

EVOLUCION DE COMPUESTOS QUIMICOS ODORANTES DE VINOS CHARDONNAY DE MENDOZA (ARGENTINA) DURANTE EL PRIMER AÑO DE AÑEJAMIENTO EN BOTELLA

JOFRE V. P., ASSOF M. V., FANZONE M. L.

Laboratorio de Aromas y Sustancias Naturales. Estación Experimental Agropecuaria Mendoza. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. San Martín 3853. Luján de Cuyo. Mendoza. Argentina. TE +54-261-4963020 - Int.261. vjofre@mendoza.inta.gov.ar.

1- Resumen

La vida media de un vino se define como el período en el cual el producto mantiene sus propiedades sensoriales, químicas y microbiológicas intactas. Actualmente, el mercado consumidor demanda vinos blancos caracterizados organolépticamente por aromas frescos y frutados. El carácter frutado de vinos dependen de la composición química de las uvas; en tanto que la frescura está asociada a los ésteres provenientes de la fermentación. Durante el añejamiento del vino ocurren cambios químicos que afectan sus propiedades sensoriales finales. Se forman nuevos compuestos químicos mientras que, paralelamente, hay variaciones en las concentraciones de otros componentes. Estas modificaciones químicas afectan la calidad general del vino durante el añejamiento.

El objetivo de este trabajo fue determinar los compuestos volátiles que son los más importantes en la evolución del vino durante su conservación en botella bajo condiciones controladas, y desarrollar modelos predictivos para determinar la vida útil del producto. Para alcanzarlo se analizaron vinos jóvenes Chardonnay de Mendoza (Argentina) añejados durante 12 meses en botella. Los compuestos químicos de interés fueron extraídos por microextracción en fase sólida-espacio de cabeza (HS-SPME) y analizados por cromatografía gaseosa/espectrometría de masas (GC/MS). Se caracterizaron 19 compuestos volátiles mayoritarios y minoritarios. Durante el primer año de añejamiento los ésteres etílicos de ácidos grasos disminuyen más lentamente que los acetatos de alcoholes superiores, mientras que hay un aumento progresivo de alfa-terpineol. Se obtuvieron modelos predictivos para estimar evolución de la vida útil del vino empleando como variables 3-metil-1-butilo, acetato de hexilo, hexanoato de etilo y linalol.

Palabras claves: Chardonnay, vino, compuestos odorantes, añejamiento

2- Introducción

La diversidad climática y territorial de Argentina, sustenta al país para la producción de una amplia gama de uvas y vinos que permiten cubrir la demanda de mercados europeos y otros. El comercio internacional de vinos, en el último decenio, ha tenido profundas transformaciones socioeconómicas y culturales, las cuales han generado un mercado exigente que demanda productos de calidad diferenciada. Esta tendencia creciente justifica el esfuerzo del sector vitivinícola argentino en el desarrollo y transferencia de tecnologías, ya que el país posee una significativa oportunidad de crecimiento económico en esta esfera. La falta de criterios objetivos para definir la calidad del vino

terminado en términos de su potencialidad para su conservación, a mediano o largo plazo, es uno de los principales problemas detectados en la elaboración de éste producto.

La vida media de un vino se define como el período de tiempo en el cual el producto mantiene sus propiedades sensoriales intactas, y permanece estable desde el punto de vista químico y microbiológico. Actualmente, hay una tendencia en el mercado en la demanda de vinos blancos caracterizados organolépticamente por sus aromas frescos y frutados. El carácter frutado de vinos blancos jóvenes dependen de la composición química de las uvas, principalmente del contenido terpénico de la variedad; en tanto que la frescura está asociada a los ésteres provenientes de la fermentación. Durante el añejamiento del vino ocurren una serie de cambios químicos que afectan sus propiedades sensoriales finales. Se forman nuevos compuestos químicos mientras que, paralelamente, hay variaciones en las concentraciones de otros componentes. Estas modificaciones químicas afectan la calidad odorante del vino blanco durante el añejamiento (Lambropoulos y Roussis, 2007; Cacho, 2006; Perez-Prieto *et al.*, 2003; Gonzalez-Viñas *et al.*, 1996; Rapp y Marais, 1993). Así, algunas sustancias químicas responsables de aromas específicos pierden su impacto a nivel sensorial, debido a que sus concentraciones se encuentran por debajo de sus umbrales olfativos. La contribución de cada compuesto químico al aroma total del vino ha sido estimada mediante su valor de aroma (OAV). El OAV se define como la relación entre la concentración de la sustancia y su umbral de olfacción, y se expresa en unidades de aroma. Los compuestos químicos con OAV superior a 1 se consideran analitos que tienen una elevada contribución al aroma total del vino (Cacho, 2007; Cacho, 2006; Grosch, 1994).

El objetivo de este trabajo fue determinar los compuestos volátiles que son los más importantes en la evolución del vino blanco durante su conservación en botella bajo condiciones controladas y desarrollar modelos predictivos para determinar la vida útil del producto.

3- Materiales y métodos

Vino: Se vinificaron siete réplicas en damajuanas de 25 l uvas cv. Chardonnay, provenientes de la localidad de La Arboleda (Tupungato, Mendoza, Argentina), cosechadas el 06 de marzo de 2007 con 23,8°Brix, 5,8 g.l⁻¹ de acidez total y pH 3,42. A los vinos obtenidos se les efectuaron análisis físico-químico sumarios (Tabla 1) según Zoecklein *et al.* (2001). El vino terminado se embotelló en botellas color caramelo de 750 ml y se conservó a 15°C a la oscuridad. *Muestreo*: Se realizó cada cuatro meses durante 1 año, considerando mes cero el momento de embotellado. *Tratamiento de las muestras*: 10 ml de vino fueron centrifugados (2500 rpm, 10 min). En un vial color ámbar de 20 ml se colocó 3 g de cloruro de sodio, 3 ml del vino centrifugado, 25 µL del estándar interno R(-)-2-octanol (7.74 µM) y 6975 µL de agua pura (MilliQ). Se trabajó a 40°C (1000 rpm, 15 min). Se expuso la fibra PDMS/DVB 65 µm (2 cm) en espacio de cabeza 15 minutos para la extracción de los analitos. *Equipamiento*: Cromatógrafo de Gases Varian CP-3800 con inyector 1079 acoplado con Espectrómetro de Masas Varian Saturn 2200. *Condiciones cromatográficas*: Columna cromatográfica CP WAX 52CB (30m x 0,25mm i.d. 0,25 µm d.f.). Temperatura de inyección 250°C (split 1:50). Flujo de He, 1 ml.min⁻¹. Rampa de horno: 40°C (5 minutos), hasta 100°C (1 min.) con

velocidad de 1,5 °C.min⁻¹ y hasta 215°C (3 min.) con velocidad de 3 °C.min⁻¹. *Análisis estadísticos*: Los análisis estadísticos se efectuaron con el software Statgraphics Plus Version 4.0 (Copyright 1994-1999, Statistical Graphics Corp.). Se realizaron los estudios de normalidad mediante el test de Shapiro-Wilks W. La comparación entre medias se realizó con el test de Rangos Múltiples de Tukey (95% de confianza). En los estudios de regresión se realizó el análisis de varianza, se determinaron los coeficientes de correlación y ajuste, y se evaluó la normalidad, homocedasticidad e independencia de residuos (test de Durbin-Watson).

Tabla 1: Análisis finales de vinos obtenidos a partir de uvas cv. Chardonnay (Mendoza, Argentina).

Réplicas	Alcohol % v/v	Acidez total (g.l ⁻¹ de ácido tartárico)	pH	Azúcares reductores (g.l ⁻¹)	Acidez volátil (g.l ⁻¹ de ácido acético)	SO ₂ total (ppm)	SO ₂ libre (ppm)	Abs. 420 nm
Tanque 1	14.30	5.17	3.41	< 1.80	0.32	40	10	0.014
Tanque 2	14.00	5.02	3.54	4.21	0.37	39	13	0.014
Tanque 3	13.90	5.25	3.40	< 1.80	0.40	39	10	0.010
Tanque 4	14.10	5.32	3.44	< 1.80	0.31	52	16	0.015
Tanque 5	14.20	5.17	3.55	< 1.80	0.29	41	19	0.017
Tanque 6	14.20	5.10	3.46	3.70	0.39	68	18	0.016
Tanque 7	13.90	4.42	3.51	< 1.80	0.39	42	19	0.015

4- Resultados y discusión

La Tabla 2 muestra la distribución de los compuestos analizados en las muestras de vino, agrupados según el tiempo de añejamiento en botella.

Los ésteres etílicos y los acetatos de alcoholes superiores disminuyen su concentración en forma directamente proporcional con el aumento del tiempo de añejamiento, observándose que los acetatos hidrolizan más rápidamente que los otros ésteres. Así, los ésteres etílicos de los ácidos butanoico, hexanoico y octanoico, presentan una caída próxima al 70% de su concentración inicial a los 12 meses de añejamiento. En tanto que para los acetatos de alcoholes superiores, en el mismo período, su concentración remanente alcanza el 14% de su valor inicial. Esta tendencia diferencial entre los ésteres del vino ha sido discutido por diversos autores (Lambropoulos y Roussis, 2007; Aldave *et al.*, 1993). Los acetatos, relacionados a la frescura y al aroma frutado de vinos jóvenes, decaen significativamente durante el período estudiado debido a las reacciones hidrolíticas al pH del vino. Este fenómeno ha sido observado en el añejamiento de otros vinos blancos, mostrándose que estas reacciones poseen una alta velocidad durante el primer año de envejecimiento, aunque el proceso hidrolítico continúe hasta que se produce el equilibrio entre los componentes alcohol/ácido acético/acetatos (Lambropoulos y Roussis, 2007; Perez-Prieto *et al.*, 2003; Gonzalez-Viñas *et al.*, 1996; Rapp y Marais, 1993). El equilibrio termodinámico para esta reacción se alcanza entre los 4 y los 6 años de envejecimiento del vino en condiciones reductivas (Edwards *et al.*, 1985).

Por su parte, los ácidos octanoico y decanoico no modifican significativamente su concentración durante el primer año de añejamiento del vino en botella. Probablemente esto sea debido a la producción de los ácidos por hidrólisis de sus ésteres correspondientes, como ha observado Perez-Prieto *et al.* (2003) en estudios sobre el añejamiento de vinos tintos españoles.

Con respecto a los alcoholes -hexanol, hexenoles, 2-feniletanol y 3-(metiltio)propanol- sus concentraciones no se ven afectadas durante el período de añejamiento analizado. Los alcoholes terpénicos, responsables de las notas cítricas y florales de los vinos jóvenes, presentaron un descenso en la concentración de los isómeros lineales (linalol, nerol, geraniol, citronelol) y un incremento del isómero cíclico alfa-terpineol. Esto se justifica porque al pH del vino, existe un equilibrio entre los isómeros lineales, los cuales sufren reacciones de ciclación para generar un compuesto químico termodinámicamente más estable en el tiempo. Por lo que diferentes autores consideran al alfa-terpineol como un indicador del añejamiento del producto (Gunata, 2000; Rapp y Güntert, 1986).

Tabla 2: Valores medios de concentración para las variables analizadas en vinos Chardonnay (Mendoza, Argentina) de acuerdo a su tiempo de añejamiento en botella.

compuesto	concentración (ug.l ⁻¹)			
	0 meses n = 7	4 meses n = 7	8 meses n = 7	12 meses n = 7
1-hexanol	1760.3 (87.8) a	1665 (415.3) a	1298.54 (526.5) a	1462.1 (222.3) a
2-feniletanol	1164.7 (147.9) a	1234.5 (50.9) a	1374 (117.7) a	1349.3 (127.7) a
3-(metiltio)propanol	9.5 (5.4) a	14.05 (1.4) a	12.6 (0.9) a	10.1 (1.9) a
acetato de 2-feniletilo	254.2 (29.3) a	145.9 (38.2) b	87.8 (17.9) bc	59.4 (8.4) c
acetato de 3-metil-1-butilo	465.3 (50.9) a	243.4 (78.9) b	173.8 (35.4) b	24.3 (14.4) c
acetato de etilo	592.8 (29.3) a	582.7 (38.2) a	515.1 (50.9) a	516.3 (57.9) a
acetato de hexilo	13.1 (5.4) a	6.8 (1.4) ab	4.7 (1.2) b	1.8 (0.6) b
ácido decanoico	324 (35.4) a	420 (14.4) b	357.8 (55.9) ab	278.7 (68.9) a
ácido octanoico	1047.9 (119.7) a	1223.9 (127.5) a	1229.4 (141.2) a	988.4 (50.1) a
alfa-terpineol	0.7 (0.4) a	1.8 (0.9) a	0.8 (0.6) a	16.6 (1.9) b
butanoato de etilo	76.7 (38.2) a	52.6 (26.9) a	43.1 (17.9) a	13.1 (8.4) b
citronelol	17.3 (1.9) a	15.6 (2.8)ab	10.5 (3.5) b	4.8 (2.1) b
E-3-hexenol	53.3 (18.7) a	79.12 (38.9) a	49.78 (36.5) a	43.1 (17.7) a
geraniol	27.4 (2.4) a	29.2 (5.3) a	12.2 (2.9) b	7.5 (3.2) b
hexanoato de etilo	1202.9 (122.5) a	808.4 (38.2) b	532.7 (50.9) c	414.5 (57.9) c
linalol	46.3 (5.4) a	10.9 (1.4) b	5.9 (1.8) c	4.2 (1.9) c
nerol	38.1 (5.3) a	36.5 (6.4) a	25.2 (8.1) ab	19.6 (1.6) b
octanoato de etilo	1944.2 (117.7) a	1627.3 (127.4) b	1023.5 (148.9) c	675.5 (50.9) d
Z-3-hexenol	869.4 (148.3) a	908.2 (315.4) a	839.7 (226.8) a	569.8 (69.6) a

n = número de réplicas o número de muestras de vinos Chardonnay analizadas

Valores entre paréntesis indican desviación estándar en ppb

Letras a, b, c indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de acuerdo al test 95% Tukey HSD

En la Tabla 3 se observa que los compuestos químicos que contribuyen al aroma de los vinos Chardonnay analizados en este estudio son: 2-feniletanol, 3-(metiltio)propanol, acetato de 3-metil-1-butilo, acetato de etilo, acetato de hexilo, butanoato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, linalol y Z-3-hexenol. Dentro de este grupo de compuestos químicos con valores de aroma mayores a la unidad, podemos distinguir dos subgrupos. Uno de ellos, formado por una serie de compuestos químicos que no modifican su concentración en el tiempo y por lo tanto, constituyen la base del aroma del vino. Y el otro grupo, integrado por linalol, los butanoato, hexanoato y octanoato de

etilo, y los acetatos de hexilo e isoamilo, que modifica significativamente su nivel de percepción sensorial en el tiempo, y que pueden ser empleados para construir modelos predictivos de estabilidad del producto en el tiempo.

Tabla 3: Umbrales de percepción y valor de aroma para las variables analizadas en vinos Chardonnay (mendoza, Argentina) de acuerdo a su tiempo de añejamiento en botella, y descriptores odorantes asociados.

compuesto	umbral ppb (**)	OAV				descriptor
		0 meses	4 meses	8 meses	12 meses	
1-hexanol	2500	0.70	0.67	0.52	0.58	coco, hojas verdes
2-feniletanol	750	1.55	1.65	1.83	1.80	lila, hierba, especiado, rosa
3-(metiltio)propanol	2.0	4.75	7.00	6.30	5.00	nuez tostada, frutado, papa cocida, repollo
acetato de 2-feniletilo	250	0.39	0.22	0.14	0.09	miel, tabaco, rosa
acetato de 3-metil-1-butilo	30	15.51	8.11	5.79	0.81	manzana verde, pera, frutado
acetato de etilo	250	2.37	2.33	2.06	2.07	barniz, acetona
acetato de hexilo	2	6.55	3.40	2.35	0.90	ligeramente dulce, perfumado
ácido decanoico	10000	0.03	0.04	0.04	0.03	rancio, grasa
ácido octanoico	30000	0.35	0.41	0.41	0.33	sudor, queso
alfa-terpineol	200	0.00	0.01	0.00	0.08	floral, pino, anis
butanoato de etilo	10	7.67	5.26	4.31	1.31	papaya, manteca, manzana, perfumado
citronelol	40	0.43	0.39	0.26	0.12	lima, cáscara de naranja
E-3-hexenol	600	0.09	0.13	0.08	0.07	amargo, hojas verdes
geraniol	40	0.69	0.73	0.31	0.19	rosa, geranio
hexanoato de etilo	100	12.03	8.08	5.33	4.14	manzana, violeta, anisado, frutado
linalol	6	7.72	1.82	0.98	0.70	coriandro, flor de naranjo, anisado
nerol	300	0.13	0.12	0.08	0.07	rosa, jacinto, magnolia, lima
octanoato de etilo	200	9.72	8.14	5.12	3.38	manzana, frutado, pera, piña
Z-3-hexenol	70	12.42	12.97	12.00	8.13	hojas verdes, banana, ligeramente dulce

(**) umbrales de detección en <http://www.leffingwell.com/thresholds20%table.pdf>

De los modelos de regresión ajustados para cada compuesto de interés, presentados en la Tabla 4, se observa que tanto el butanoato de etilo como el octanoato de etilo presentan los menores valores en sus coeficientes de correlación (r) y de ajuste (R^2). Esto indicaría que ambos analitos, aunque con tendencia a disminuir su concentración en el tiempo, evolucionan más lentamente durante el añejamiento.

Tabla 4: Modelos de regresión ajustados para las variables analizadas en vinos Chardonnay (Mendoza, Argentina) añejados durante 12 meses en botella.

compuesto	ecuación del modelo	análisis de varianza del modelo de regresión			
		r	R ² (%)	Durbin Watson	ajuste modelo (pvalue)
acetato de 3-metil-1-butilo	$C(\text{ppb}) = 475.579 - 120.05 * (t_{\text{meses}})^{(1/2)}$	-0.95	91.00	2.38 (p _v =0.14)	0.25
acetato de hexilo	$C(\text{ppb}) = \exp(2.56117 - 0.156585 * t_{\text{meses}})$	-0.92	84.71	2.33 (p _v =0.16)	0.42
butanoato de etilo	$C(\text{ppb}) = \exp(4.4069 - 0.142691 * t_{\text{meses}})$	-0.75	56.39	2.17 (p _v =0.24)	0.33
hexanoato de etilo	$C(\text{ppb}) = \exp(7.06348 - 0.0906299 * t_{\text{meses}})$	-0.97	95.01	2.45 (p _v =0.11)	0.42
linalol	$C(\text{ppb}) = \exp(3.53718 - 0.201407 * t_{\text{meses}})$	-0.92	85.59	1.69 (p _v =0.17)	0.05
octanoato de etilo	$C(\text{ppb}) = 1679.88 - 60.3758 * t_{\text{meses}}$	-0.53	28.48	1.82 (p _v =0.05)	0.39

5- Conclusiones

Han sido detectados cambios estadísticamente significativos en la composición química de vinos Chardonnay de Mendoza durante el primer año de añejamiento en botella, en condiciones controladas de conservación. Los compuestos 3-metil-1-butilo, acetato de hexilo, hexanoato de etilo y linalol podrían emplearse como variables en el modelo para predecir la vida útil de vinos comerciales Chardonnay y estimar períodos óptimos de añejamiento en botella.

6- Bibliografía

- Aldave L, Almy J, Cabezudo M, Caceres I, Gonzalez-Raurich M, Salvador M . The shelf life of young white wines. En: Shelf Life Studies of Foods and Beverages. Ed. Chamrallambous. Elsevier. Amsterdam. Pp. 923-943. 1993.
- Cacho, J. La percepción de notas aromáticas del vino y el efecto de ciertas moléculas volátiles. Acta XVII Congreso Anual de la A.C.E. Vilanova del Valles, Barcelona. 2006.
- Cacho, J. Génesis de los aromas del vino que seducen al consumidor: Importancia de la varietalidad. En: XI Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología. Mendoza, Argentina. 2007.
- Edwards T, Singleton V, Boulton R. Formation of ethyl esters of tartaric acid during wine ageing: chemical and sensory effects. Am. J. Enol. Vitic.,36: 118-125. 1985.
- Garde Cerdán T, Torrea Goñi D, Ancín Azpilcueta C. Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. J. of Food Engineering, 65: 349-356. 2004.
- Gonzalez-Viñas M, Perez-Coello M, Salvador M, Cabezudo M, Martín-Alvarez P. Changes in gas-chromatographic volatiles of young Airen wines during bottle storage. Food Chem, 56 (4): 399-403. 1996.

- Grosch, W. Determination of potent odourants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (OAVs). *Flav Fragr J*, 9: 147-153. 1994.
- Gunata Z. Evolución de los constituyentes volátiles del vino durante la conservación. Capítulo 5: Aromas. En: *Enología. Fundamentos científicos y tecnológicos*. Ed. Madrid Vicente Ediciones. Pp. 158-168. 2000.
- Lambropoulos I, Roussis I. Inhibition of the decrease of volatile esters and terpenes during storage of white wine and a model wine medium by caffeic acid and gallic acid. *Food Research Int.*, 40: 176-181. 2007.
- Perez-Prieto L, Lopez-Roca J, Gomez-Plaza E. Differences in major volatile compounds of red wines according to storage length and storage conditions. *J. Food and Analysis*, 16: 697-705. 2003.
- Rapp A, Güntert M. Changes in aroma substances during the storage of white wine in bottles. En: *Shelf Life Studies of Foods and Beverages*. Ed. Chamralambous. Elsevier. Amsterdam. Pp. 141-167. 1986.
- Rapp A, Marais J. The shelf life of young white wines: changes in aroma substances during storage and ageing of white wines. En: *Shelf Life Studies of Foods and Beverages*. Ed. Chamralambous. Elsevier. Amsterdam. Pp. 891-921. 1993.
- Zoecklein B, Fugelsang K, Gump B, Nury F. *Análisis y producción de vinos*. Zaragoza. España. Ed. Acriba. 2001.