

Perfil aromático de diferentes híbridos blancos de Monastrell analizados con SPME

Moreno-Olivares, J.D; Paladines-Quezada, D; Gil-Muñoz, R.

Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario - C/ Mayor s/n 20150 La Alberca (Murcia)

Resumen

Los compuestos aromáticos son responsables de la calidad final de un vino. Con el fin de determinar el potencial aromático de diferentes híbridos blancos procedentes de cruzamientos con las variedades Monastrell (M) y Cabernet Sauvignon (Cs), se ha llevado a cabo un análisis de la composición volátil de 12 de ellos (MxCs10, MxCs180, MxCs9, MxSy30, MxSy33, MxSy82, MxT103, MxT19, MxV11, MxV67, MxV7 y TxCs69) utilizando una metodología basada en GC-SPME-MS. En este estudio semi-cuantitativo, se han llegado a identificar 103 compuestos aromáticos, divididos en 6 familias químicas.

Los resultados obtenidos han mostrado como la cantidad de alcoholes, compuestos carbonílicos y ácidos encontrados en las muestras utilizadas en dos de los parentales estudiados (Monastrell y Cabernet Sauvignon), fueron mayores que en los híbridos estudiados. En cambio, algunos de estos, presentaron concentraciones mayores de alguna de las familias de aromas mencionadas anteriormente, así el vino elaborado con MxCs9 obtuvo una mayor concentración de alcoholes que Cabernet Sauvignon (Cs), el vino elaborado con el híbrido MxT103 fue el que mayor cantidad de compuestos carbonílicos tuvo, y con respecto a los ácidos, el vino elaborado con el híbrido MxCs9 destacó por tener concentraciones más altas que el vino de la variedad Monastrell. La concentración total de terpenos y norisoprenoides, fue significativamente mayor en todos los vinos elaborados con híbridos que la concentración encontrada en los vinos de Monastrell y Cabernet Sauvignon, siendo el vino elaborado con el híbrido MxCs180 el que presentó las mayores concentraciones.

Palabras clave: vinos, híbridos blancos, compuestos volátiles, aroma, SPME.

Abstract

Aromatic compounds are responsible for the final quality of wines. In order to determine the aromatic potential of different white hybrids from crosses with the Monastrell (M) and Cabernet Sauvignon (Cs) varieties, an analysis has been carried out in order to determine the volatile composition of 12 (MxCs10, MxCs180, MxCs9, MxSy30, MxSy33, MxSy82, MxT103, MxT19, MxV11, MxV67, MxV7 and TxCs69) using a methodology based on GC-SPME-MS. In this semi-quantitative study, 103 aromatic compounds have been identified, divided into 6 chemical families.

The results showed that the amount of alcohols, carbonyl compounds and acids found in the samples used in two of the studied parents (Monastrell and Cabernet Sauvignon) were higher than in the studied hybrids. In contrast, some of these had higher concentrations in some of the aroma families mentioned above, so the wine made with MxCs9 obtained a higher concentration of alcohols than Cabernet Sauvignon (Cs), the wine elaborated with the hybrid

MxT103 was the only one that had greater concentration of carbonyl compounds, and with respect to the acids, the wine elaborated with the hybrid MxCs9 stood out for having higher concentrations than the wine of the variety Monastrell. The total concentration of terpenes and norisoprenoids was significantly higher in all wines made with hybrids than the concentration found in the wines of Monastrell and Cabernet Sauvignon, being that the wine elaborated with the hybrid MxCs180 that presented the highest concentrations.

Key words: wines, white hybrids, volatile compounds, aroma, SPME.

Introducción

El aroma de un vino se puede clasificar en tres tipos diferentes: aromas primarios (procedentes de la uva); aromas fermentativos (procedentes del proceso de elaboración), y aromas terciarios (procedentes del proceso de envejecimiento). Además el perfil de los componentes volátiles que forman parte del vino está influenciado por numerosos factores: el origen de la uva de partida, variedad, factores edafoclimáticos de esa añada, tecnología vitivinícola utilizada y el proceso de vinificación (Guth, 1997; Perestrelo et al., 2006). El aroma es una de las propiedades más importantes en la calidad final del vino y su análisis requiere el estudio de todos los compuestos volátiles que lo forman.

Por otro lado, la intensidad aromática de los diferentes compuestos volátiles se expresa a través de su umbral de detección, que se corresponde con la concentración más baja perceptible por el ser humano. Los compuestos con bajos umbrales sensoriales son a menudo responsables del olor característico de un alimento particular (Dunkel et al., 2014) por tanto, la contribución de los compuestos volátiles al aroma final del vino dependerá de si su concentración en este es superior o no a su umbral de percepción (Tao & Zhang, 2010).

Por tanto, el objetivo de este trabajo ha sido caracterizar la composición total de los principales compuestos volátiles presentes en los diferentes vinos elaborados con híbridos blancos procedentes de los cruzamientos realizados entre Monastrell y Cabernet Sauvignon otras variedades tintas tales como Tempranillo, Syrah y una variedad blanca, Verdejo.

Materiales y métodos

Material Vegetal

Este estudio se llevó a cabo durante la campaña del año 2016, utilizando para ello vides (*Vitis vinifera* L.,c.v.) localizadas en la Finca El Chaparral, situada en el término municipal de Cehegín, perteneciente a la D.O Bullas. Los híbridos fueron obtenidos a partir de cruzamientos intervarenales entre Tempranillo (T), Syrah (Sy) Verdejo (V), Cabernet Sauvignon (CS) y Monastrell (M). Se realizaron diferentes controles durante el proceso de maduración y cuando alcanzaron la madurez tecnológica óptima, se vendimiaron manualmente. Posteriormente, se transportaron a la Bodega Experimental de la Estación Enológica de Jumilla, donde se elaboraron siguiendo el protocolo de una vinificación tradicional. Las muestras fueron analizadas al finalizar la fermentación alcohólica por triplicado.

Aislamiento de compuestos volátiles por SPME

Para la preparación de las muestras, se tomaron 10 mL de vino de cada una de las elaboraciones realizadas, a los que se les adicionó 25 µL de un patrón 2-octanol (250 ppb/L) (Sigma-Aldrich, España). Posteriormente el análisis de compuestos volátiles fue llevado a cabo mediante microextracción en fase sólida SPME (Gerstel GmbH & Co. KG, Mellinghofen, Germany) acoplado a un cromatógrafo de gases (7890B GC) con detector espectrómetro de masas simple cuadrupolo (5977A MSD), (Agilent Technologies, Palo alto, Ca), utilizando la metodología empleada por Gómez-Plaza et al., (2012). Para la SPME se empleó una fibra divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), (Supelco, Bellefonte, PA). La determinación de la concentración de los diferentes compuestos fue realizada por el método del patrón interno y fue semicuantitativa.

Resultados y discusión

En el vino se pueden encontrar hasta cerca de 1000 compuestos volátiles diferentes, cuyo rango de concentraciones va desde ng/L hasta mg/L (Andujar-Ortiz et al., 2009), de los cuales, un porcentaje menor, poseen una concentración superior al valor umbral de su percepción, denominados como aromas activos. Estos aromas son los que participan en la fase olfativa de los vinos. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las diferentes familias de compuestos volátiles analizados.

Alcoholes

Los alcoholes son caracterizados por tener aromas que recuerdan a “verde”, como hojas y hierba cortada (Ilc et al., 2016). Sin embargo, altos niveles de alcoholes de cadena corta, conocidos como alcoholes de fusel, pueden causar efectos negativos en el aroma del vino (Ebeler y Thorngate, 2009). En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para los vinos elaborados con los híbridos, así como para los elaborados con dos de los parentales (M, CS) estudiados.

Los vinos elaborados con la variedad Monastrell destacaron por tener la mayor concentración de alcoholes totales comparado con la concentración obtenida por los diferentes vinos elaborados con los híbridos, en cambio los vinos de la variedad Cabernet Sauvignon obtuvieron una menor concentración de estos compuestos con respecto a los de la variedad Monastrell, pero superior a algunos de los híbridos e inferior con respecto a otros, siendo por tanto, vinos menos herbáceos aromáticamente. Gómez-Plaza et al. (2012), analizaron la composición total de alcoholes en vinos de la variedad de uva Monastrell, mostrando los resultados una alta concentración de 3-metil-1-butanol, contribuyendo significativamente a la concentración total de alcoholes, coincidiendo este hecho con los resultados encontrados en nuestro estudio. En cambio, Lorenzo et al. (2015) observaron que vinos de Monastrell, mostraban como principal descriptor los ésteres, estando correlacionado sensorialmente con la presencia de un sabor afrutado.

En cuanto a los vinos elaborados con los híbridos, el que mayor concentración de alcoholes totales presentó fue el vino elaborado con el cruzamiento MxCs9 ya que éste también presentaba altas concentraciones de 3-metil-1-butanol. Este alcohol superior de cadena ramificada se caracteriza por tener aromas que recuerdan a disolvente y amargor (Francis y Newton, 2005). Por otro lado, el vino elaborado con híbridos que menor concentración presentó de alcoholes totales fue el procedente del cruzamiento de MxV7.

Compuestos carbonílicos

La mayoría de los compuestos carbonílicos encontrados en el vino son subproductos derivados de la fermentación microbiana y oxidación química. También estos compuestos se producen cuando los vinos se encuentran envejeciendo en barricas de roble (Danilewicz, 2003). Los resultados para este tipo de compuestos se muestran en la Figura 2, no encontrándose en grandes cantidades en nuestros vinos, ya que los vinos estudiados no experimentaron en su vinificación ninguna fase de envejecimiento, puesto que son vinos que fueron analizados al final de la fermentación alcohólica.

Las elaboraciones correspondientes a los parentales, Monastrell y Cabernet Sauvignon, mostraron concentraciones muy superiores a las obtenidas por los híbridos elaborados. Esto fue debido en gran parte a la concentración de 4-hidroxi-2-butanona encontrada en estos vinos, compuesto que no fue encontrado en los vinos elaborados con los híbridos.

Aunque las concentraciones encontradas en los vinos elaborados con los híbridos fueron inferiores a los parentales, los vinos que obtuvieron las mayores concentraciones fueron los procedentes de los siguientes cruzamientos: MxT103, MxSy82 y TxCs69. No obstante, la cantidad de compuestos carbonílicos detectada, fue mucho menor que la encontrada en las demás familias químicas estudiadas (alcoholes, ácidos, terpenos y ésteres).

Terpenos y norisoprenoides

Un gran número de estudios confirman que los compuestos terpenoides pueden utilizarse para caracterizar analíticamente las diferentes variedades de uva. De hecho, los terpenos no son alterados por el metabolismo de la levadura durante la fermentación y por tanto son diferentes en las distintas variedades (Falque et al., 2008). Los monoterpenos tienen principalmente aromas que recuerdan a muchos frutos, flores y hierbas, reflejando así su olor característico, sin embargo la mayoría de estos compuestos, contribuyen a las notas florales y cítricas encontradas en los vinos (Ilc et al., 2016).

En nuestro estudio, se detectaron cerca de 15 compuestos pertenecientes a la familia de los terpenos y norisoprenoides en los vinos elaborados con híbridos blancos; en cambio en los vinos procedentes de los parentales (Monastrell y Cabernet Sauvignon) únicamente fueron detectados tres compuestos: linalol, citronelol y trans-nerolidol. Campo et al. (2005), confirmaron que el compuesto linalol, aporta descriptores florales, dulces y de moscatel en los vinos blancos españoles.

Por tanto, tal como muestra la Figura 3, la concentración de terpenos encontrada en todos los vinos híbridos analizados fue superior a la de los vinos elaborados con los parentales. En un estudio realizado por Tao y Zhang (2010), los terpenos y norisoprenoides fueron uno de los grupos de compuestos que menor concentración fue encontrada en vinos de Cabernet Sauvignon, coincidiendo con los resultados encontrados en nuestro estudio.

De todos los vinos analizados, el vino elaborado con el híbrido MxCs180 fue el que obtuvo una mayor fracción de terpenos y norisoprenoides. Algunos de los compuestos detectados en este

vino, son compuestos volátiles relacionados con aromas a citronela y menta. Se sabe que altas concentraciones de monoterpenos contribuyen a las características florales de los vinos albariños (Vilanova et al., 2010). Por otro lado, el vino elaborado con el cruzamiento MxT103 fue el que presentó una menor concentración de estos compuestos, siendo similar a la concentración encontrada en los vinos elaborados con los parentales estudiados.

Ácidos

Los ácidos pueden tener efectos negativos en el aroma del vino, dependiendo de la concentración en la que se encuentren. Sin embargo, es necesaria su presencia en los vinos para que tengan un buen equilibrio en el aroma fermentativo. Los ácidos de cadena corta suelen estar relacionados con aromas a sudor o queso (Francis and Newton., 2005), al igual que algunos ácidos de cadena media (ácidos hexanoico, octanoico y decanoico) cuando se encuentran en concentraciones altas.

Los vinos elaborados con Cabernet Sauvignon (Figura 4), presentaron la mayor concentración de ácidos totales, debido a la gran cantidad que se detectó de ácido caproico y ácido octanoico en esta variedad. Aunque en nuestro estudio, cuantitativamente los vinos elaborados con Monastrell obtuvieron una concentración inferior a los de Cabernet Sauvignon, Moreno et al. (2013), encontraron una mayor concentración de ácidos en vinos elaborados con Monastrell con respecto a Cabernet Sauvignon. Estas diferencias podrían ser explicadas a la variabilidad debido a la añada o a la localización del viñedo, estando afectado entonces por diferentes factores edafoclimáticos.

En relación a los híbridos, fueron los vinos elaborados con los cruzamientos MxCs9 y MxT103 los que mayor proporción de ácidos presentaron. En la Figura 4, se puede observar como el vino elaborado con el híbrido MxCs9 obtuvo una mayor concentración de ácidos que los vinos elaborados con la variedad de uva Monastrell.

Esteres

Los esterres representan la mayor concentración de compuestos volátiles presentes en el vino (Mason and Dufour., 2000), y aportan el aroma afrutado a los vinos, siendo mayoritarios, los esterres de acetato. Por otro lado en los vinos podemos encontrar los esterres de etilo de ácidos grasos que tienen aromas que recuerdan a vela o a jabón (Belda et al., 2017), esto ocurre cuando se presentan en pequeñas concentraciones. Sin embargo, si se encuentran en concentraciones demasiado altas, pueden llegar a enmascarar el aroma varietal, disminuyendo la complejidad del vino.

Los vinos elaborados con la variedad Monastrell (Figura 5), obtuvieron las concentraciones más altas en estos compuestos en comparación con el vino elaborado con Cabernet Sauvignon y los elaborados con los diferentes híbridos estudiados. Lorenzo et al. (2015), también encontraron una alta concentración de esterres en vinos de Monastrell. Sin embargo, en un estudio realizado por Moreno et al. (2013) en donde estudiaron la composición total de esterres al final de la fase de fermentación alcohólica para vinos elaborados con Monastrell y Cabernet Sauvignon encontraron una concentración mayor de esterres en la variedad Cabernet Sauvignon con

respecto a Monastrell. Según el estudio de Gómez-Plaza et al. (2012) en vinos de la variedad Monastrell, los acetatos y esteres de etilo también fueron los compuestos aromáticos más abundantes encontrados en el vino, correspondiendo los mayores niveles al octanoato de etilo, coincidiendo con lo encontrado en nuestro estudio. Además, otro compuesto, 3 metil-1-butil acetato fue también encontrado en altas concentraciones en la variedad Monastrell, compuesto que tiene aromas que recuerdan a banana.

En cuanto a los híbridos analizados, los vinos elaborados con los cruzamientos MxT103, MxSy82 y TxCs69, fueron los que obtuvieron las mayores concentraciones de ésteres totales. Cuantitativamente el mayor éster analizado fue el octanoato de etilo, compuesto que proporciona aromas frutales. Vilanova et al. (2010), en un estudio realizado para caracterizar la composición aromática de vinos Albariño afirmaron que las notas frutales que tienen estos vinos, se deben principalmente a el aporte de los esteres.

Conclusión

En definitiva, los resultados obtenidos tras el estudio llevado a cabo de la composición aromática de los vinos elaborados con híbridos blancos y dos de sus parentales (M, Cs), mostraron una menor concentración con respecto a estos últimos en las siguientes familias: alcoholes, compuestos carbonílicos, ácidos y esteres. No obstante, la composición total de terpenos y norisoprenoides fue superior a la mostrada por M o Cs.

En cuanto a la elaboración de los vinos con los híbridos blancos, cabe destacar el cruzamiento de MxCs9. El vino elaborado con este híbrido fue el único que presentó elevadas concentraciones en cada una de las familias estudiadas, tratándose de un vino intenso, rico y complejo aromáticamente. También se observó como los vinos elaborados con MxCs103, mostraron un potencial aromático importante en cuanto a la concentración de esteres y ácidos. Además, los vinos elaborados con los híbridos MxCs180 y MxCs10, fueron los que mejor expresaron su carácter varietal, debido a su alta concentración terpénica. Finalmente, destacar los vinos elaborados con los híbridos MxSy30 y MxT19, ya que presentaron una alta concentración de compuestos alcohólicos junto con MxCs9, logrando de este modo, vinos ligeros y frescos aromáticamente.

Por tanto, la utilización de variedades híbridas para vinificación podría considerarse una estrategia interesante para la obtención de nuevas variedades blancas a partir de variedades tintas, cuyo fin sería el incremento en la elaboración de este tipo de vinos en zonas como el sureste de España, donde las variedades blancas no son mayoritarias. Por otro lado este estudio debe completarse con futuras investigaciones para poder seguir caracterizando este tipo de “nuevos vinos” y ver cómo le influyen otros factores no tenidos en cuenta en este trabajo.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (“Una manera de hacer Europa”), a través del proyecto de investigación FEDER-14-20-04.

Bibliografía

- Andujar,I., Moreno,MV., Martín,PJ and Pozo,MA. Analytical performance of three commonly used extraction methods for the gas chromatography-mass spectrometry analysis of wine volatile compounds. *Journal of Chromatography*, 1216(43): 7351-7357. (2009).
- Belda,I., Ruiz,J., Esteban,A., Navascués,E., Marquina,D., Santos,A., and Moreno,MV. Microbial Contribution to Wine Aroma and Its Intended Use for Wine Quality Improvement. *Molecules*, 22(2): 189. (2017).
- Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A and Cacho, J. Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 53: 5682–5690. (2005).
- Danilewicz, JC. Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: central role of iron and copper. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54: 73-85. (2003).
- Dunkel,A., Steinhaus,M., Kotthoff,M., Nowak,B., Krautwurst,D., Schieberle,P and Hofman,T. Nature's chemical signatures in human olfaction: a foodborne perspective for future biotechnology. *Angewandte Chemie International*, 53: 7124– 7143. (2014).
- Ebeler, S.E and Thorngate, J.H. Wine chemistry and flavor: looking into the crystal glass. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 57: 8098–8108. (2009).
- Falque, E., Darriet, P., Fernandez, E. and Dubourdieu, D. Volatile profile and differentiation between Albarino wines from different origins. *International Journal Food Science and Technology*, 43: 464-475. (2008)
- Francis, I.L and Newton, J.L. Determining wine aroma from compositional data. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11:114-126. (2005).
- Gómez, E., Mestre, L., Ruiz, Y., Fernández, J.I and López, M. Effect of Benzothiadiazole and Methyl Jasmonate on the Volatile Compound Composition of *Vitis vinifera* L. Monastrell Grapes and Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63(3): 394-400. (2012).
- Guth, H. Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3022-3026. (1997).
- Guth, H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3027-3032. (1997).
- Ilc, T., Werck, D and Navrot, N. Meta-Analysis of the Core Aroma Components of Grape and Wine Aroma. *Frontiers in Plant Science*, 7:1472. (2016).
- Mason, A.B and Dufour J.P. Alcohol acetyltransferases and the significance of ester synthesis in yeast. *Yeast*, 16:1287-1298. (2000).
- Moreno, A., Vila, R., Fernández,J.I., Martínez, A and Gil, R. Influence of cold pre-fermentation treatments on the major volatile compounds of three wine varieties. *Food Chemistry*, 139: 770-776. (2013).

Lorenzo C., Garde-Cerdán T., Lara JF., Martínez-Gil AM., F Pardo and Salinas MR. Volatile Composition of Wines Elaborated from Organic and Non-Organic Grapes. *Fermentol Thecno*, 4(1): 5-6. (2015).

Perestrelo, R., Fernandes, A., Albuquerque, F.F., Marques, J.C. and Camara, J.S. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: identification of the main odorants compounds. *Analytica Chimica Acta*, 563: 154-164. (2006).

Tao, Y.S. and Zhang, L. Intensity prediction of typical aroma characters of Cabernet Sauvignon wine in Changli County (China). *LWT - Food Science and Technology*, 43: 1550-1556. (2010).

Vilanova, M., Genisheva, Z., Masa, A and Oliveira, J.M. Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albarino wines. *Microchemical Journal*, 95: 240–246. (2010).

Figura 1. Concentración de alcoholes totales en los vinos estudiados al final de fermentación alcohólica.

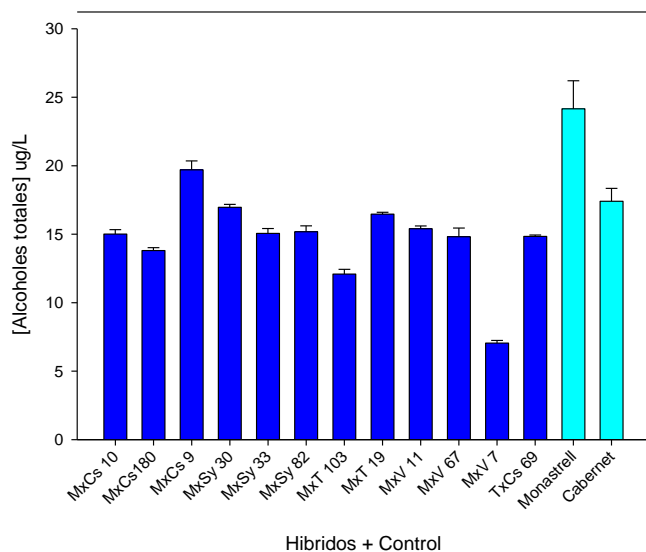


Figura 2. Concentración de compuestos carbonílicos totales en los vinos estudiados al final de fermentación alcohólica.

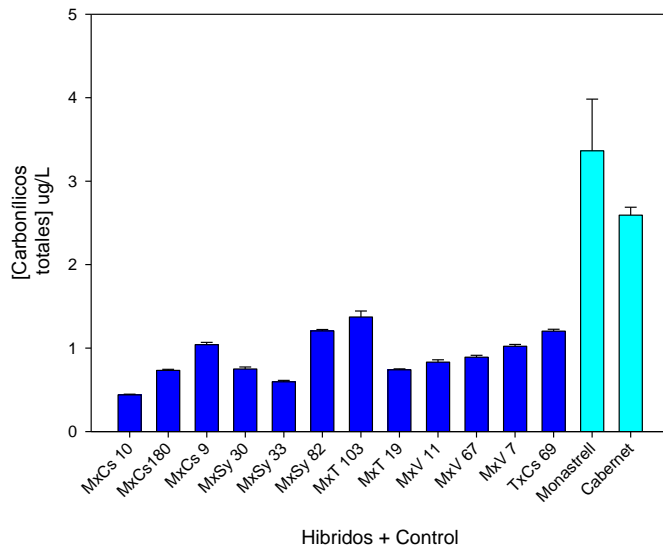


Figura 3. Concentración de terpenos y norisoprenoides totales en los vinos estudiados al final de fermentación alcohólica.

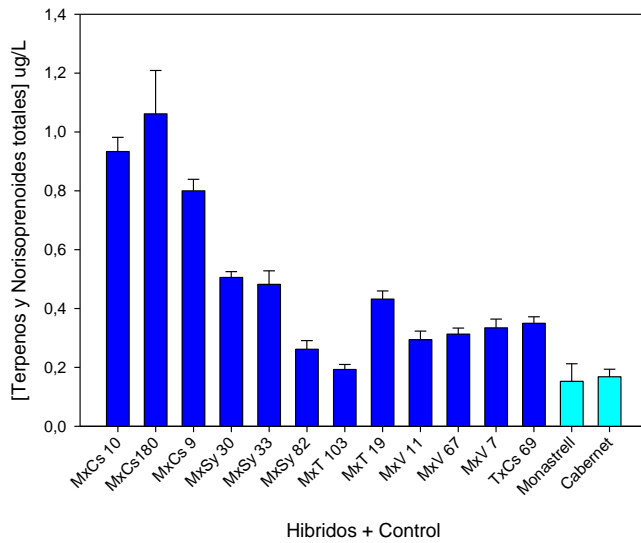


Figura 4. Concentración de ácidos totales en los vinos estudiados al final de fermentación alcohólica.

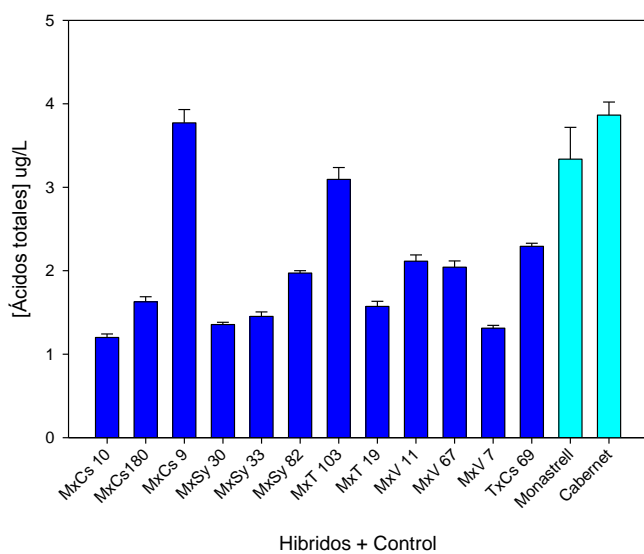


Figura 5. Concentración de esteres totales en los vinos estudiados al final de fermentación alcohólica.

