

1. Los resultados en la composición química y el análisis sensorial analizados estadísticamente sugieren que en el uso del término "mineralidad" actúan algunos compuestos químicos volátiles cuyo origen está definido por el metabolismo de la planta, pero gracias a la actividad fermentativa de levaduras y bacterias son transformados en compuestos activos desde el punto de vista sensorial, por lo que la "mineralidad" del vino puede ser dependiente también de las técnicas e itinerarios enológicos aplicados en la elaboración del vino en bodega y durante el proceso de envejecimiento de los vinos, no únicamente es dependiente de factores agroclimáticos.
2. A nivel olfativo y en base a los resultados obtenidos del análisis sensorial descriptivo por parte del panel de catadores expertos, se desarrollaron diferentes algoritmos matemáticos con calidades predictivas más que razonables en la descripción mineral del vino a nivel olfativo, donde se incluyen los siguientes términos o compuestos químicos:
 - Con aportación positiva: vegetal-clorofila, oxidación, ácido octanóico, decanoato de etilo, alcohol isoamílico y bencilmercaptano.
 - Con aportación negativa: ácido isobutírico, β -feniletanol, acetato de isoamilo y acetato de etilo.

3. El modelo matemático obtenido mediante regresión por mínimos cuadrados parciales para la “mineralidad” gustativa en vinos blancos propuso una relación positiva con niveles de acidez total elevados. Por otra parte y a modo de elementos que participan en las relaciones matemáticas, hay que tener en cuenta los siguientes:
 - Con aportación positiva: ácido tartárico, glucosa, fructosa (en forma de azúcares residuales en vinos secos o tipo “*off-dry*”, magnesio, dulce (azúcar), nivel de acidez total, alcohol (dulcedumbre), cuerpo y amargo.
 - Con aportación negativa: pH, potasio y equilibrio en boca.
4. En los vinos tintos el modelo matemático propuesto consigue también buenos niveles de explicación de la “mineralidad” gustativa. Dicho modelo se encuentra relacionado positivamente con ácidos orgánicos, como el ácido succínico de sabor salado y con la concentración de tanino y negativamente con la sensación de frescor o de acidez bien integrada o en equilibrio. Los factores a tener en cuenta en este caso son los siguientes:
 - Con aportación positiva: alcohol (sensación de calidez), concentración de tanino, profundidad gustativa, persistencia en retronasal, ácido succínico y potasio.
 - Con aportación negativa: acidez a nivel de sensación de frescor en boca, astringencia del tanino y manganeso.
5. En base a estos modelos predictivos es posible enfocar las tecnologías empleadas en viña y en bodega para imprimir o incrementar el carácter mineral en el vino si por razones de márketing, gama de producto, comunicación corporativa, competitividad o estrategia de mercado así fuera requerido. En forma de ideas y a falta de su validación, se podría aconsejar las siguientes líneas de trabajo:
 - En el momento de la vendimia convendría recoger uvas más pequeñas, con desarrollos vegetativos bajos, que contengan mayor extracto seco, uvas concentradas ricas en polisacáridos y proteínas.
 - Realizar el prensado de las uvas sin despalillar para favorecer el carácter vegetal.

- Mantener una elevada relación de los ácidos L-málico/tartárico para obtener una acidez más alta.
- Evitar así mismo, las maceraciones prefermentativas en frío y el empleo de enzimas con actividad β -glicosidasa.
- A nivel fermentativo el acetato de isoamilo es un predictor negativo del término mineral, así como el alcohol isoamílico y el isobutanol son negativos. El uso entonces de levaduras amílicas pueden ser perjudiciales en la elaboración de vinos con perfiles minerales.
- Convendría realizar una fermentación maloláctica parcial y extender la fase de latencia entre la fermentación alcohólica y maloláctica. El empleo de bacterias no productoras de diacetilo y la realización de la fermentación maloláctica sobre lías ayudaría a evitar la producción de aromas lácticos desfavorecedores del carácter mineral. Así mismo, durante ambas fermentaciones convendría mantener la mayor parte de fracción libre del SO_2 .
- A nivel de crianza del vino y embotellado: los resultados obtenidos indican que el perfil mineral de los vinos se vería favorecido por acciones que evitaran la liberación de un carácter frutal como la hidrólisis gradual de ésteres de fermentación o el mantenimiento de las condiciones reductivas en depósito y en botella.
- A nivel de embotellado convendría valorar la utilización de cierres de rosca también llamados “*screwcap*”, por el estado anóxico que ejercen en botella.

6-. BIBLIOGRAFÍA:

1. Aznar, M., López, R., Cacho, J.F., & Ferreira, V.; (2001). Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-Olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(6), 2924-2929.
2. Bécue-Bertaut, M., & Pagès, J.; (2008). Multiple factor analysis and clustering of a mixture of quantitative, categorical and frequency data. *Computational Statistics & Data Analysis*, 52, 3255–3268.

3. Boutou, S. and Chatonnet, P.; (2007). "Rapid headspace solid-phase microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric assay for the quantitative determination of some of the main odorants causing off-flavours in wine". *Journal of Chromatography A*, 1141(1) 1-9.
4. Catania, C., & Avagnina, S.; (2007). Los aromas responsables de la tipicidad y vinosidad. Curso superior de degustación de vinos, EEA Mendoza, INTA.
5. Cattin, P., & Wittink, D.R.; (1982). Commercial use of conjoint analysis: A survey. *Journal of Marketing*, 46, 44-53.
6. Cohen, J.M., Kamphake, L.J., Harris, E.K., & Woodward, R.L.; (1960). Taste threshold concentrations of metals in drinking water. *Journal (American Water Works Association)*, 52(5), 660-670.
7. Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., & Ferreira, V.; (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4501-4510.
8. Escudero, A., *et al.*; (2002). "Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants". *Food Chemistry* 77(3): 325-331.
9. Maltman, A.; (2013). Minerality in wine: a geological perspective. *Journal of wine research*, 24(3), 169-181.
10. Moskowitz, H.R., & Silcher, M.; (2006). The applications of conjoint analysis and their possible uses in sensometrics. *Food Quality and Preference*, 17, 145-165.
11. Parr, W.V., Valentin, D., Breitmeyer, J., Peyron, D., Darriet, P., Sherlock, R. & Ballester, J.; (2016). Perceived minerality in sauvignon blanc wine: Chemical reality or cultureal construct?. *Food Research International*, 87, 168-179.