

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DE VINOS DE TEMPRANILLO SOMETIDOS A MACERACIÓN PREFERMENTATIVA EN FRIO

Morro, V.; García, MJ.; Álvarez, I.; Lizama, V.; Aleixandre, JL.

RESUMEN

Las técnicas de vinificación ejercen una gran influencia en la extracción de los compuestos de las uvas, afectando a la concentración y composición de los vinos tintos. La maceración prefermentativa en frío es una técnica que ha sido propuesta para incrementar el aroma de los vinos y realzar el carácter varietal.

El objetivo de este trabajo es estudiar el posible incremento de compuestos volátiles de los vinos tintos de Tempranillo mediante la aplicación de diferentes técnicas de vinificación estableciendo una metodología de elaboración que permita incrementar la extracción de aromas. Para ello se ha determinado el efecto de la maceración prefermentativa en frío y de la maceración prefermentativa con nieve carbónica en la composición aromática de los vinos.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las técnicas de maceración aplicadas en la elaboración de los vinos de Tempranillo tienen un efecto significativo en muchos de los compuestos volátiles estudiados. La maceración prefermentativa en frío y la maceración prefermentativa con nieve carbónica producen el incremento de algunos compuestos volátiles estudiados (ésteres, acetatos y ácidos grasos), respecto a los vinos elaborados sin maceración.

PALABRAS CLAVE: Vino tinto, maceración prefermentativa, composición volátil, nieve carbónica.

RESUM

Les tècniques de vinificació exerceixen una gran influència en l'extracció dels compostos del raïm, afectant a la concentració i composició dels vins negres. La maceració prefermentativa en fred és una tècnica que ha estat proposada per incrementar l'aroma dels vins i realçar el caràcter varietal.

L'objectiu d'aquest treball és estudiar el possible increment de compostos volàtils dels vins negres d'ull de llebre mitjançant l'aplicació de diferents tècniques de vinificació establint una metodologia d'elaboració que permeti incrementar l'extracció d'aromes. Per això s'ha determinat l'efecte de la maceració prefermentativa en fred i de la maceració prefermentativa amb neu carbònica en la composició aromàtica dels vins.

Els resultats obtinguts posen de manifest que les tècniques de maceració aplicades en l'elaboració dels vins d'ull de llebre presenten un efecte

significatiu en molts dels compostos volàtils estudiats. La maceració prefermentativa en fred i la maceració prefermentativa amb neu carbònica produeixen l'increment d'alguns compostos volàtils estudiats, pel que fa als vins elaborats sense maceració.

PARAULES CLAU: Vi negre, maceració prefermentativa, composició volàtil, neu carbònica.

ABSTRACT

The winemaking techniques exert great influence on the extraction of the grapes compounds, which affects the concentration and composition of red wines. The cold soak prefermentative maceration is a technique that has been suggested in order to increase the aroma of the wine and enhance its varietal character.

The goal of this work is to study the possible increase of the Tempranillo red wines volatile compounds by applying different techniques of wine making, establishing a methodology that increases the extraction of aromas. For this purpose the effect of the cold soak prefermentative maceration and the carbonic snow prefermentative maceration has been determined in the aromatic composition of wines.

The results show that the maceration techniques applied in the preparation of Tempranillo wines have a significant effect on many of the studied volatile compounds. The cold soak prefermentative maceration and the carbonic snow prefermentative maceration produce an increase of some of the studied volatile compounds compared to wines made without maceration.

KEYWORDS: Red wine, prefermentative maceration, cold soak, volatile composition, carbonic snow.

INTRODUCCIÓN

El aroma del vino se debe a un amplio grupo de compuestos químicos, que se pueden clasificar según su origen en: aromas varietales, cuando proceden de la uva; aromas prefermentativos que se forman desde el momento en que se corta el racimo hasta que se inicia la fermentación alcohólica (ambos, aromas varietales y prefermentativos también se conocen como primarios); aromas fermentativos o secundarios que surgen por la acción de las levaduras y bacterias durante la fermentación alcohólica y maloláctica; y aromas posfermentativos o terciarios originados durante el envejecimiento en madera o/y botella. La influencia de estos compuestos en el aroma global de un vino es diferente según se trate de vinos jóvenes o vinos de crianza, pero siempre predominan los aromas fermentativos, que son los mismos en todos los vinos; sin embargo la diferenciación de vinos según la variedad de uva empleada en su elaboración se debe a los aromas varietales, por ello es importante conocer este tipo de aromas y utilizar tecnologías de vinificación capaces de potenciarlos (Salinas, 1998).

Los compuestos químicos responsables del aroma del vino, se encuentran en una concentración igual o superior a su umbral de percepción o detección olfativa (UPO). Algunos autores atribuyen el olor básico de los vinos a cuatro ésteres (acetato de etilo, isoamil acetato, etil hexanoato y octanoato de etilo) y dos alcoholes, (isobutil e isoamil alcohol), los cuales son producto de la fermentación. (Ferreira et al. 1995b; Rapp y Mandery, 1986).

La maceración es un proceso físico-químico complejo, durante el cual se extraen principalmente compuestos fenólicos, particularmente antocianos y taninos, entre otras sustancias (aromáticas, nitrogenadas, polisacáridos, minerales, etc.) (Ribéreau-Gayon, 1988).

El control de la maceración se efectúa a partir del manejo de variables bien documentadas como el tiempo de encubado (Pardo y Navarro, 1994, Vila, 2002), la temperatura (Amerine, 1955, Reynolds et al., 2001), el número, intensidad y automatización de los remontados (Sudraud, 1983, Colagrande, 1981), el uso de equipos tecnológicos tales como sistemas de automaceración (Del Monte et al., 2003), la aplicación de diversas técnicas de maceración: maceración prefermentativa en frío o cold soaking (Parley, 1997, Alvarez et al., 2005, Gómez-Míguez et al. 2006), maceración prefermentativa en caliente, maceración sulfítica (Olivieri y Salgues, 1981), maceración carbónica (Dubois et al., 1977, Ducruet et al., 1983), etc. En general, la aplicación de las técnicas anteriores permite obtener buenos resultados, aunque poco reproducibles (Vivas et al. 1994). Actualmente no hay suficientes experiencias locales que permitan recomendar de manera confiable la aplicación de una técnica particular, para un determinado cultivo.

La maceración prefermentativa en frío consiste en permitir la maceración de hollejos, semillas y mosto, previo al inicio de la fermentación alcohólica, en un medio desprovisto de etanol, de manera que permita la extracción preferencial y anticipada de ciertas moléculas hidrosolubles (antocianos,

precursores de aroma y otros fenoles glicosilados). Esta práctica facilita además la manifestación de caracteres aromáticos propios del cultivo, ya que se favorece la liberación, a partir de fragmentos de hollejos, de aromas libres y ligados. Consiste en alargar la fase prefermentativa de la maceración. Con ello se busca obtener vinos con mayor color y cuerpo, proveídos de una mayor capacidad para la crianza y dotados de un perfil aromático más intenso y complejo. Es una técnica ampliamente empleada para la vinificación en tinto de cultivares con bajos niveles de polifenoles totales y de antocianos en particular. Actualmente, su aplicación se está difundiendo masivamente a las bodegas de Argentina, bajo el supuesto de que los vinos resultantes manifiestan un aumento en la concentración polifenólica y mejora en las características organolépticas globales del vino. Sin embargo, ningún estudio, para las condiciones de Argentina, ha comprobado esto último.

Mediante el *cold soaking* o *cold soak* se enfría la vendimia hasta los 4-7°C y se mantiene sin fermentar durante unos 7-10 días. El frío necesario para tal fin puede ser obtenido de distintas maneras, si bien la más utilizada sea probablemente la adición de nieve carbónica. En principio, la adición de nieve carbónica presenta varias ventajas. En primer lugar, al enfriar el mosto rápidamente, se inhiben las polifenoloxidasas. Por otro lado, la saturación que produce el dióxido de carbono generado por la sublimación de la nieve carbónica desplaza completamente el oxígeno presente en el medio. Por tanto, la aplicación de la nieve carbónica protege los aromas y los antocianos de la oxidación. Asimismo, la nieve carbónica, al congelar parte de las pieles de la uva, provoca la rotura de las células de la piel y favorece la futura solubilización de sus componentes.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar los compuestos aromáticos de vinos de Tempranillo elaborados mediante la aplicación de distintas técnicas de maceración prefermentativa (con y sin nieve carbónica). Para ello se han elaborado diferentes tipos de vinos utilizando diferentes tecnologías de vinificación.

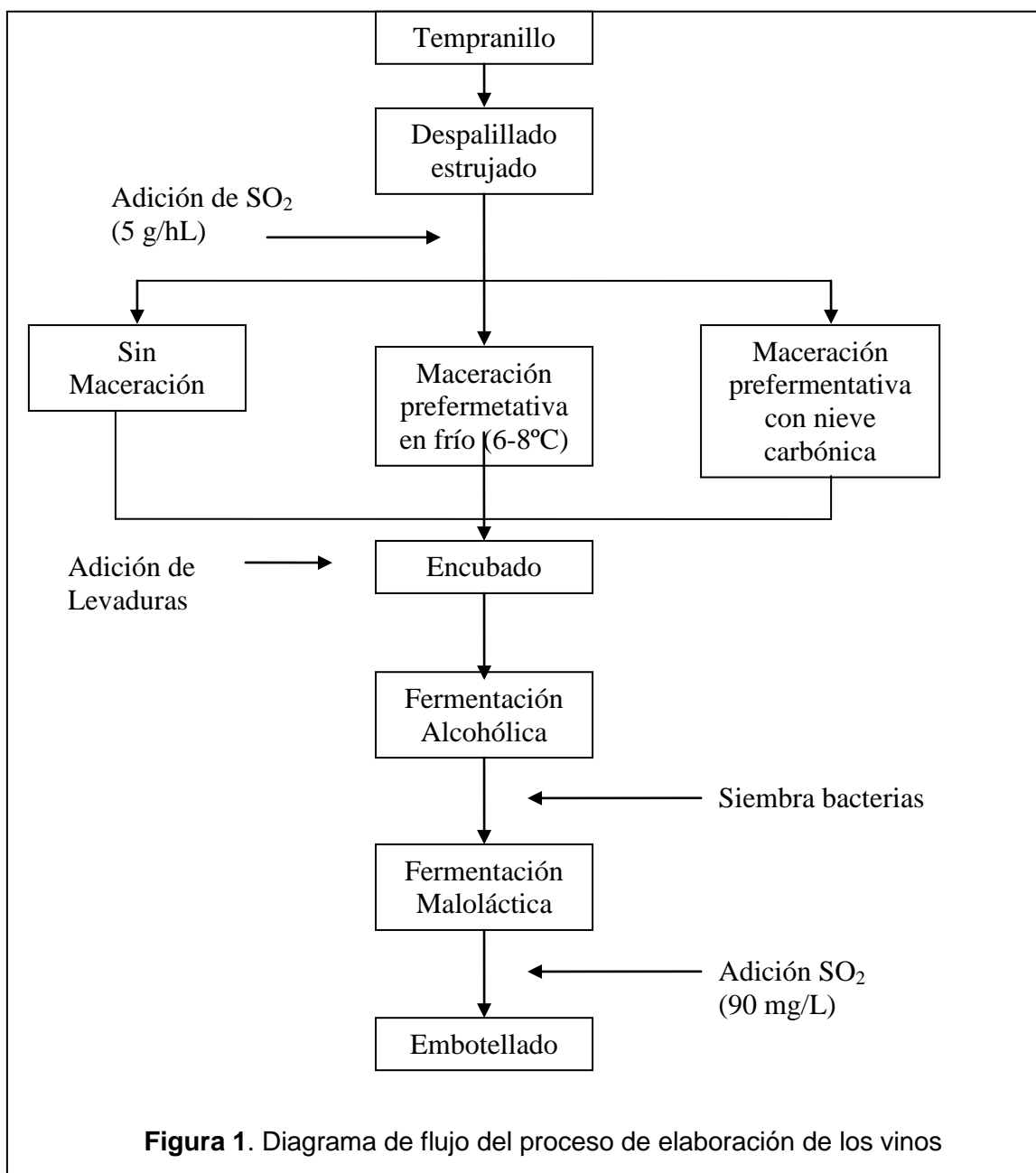
MATERIAL Y METODOS

Las uvas para realizar el estudio proceden de una parcela de la bodega Chozas Carrascal, ubicada en la D.O. Utiel-Requena. El viñedo tiene 10 años de edad y es de la variedad Tempranillo injertada sobre el portainjerto 110–Richter, y está cultivada en seco y con riego de apoyo por goteo.

Se han realizado tres tipos de vinificaciones, con diez repeticiones cada una de ellas:

- 1ª. Testigo sin maceración prefermentativa.
- 2ª. Experiencia con maceración prefermentativa a 6-8 °C durante 4 días.
- 3ª. Experiencia con maceración prefermentativa con enfriamiento previo a 0° con nieve carbónica y mantenimiento a 6-8 °C durante 4 días.

En la Figura 1. se representa gráficamente el diagrama de flujo del proceso de elaboración de los vinos obtenidos.



La uva de cada una de las vinificaciones experimentales se ha vendimiado de manera individualizada en cajas de plástico con capacidad aproximada para 20 Kg , trasladándose de inmediato a la bodega, una vez realizados los controles de vendimia. La uva se ha despalillado y estrujado encubándose para su vinificación en depósitos de acero inoxidable de 50 litros de capacidad, sulfitándose con 5 g/hL de anhídrido sulfuroso, y al cabo de una hora se procedió a la extracción de muestras para realizar la analítica inicial: acidez total, pH y grado Baumé.

Los mostos en los que no se realiza maceración prefermentativa se siembran con 20 g/hL de levaduras seleccionadas *Sccharomyces cerevisiae*. La fermentación se ha realizado por el sistema tradicional en depósitos cilíndricos de acero inoxidable a 27-28 °C. Durante el proceso de maceración-fermentación se han realizado dos remontados diarios de la mitad del volumen de mosto cada vez siguiendo la evolución de temperatura y densidad. Se ha descubado a los 10 días de maceración (densidad entre 997-994). Una vez sangrado el depósito se ha prensado con prensa hidráulica de membrana, y se ha añadido el vino de un primer prensado a 1,2 atmósferas de presión. En el mismo depósito se deja que termine la fermentación alcohólica, procurando que la temperatura no descienda de 20 °C para que la fermentación agote todos los azúcares. La fermentación alcohólica se da por terminada cuando los vinos contienen menos de 2 g/L de azúcares reductores.

En los ensayos de maceración prefermentativa se deja de aplicar frío a los cuatro días y se calienta el depósito hasta temperatura ambiente, para realizar la siembra de levaduras. En estos depósitos se sigue la misma pauta de fermentación-maceración que en los que no se realiza maceración prefermentativa. El descube se realiza con el mismo criterio que en los testigos, para que no haya diferencias en el tiempo y temperatura de maceración fermentativa en unos y otros.

Una vez concluida la fermentación alcohólica, se realiza la fermentación maloláctica previa adición a todos los depósitos de 1 g/hL de bacterias *Oenococcus oeni*. Terminada ésta los vinos se corrigen a 30 mg/L de sulfuroso libre, se trasiegan previo enfriamiento, se homogenizan y se embotellan.

La determinación analítica de los parámetros mas comunes de los vinos elaborados tales como densidad, grado alcohólico, azucares reductores, acidez total, pH, acidez volátil y sulfuroso total y libre se ha realizado según los métodos que aparecen en el Reglamento Oficial de la Unión Europea. (OIV, 1979).

Para la determinación de los compuestos aromáticos de los vinos se ha utilizado la técnica de la cromatografía de gases. El método de extracción utilizado es el que propone Dolores Herranz (1999) y que se basa en el propuesto por Cocito *et al.* (1995), presentando ciertas modificaciones realizadas por la autora mencionada con el objeto de optimizar la técnica.

Para el tratamiento de las muestras se toma 1 mL de solución de patrón interno y se afora a 100 mL con el vino, se adicionan 30 mL de disolvente (dietiléter y n-pentano, en proporción 2:1) en baño de ultrasonidos a 20 °C durante 10 minutos, se introduce la mezcla en un embudo de decantación para conseguir la separación de las fases, se añaden 10mL de disolvente y se mantiene durante 10 minutos en ultrasonidos a 20 °C y se separan las fases por decantación. Se repite la adición de 10 mL de disolvente y la separación de fases por decantación, en la cual la fase etérea será la que contiene los volátiles.

A continuación se reúnen las fases etéreas obtenidas en diferentes etapas del tratamiento de muestra y se tratan con 4 g de sulfato de magnesio, cuyo efecto es deshidratante. Entonces se filtra el volumen obtenido con un filtro de separación de fases de 0,45 μm de porosidad. Después se concentra la muestra en un rotavapor modelo Büchi R-114 sumergido en un baño de agua modelo P Seleca Tectron 3473100 a 40 °C, logrando una eliminación parcial del disolvente, tras lo cual, se concentra la muestra en corriente de nitrógeno hasta un volumen final de 1 mL.

Se realiza la inyección de 1 μL de cada extracto de aromas en la columna capilar ZB-Waxplus de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno, instalada en el cromatógrafo de gases HP-6890 dotado de detector de ionización de llama. Las condiciones de trabajo han sido: temperatura horno 50 °C durante 5 minutos, programado hasta 225 °C con una rampa de 2 °/minuto. Temperatura inyector y detector 270°C, gas portador Nitrógeno.

Todas las extracciones y determinaciones analíticas se han realizado por duplicado.

El tratamiento estadístico se ha llevado a cabo con el programa informático *STATGRAPHICS Plus 5.1 for Windows*. Se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) para ver si existen diferencias significativas entre los parámetros analizados de los vinos obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSION

El mosto de Tempranillo obtenido tiene 12,85 °Bé, 6,92 g/L de acidez total expresada en ácido tartárico y un pH de 3,41. En la tabla 1 se recogen los valores medios de los parámetros comunes más característicos de los vinos de Tempranillo elaborados con diferentes técnicas de vinificación.

Tabla 1. Valores de los parámetros comunes de los vinos de Tempranillo

VINOS	Densidad (g/L)	Grado alcohólico (%Vol)	Acidez total (g/L ácido tartárico)	pH	Azúcares reductores (g/L)	SO ₂ L (mg/L)	Acidez volátil (g/L ácido acético)	SO ₂ T (mg/L)
TRADICIONAL	0,997	12,70	5,52	3,62	1,28	30	0,22	90
MACERACIÓN FRIO	0,996	12,73	5,60	3,55	1,11	26	0,23	95
MACERACIÓN NIEVE CARBÓNICA	0,995	12,76	5,68	3,70	1,20	28	0,24	86

Efecto de las técnicas de vinificación

El aroma del vino está constituido principalmente por ésteres y alcoholes superiores, aunque también podemos encontrar terpenos y acetaldehídos. Los alcoholes superiores protagonizan por sí solos y, sobre todo por sus ésteres, un papel importante en el bouquet del vino, y contribuyen de manera favorable no sobrepasando los 350-400 mg/L, según Rapp y Mandery (1986).

Para realizar el estudio comparativo de los compuestos aromáticos en los vinos de tempranillo elaborados con maceración prefermentativa en frío, se han identificado 34 compuestos volátiles, entre ellos alcoholes superiores, terpenos, ésteres, ácidos volátiles, ácidos grasos, fenoles volátiles y lactonas.

En la tabla 2 se muestra el efecto de la maceración prefermentativa en los vinos de Tempranillo sobre los valores medios (mg/L) de los compuestos volátiles estudiados en los tres tipos de vinificación.

El tratamiento estadístico se ha realizado considerando, por un lado, todos los vinos elaborados sin maceración prefermentativa; por otro, los que han sido sometidos a maceración prefermentativa a 6-8 °C; y por último, los sometidos a maceración prefermentativa con enfriamiento previo a 0° con nieve carbónica y mantenimiento a 6-8 °C. Valorando así exclusivamente el efecto de la maceración en la concentración de los compuestos volátiles de los vinos de Tempranillo.

Para un mismo compuesto volátil los valores de las filas con la misma letra indican que no existen diferencias significativas entre los vinos obtenidos con las diferentes técnicas de vinificación, y con distinta letra que existen diferencias significativas al 1% según el test de rango múltiple de Tuckey.

Los resultados muestran que la maceración en frío tiene un efecto significativo en los compuestos volátiles analizados, a excepción del acetato de isoamilo, lactato de etilo, thespirane, 4-vinilfenol, ácido butírico, γ -butirolactona, ácido isopentanoico, 2-fenilacetato, 2-metoxifenol, 4-etilguaicol.

Los vinos obtenidos mediante maceración prefermentativa en frío, especialmente los que han sido enfriados previamente con nieve carbónica, presentan concentraciones más altas de algunos de los compuestos volátiles estudiados respecto a los vinos elaborados sin maceración. La maceración prefermentativa en frío facilita la manifestación de caracteres aromáticos propios de la variedad de la uva ya que favorece la liberación, a partir de fragmentos de hollejos, de aromas libres y ligados. También es posible que mediante esta técnica se desarrollen levaduras criófilas que influyan en la liberación de ciertos aromas, especialmente ésteres volátiles (Charpentier y Feuililat, 1998). Esto explica que en los vinos elaborados con maceración prefermentativa, aumenta significativamente la concentración de propionato de etilo, isobutirato de etilo, acetato de isobutilo, etil hexanoato,

TABLA 2. Efecto de la maceración prefermentativa sobre los valores medios de los compuestos volátiles (mg/L) de los vinos elaborados.

Compuesto	Sin maceración	Maceración prefermentativa (6-8°C)	Maceración prefermentativa con nieve carbónica
Propionato de etilo	0,09±0,03 a	0,11±0,06 ab	0,12±0,03 b
Isobutirato de etilo	0,07±0,02 a	0,10±0,05 b	0,13±0,12 ab
Acetato isobutilo	0,04±0,00 a	0,12±0,05 b	0,12±0,03 b
α-Pinen	0,14±0,03 a	0,16±0,04 ab	0,19±0,05 a
Butirato de etilo	0,07±0,01 a	0,08±0,02 a	0,08±0,01 a
Acetato isoamilo	0,54±0,10 a	0,46±0,05 b	0,55±0,02 a
Etil hexanoato	0,06±0,01 a	0,07±0,01 ab	0,07±0,01 b
n- amylalcohol	0,09±0,02 a	0,11±0,02 b	0,11±0,01 ab
Acetato hexilo	0,10±0,00 a	0,09±0,02 a	0,04±0,01 b
Lactato etilo	24,72±6,97 a	22,16±4,02 a	23,64±5,56 a
Cis-3-hexen-1-ol	0,38±0,08 a	0,44±0,05 b	0,42±0,05 ab
Octanoato de etilo	0,12±0,04 a	0,05±0,00 b	0,03±0,00 b
Theaspirane	0,07±0,02 a	0,08±0,02 a	0,07±0,01 a
Etil 3-hidroxi-butilato	0,15±0,02 a	0,14±0,02 ab	0,13±0,02 b
Linalol	2,60±0,69 a	2,97±0,75 ab	3,20±0,54 b
Ácido isobutírico	2,04±0,87 a	0,63±0,75 ab	0,31±0,08 b
4-vinilfenol	0,33±0,29 a	0,20±0,15 a	0,41±0,31 a
Ácido butírico	0,47±0,07 a	0,51±0,09 a	0,49±0,11 a
γ-Butirolactona	0,65±0,16 a	0,76±0,20 a	0,79±0,17 a
Ácido isopentanoico	2,63±0,53 a	2,91±0,33 a	2,60±0,19 a
Dietilsuccinato	1,56±1,32 a	1,31±1,30 ab	0,65±0,94 b
α-terpineol	1,27±0,44 a	1,30±0,32 a	1,89±0,52 b
Citronerol	0,25±0,13 a	0,20±0,15 a	0,08±0,05 b
Dietilglutarato	0,11±0,03 ab	0,15±0,20 a	0,12±0,07 b
Nerol	1,37±0,53 a	1,84±0,37 b	1,83±0,33 b
2-fenilacetato	0,15±0,07 a	0,17±0,03 a	0,17±0,03 a
Ácido hexanoico	1,79±0,31 ab	1,89±0,16 b	1,66±0,18 b
α-ionona	0,17±0,09 a	0,10±0,03 b	0,10±0,06 b
2-metoxifenol	0,12±0,05 a	0,14±0,11 a	0,17±0,11 a
2-feniletanol	95,03±19,36 a	97,74±6,40 a	88,67±8,83 a
β-ionona	0,12±0,09 a	0,10±0,03 ab	0,10±0,06 b
4-etilguaiacol	0,17±0,08 a	0,14±0,07 a	0,13±0,05 a
Ácido octanoico	0,29±0,19 a	0,19±0,15 ab	0,15±0,12 b
Eugenol	1,06±0,93 a	2,02±1,10 ab	2,17±1,17 b

Valores con la misma letra indica que no hay diferencias significativas ($p \leq 0,01$) entre los diferentes tipos de vinificación

n-amylalcohol, cis-3 hexenol, linanol, α -terpineol, nerol, eugenol, y α -pinen.

En los vinos elaborados mediante vinificación tradicional sin maceración prefermentativa se produce un aumento significativo de acetato de hexilo, octanoato de etilo, etil-3-hidroxiacetato, ácido isobutírico, dietilsuccinato, α -ionona, β -ionona y ácido octanoico.

A continuación se expone el efecto de la maceración prefermentativa en la técnica de vinificación de forma individualizada para los distintos compuestos volátiles estudiados. En las figuras 2,3, 4, 5 y 6 se recogen las representaciones gráficas de los valores medios de los compuestos volátiles determinados en los vinos elaborados a partir de la variedad Tempranillo.

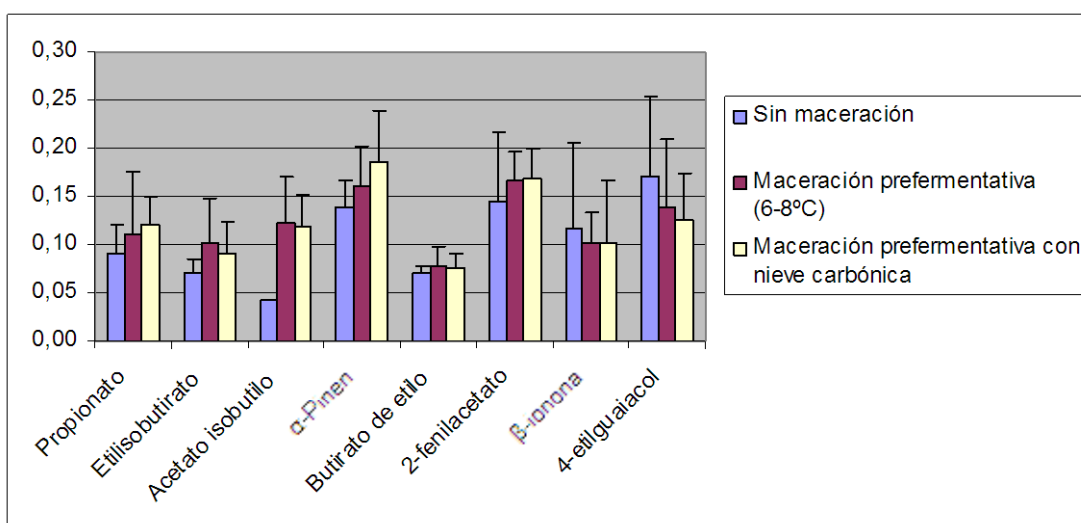


FIGURA 2. Influencia de la maceración sobre la concentración de los compuestos volátiles estudiados.

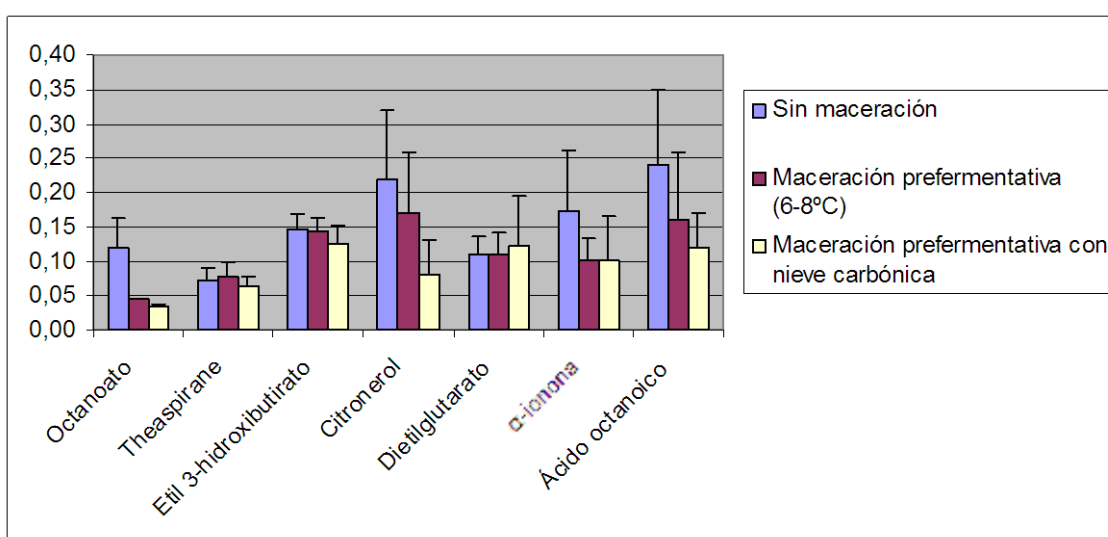


FIGURA 3. Influencia de la maceración sobre la concentración de los compuestos volátiles estudiados.

La maceración prefermentativa en frío (Figuras 1 a 5) con o sin nieve carbónica permite obtener vinos con mayor concentración de propionato de etilo, isobutirato de etilo, acetato de isobutilo, α -pinen, butirato de etilo, 2-fenilacetato, dietilglutarato, hexanoato de etilo, n-amylalcohol, cis-3-hexen-1-ol, ácido butírico, γ -butirolactona, 2-metoxifenol, linalol, ácido isopentanoico, α -terpineol, nerol, eugenol.

Por el contrario, en los vinos elaborados por vinificación tradicional sin maceración, aumenta la concentración de dietilsuccinato, ácido isobutírico, 4-etilguaiacol, 4-vinilfenol, octanoato de etilo, lactato de etilo, acetato de isoamilo, acetato de hexilo, etil-3-hidroxitirato, citronerol α -ionona, β -ionona y ácido octanoico.

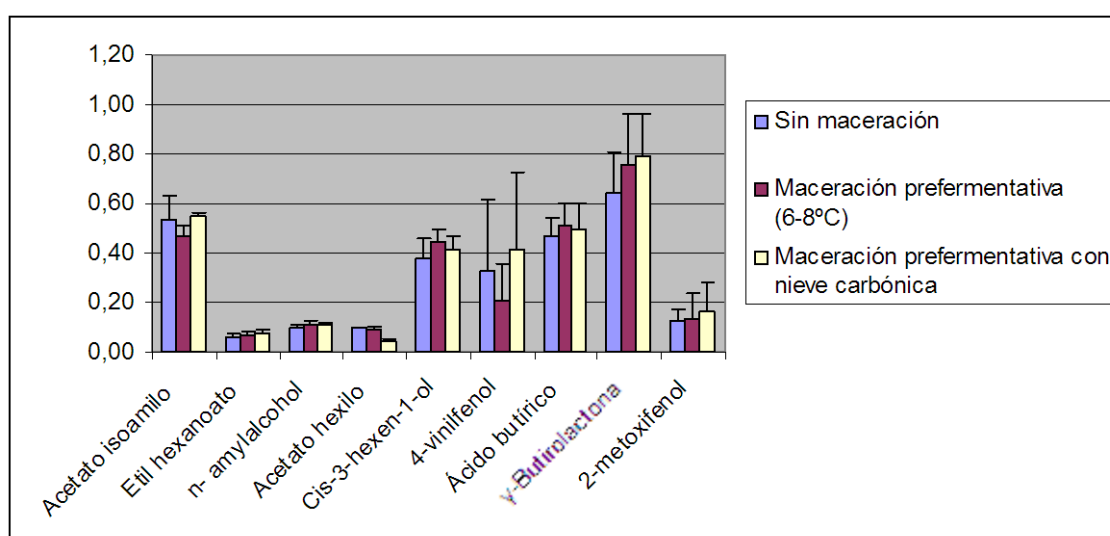


FIGURA 4. Influencia de la maceración sobre la concentración de los compuestos volátiles estudiados.

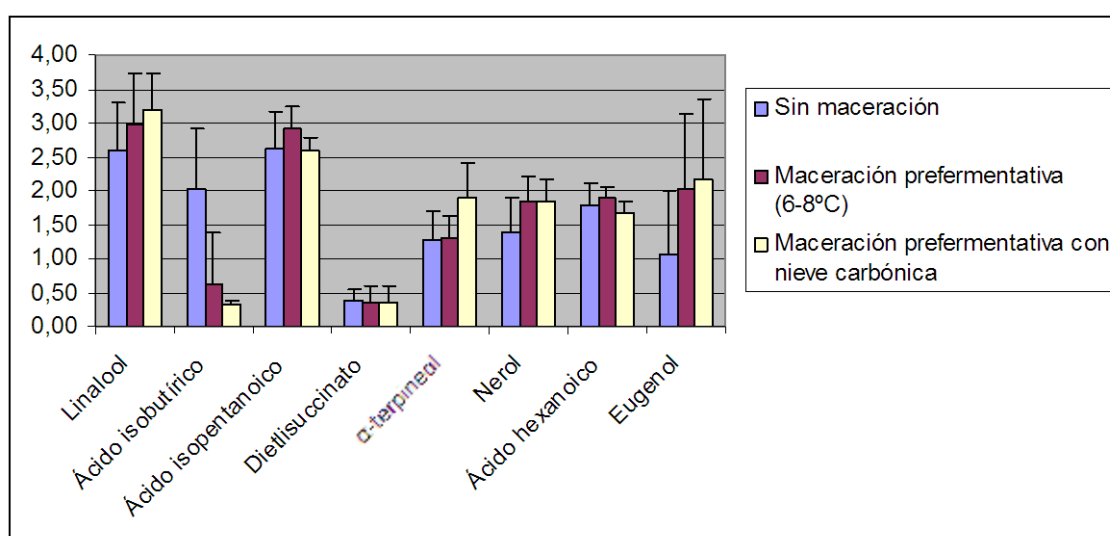


FIGURA 5. Influencia de la maceración sobre la concentración de los compuestos volátiles estudiados.

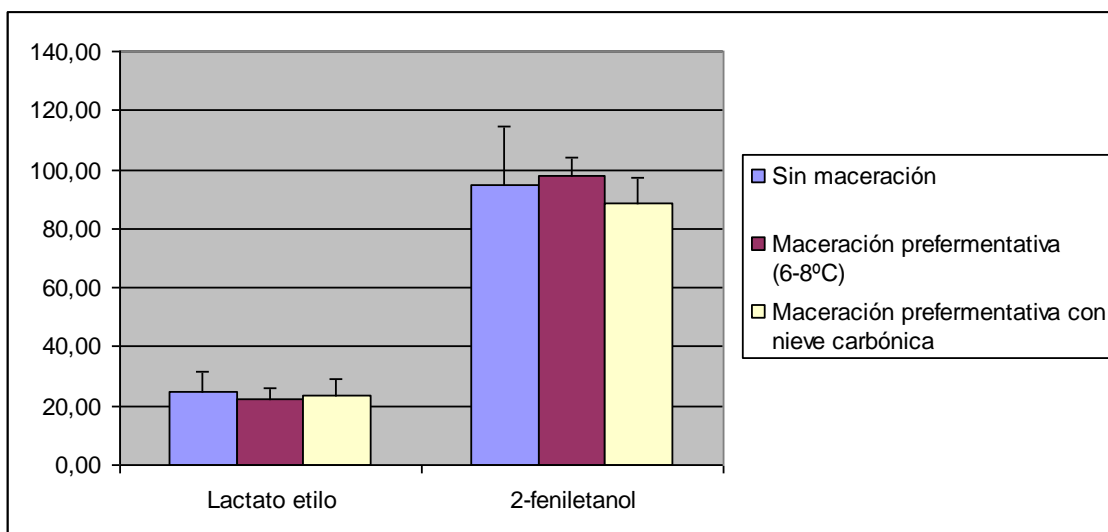


FIGURA 6. Influencia de la maceración sobre la concentración de los compuestos volátiles estudiados.

La formación de ésteres y alcoholes está ligada al metabolismo de los aminoácidos, por ello, su concentración depende de la composición de la uva, la densidad de la levadura y de su condición. La capacidad de producir alcoholes superiores es una característica general de todas las levaduras, pero la cantidad varía en función del género, de la especie y de la cepa; además, tienen un carácter hereditario que se utiliza para la mejora genética (Giudici et al., 1990). Los alcoholes con 6 átomos de carbono, hexenoles y hexanoles aportan matices “herbáceos” y “vegetales” al vino

El 2-feniletanol es un compuesto formado por las levaduras durante la fermentación alcohólica, por ello se esperan concentraciones altas de este compuesto en los vinos elaborados con maceración prefermentativa. En este estudio se produce un ligero aumento de este compuesto en los vinos elaborados con maceración prefermentativa en frío, sin embargo, cuando se utiliza nieve carbónica, su concentración disminuye. Esto podría estar relacionado con el metabolismo de la levadura (Sanchez Palomo, 2005). El 2-feniletanol es el único alcohol varietal que puede contribuir positivamente al aroma ya que posee un característico olor a rosas.

Los ésteres son compuestos muy importantes que participan en el aroma afrutado de los vinos (Etievant, 1991). Los resultados muestran que el tratamiento en contacto con los hollejos en frío, provoca un incremento en la concentración de la mayoría de los ésteres estudiados, similar a los resultados obtenidos por Falqué y Fernández (1996) y Cabaroglu and Canbas (2002).

Desde los trabajos de Du Plessis (1975) se considera que los ésteres, y más concretamente el octanoato de etilo, son responsables directos de la calidad de los vinos jóvenes. Sin embargo en este estudio, este éster disminuye en los vinos en los que se ha realizado de maceración prefermentativa en frío.

En cuanto al lactato de etilo, es el éster más abundante en los vinos estudiados, esto se debe a que estos vinos han realizado la fermentación maloláctica. El lactato de etilo, también de concurrencia positiva en el análisis sensorial, se forma en concentraciones muy variables según la cepa de levadura. Las que forman grandes cantidades de lactato de etilo, suelen ser poco o muy poco alcoholígenas y viceversa (Bertrand, 1978).

En la Figura 4 se observa que en los vinos elaborados con maceración prefermentativa en frío disminuye la concentración de algunos acetatos, como el acetato de isoamilo y el acetato de hexilo. Este resultado coincide con los obtenidos por Cabaroglu (1997), Falqué y Fernández (1996).

El acetato isoamilo ha sido descrito como uno de los compuestos más importantes para el aroma de vino (Van der Merwe & Van Wyk, 1981). Presenta su menor concentración en los vinos macerados sin nieve carbónica. Entre el vino testigo y el que ha sido sometido a maceración prefermentativa con nieve carbónica no hay diferencias significativas.

Los ésteres de etilo pueden actuar como supresores de la intensidad de aroma de acetatos, los cuales realizan una contribución positiva en la calidad general de vino. Estudios realizados por Keith y Poderes (1968) confirmaron este hecho, afirmando que ninguno de los ésteres añadidos separadamente restaura la intensidad de aroma o la calidad total del vino original y que la eliminación de uno de los ésteres no tiene ningún efecto significativo sobre la percepción aromática. Estos componentes aportan al vino aromas afrutados.

La producción de ácidos grasos depende de la composición del mosto y de las condiciones de fermentación (Schreier, 1979). En la vinificación de la uva tempranillo, la maceración prefermentativa en frío provoca un incremento de los ácidos hexanoico e isopentanoico pero no del ácido octanoico.

Los fenoles volátiles son considerados entre los compuestos usuales del aroma de los vinos. Dependiendo de su concentración, contribuyen positivamente o negativamente al aroma de los vinos, pero los niveles de fenoles volátiles detectados en los vinos de tempranillo son bajos. Algo muy similar ocurre con el 4-vinilfenol, aunque la concentración es mayor en la maceración prefermentativa con nieve carbónica.

Los componentes aromáticos más estudiados de *Vitis vinífera* son los terpenos, catalogados usualmente como metabolitos secundarios de las plantas. Los monoterpenos (principalmente linalool, geraniol, nerol, y α -terpinol) son constituyentes importantes del aroma de los moscateles, y existen en la uva en forma volátil, y no volátil o inodora de glucósidos. Las levaduras pueden modificar, según la especie o la cepa, el perfil aromático varietal formando citronerol (aroma a limón verde) a partir de geraniol y de nerol, ambos con aromas florales.

Estudios realizados por Bueno et al. (2003) muestran que la concentración de los terpenos aumenta significativamente en los vinos elaborados con maceración prefermentativa. Estos resultados coinciden con

los obtenidos en este estudio, a excepción del citronerol que presenta mayor concentración cuando no se realiza maceración.

La concentración de β -ionona y α -ionona es mayor en el vino testigo que en los vinos elaborados con maceración prefermentativa. Estos componentes aportan un aroma perteneciente a la familia floral, que puede aproximarse a las violetas (Kotseridis, 1999).

La concentración de lactato de etilo, butirato de etilo, ácido butírico es semejante en los vinos elaborados con las tres técnicas de vinificación.

En los compuestos acetato de hexilo, theaspirane, 2-feniletanol y ácido hexanoico la concentración obtenida mediante la maceración prefermentativa con nieve carbónica es sensiblemente menor que en los otros dos tratamientos. Con la maceración prefermentativa en frío (sin nieve carbónica) se obtienen los vinos con las concentraciones mas altas de etilisobutirato, cis-3-hexen-ol y ácido isopentanoico.

Es importante señalar que los cambios en la concentración de acetatos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, podrían ser insignificantes en el conjunto del aroma de una variedad aromática, pero estos cambios deberían ser considerados en vinos elaborados a partir de variedades neutras, donde hay pocos compuestos varietales.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del análisis de vinos tintos elaborados con la variedad tempranillo mediante diferentes técnicas de vinificación, muestran que la maceración prefermentativa en frío, con o sin nieve carbónica, facilita la manifestación de caracteres aromáticos propios de la variedad, y es por ello que en los vinos elaborados mediante esta técnica se produce un incremento significativo de la concentración de algunos compuestos volátiles. Esto es debido a que los precursores aromáticos se encuentran frecuentemente en el hollejo y mediante estas técnicas se favorece la solubilización de sus componentes.

Los resultados muestran que muchos de los ésteres estudiados aumentan su concentración en los vinos elaborados con maceración prefermentativa en frío con o sin nieve carbónica. Este resultado es importante ya que los acetatos y los ésteres de ácidos grasos son quizás los compuestos más deseables en los vinos jóvenes. El acetato de isoamilo, que ha sido descrito como uno de los compuestos mas importantes para el aroma del vino, aumenta con la maceración prefermentativa en frío con nieve carbónica y sin embargo disminuye con la maceración prefermentativa en frío, siempre comparandolo respecto a la vinificación tradicional sin maceración prefermentativa.

Las técnicas de maceración ensayadas introducen algunos cambios en la composición del mosto, que probablemente afecta a los productos de

fermentación, esto hace que tengan una influencia en la producción de ésteres, alcoholes superiores y otros compuestos volátiles.

Las dos técnicas de maceración prefermentativa permiten obtener vinos con mayor concentración de esteres.

REFERENCIAS

Álvarez, I.; García, M., Aleixandre, M., Lizama, V. (2005). Impact of prefermentative maceration on the phenolic and volatile compounds in Monastrell red wines. *Anal. Chim. Acta.* 563: 109-115.

Amerine, M.A. (1955). Further studies on controlled fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.*, 6, 1-16.

Bueno, J.E.; Peinado, R.; Moreno, J.; Moyano, L.; and Zea, L. (2003). Selection of volatile aroma compounds by statistical and enological criteria for analytical differentiation of musts and wines of two grape varieties. *Journal of Food Science*, 43, 940-943.

Cabaroglu, T.; Canbas, A. (2002). Effect of skin contact on aromatic composition of de white wine of *Vitis Vinifera* L. cv. Muscat of Alexandria grown in Southern Anatolia. *Acta Alimentaria*, 31, 45-55.

Cabaroglu, T.; Canbas, A., Baumes, R., Bayannove, C., Lepoutre, J. P., & Günata, Z. (1997). Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact. *Journal of Food Science*, 62, 680-683.

Charpentier, C., Feuililat, M. (1998). Métabolisme des levures cryotolerants: application à la macération préfermentative à froid du Pinot Noir en Bourgogne. *Revue Française d'Oenologie*. 170: 36-37.

Cocito, c.; Gaetano, F.; Delfin, C. 1995. Rapid extraction of aroma compounds in must and wine by means of ultrasound. *Food Chemistry*, Vol 52, 311–320.

Del Monte, R., Catania, C., Avagnina, S., Sari, S., Astesano, J. (2003). Vasija de automaceration INTA-ASSI- Descripción y resultados de la evaluación enológica. *El vino y su Industria*. Nº10: 12-16.

Dubois, P., Étievant, J., Dekimpe, M., Buret, M., Chambroy, Y., Flanzy, C. (1977). Etude sur les arômes des vins de macération carbonique. *C.R. Acad. Agric.* 63: 1183-1189.

Du Plessis, CS. (1975). Des substances dues a la fermentation et leur influence sur la qualité du vin" IV Simposium Internacional de Enología. Valencia. 397-413.

Ducret, V., Flanzy, C., Bourzeix, M., Chambroy, Y. (1983) Les consituants volatiles des vins jeunes de maceration carbonique. *Sci. Aliments*. 3: 413-426.

Etievant, P. X. (1991). Wine. In H. Maarse (Ed.), *Volatile compounds in food and beverages* (pp. 456-483). New York: Marcel Dekker.

Falqué, E.; Fernández, E. (1996). Effect of different skin contact times on treixadura wine composition. *American Journal of Enology and viticulture*, 47, 309-312.

Ferreira, V., Fernández, P., Peña, C., Escudero, A., Cacho, J.F. (1995 b). Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young spanish wines by multivariate analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 67, 381-392.

Gómez-Míguez, M., González-Miret, L., Hereida, F. (2007) Evolution of colour and antocyanin composition of syrah wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *J. Food. Eng.* 79 (1): 271-278.

Guidici, P., Romano, P., Zambonelli C. (1990). A biometric study of heigher alcoholic production in *S. cerevisiae*. *Can. J. Microbiol.* 65:17

Herranz MD (1999) *Talanta* 50:413

Kotseridis, Y. Baumes, R.; Bertrand, A.; Skouroumounis, G. (1999). Quantitative determination of β -ionona in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of Cromatography A*, 848, 317-325.

Kotseridis, Y., & Baumes, R.(2000). Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used fot its fermentation, and in the produced wine. *Journal of Agricultural and Food Chenistry*, 45, 3022-3026.

Olivieri, C., Salgues, N. (1981). *Matières colorants et facteurs d'extraction*. *Progrès Agricole et Vinicole*, 98 (11): 511-513.

O.I.V, *Recopilación de los métodos internacionales de análisis de vinos*, 1990, p. 16.

Pardo, F., Navarro, F. (1994). Evolución de los compuestos polifenólicos de vinos tintos obtendos con diferente tiempo de maceración. *Vit./Enol. Profesional*. N°34: 51-59.

Parley, A. (1997). The effect of pre-fermentative enzyme maceration on extraction and colour stability in Pinot Noir wines. Thesis of Master of Applied Science. Lincoln University. 1997. New Zeland.

Rapp, A., Mandery, H. (1986). Wine aroma. *Experientia*, 42, 873-884

Reynols, A.; Cliff, M.; Girard, B; Kopp, t. (2001). *Am. J. Enol. Vit.*, 52(3), 235-242.

Riberau-Gayon, P. (1988). *Traité d'Oenologie*. 1-Microbiologie du Vin. Vinifications. Editions La Vigne. Paris 1998.

Sanchez Palomo, E.; Perez Coello, M.S.; Díaz Maroto, M.C.; Gonzalez Viñas, MA.; Cabezudo, M.D. (2006). Contribution of free and glycosidically-bound volatile compounds to the aroma of muscat "a petit grains" wines and effect of skin contact. *Food Chemistry*, 95, 279-289.

Salinas, M.R., Gonzalo, L.A., Pardo F., Bayonove, C., 1998. Free and bound volatiles of monastrell wines. *Sciences des Aliments* 18, 223-231.

Schreirer, P. (1979). Flavor composition of wines. A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 12, 59-111.

Sudraud, P. (1983). *Etude expérimentale de la vinification en rouge*. Thèse Docteur Ingénieur, Faculté des sciencies de Bordeaux.

Van der Merwe, C. A., & Van Wyk, C. K. (1981). The contribution of some fermentation products to the odor of dry white wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 41-46.

Vivas N, Glories Y, Lagune L, Saucier C, Augustin M (1994) J Inter.Sci Vigne Vin 4:319