

## LA BASE QUÍMICA DEL AROMA DEL VINO: UN VIAJE ANALÍTICO DESDE LAS MOLÉCULAS HASTA LAS SENSACIONES OLFATO-GUSTATIVAS. PARTE 1: EFECTO DEL ALCOHOL Y EL BUFFER AROMÁTICO

**Vicente FERREIRA GONZÁLEZ**

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

*Ponencia presentada en Enoforum 2009, 21-23 abril 2009, Piacenza, Italia*

### **Resumen**

*Este trabajo presenta una revisión del conocimiento adquirido acerca de la base química del aroma del vino. Uno de los puntos claves es el sorprendente efecto tampón ejercido por el alcohol y otros componentes volátiles mayoritarios sobre la percepción aromática. Tal sistema tiene la capacidad de impedir la percepción de muchos de los odorantes en él contenidos, particularmente la de aquéllos de características frutales.*

*La capacidad de las distintas moléculas aromáticas para romper dicho tampón y, por tanto, para transmitir al vino una nota aromática diferente, puede ser empleada como un criterio de clasificación de estas moléculas. A día de hoy se ha descrito la existencia de 14 compuestos químicos capaces de romper el tampón por sí mismos a la concentración a la que pueden ser encontrados de forma natural en vinos sanos. Una segunda forma de romper el tampón es mediante la acción concertada de un conjunto de moléculas que comparten propiedades químicas y aromáticas. Al menos 9 familias de este tipo han podido ser identificadas.*

*En algunos casos, el efecto aromático de la familia sólo se hace patente cuando hay presente una tercera molécula que actuaría como potenciador del aroma. La tercera forma de romper el tampón es mediante la acción concertada de muchas moléculas químicas con cierta similitud en alguno de sus descriptores más genéricos. Por supuesto, el sistema tampón puede ser roto de manera negativa por muchas moléculas que actuarían como "off-flavours" de manera individual o concertada. La forma en la que el sistema tampón se rompe en los distintos vinos es la que determina la complejidad y las características aromáticas del vino. Los vinos sencillos a menudo tienen un único compuesto impacto que es el que domina su perfil sensorial. Vinos más complejos pueden contener varios aromas impacto, de manera que la percepción será el resultado de su interacción. Todavía más complejo es el caso de aquellos vinos en los que no hay, propiamente hablando, compuestos impacto, sino que las distintas notas aromáticas son consecuencia de la acción concertada de distintos grupos de moléculas. Algunas de las asociaciones más relevantes causantes de las notas florales o frutales de diversos tipos de vinos han sido recientemente elucidadas y serán brevemente comentadas en este trabajo.*

### **Introducción**

El vino es un producto de lujo del que el consumidor espera obtener un placer lo suficientemente intenso y sofisticado como para justificar su alto precio. Dicho placer está relacionado con las diferentes sensaciones gustativas, olfativas, táctiles y quemoestésicas producidas durante su consumo. Este conjunto de sensaciones debe estar equilibrado y no debe ser enturbiado por la presencia de ninguna sensación espuria. Por otra parte, todas las sensaciones sentidas durante la degustación están causadas por moléculas químicas, ya que éstas son el objetivo de nuestros sentidos químicos, que son los que después de un complicado procesado cerebral de la información, nos hacen percibir y sentir olores, sabores, texturas y otro tipo de sensaciones denominadas quemoestésicas, como el picante, el "efecto frío" o la astringencia. Por tanto, detrás de la calidad (o de la falta de calidad) de un vino se encontrarán un cierto número de moléculas aromáticas y gustativas, y el mayor reto para el químico del aroma es determinar qué moléculas son éstas y comprender el papel que juegan en la percepción final.

Esta tarea fue acometida por los químicos con intensidad y prontitud y ya hacia el final de los años 80 se habían identificado más de 800 compuestos en la fracción volátil de los vinos (Maarse and Vischer 1989). Sin embargo, y al contrario de lo que pudiera parecer, toda esa información apenas supuso progreso alguno en la comprensión del papel jugado por los compuestos químicos en el aroma del vino, tal y como fue reconocido por uno de los investigadores más relevantes y

honestos de aquel tiempo (Etievant 1991). Las razones de ese aparente fracaso fueron tres fundamentalmente. La primera es que los investigadores de aquel tiempo intentaron identificar todas las moléculas presentes en la fracción volátil del vino, en lugar de concentrar sus esfuerzos en aquéllas que realmente pudieran tener la capacidad para llegar a impactar en la pituitaria por concentración y volatilidad. La segunda razón está ligada a la complejidad del aroma y sabor del vino: sólo en algunos casos muy particulares el olor de una molécula única puede ser reconocido de manera explícita en el aroma de un vino. No es sorprendente, por tanto, que los escasos éxitos se hubieran dado en la identificación de malos olores o en la identificación de las moléculas responsables del aroma de algunos vinos con características realmente diferenciales, como es el caso del Moscatel. La tercera razón es que en aquel tiempo era muy difícil conseguir datos cuantitativos razonablemente exactos de las muchas moléculas aromáticas presentes a bajas concentraciones.

Todas estas limitaciones han sido lenta y progresivamente solventadas en los últimos 10 o 15 años. Por una parte, la aplicación sistemática de las técnicas de Cromatografía de Gases-Olfatometría (GC-O) al estudio del aroma del vino, junto con potentes esquemas de separación e identificación química han hecho posible el cribar, de entre todos los componentes volátiles del vino, aquéllos que realmente tienen la oportunidad de ser activos desde el punto de vista aromático (Guth 1997, Ferreira, et al. 1998, López, et al. 1999, Kotseridis and Baumes 2000, Ferreira, et al. 2002, Lopez, et al. 2003, Cullere, et al. 2004, Escudero, et al. 2004, Campo, et al. 2005). En segundo lugar, también se han hecho grandes progresos en la determinación cuantitativa de algunos importantes aromas presentes en niveles de traza (Allen, et al. 1994, Tominaga, et al. 1998, Ferreira, et al. 2003, Schneider, et al. 2003, Cox, et al. 2005, Culleré, et al. 2006, Ferreira, et al. 2006, Tominaga and Dubourdieu 2006, Campo, et al. 2007, Mateo-Vivaracho, et al. 2007). Finalmente, con dicha información cuantitativa ha sido posible reconstituir el aroma de algunos vinos (Guth 1997, Ferreira, et al. 2002, Escudero, et al. 2004) y comenzar a estudiar los tipos de relaciones que existen entre odorantes (Segurel, et al. 2004, Campo, et al. 2005, Cullere, et al. 2007, Escudero, et al. 2007). Puede decirse, por tanto, que estamos comenzando a comprender la base química del aroma del vino. Los aspectos más relevantes de este conocimiento serán brevemente expuestos en este trabajo.

## **1 Características sensoriales de la mezcla de alcohol y los componentes mayoritarios de fermentación**

El vino, como todas las bebidas alcohólicas producidas por fermentación natural de una disolución azucarada, tiene una composición química muy definida que va a ejercer intensos efectos sobre la percepción de los distintos componentes aromáticos o gustativos. Todas las bebidas alcohólicas naturales son ricas no sólo en alcohol, sino también en los metabolitos más importantes de la fermentación alcohólica, tal y como son los alcoholes superiores o de fusel, ácidos grasos y sus ésteres etílicos, ácidos grasos ramificados y sus ésteres etílicos, acetoina, diacetilo y acetaldehído.

La presencia de todos estos componentes en cualquier bebida alcohólica ejerce dos efectos principales:

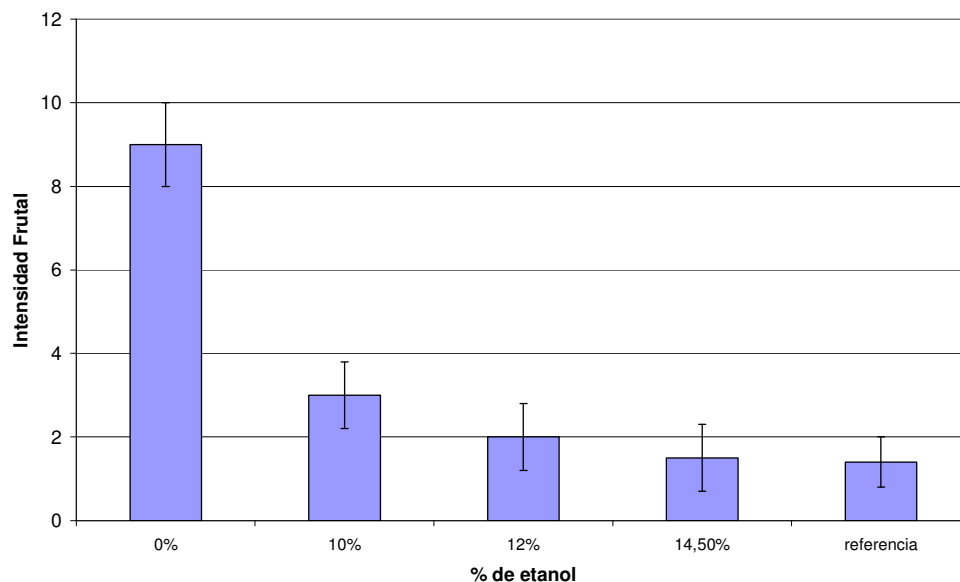
1. Sobre la solubilidad de los odorantes
2. Sobre el impacto real de los odorantes en nuestro sistema sensorial

En general, la presencia de alcohol y de los otros componentes mayoritarios provoca que la solubilidad de los distintos componentes aromáticos sea mayor en vino de lo que lo es en disoluciones acuosas. Tal aumento de solubilidad, a su vez, provoca que la presión de vapor de los odorantes disminuya. Esto es, hay una reducción de la cantidad de componente volátil presente en las fases vapor en equilibrio sobre una bebida alcohólica. Esta reducción, sin embargo, no es excesivamente intensa (hasta el 40% según el compuesto) (Tsachaki, et al. 2005). El alcohol también puede mejorar la transferencia de los componentes volátiles a la fase de vapor (en condiciones dinámicas, no en equilibrio), pero este efecto causado por la denominada convección de Marangoni es cancelado por las proteínas y otras macromoléculas del vino, siendo perceptible tan sólo en disoluciones sintéticas o en vinos muy envejecidos (Tsachaky tesis doctoral). Puede decirse, por tanto, que en la mayor parte de los vinos la cantidad de compuesto

volátil alcanzando la pituitaria durante la olfacción está por debajo de la que se encuentra en disoluciones acuosas conteniendo cantidades equivalentes de volátiles.

Sin embargo, el mayor efecto del alcohol no es tanto químico-físico sino perceptual. Hay varias experiencias que lo corroboran. Por una parte el alcohol tiene la capacidad de enmascarar o suprimir de manera casi completa las notas frutales de una disolución acuosa de ésteres, tal y como se puede ver en la figura 1 (Escudero, et al. 2007).

Figura 1: Efecto del contenido de etanol sobre la intensidad de la nota frutal (medida sensorialmente) de una disolución de ésteres etílicos imitando la concentración encontrada en un vino tinto de alta gama (tomado de Escudero et al, 2007)



La figura muestra la intensidad de la nota frutal de disoluciones conteniendo una cantidad fija de 9 ésteres frutales y distintos niveles de alcohol. En agua, el olor de la mezcla se asemejaba al de una bebida de manzana, sin embargo, al aumentar el nivel de alcohol, el carácter a manzana se perdió rápidamente y el carácter frutal de la mezcla se fue haciendo menos perceptible hasta el punto en el que el olor de la disolución de ésteres se hizo prácticamente igual al de una disolución conteniendo agua y alcohol (la referencia).

Por otra parte, el alcohol también tiene la capacidad de potenciar el olor de algunos otros volátiles, como son el eugenol o el decanal, tal y como se muestra en la figura 2.

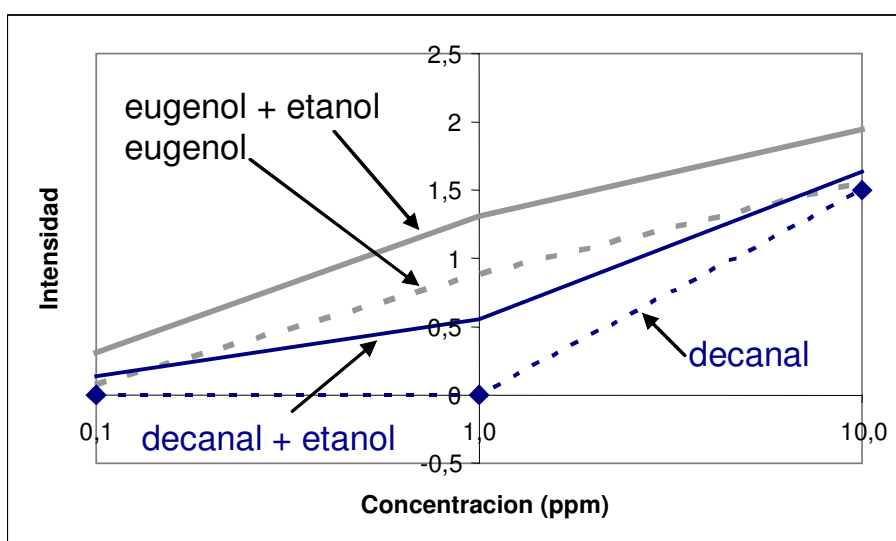


Figura 2: Efecto de la presencia de etanol en el aire de un olfactómetro sobre la intensidad aromática de disoluciones conteniendo distintas concentraciones de eugenol y decanal

Estas medidas se tomaron en este caso por Cromatografía de Gas-Olfatometría. Las líneas de puntos representan las medidas olfatométricas realizadas sobre disoluciones conteniendo tres niveles de concentración diferentes de los dos aromas empleando aire humidificado en el puerto

de olfacción. Cuando se añadió una pequeña cantidad de alcohol al humidificador (líneas sólidas), las señales olfativas aumentaron en ambos casos (Pet'ka, et al. 2003). No es posible, con el estado de conocimiento actual, explicar porqué el efecto del alcohol es tan diferente según el componente, pero podría especularse que la presencia de alcohol, que es un tóxico, inhibe la percepción de algunas notas sensoriales relacionadas con productos apetitosos (frutas) y promueve la de algunas otras notas relacionadas con productos de propiedades antisépticas y también tóxicas (especias).

La mezcla de todos los componentes mayoritarios de la fermentación a las concentraciones a las que se encuentran habitualmente en vino tiene el olor típico de bebida alcohólica que habitualmente se define como vinoso. Es un olor ligeramente dulce, picante y agresivo, alcohólico y un poco frutal. Esta mezcla constituye lo que hemos venido en denominar un sistema buffer o tampón aromático. Se le denomina buffer porque su comportamiento con respecto al aroma de algunas sustancias recuerda al comportamiento de los buffer químicos con respecto a los ácidos o las bases. Los buffer de pH tienen la capacidad de contrarrestar el efecto de pequeñas adiciones de ácido o álcali de manera que el pH de la mezcla apenas sufre alteración. De una manera similar, el buffer aromático tiene la capacidad de neutralizar el efecto aromático ligado tanto a la adición de muchas sustancias aromáticas, como a la eliminación de uno de los constituyentes básicos del buffer. Ambos efectos se pueden ver en las tablas 1 y 2. En la tabla 1 (Ferreira, et al. 2002) se muestra el efecto que tiene sobre el aroma de la mezcla la eliminación de uno de sus componentes constitutivos. Debe hacerse notar que todos estos componentes se encontraban a concentraciones claramente por encima de su umbral de percepción. Sin embargo, en la mayor parte de los casos, la omisión del componente de la mezcla no tuvo efecto sensorial, o si lo tuvo fue tan sutil que los panelistas no fueron capaces de definirlo, tal y como muestran los datos de la tabla. Tan sólo en los casos del acetato de isoamilo y de la  $\beta$ -damascenona, pudo percibirse un ligero efecto sobre la intensidad del carácter frutal de la mezcla.

*Tabla 1: Efecto de la omisión en la mezcla de compuestos mayoritarios del aroma del vino (el buffer o tampón aromático) de uno de los compuestos constituyentes (adaptada de (Ferreira, et al. 2002))*

Compuesto	Signif	Efecto Cualitativo
isovalerato de etilo	NS	NULO
2-metilbutirato de etilo	NS	NULO
isobutirato de etilo	NS	NULO
butirato de etilo	NS	NULO
acetato de etilo	NS	NULO
acetaldehído	NS	NULO
diacetilo	NS	NULO
$\beta$ -feniletanol	0.05	Inapreciable
ácido butírico	0.05	Inapreciable
alcohol isoamílico	0.05	Inapreciable
octanoato de etilo	0.05	Inapreciable
metionol	0.05	Inapreciable
ácido octanoico	0.05	Inapreciable
ácido hexanoico	0.05	Inapreciable
hexanoato de etilo	0.05	Inapreciable
ácido isovalerico	0.05	Inapreciable

acetato de isoamilo	0.05	Algo menos frutal
$\beta$ damascenona	0.05	Menos intenso

El efecto que sobre el aroma de la mezcla tuvo la adición a la misma de distintos compuestos aromáticos puede verse en la tabla 2 (Escudero, et al. 2004). Los resultados son de nuevo sorprendentes, ya que puede verse que la adición de cantidades muy altas (en términos de aroma) de algunos odorantes apenas pudo ser percibida. En algunos casos, las adiciones sí que fueron sensorialmente percibidas pero, curiosamente, el efecto sensorial no fue la identificación en la mezcla del olor de la sustancia añadida, sino una disminución de la intensidad de algunos de los atributos básicos de la mezcla. La excepción a este comportamiento de nuevo fue el acetato de isoamilo.

La existencia de este buffer aromático constituye un reto científico para la neurofisiología y, desde el punto de vista práctico, tiene un efecto tan determinante sobre la forma en la que se establecen las relaciones jerárquicas entre los odorantes del vino, que puede ser empleado como base para elaborar un sistema de clasificación de dichos odorantes.

Tabla 2: Efectos sensoriales causados por la adición de algunos compuestos aromáticos a la mezcla de compuestos volátiles mayoritarios del vino (adaptada de (Escudero, et al. 2004))

Compuesto añadido (cantidad e incremento relativo)	Efecto	Observaciones
ácido hexanoico (6.2 ppm; 2.5x)	Ligero	- frutal; - caramelo
$\beta$ -feniletanol (300 ppm; 21x)	NULO	
acetato de isoamilo (5.5 ppm; 2.2x)	Ligero	+ plátano
octanoato de etilo (6.0 ppm; 8.6x)	NULO	
2,6-dimetoxifenol (2 ppm; 4000x)	Ligero	- floral; - caramelo
guaiacol (15 ppb; 71x)	Ligero	- piña; - caramelo; - floral
Furaneol (800 ppb; 27x)	NULO	
Sotolon (140 ppb; 28x)	Claro	- frutal; - caramelo
$\beta$ -damascenona (4.5 ppb; 1x)	NULO	

## 2 ¿Cómo se puede romper el buffer aromático?

Afortunadamente, el aroma de muchos vinos es muy rico en notas aromáticas claramente diferentes al aroma "vinoso" de la mezcla de compuestos de fermentación. Esto indica que algunas moléculas aromáticas han sido capaces de romper el buffer aromático y transmitir o inducir la aparición de una nota sensorial diferente. Aunque en este momento estamos lejos de comprender por qué algunas moléculas pueden romper el buffer aromático y otras no, la observación sistemática ha permitido identificar cuatro maneras distintas de romper este buffer:

1. Una molécula única a concentración suficiente, tal y como ocurre, por ejemplo, con el linalol en los vinos de Moscatel
2. Un grupo de moléculas con características químicas y aromáticas similares, tal y como puede ser el grupo de las  $\gamma$ -lactonas alifáticas de entre 8 y 12 átomos de carbono
3. Un gran grupo de moléculas con alguna similitud en uno de sus descriptores aromáticos genéricos (no específicos), como por ejemplo "dulce", tal y como ocurre en la asociación entre linalol, etil cinamato e hidrocinnamato y  $\gamma$ -lactonas

4. Mediante la asociación de un potenciador aromático y una o varias moléculas aromáticas incapaces de romper el buffer por sí mismas. En este caso se observa a menudo la creación de una nueva nota aromática

El hecho de que se rompa el buffer implica que será posible percibir una nueva nota aromática en la mezcla. Dejando de lado la cuarta posibilidad de la lista anterior, tal nota aromática estará relacionada de manera directa con el aroma o grupo de aromas que han roto el buffer. La percepción, sin embargo, puede variar desde la clara detección e identificación del aroma específico de la molécula odorante, hasta tan sólo uno de los descriptores genéricos de dicha molécula. Por ejemplo, en algunos vinos Moscatel el linalol puede ser claramente percibido; en estos vinos el linalol está transmitiendo al vino sus notas aromáticas específicas. Sin embargo, en muchos otros vinos el linalol tan sólo añade al vino una nota floral inespecífica. En estos casos es un descriptor genérico del linalol el que es transmitido. Estas ideas pueden comprenderse de una manera más sencilla con ayuda de las figuras 3 y 4.

Figura 3: Relación entre la concentración de linalol y su papel potencial en el aroma del vino

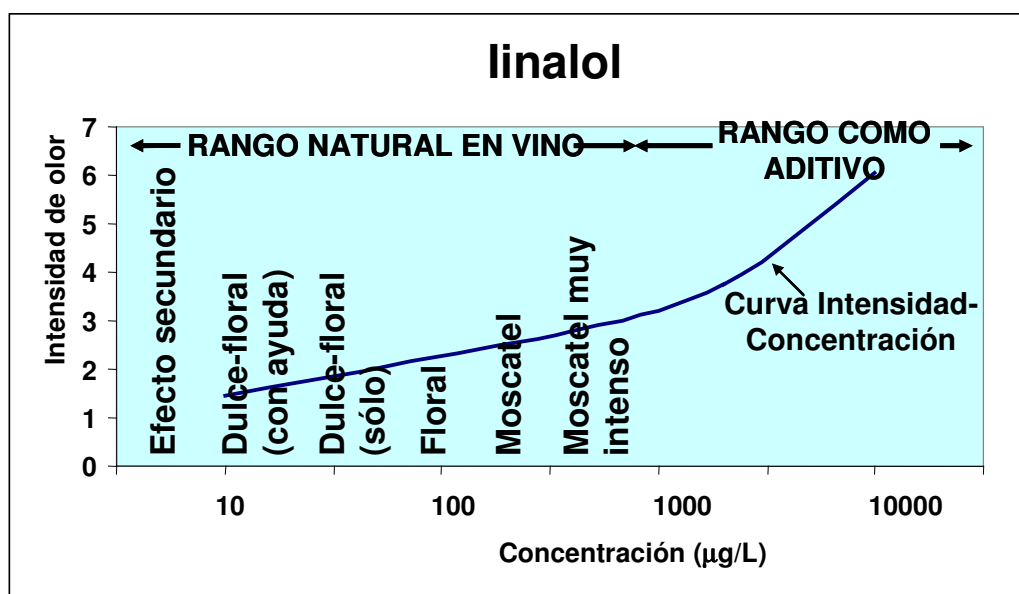
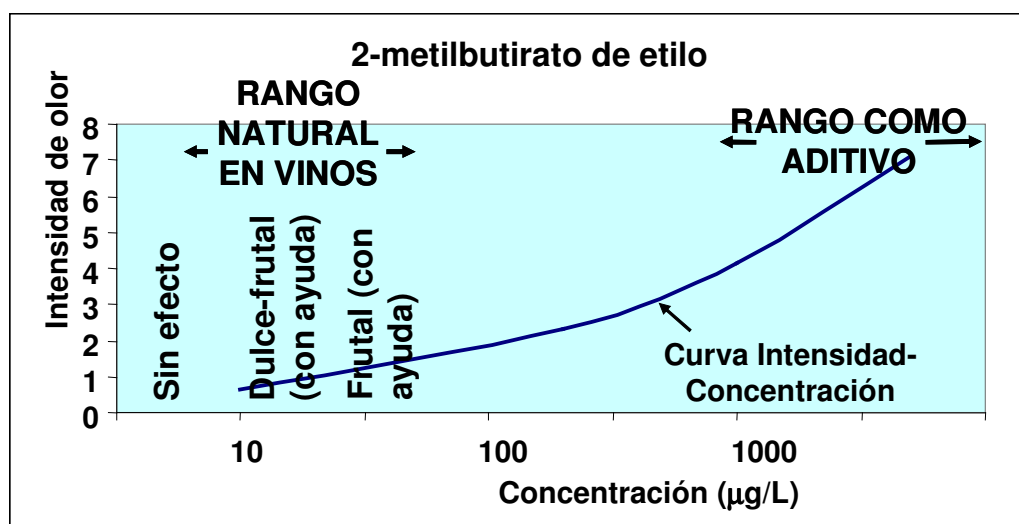


Figura 4: Relación entre la concentración de 2-metilbutirato de etilo y su papel potencial en el aroma del vino



La figura 3 esquematiza la capacidad del linalol para transmitir sus notas aromáticas al vino en función de su concentración. Como puede verse, por debajo de las 10 ppb el linalol no puede ser detectado en la mezcla aromática, aunque todavía podría contribuir a una nota dulce genérica mediante la asociación con muchos otros aromas que también tuvieran carácter dulce. Entre 10 y 20 ppb puede ser percibido pero sólo si es reforzado por la presencia de algunos otros componentes que tengan alguna similitud en aroma, como es el cinamato de etilo. En este caso,

su contribución al aroma del vino es genérica y se limita a una nota dulce-floral inespecífica. Entre 20 y 50 ppb ya tiene potencia suficiente para ser percibido independientemente de la presencia de otros compuestos. Sin embargo, a estas concentraciones sigue comunicando al vino una nota floral-dulce, que es uno de sus descriptores genéricos. Entre 50 y 120 ppb ya es capaz de comunicar al vino una nota floral clara. Por encima de esta concentración la nota aromática ya comienza a ser identificada como Moscatel, y por tanto es a partir de esta concentración cuando puede decirse que el linalol se comporta como un compuesto impacto genuino ya que transmite al vino sus notas aromáticas más específicas. Tal y como puede verse en la figura, y esto es una constante de todos los componentes aromáticos del vino, incluso la máxima concentración a la que se puede encontrar este componente en el vino es inferior al rango de concentraciones en que este compuesto es empleado por la industria alimentaria.

El segundo ejemplo es el del 2-metilbutirato de etilo. Tal y como muestra la gráfica, este compuesto nunca alcanza en el vino el nivel al que se emplea como aditivo por la industria. Sin embargo, el vino contiene muchos otros componentes con una alta similitud química y aromática, tal y como son el isobutirato de etilo, el isovalerato de etilo y algunos otros ésteres ramificados o cíclicos recientemente identificados (Campo, et al. 2007). Este compuesto nunca, por tanto, transmitirá al vino sus descriptores aromáticos específicos. Sin embargo, en asociación con sus congéneres y con otros componentes de características frutales podrá ser un contribuyente neto a las notas frutales de algunos vinos.

Con todas estas ideas es posible proponer una clasificación de los compuestos del aroma del vino (parte 2)

#### **Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado por la MYCYT (proyectos AGL2004 06060/ALI y AGL2007 65139/ALI) y es el resultado de años de trabajo realizados por el Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología de la Universidad de Zaragoza. Estoy particularmente agradecido a los profesores Cacho, Escudero, Hernández-Orte, López, Culleré y de la doctora Campo.