

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
AGRONÓMICA Y DEL MEDIO NATURAL

MÁSTER UNIVERSITARIO EN ENOLOGIA

2017 / 2018



TRABAJO DE FINAL DE MÁSTER

**OPTIMIZACIÓN DE LA ELABORACIÓN DE VINAGRE DE
CAQUI "ROJO BRILLANTE" (DIOSPYROS KAKI)**

Alumno:

D. Guillermo Iglesias Valera

Tutores:

D^a. Inmaculada Álvarez Cano

María José García Esparza

Cotutor:

D. Joan Llobell

Valencia, septiembre 2018

RESUMEN

Parte de los frutos recolectados en la campaña 2017 en la Cooperativa Agrícola Ntra. Sra. del Oreto de l'Alcúdia de Carlet (Valencia) se procesaron siguiendo la metodología tradicional de vinificación empleada en los vinos de mesa: estrujado, maceración fermentativa y trasiegos. Posteriormente, para lograr la obtención del vinagre, se realiza la fermentación acética de los caldos resultantes de los distintos tratamientos de vinificación, culminando la elaboración del producto con un tratamiento de frío y una filtración. Se llevaron a cabo análisis para controlar en todo momento el proceso fermentativo y se establecieron las diferencias en la composición de los caldos fermentados para realizar en ellos posteriormente la fermentación acética y transformarlos en vinagres, y determinar finalmente la composición de estos en cuanto a compuestos convencionales, polifenólicos y aromáticos.

El objetivo principal del TFM es la obtención de un subproducto con valor comercial procedente de los excedentes de recolección de la variedad de caqui "Rojo Brillante" cultivado para caqui blando, ya que, debido a su composición, su epidermis es muy frágil y su manipulación muy delicada, justificando el período tan corto en que esta fruta permanece en el mercado. De los posibles productos a elaborar se ha declinado la balanza a favor de la elaboración de vinagre debido a las nuevas tendencias en la cocina y la gran apreciación actual de este producto por parte del consumidor, que hace del vinagre un ingrediente de gran importancia en muchas preparaciones culinarias. Los vinagres elaborados en este estudio muestran un gran potencial y constituyen un primer paso en el aprovechamiento de los subproductos del caqui, qué, previa estandarización de la elaboración, posibilitará la realización de estudios de mercado con la finalidad de comercializar y consolidar este nuevo producto.

PALABRAS CLAVE: Caqui, excedentes, nuevo producto, vinagre de frutas.

ABSTRACT

A sample of the recollected fruits in the campaign of the Cooperativa Agrícola Ntra. Sra. del Oreto Coop. V de l'Alcudia de Carlet (Valencia) were processed following the traditional methodology of fermentation used for any kind of wine: wringing out, ferment macerating and decanting. After that, in order to obtain the vinegar, the acetic fermentation of the wines contained in different deposits is carried out, applying, finally, a cold treatment and a filtration to the product. Several analysis regarding, for example, the alcoholic level, the overall acidity, the volatile acidity, etc. were performed to control the process.

The main goal of this paper is to get any sort of sub-product from the surplus of the 'Rojo Brillante' –bright red– persimmon's recollection, since, due to its composition, its epidermis is delicate. This feature makes difficult to manipulate this variety of persimmon and, consequently, it remains a very short period of time in the markets and supermarkets. The new cooking tendencies and the great diversity of vinegars have led us to investigate the possibility of obtaining vinegar from this variety of persimmon. This can be used not only to preserve food or to elaborate salad dressing, but also as an ingredient for many cooking processes. These potential uses are especially interesting if we consider the health benefits derived from the consumption of vinegar. For all these reasons, we should consider the possibility that our sub-product could find a place in the market. Nevertheless, this should be studied in future market researches, once the new product was consolidated.

KEYWORDS: Persimmon, surplus, new product, fruits vinegar.

RESUM

Part dels fruits recol·lectats en la campanya 2017 en la Cooperativa Agrícola Ntra. Sra. de l'Oreto de l'Alcúdia de Carlet (València) es van procesar seguint la metodologia tradicional de vinificació empleada en els vins de taula: masegat, maceració fermentativa i trasbalsos. Posteriorment, per a aconseguir l'obtenció del vinagre, es realitza la fermentació acètica dels caldos resultants dels distints tractaments de vinificació, culminant l'elaboració del producte amb un tractament de fred i una filtració. Es van dur a terme anàlisi per a controlar en tot moment el procés fermentatiu i es van establir les diferències en la composició dels caldos fermentats per a realitzar en ells posteriorment la fermentació acètica i transformar-los en vinagres, i determinar finalment la composició d'estos quant a compostos convencionals, polifenòlics i aromàtics.

L'objectiu principal del TFM és l'obtenció d'un subproducte amb valor comercial procedent dels excedents de recol·lecció de la varietat de caqui "Rojo Brillante"; cultivat per a caqui bla, ja que, a causa de la seua composició, la seua epidermis és molt fràgil y la seua manipulació molt delicada, justificant el període tan curt en que esta fruita roman en el mercat dels possibles productes a elaborar s'ha declinat la balança a favor de l'elaboració de vinagre degut a les noves tendències en la cuina i la gran apreciació actual d'este producte per part del consumidor, que fa del vinagre un ingredient de gran importància en moltes preparacions culinàries. Els vinagres elaborats en este estudi mostren un gran potencial i constitueixen un primer pas en l'aprofitament dels subproductes del caqui, què, previa estandardització de l'elaboració, possibilitarà la realització d'estudis de mercat amb la finalitat de comercialitzar i consolidar este nou producte.

PARAULES CLAU: Caqui, excedents, nou producte, vinagre de fruites.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. EL CAQUI	1
1.1.1. Origen y localización.....	1
1.1.2. Características botánicas.....	1
1.1.3. Exigencias agroclimáticas	2
1.1.4. Variedades	3
1.1.1. Desarrollo del caqui.....	5
1.1.2. Consejo Regulador de la DO Kaki Ribera del Xúquer	6
1.2. SUBPRODUCTOS DEL CAQUI.....	6
1.2.1. Vino de frutas	6
1.2.2. Vinagre de frutas	7
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	11
2.1. Objetivos	11
2.2. Plan de trabajo	11
3. MATERIAL Y MÉTODOS	12
3.1. Materiales.....	12
3.1.1. Materia prima	12
3.1.2. Proceso de vinificación.....	12
3.1.3. Proceso de acetificación	13
3.1.4. Determinación de parámetros analíticos.....	15
3.1.5. Tratamiento estadístico.....	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1. Determinación de la composición de los vinos elaborados.....	19
4.2. Determinación de la composición de los vinagres.....	20
4.3. Determinación de los compuestos aromáticos.....	24
5. CONCLUSIONES	31
6. BIBLIOGRAFÍA	32

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros convencionales de los vinagres elaborados.</i>	20
<i>Tabla 2. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros convencionales de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.</i>	21
<i>Tabla 3. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con el color de los vinagres elaborados.</i>	21
<i>Tabla 4. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con el color de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.</i>	22
<i>Tabla 5. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con los polifenoles de los vinagres elaborados.</i>	23
<i>Tabla 6. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con los polifenoles de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.</i>	23
<i>Tabla 7. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los "Ácidos" pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.</i>	25
<i>Tabla 8. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los "Alcoholes" pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.</i>	26
<i>Tabla 9. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los "Aldehídos" pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.</i>	27
<i>Tabla 10. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los "Ésteres" pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.</i>	29
<i>Tabla 11. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los "Lactonas" pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.</i>	30

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Plantación de caquis.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2. Clasificación de las principales variedades de caquis (Fandos, 2016)</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3. Caqui "Rojo Brillante".</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4. Distribución geográfica de los principales productores de caqui en el mundo.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 5. Ejemplos de vinos de frutas para la elaboración de vinos presentes en la literatura científica. (Salvatierra Zubiri, 2011)</i>	<i>7</i>
<i>Figura 6. Proceso de elaboración del vinagre de frutas (Muñoz de Malajovich, 2008).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 7. Esfera CIELAB en 2D.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 8. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los ácidos.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los alcoholes.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 10. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los aldehídos.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los ésteres.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de las lactonas.</i>	<i>20</i>

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL CAQUI

1.1.1. Origen y localización

El caqui comenzó a cultivarse a partir del siglo VII en China, su país de origen, así como en Japón y Corea, países en los que aún se produce de forma espontánea. En estos países hay citadas más de 2.000 variedades o cultivares. Está establecida su introducción en Europa entre los siglos XVII y XIX, cultivándose inicialmente como planta ornamental y por su madera (palosanto), muy apreciada en ebanistería.

El caqui es un cultivo tradicional en la Comunidad Valenciana, aunque hace años se cultivaba como árboles aislados, destinándose sus producciones al autoconsumo y sólo en ocasiones se comercializaban en el ámbito local, durante un periodo muy corto. Fue en estos últimos años cuando la introducción de las técnicas de eliminación de la astringencia permitió comercializar los caquis “duros” aumentando así su vida comercial e incrementando considerablemente la demanda de esta fruta, y por tanto las plantaciones regulares con fines totalmente comerciales (Figura 1). En estos momentos el caqui en la Comunidad Valenciana está localizado principalmente en dos zonas: El Alto Palancia (Segorbe) y la Ribera Alta del Xúquer. Existen plantaciones en otras zonas, pero con una menor presencia (Hernández Aranda, 1999). El éxito del caqui en Valencia ha convertido a España en el primer país productor no asiático, concretamente China es, por mucho, la mayor productora mundial.

1.1.2. Características botánicas

El caqui pertenece a la familia botánica *Ebanaceae*, género *Diospyros*. Este género cuenta con más de 300 especies. Su origen está en China, pero este género está adaptado tanto a las zonas tropicales, subtropicales, como a las templadas. La mayoría de las variedades de caqui que actualmente se están cultivando en el mundo, y concretamente en España, pertenecen al género *Diospyros kaki* L. f. Gran parte proceden de Japón, donde el *Diospyros kaki* L. f. sufrió un notable proceso de mejora.

El caqui es una planta caducifolia, longeva, con un notable vigor vegetativo, aproximadamente hasta 10 metros de altura y portes piramidales-globosos. Las hojas son alternas, con peciolo corto, y ligeramente vellosas en el envés, que frecuentemente se desprenden del árbol antes de recolectar los frutos. Las yemas están situadas en las axilas de las hojas y son de forma cónica. Las flores son de color blanco cremoso y se encuentran agrupadas en inflorescencias de tres a cinco flores. Están localizadas en las brotaciones del mismo año sobre un pedúnculo

cilíndrico inserto en las axilas de las hojas. En cada árbol podemos encontrar flores masculinas, femeninas y hermafroditas.

Las variedades más cultivadas son generalmente productoras de flores femeninas por atrofia de los estambres, lo que da lugar a fructificación partenocárpica y por lo tanto sin semillas. Es frecuente, no obstante, dentro de la misma variedad, encontrar frutos con alguna semilla.

El fruto es una baya cuya forma, dimensiones, peso medio y características variarán según la variedad. Está provisto de un pedúnculo leñoso que termina en un cáliz cuadrilobulado. Inicialmente es de color verde más claro que las hojas, evolucionando su coloración a sonrosado y finalmente rojizos cuando se alcanza la recolección. En la pulpa se distinguen en sección transversal, ocho cavidades ováricas provistas cada una de semillas cuando el óvulo ha sido fecundado. El fruto puede producirse por vía partenocárpica o por vía sexual. La diferencia no puede apreciarse exteriormente, pero sí internamente cuando al partirlo se comprueba la existencia o no de semillas (Hernández Aranda, 1999).



Figura1. Plantación de caquis.

1.1.3. Exigencias agroclimáticas

El caqui es una planta que se adapta bien a zonas templadas hasta una latitud de 40°. En general se pueden considerar como adecuadas para su cultivo aquellas zonas de clima mediterráneo. Es una especie de hoja caduca que necesita ciertas exigencias en frío para la inducción del reposo vegetativo, y que éste induzca la caída de hojas, y asegure una correcta brotación y fructificación en la primavera siguiente, así como un buen desarrollo radicular. La sensibilidad frente a heladas en orden decreciente corresponde a ramos, puntos de unión de los injertos, ramas, troncos y sistema radicular.

Durante el descanso vegetativo puede soportar heladas importantes, pero su resistencia a las mismas una vez iniciada la brotación es nula. Si las heladas afectan a los nuevos brotes sin iniciarse la floración, se desarrollarán nuevos brotes de yemas latentes que en algunos casos no afectarán a la productividad. Por el contrario, si se ha iniciado la floración y desarrollo de frutos, los daños serán importantes por pérdida de cosecha (Hernández Aranda, 1999).

El caqui puede desarrollarse en todo tipo de suelos, pero son recomendables para su cultivo suelos franco arcillosos, profundos, y con un buen drenaje. El portainjerto normalmente empleado, *Diospyros lotus*, se adapta bien a suelos arenosos, arcillosos, franco-arcillosos, y a las condiciones de pH básico de la Comunidad Valenciana. El desarrollo de la planta en cada tipo de suelo variará en función de las condiciones del mismo y el sistema de cultivo empleado.

No son recomendables las plantaciones asociadas, pues se observa una gran caída de frutos jóvenes que llega a producir aclareos excesivos, debido a que las necesidades tanto de riego como de abonado, son diferentes. Esta caída de frutos se produce desde principios de junio a mediados de agosto, estando comprobada que es más intensa después de periodos de sequía y riegos abundantes, por lo que debemos evitar que el terreno se quede con exceso de humedad, sobre todo en suelos arcillosos (Hernández Aranda, 1999).

1.1.4. Variedades

Las variedades de caqui (Figura 2) se dividen desde el punto de vista comercial en astringentes (Rojo Brillante, Triumph, Tomatero, etc.) y no-astringentes (Fuyu, Hana-Fuyu, Jiro, etc.). La astringencia está ligada al contenido y forma de los taninos (Hernández Aranda, 1999):

- En las variedades no-astringentes, los taninos están insolubilizados permitiendo su consumo sin la realización de ningún tratamiento en postcosecha y sin alcanzar la madurez fisiológica.
- Las variedades astringentes tienen un elevado contenido en taninos solubles que va disminuyendo a medida que se alcanza la madurez. En estos momentos se utilizan técnicas para eliminar la astringencia (alcohol, CO₂) cuando no han llegado a su madurez, lo que permiten el consumo de caquis “duros” no astringentes.

Grupo	Fecha maduración	Nombre varietal	Peso fruto (gr)	Grados Brix	Conservación postrecolección
CFA (astringentes)	tempranos	Cal Fuyu, Ichidagaki	180-250	14-16	aceptable
	intermedios	Hachiya, Yostsumizo	250-300	12-16	escasa
	tardíos	Rojo Brillante, Triumph (Sharon)	250-400, 150-220	14-20,	Escasa y muy buena
CFNA (dulces)	tempranos	Izu, Hana Fuyu	180-250	14-16	aceptable
	intermedios	Jiro, Ichikikei	150-250	13-15	buena
	tardíos	Gosho, Suruga	150-300	13-15	Buena

Figura2. Clasificación de las principales variedades de caquis (Fandos, 2016)

La variedad Rojo Brillante

Es la variedad de mayor importancia tanto productiva como comercialmente. Sus principales características son: ramos de longitud media, diámetro grueso y aspecto rugoso, distancia entre nudos corta, color marrón grisáceo con lenticelas de forma cónica. Las hojas son elípticas ensanchadas con inserción foliar ovada y saliente. Es una variedad de fecundación constante, mayoritariamente partenocárpica, astringente, fruto de tamaño medio-grueso, de forma oblonga, con sección transversal circular, color amarillo-anaranjado en la recolección y rojo-anaranjado al terminar la sobremaduración.

El tamaño final del fruto es variable en función de la cantidad de frutos por árbol y la forma de recolección, que deberá realizarse en dos o tres pasadas. Los frutos que quedan en el árbol por recolectar continúan aumentando su calibre hasta finales de noviembre (Hernández Aranda, 1999).



Figura3. Caqui "Rojo Brillante".

1.1.1. Desarrollo del caqui

Según datos de la FAO, en el año 2000 la producción mundial de caqui fue de 2.427.707 t, con una superficie cultivada de 547.175 ha, y en el año 2014 había pasado a una producción de 5.165.624 t con una superficie cultivada de 1.025.989 ha, lo que supone un incremento productivo a nivel global del 112,8 %. El éxito del caqui en Valencia ha convertido a España en el primer país productor no asiático, siendo China la mayor productora mundial (Figura 4).



Figura4. Distribución geográfica de los principales productores de caqui en el mundo.

En la actualidad, con 10.500 ha cultivadas, la Comunidad Valenciana es la principal región productora de caqui a nivel nacional, ya que aglutina el 88,92% de la superficie del cultivo nacional, convirtiéndose en un frutal muy importante en la economía agrícola de la Comunidad Valenciana, principalmente en los municipios de L’Alcúdia y Carlet. En menos de dos décadas, su cultivo ha transformado sustancialmente el panorama frutícola de la comarca de la “Ribera del Xúquer”, que cuenta con el 71,63 % de la superficie cultivada en la Comunidad y el 63,7% del total nacional. Su crecimiento ha multiplicado su superficie casi por 20, en detrimento de los cítricos y los frutales de hueso.

En cuanto a variedades, destaca el Rojo Brillante, que supone más del 90% de la producción española de caqui. El principal destino comercial es la exportación, aunque el mercado nacional está adquiriendo una importancia cada vez mayor. Según datos del C.R.D.O. “Kaki Ribera del Xúquer”, el consumo nacional del caqui con denominación de origen supuso en 2014 un 27,5% del caqui total producido por sus socios (Vendrell, 2017).

1.1.2. Consejo Regulador de la DO Kaki Ribera del Xúquer

En el año 1998 se constituye el Consejo Regulador de la Denominación de Origen KAKI RIBERA DEL XÚQUER, promovido por las Cooperativas y algunos comercios de la zona, que se encargara del control de calidad de la fruta certificada por el Consejo Regulador y de la promoción del mismo. A partir de este momento el cultivo del caqui se desarrolla de una forma muy rápida en la zona gracias a la introducción de la modalidad de caqui duro “Persimon” y al impulso que suponen las actividades del Consejo Regulador (C.R.D.O. "Kaki Ribera del Xúquer", 2018).

1.2. SUBPRODUCTOS DEL CAQUI

A continuación, se muestran algunos de los posibles subproductos de los que puede llegar a formar parte, pero hay tener en cuenta que también se puede elaborar otros como, por ejemplo, la mermelada de caqui e incluso cerveza a partir del caqui.

1.2.1. Vino de frutas

El vino se elabora a partir de uvas y a menos que se especifique otra fuente, la palabra vino se refiere al producto que resulta de la fermentación del jugo de uva. La manufactura de vinos de otras frutas distintas de la uva es muy popular en muchos países del norte europeo donde las condiciones climáticas impiden el desarrollo de la vitivinicultura, especialmente en Polonia, Rusia y Alemania. En Gran Bretaña sólo una pequeña cantidad es producida a escala comercial, pero es muy común la elaboración casera artesanal de vinos de distintas frutas. En los distintos países se usan diferentes frutas para tal fin (Ferreira, 2006).

Para la elaboración de los vinos de fruta es recomendable que la materia prima sea recolectada con unas características químicas, sanitarias y organolépticas adecuadas. La recolección de la fruta debe de hacerse en un adecuado estado de maduración, momento en el cual el fruto tiene un elevado contenido en azúcares y aromas. Otros factores que se deben de tener en cuenta a la hora de la recolección son el pH, el contenido en ácidos y la coloración del fruto. Todas estas variables condicionarán el transcurso de la fermentación y las características finales del vino.

La uva es la mejor materia prima para obtener vino en parte debido a que a partir de ella es sencillo obtener un mosto líquido y muy rico en azúcares. Otras muchas frutas, no cuentan con una concentración en azúcares tan elevada como la uva. Además, en muchos casos, para obtener un mosto suficientemente fluido se hace casi imprescindible la adición de agua, lo que provoca una dilución adicional de la riqueza en azúcares del mosto. Se han encontrado numerosos

ejemplos de vinos elaborados con frutas en zonas tropicales (Ecuador, Colombia, Sudáfrica, Brasil...), así como en zonas frías (Canadá, Alemania, Polonia...), e incluso comienzan a aparecer tímidamente en España. Algunos son simplemente experimentos de laboratorio llegando en un futuro próximo probablemente al mercado, pero otros ya se encuentran a la venta, siendo habitual y exitosa su comercialización, tal como se recoge en la Figura 5 (Salvatierra Zubiri, 2011).

Como ejemplo se encuentran los vinos de frutas (mora, fresa, frambuesa, melocotón, cereza...) elaborados en el estado de Nueva York (E.E.U.U.) en la bodega *Chateau Renaissance* o en España, más concretamente en la Comunidad Valenciana, la empresa Naranjas Ché (Sagunto) elabora de manera artesanal vino de naranja denominado "Tarongino".

Frutas	Origen geográfico	Nº referencias
Banana, plátano	Trinidad y Tobago (4), Nigeria(3), India y USA	9
Mango	Nigeria (3) e India	4
Fresa	India (2), Alemania y Turquía	4
Mora	Corea, Ecuador, Colombia	4
Arándano	Canadá, España y Taiwán	4
Naranja	Turquía (2), USA y España	4
Anacardo	Brasil, India y Nigeria	3
Marula	Sudáfrica (2) y Zimbawe	3
Zúrzalo	India (2) y Usa	3
Grosella	Canadá (2) y Polonia	3
Cereza	Canadá (2) y Polonia	3
Frambuesa	Canadá, Nueva Zelanda	3
Piña	Trinidad y Tobago y Nigeria	2
Carambola	Trinidad y Tobago y Taiwán	2
Jabuticaba	Brasil	2
Palma (savia)	Nigeria	2
Pera	USA e India	2
Mandarina	Turquía	1
Manzana	Ecuador	1

Figura5. Ejemplos de vinos de frutas para la elaboración de vinos presentes en la literatura científica.
(Salvatierra Zubiri, 2011)

1.2.2. Vinagre de frutas

El término vinagre se deriva del francés "Vin" que significa vino y la palabra "aigre" agrio; sin embargo, el origen real procede de la voz latina "Vinum Acre". El vinagre en sus orígenes se elaboraba exclusivamente con vino. El vinagre ya se utilizó en Babilonia 5,000 años

antes de Cristo, incluso las escrituras bíblicas lo mencionan e Hipócrates lo utilizó como medicina.

El vinagre es uno de los productos más comunes y difundidos en el mundo porque está disponible en todos los países en diferentes variedades (Mazza y Murooka, 2009). El uso tradicional y la integración de vinagres en numerosas culturas se remonta a la antigüedad. Hoy en día, el vinagre más comercializado es el vinagre de vino, aunque el vinagre se puede producir a partir de una variedad de materias primas muy diferentes.

En el mercado actual, existe una demanda creciente de vinagre de fruta que se vende como un producto alimenticio saludable (Ou y Chang, 2009). Esta tendencia del consumidor ha llevado al desarrollo de nuevos productos con el objetivo de ampliar la gama de vinagres disponibles en el mercado. Además, la producción de estos vinagres proporciona un uso para los excedentes de fruta de segunda calidad.

Tal y como indica (Ministerio de la Presidencia del Gobierno de España, 2012) en el Real Decreto 661/2012, el vinagre de frutas o vinagre de bayas, es el producto obtenido a partir de frutas o de bayas de fruta mediante fermentación alcohólica y acética (Figura 6).

1. El azúcar presente en la fruta es la base para la producción del vinagre. En la primera etapa se transformará en alcohol y CO₂, por acción de las levaduras, dando como resultado un líquido hidroalcohólico, esta primera etapa corresponde a la fermentación alcohólica.
2. La segunda etapa se denomina fermentación acética donde el caldo resultante de la primera fermentación se transforma en ácido acético y agua por acción de las bacterias Acetobacter, dando lugar al vinagre. El producto obtenido suele tener entre 5 a 6% de ácido acético y presentar un suave aroma afrutado característico de su materia prima empleada.

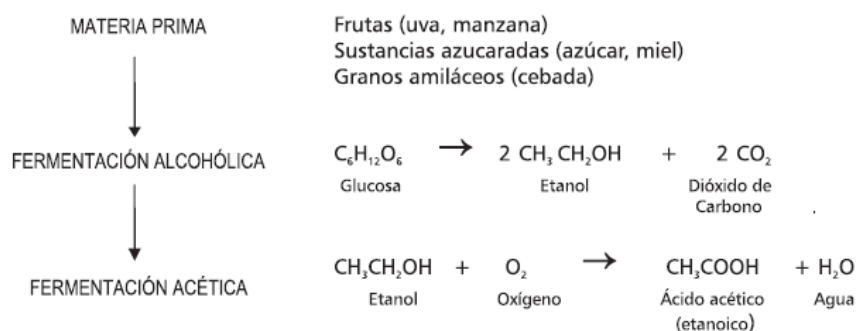


Figura6. Proceso de elaboración del vinagre de frutas (Muñoz de Malajovich, 2008).

En la fabricación de vinagre no se trabaja con cepas puras porque las propias condiciones del proceso (etanol, acidez...) seleccionan las cepas más productivas. Por ello, no es necesario mantener condiciones asépticas. Las condiciones básicas para llevar a cabo la acetificación son: materia prima de buena calidad, aireación, temperaturas entre 25 y 30 °C, concentración de alcohol y acidez adecuadas, penumbra y vigilancia de las posibles contaminaciones. El oxígeno es un factor limitante en la producción de vinagre. Los métodos de fabricación se distinguen entre sí por la solución técnica encontrada para asegurar el suministro de oxígeno para la acetificación, pues de ahí dependen el rendimiento y la productividad (Muñoz de Malajovich, 2008).

Actualmente, el interés del consumidor en los beneficios para la salud de los alimentos es cada vez más importante, lo que motiva más investigación en esta área en los últimos años. Además, los consumidores demandan productos de valor agregado con nuevas características; por lo tanto, el objetivo de muchas investigaciones ha sido elaborar nuevos productos que brinden beneficios para la salud. Las principales materias primas utilizadas para obtener estos nuevos productos son frutas y vegetales. Varios estudios han demostrado una correlación negativa entre el consumo de frutas y verduras y los riesgos de enfermedad cardiovascular, cáncer, inflamación o problemas asociados con el envejecimiento (Dillard y German, 2000; García-Closas, et al., 1999; Joseph, et al., 1999; Prior y Cao, 2000; Steinmetz y Potter, 1996; Wargovich, 2000).

El vinagre es una de las medicinas populares más famosas usadas para combatir infecciones. El caqui es ampliamente consumido en China y se usa tradicionalmente con fines medicinales, como tos, hipertensión, disnea, parálisis, quemaduras y hemorragias (Mowat, 1990).

Varios estudios han demostrado que el vinagre tiene potencial para mejorar la obesidad, la diabetes, los trastornos cardiovasculares, el cáncer e infecciones microbianas. Por ejemplo, el vinagre se ha utilizado como un agente terapéutico para atenuar obesidad desde finales del siglo XVIII. La causa de que uno de los principales ingredientes en la dieta mediterránea sea el vinagre, es porque se cree que el vinagre desempeña un papel crucial en la prevención de enfermedades cardiovasculares, ya que la ingestión de vinagre puede disminuir la presión arterial. Al ejercer su acción hipotensora, tomar vinagre puede prevenir el efecto bradiarritmia, un síntoma de ritmo cardíaco lento que puede provocar fatiga, debilidad, mareos y pérdida del conocimiento. El vinagre también posee capacidad antioxidante que puede ser una actividad promotora de la salud confiable. Por otra parte, se ha recomendado que los suplementos diarios de vinagre puedan aumentar el colesterol HDL (“bueno”) y disminuir los niveles de colesterol LDL (“malo”) (Samad, et al., 2016).

También surte beneficios en la colitis ulcerosa, ya que se pudo observar que la suplementación de vinagre y ácido acético, dio lugar a mejoría de los pacientes tras la pérdida de

peso corporal, acortándose la longitud del colon y reduciendo el índice de actividad de la enfermedad (Shen, y otros, 2016).

Si el vinagre clásico ha sido participe de multitud de estudios, los vinagres de frutas y, concretamente, el vinagre de caqui también lo ha sido con el fin de aprovechar al máximo las propiedades beneficiosas del mismo, aunque la mayoría de los estudios se han centrado en la actividad antioxidante y anticancerosa asociada con los polifenoles y los ácidos orgánicos.

Hay poca información sobre las propiedades beneficiosas de los polisacáridos, pero de ellos resultan muy interesantes las pectinas, ya que son polisacáridos de origen vegetal presentes en las paredes celulares de todas las plantas, que se pueden encontrar de dos maneras en los alimentos, de forma simple cuando se concentra en pequeñas cantidades, y en forma de gel cuando está en grandes dosis. La pectina simple no realiza ninguna función en nuestro organismo, mientras que en forma de gel es muy beneficiosa pues desempeña una función depurativa (Girbes y Jiménez, 2013). El caqui es una fruta muy rica en pectinas y, es más, cuando el caqui es sobre madurado en el árbol, dicha sustancia se encuentra en forma de gel, que es cuando mayores propiedades beneficiosas puede aportar a la salud como, por ejemplo, la eliminación de toxinas y sustancias nocivas de nuestro organismo, tal y como se ha mencionado anteriormente. Entre las pectinas encontradas en las paredes celulares, una de las más estudiadas es el rhamnogalacturonano I (RGI), que constituye del 20% al 35% de las pectinas que se encuentran en el vinagre de caqui, esta pectina posee actividades estimulantes de los macrófagos de nuestro organismo (Hoon, et al., 2016), siendo estos fagocito los responsable de detectar, engullir y destruir patógeno, a la vez que desempeñan un papel en alertar el sistema inmune a la presencia de invasores (Mandal, 2014).

Existen estudios relacionan las propiedades beneficiosas de la salud con los componentes de los vinagres de frutas, especialmente con sus componentes volátiles (Ubeda, y otros, 2013), estudio en que se validó un método de cromatografía de gases acoplado el espacio de cabeza a la espectrometría de masas (SHS-GC-MS) para determinar los componentes volátiles durante el proceso de producción de vinagres de fruta.

El aroma es sin duda uno de los determinantes más importantes de la calidad y aceptación de los alimentos. El aroma particular del vinagre es el resultado de altas cantidades de compuestos volátiles. Estos compuestos pueden provenir de la materia prima o pueden formarse durante el proceso de producción. Diferentes autores han señalado la importancia del proceso de producción en el aroma final de los vinagres y por lo tanto en sus cualidades organolépticas (Morales et al., 2001; Callejón et al., 2009).

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivos

Siendo evidente que el caqui es un frutal de gran importancia en la economía agrícola de la Comunidad Valenciana, sobre todo en las localidades de L'Alcúdia y Carlet, resulta casi imprescindible que sea motivo de interés y estudio.

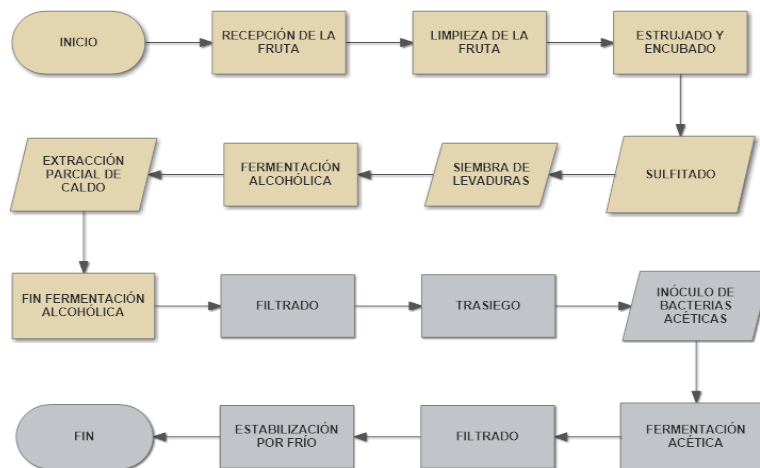
Cada año se descarta una gran parte de cada fruta cosechada porque su tamaño está fuera del rango estándar, deformaciones o sobreproducción. Por esta razón, se propuso un estudio de la utilización del excedente de fruta para la producción de vino y vinagre. El caqui fue una de las frutas seleccionadas para este propósito, ya que se consume principalmente fresco y la industria de procesamiento está escasamente desarrollada.

El objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar las posibles vías de aprovechamiento de los excedentes de caquis de la variedad Rojo Brillante, concretamente de la recolección del fruto “blando”, en un estado de maduración bastante avanzado, técnica tradicional que se ha realizado durante años para paliar la astringencia del fruto, y que en estos momentos abarca una pequeña fracción del mercado.

Se pretende estudiar la viabilidad de la elaboración de vino y vinagre de caqui como subproductos a partir de una porción de la cosecha de caquis ‘blandos’ madurados en exceso de la Cooperativa Agrícola Ntra. Sra. del Oretó de L'Alcúdia. Para ello se experimentarán diferentes variables en el proceso de elaboración como diferentes dosis de anhídrido sulfuroso en prefermentación, y distintos días de maceración con la pulpa durante el proceso fermentativo.

2.2. Plan de trabajo

Para conseguir estos objetivos se ha llevado a cabo la fermentación de distintos lotes de caquis siguiendo el diagrama de flujo siguiente:



3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Materiales

3.1.1. Materia prima

La materia prima utilizada para llevar a cabo la obtención de los vinos ha sido el caqui de la variedad Rojo Brillante sobre madurado en el árbol de la cosecha 2017. El caqui ha sido cosechado en parcelas que se dedican, expresamente, al cultivo ecológico pertenecientes a socios de la Cooperativa Agrícola Ntra. Sra. del Oreto de L'Alcúdia durante finales del mes de octubre y principios del mes de noviembre, recolectando los frutos y, consecutivamente, introduciéndolos en cámaras de conservación a una temperatura media de 6°C.

3.1.2. Proceso de vinificación

En primer lugar, para averiguar el peso medio de cada caqui, pesamos 4 lotes de 15 caquis, calculando luego el peso medio de los 4 lotes y el peso de medio de los pesos medios.

A continuación, se procede al encubado de los frutos en los cubos de fermentación. Se utilizaron depósitos de plástico de una capacidad de 30 litros (con una escala numérica en el lateral), que cuentan con una válvula de fermentación en la tapa y un grifo en la parte inferior del depósito.

Se encuban unos 160 caquis estrujados en cada depósito llegando así hasta el nivel de los 25-26 litros, para evitar el derrame que se puede provocar por el aumento de volumen de la pasta tras el inicio de la fermentación. Hay que tener en cuenta que se tienen que llenar todas las válvulas de fermentación hasta la mitad de su volumen con agua para, así, evitar la entrada de O₂ en el cubo y permitir la salida de CO₂ del mismo.

Se han realizado 9 protocolos de fermentación, utilizando tres dosis distintas de anhídrido sulfuroso y tres tiempos de maceración de la pulpa con el caldo, todos ellos por triplicado, en total se han utilizado 27 depósitos de fermentación.

Por una parte, 9 depósitos permanecerán en maceración fermentativa durante 5 días y luego se separará el caldo resultante de las pulpas y pieles de los caquis, siendo tratados estos depósitos con 3 dosis de sulfitado (10, 20 y 30 mg/L de anhídrido sulfuroso), realizando 3 repeticiones de cada dosis del conservante dentro del mismo tiempo de maceración; por otra parte, 9 depósitos harán lo propio durante 8 días y las mismas dosis de anhídrido sulfuroso; y por último, 9 depósitos fermentarán con las pieles y pulpas del caqui hasta el final de la misma, repitiendo las

mismas dosis de sulfuroso que en los protocolos anteriores. Las dosis de sulfuroso aplicadas son muy bajas porque el cultivo de caquis es ecológico y se pretende seguir con esa dinámica, elaborando un producto ecológico con bajas dosis de SO₂.

Una vez encubada la pasta se procedió a su sulfitado, y una hora más tarde, se procedió a la extracción de muestras para realizar la analítica inicial: acidez total, pH y grado Brix.

A continuación, se realizó una siembra de 30 g/hL de la misma cepa de levaduras *S. cerevisiae* en todos los depósitos, dicha siembra se colocó en la superficie de la pasta para conseguir una saturación más rápida de CO₂ en el espacio de cabeza de los depósitos. Al día siguiente se removi6 toda la pasta con las levaduras para conseguir una fermentación homogénea. Las fermentaciones se homogeneizaron mediante bazuqueos diarios (hundiendo el sombrero un par de veces).

A los 5 días del inicio del encubado, se extrajo parte del líquido que pertenecía a las muestras correspondientes a los 5 días de maceración fermentativa. Las muestras extraídas, que fueron de algo menos de 5 L, se introdujeron en garrafas de plástico con una capacidad de 5 L, en las cuales se montaron unas válvulas de fermentación iguales que las de los depósitos. Los depósitos originales de las muestras en cuestión, continuarán con el transcurso normal de la vinificación.

Pasados tres días más, se realizó el mismo proceso anteriormente mencionado, pero en las muestras destinadas a 8 días de maceración.

El grado alcohólico y la densidad se midieron periódicamente para conocer el estado de la fermentación; además, se realizaron catas de los depósitos que ayudaron a realizar el seguimiento de la evolución de las vinificaciones.

Una vez concluida esta fermentación, se procedió a realizar un análisis final de todas las vinificaciones (27 depósitos y 9 garrafas), contemplando la densidad, el pH, la acidez total, la acidez volátil y el grado alcohólico.

3.1.3. Proceso de acetificación

Para llevar a cabo la acetificación de las muestras es necesario que se produzca la fermentación acética, para ello hubo que conseguir un caldo de cultivo de bacterias acéticas del género *Acetobacter*. El caldo en cuestión debe contener un elevado grado acético para que, al dosificarlos en los diferentes depósitos, pueda reproducirse con la mayor efectividad posible. En nuestro caso, conservaba un grado acético del 12%, es decir, unos 120 g/L de acidez total expresada en ácido acético.

Antes de proceder a la inoculación de las bacterias acéticas, fue necesario el filtrado de las muestras de vino de caqui, que se hizo con la ayuda de una tela microperforada, y el consecuente trasiego en nuevos depósitos, concretamente 6 depósitos.

Los vinos que maceraron 5 días y fueron introducidos en garrafas y posteriormente filtrados, se mezclaron y separaron en 3 depósitos numerados como “5G” para realizar en ellos la fermentación acética. El resto de los vinos procedentes de estos descubes, que continuaron su maceración hasta el final de la fermentación, se mezclaron y se distribuyeron en 3 depósitos numerados como “5”.

A continuación, se seguirá el mismo procedimiento con los depósitos y las garrafas numeradas como “8”. En los depósitos “8” se metió el caldo restante que permaneció en maceración en los depósitos hasta el fin de la fermentación y en los depósitos “8G”, se hizo lo propio con las garrafas que contenían las extracciones anteriormente mencionadas.

También se unificaron los caldos de los depósitos que transcurrieron en maceración hasta el fin de la fermentación, y se distribuyeron en 3 depósitos numerados con la letra “F”.

Por último, debido a que hubo vino de caqui en exceso a la hora de llenar los depósitos donde se iba a realizar la fermentación acética, se mezclaron los excedentes de los vinos en partes proporcionales y con el vino resultante se llenaron 3 depósitos numerados como “C”, para ver cómo le afectaba la fermentación acética a la mezcla de los vinos de caqui elaborados.

Una vez hechos los trasiegos, se llevó a cabo la inoculación de las bacterias acéticas en los nuevos depósitos. Se añadió en cada depósito 150 mL del caldo preparado para que el depósito contuviese una población aproximada de bacterias de 1 millón por mL. Para preparar el inóculo, en cada vaso de precipitados que contenía el caldo de bacterias, se añadió un poco del vino de la muestra del depósito donde se iba a inocular, se homogenizó y se dejó reposar unos minutos para que diera pie al inicio de la fermentación acética en el mismo vaso. Si hubiéramos añadido directamente el caldo de bacterias acéticas en los depósitos, posiblemente las bacterias no hubieran podido realizar la fermentación acética correctamente, ya que la diferencia de volúmenes es muy grande, por ello, siempre se recomienda activar el inóculo en pequeñas cantidades y luego añadirlo a la muestra que se quiera acetificar.

Consecutivamente, una vez ya realizados los inóculos, se homogeneizaron bien en los depósitos y se cubrieron tales depósitos con una tela transpirable que permitirá la oxidación de los vinos, evitando a su vez posibles contaminaciones exteriores de los mismos. Además, para que se desarrolle con total garantía la fermentación acética, se instaló un calefactor en la habitación para evitar posibles paradas fermentativas a causa del frío.

Se realizaron análisis periódicos de los vinagres (pH, acidez total y grado alcohólico), para comprobar la evolución de la fermentación acética, que consideraremos que ha finalizado cuando el grado alcohólico sea 0, que querrá decir que ya no queda etanol en los vinagres que puedan consumir las bacterias acéticas.

Una vez llegados a este punto, se llevó a cabo un análisis complementario de la acidez volátil, para comprobar si existía la presencia de otros ácidos en los vinagres sin tener en cuenta el ácido acético; de los azúcares reductores, para cuantificar los azúcares que quedaron por fermentar en la fermentación alcohólica; y del IPT, los taninos y el índice de gelatina, para deducir la existencia o no de la astringencia característica de los caquis; además de realizar un análisis de los parámetros colorimétricos y un análisis de los compuestos aromáticos volátiles.

Posteriormente, se llevaron los depósitos a cámaras de frío durante 2 semanas a una temperatura constante de 2°C (en las instalaciones de la Cooperativa Agrícola Ntra. Sra. del Oreto de L'Alcúdia), donde tuvo lugar la estabilización por frío para favorecer la precipitación de los compuestos solubles del vinagre y así, conseguir vinagres más limpios y menos turbios.

3.1.4. Determinación de parámetros analíticos

Parámetros convencionales.

La determinación de los parámetros convencionales en mostos y vinos se ha realizado siguiendo los métodos propuestos en el Reglamento Oficial de la Unión Europea (2676/1990):

1. Mediante un refractómetro se realiza la determinación de los **sólidos solubles totales** (**° Brix**).
2. El valor de **Ph** se determinó mediante un pH-metro Crisón 507.
3. La **Acidez Total** del vino (g/L de ácido tartárico) es la suma de todos los ácidos cuando se lleva el vino a pH 7,0. La medición se realiza mediante una reacción ácido-base valorando los ácidos presentes con hidróxido sódico 0,1 N, hasta pH 7,0, con el PH-metro Crisón 507.
4. La **Acidez Total** del vinagre (g/L de ácido acético) o grado acético, que es la cantidad total de ácidos que contiene el vinagre. Puede determinarse fácilmente por valoración con una disolución de hidróxido sódico 0.1 N. En el punto de equivalencia de esta valoración el pH de la disolución será básico y, por tanto, para detectar el punto final de esta valoración hay que elegir un indicador que cambie de color al pH adecuado. En este caso, se utiliza fenolftaleína que a pH inferior a 8 es incolora, mientras que a pH superior a 10 es rosa.

5. La **acidez volátil** es el conjunto de ácidos de la serie acética presentes en el vino. El que se presenta con mayor porcentaje es el ácido acético. Se valora por el método oficial de arrastre-destilación y posterior valoración con hidróxido sódico 0,25 N, hasta pH 7.0.
6. El **grado alcohólico** de los vinos se determina por destilación siguiendo el método oficial.
7. Los **azúcares reductores** se determinaron siguiendo el método Fehling basado en la facilidad que presentan los azúcares para reducir en medio alcalino y a ebullición el ión cúprico a ion cuproso, desapareciendo el característico color azul del Cu⁺⁺ y obteniéndose un precipitado amarillo castaño, en presencia de indicadores.

Parámetros relacionados con el color.

Se determinaron los parámetros CIELAB (Bakker, et al., 1986) para expresar el color en términos de magnitudes colorimétricas que responden a un estímulo luminoso, entre ellas la coordenada L* (luminosidad), a* (rojo-verde) y b* (amarillo-azul), transformándose las coordenadas a* y b* en coordenadas esféricas H* (Tono) y C* (Croma o saturación). Para ello se realiza una lectura espectrofotométrica de la muestra en un equipo Konica Minolta que permite el cálculo de componentes tricromáticos X, Y, Z y de las coordenadas tricromáticas necesarias para la especificación del color en los términos fijados por la “Comisión Internacional l’Eclairage” (CIE, 1976) en el espacio CIELAB.

Parámetros relacionados con la concentración de polifenoles.

Índice de polifenoles totales (IPT).

El IPT proporciona el valor total de los compuestos polifenólicos en el vino por medida de la absorbancia a la longitud de onda que escinde el fenol (Glories, 1978). Para ello, se diluye el vino en una proporción 1/50 y se mide la absorbancia a una longitud de onda de 280 nm con una cubeta de cuarzo frente a agua destilada. Esta longitud de onda es en la cual el núcleo bencénico tiene su máxima. Por tanto, se expresa así:

$$\text{IPT} = A_{280} \times 50 \text{ (dilución)}$$

Taninos condensados totales.

En vinos que no han pasado por madera los taninos existentes son condensados y son resultantes de la polimerización de compuestos fenólicos como catequinas y las proantocianidinas (Ribéreau-Gayon, et al., 1979). Las proantocianidinas son capaces de ser transformadas parcialmente en antocianidinas rojas por calentamiento en medio ácido, cosa que provoca rupturas en algunas uniones y formaciones de carbocationes que se transforman en parte en cianidina y catequinas (reacción de Bete-Smith).

El método consiste en evaluar esta reacción diluyendo la muestra en proporción 1/50 y colocando 1 mL de dilución en dos tubos. Se añaden a cada uno de ellos 0,5 mL de agua destilada y 3 mL de HCL 12N para producir este medio ácido. Uno de ellos se mete en un baño maría a 100°C durante 30 minutos y se tapa con papel de aluminio (Tubo A₁) y el otro se deja a temperatura ambiente (A₂). Se lee las absorbancias a 550 nm en cubetas de 10 mm, habiendo añadido previamente 0,5 mL de etanol al 96% y utilizando agua destilada como blanco. El cálculo de la concentración será:

$$\text{Taninos condensados totales (g/L)} = (A_1 - A_2) \times 19,33$$

Siendo 19,33 el coeficiente de extinción molar de la cianidina obtenida por hidrólisis ácida de los taninos condensados.

Índice de Gelatina

El Índice de gelatina valora la astringencia de la muestra (Glories, 1978), determinando los taninos que permanecen astringentes después de precipitar los taninos astringentes con gelatina. Para ello se determinan los taninos totales en el vino, y paralelamente se añade al vino una solución de gelatina y se deja 3 días en condiciones de refrigeración. Posteriormente se determinan los taninos que no han precipitado con las proteínas. La diferencia entre estos corresponderá a los que han precipitado, que son los susceptibles de dar astringencia. Un valor del Índice de Gelatina superior al 50% nos indica una astringencia elevada en el vino.

$$\text{Índice de Gelatina (\%)} = 100 \times (T_{\text{TOTALES}} - T_{\text{NO ASTRINGENTES}}) / T_{\text{TOTALES}}$$

Determinación de los Compuestos Aromáticos

La determinación de los compuestos volátiles de las muestras de vino se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por (Ortega, et al., 2001) y las modificaciones especificadas realizadas por Hernandez-Orte et al., (2014). Se ha utilizado un Cromatógrafo de gases HP-6890, dotado de detector de ionización de llama y columna capilar HP-INNOWax (CrosslinkedPolyethyleneGlycol), de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y H₂ como gas portador. Condiciones de trabajo: temperatura del inyector y detector de 270°C, relación Split de 1:25. Flujo de hidrogeno de 40 mL/min y el flujo de aire de 450 mL/min. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

3.1.5. Tratamiento estadístico

El tratamiento estadístico consistió en la realización de análisis de la varianza (ANOVA simple), que engloba una serie de métodos estadísticos para contrastar diferencias entre las medias de varios grupos de datos. El propósito era establecer, mediante un contraste de hipótesis y con un nivel de confianza alto (95 %), si los distintos tratamientos fermentativos aplicados tienen un efecto significativo sobre la composición y la calidad de los productos elaborados. Para ello se estudió parámetro a parámetro la existencia o no de diferencias significativas, en función de las dosis de anhídrido sulfuroso adicionadas y del tiempo de maceración, con la finalidad de establecer el mejor proceso tecnológico para elaborar caldos fermentados y vinagres a partir de caquis. Para ello se utilizó el “software” estadístico específico “Statgraphics Centurión VII”.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Determinación de la composición de los vinos elaborados

De los 9 protocolos de vinificación ensayados por triplicado, se han obtenido 15 vinos de caqui distintos, también por triplicado. Los vinos numerados como “5G” fueron los macerados 5 días que se introdujeron a continuación en garrafas para terminar la fermentación alcohólica, mientras que los vinos que concluyeron la fermentación con la pulpa en los depósitos “5” mantuvieron esa numeración; los vinos macerados durante 8 días y descubados a garrafas fueron los “8G”, mientras que los que quedaron en sus depósitos y concluyeron la fermentación alcohólica fueron los numerados como “8”; mientras que los vinos que acabaron la fermentación con las pastas al cabo de 18 días sin extracción previa de parte del caldo, son los “F”.

En la tabla 1 podemos observar los valores medios de los parámetros convencionales de los vinos de caqui, cabe destacar la excesiva acidez total y acidez volátil de los vinos, que los imposibilita para el consumo directo. Por ello, se decidió aprovechar esa alta acidez volátil, y destinar las muestras a la elaboración de vinagre ecológico de caqui.

Tabla 1. Valores medios y desviación estándar de los parámetros convencionales de los vinos de caqui

Muestra	Dosis de SO ₂	pH		Acidez total (g/L en ác. tartárico)		Acidez volátil (g/L en ác. acético)		Grado alcohólico (%)	
		Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS
5	10	3,79	± 0,02	8,72	± 0,65	5,90	± 0,40	7,72	± 0,50
	20	3,83	± 0,01	7,60	± 0,53	6,24	± 0,31	8,18	± 0,26
	30	3,84	± 0,04	7,60	± 0,53	5,51	± 0,54	9,13	± 0,21
5G	10	3,69	± 0,17	8,70	± 0,30	6,08	± 0,63	8,25	± 0,15
	20	3,72	± 0,02	9,08	± 1,12	4,91	± 0,53	8,00	± 0,80
	30	3,80	± 0,06	8,31	± 1,58	4,22	± 0,79	8,85	± 1,09
8	10	3,79	± 0,13	9,05	± 1,31	6,16	± 0,62	7,75	± 0,15
	20	3,90	± 0,07	8,41	± 2,33	5,62	± 0,27	8,43	± 0,46
	30	3,78	± 0,11	7,60	± 1,39	5,64	± 0,57	9,85	± 0,22
8G	10	3,74	± 0,05	9,25	± 1,23	4,44	± 0,94	8,42	± 0,18
	20	3,78	± 0,06	9,45	± 1,70	4,17	± 1,22	7,52	± 1,23
	30	3,75	± 0,20	8,75	± 1,90	2,63	± 0,25	9,50	± 0,43
F	10	3,71	± 0,07	9,35	± 1,44	5,47	± 0,65	8,03	± 0,51
	20	3,757	± 0,02	7,65	± 0,60	4,817	± 0,47	8,467	± 0,5107
	30	3,853	± 0,02	7	± 0,17	5,117	± 0,29	9,05	± 0,35

4.2. Determinación de la composición de los vinagres

Los resultados de la composición química de los vinagres se agrupan de dos formas diferentes para poder aplicarles el tratamiento estadístico ANOVA que determine si hay diferencias entre ellos. En primer lugar, se hace un análisis de la varianza con todos los vinagres elaborados, independientemente de que hayan sido macerados los vinos de caqui durante más o menos tiempo, y en segundo lugar se hace el tratamiento estadístico agrupando los vinagres en función del tiempo de maceración de la pulpa con el zumo durante la fermentación alcohólica, agrupando los que han macerado 5 días, ocho días, y los que han macerado hasta el final de la fermentación alcohólica.

En la Tabla 2 se recogen los valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros convencionales determinados en los distintos vinagres elaborados, pudiendo observarse que hay diferencias significativas en la acidez total, acidez volátil y pH de los vinagres elaborados, que más que al proceso de fermentación acética pueden ser debidos a las diferencias observadas en el vino de caqui fermentado, ya que cuando agrupamos los vinagres en función de los días de maceración que estuvo la pulpa en contacto con el zumo, no observamos diferencias significativas (Tabla 3).

Es interesante destacar que la acidez total de los vinagres es bastante superior a su acidez volátil, lo que indica que están presentes en los vinagres otros ácidos procedentes de la fruta y de la fermentación. También observamos que durante la fermentación acética se consumieron todos los azúcares, quedando solo una pequeña fracción de azúcares no fermentables, y que esta fermentación consumió totalmente el etanol.

Tabla 2. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros convencionales de los vinagres elaborados.

Muestra	Acidez total (g/L en ác. acét.)			Acidez volátil (g/L en ác. Acét.)			pH		Grado alcohólico			Azúcares reductores			
	Media	DS		Media	DS		Media	DS	Media	DS		Media	DS		
C	56,74	± 1,33	ab	41,36	± 0,52	cd	3,17	± 0,02	b	0,00	± 0,00	ns	0,85	± 0,05	ns
5	58,46	± 0,25	c	42,09	± 0,52	d	3,07	± 0,01	a	0,00	± 0,00	ns	0,94	± 0,03	ns
5G	55,58	± 0,93	b	42,64	± 0,78	d	3,07	± 0,01	a	0,00	± 0,00	ns	1,05	± 0,04	ns
8	52,02	± 0,42	b	37,70	± 0,52	b	3,22	± 0,01	bc	0,00	± 0,00	ns	0,76	± 0,02	ns
8G	60,04	± 0,74	c	39,89	± 0,52	c	3,09	± 0,04	a	0,00	± 0,00	ns	0,69	± 0,01	ns
F	37,68	± 4,41	ab	34,59	± 1,29	a	3,31	± 0,01	c	0,00	± 0,00	ns	0,67	± 0,06	ns
F-ratio	35,08			33,89			54,56			0			0,16		
P-value	0,0002			0,0003			0			1			0,9781		

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas al 95% para el correspondiente parámetro.
Ns: ausencia de diferencias significativas.

Tabla 3. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros convencionales de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.

Muestra	Acidez total (g/L en ác. acét.)			Acidez volátil (g/L en ác. Acét.)			pH			Grado alcohólico			Azúcares reductores							
	Media	DS		Media	DS		Media	DS		Media	DS		Media	DS						
5	55,58	±	0,93	ns	42,64	±	0,78	ns	3,07	±	0,01	ns	0,00	±	0,00	ns	0,94	±	0,03	ns
8	60,04	±	0,74	ns	39,89	±	0,52	ns	3,09	±	0,04	ns	0,00	±	0,00	ns	1,05	±	0,04	ns
F	49,39	±	1,70	ns	38,13	±	0,78	ns	3,20	±	0,01	ns	0,00	±	0,00	ns	0,67	±	0,06	ns
F-ratio	0,78			0,88			2,03			0			0,12							
P-value	0,4969			0,456			0,7889			1			0,9431							

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas al 95% para el correspondiente parámetro.
Ns: ausencia de diferencias significativas.

En la Tabla 4 se recogen los valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con el color en los distintos vinagres elaborados, pudiendo observarse que hay diferencias significativas entre los parámetros cromáticos. Cabe destacar que, por una parte, a mayor tiempo de maceración de las pulpas con el líquido, parece ser, que la luminosidad es del vinagre es ligeramente más elevada. Por otro lado, centrándonos en los dos parámetros que describen el color de las muestras (a* y b*), en las muestras que han macerado un mayor número de días con las pulpas y pieles, el componente a* es menor, por tanto, el componente rojo del color de la muestra disminuye; en el caso del componente b*, no se atisba ninguna diferencia significativa entre las muestras, y el componente amarillo es bastante variable en los vinagres analizados.

Tabla 4. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con el color de los vinagres elaborados.

Muestra	L*			a*			b*			C*			h*							
	Media	DS		Media	DS		Media	DS		Media	DS		Media	DS						
C	88,74	±	0,60	a	6,57	±	0,46	c	38,80	±	0,89	d	39,35	±	0,95	d	80,40	±	0,44	b
5	87,98	±	0,26	a	6,59	±	0,12	c	34,67	±	0,05	c	35,29	±	0,03	c	79,23	±	0,21	a
5G	87,98	±	0,16	a	6,98	±	0,23	c	41,33	±	0,45	e	41,92	±	0,48	e	80,42	±	0,21	b
8	90,49	±	0,32	b	5,45	±	0,18	b	32,15	±	0,67	b	32,60	±	0,69	b	80,38	±	0,12	b
8G	89,99	±	0,23	b	5,96	±	0,10	b	38,01	±	0,55	d	38,47	±	0,56	d	81,09	±	0,01	b
F	92,15	±	0,12	c	3,98	±	0,22	a	25,49	±	1,64	a	25,80	±	1,66	a	81,13	±	0,07	ab
F-ratio	51,66			38,74			87,78			86,03			18,79							
P-value	0,0001			0,0002			0,0000			0,0000			0,0005							

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas al 95% para el correspondiente parámetro.
Ns: ausencia de diferencias significativas.

Si agrupamos los vinagres en función de los días de maceración que estuvo la pulpa en contacto con el zumo (Tabla 5), vemos que no hay diferencias en los parámetros L*, a* y h*, pero sí en el resto. Este suceso quiere decir que, la luminosidad (L*), el componente rojo-verde (a*) y el ángulo de matiz (h*), son bastante parecidos entre la media de las muestras, ya que la materia prima empleada en la elaboración de los vinagres era bastante homogénea; la explicación para argumentar que el componente amarillo-azul (b*) y el croma o saturación (C*) si que experimenten diferencias significativas, se basa en la oxidación que sufren los vinagres durante la fermentación acética, la cual favorece el amarilleamiento o pardeamiento de las muestras en cuestión, por tanto, hace que varíen los componentes anteriormente mencionados.

Tabla 5. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con el color de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.

Muestra	L*		a*		b*		C*		h*	
	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS
5	87,980 ± 0,158	ns	6,978 ± 0,231	ns	41,335 ± 0,450	b	41,920 ± 0,483	b	80,41965 ± 0,20853	ns
8	89,994 ± 0,226	ns	5,957 ± 0,095	ns	38,005 ± 0,551	b	32,604 ± 0,688	ab	80,3773 ± 0,11894	ns
F	90,206 ± 0,233	ns	5,340 ± 0,176	ns	30,769 ± 0,786	a	31,2319833 ± 0,789909	a	80,24645 ± 0,13178	ns
F-ratio	1,49		0,44		7,52		7,2		1,01	
P-value	0,2889		0,6583		0,0180		0,0206		0,4145	

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas al 95% para el correspondiente parámetro.
Ns: ausencia de diferencias significativas.

Para poder comprender mejor esta situación, vamos a ayudarnos de la esfera CIELAB. Se trata de un espacio de color que nos ayuda a correlacionar los valores numéricos obtenidos con la percepción visual humana (Bakker, et al., 1986). Para ello habrá que representar las esferas CIELAB correspondientes a las 3 muestras que se basan en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado (5, 8 y F). En nuestro caso, por cuestiones de facilidad de percepción visual, representaremos la esfera en 2D (2 dimensiones), sin tener en cuenta en la representación las componentes L*, porque ya damos por hecho que las muestras son bastante luminosas y no se aprecia la diferencia entre ellas, porque sería necesario utilizar la esfera en 3D (3 dimensiones).

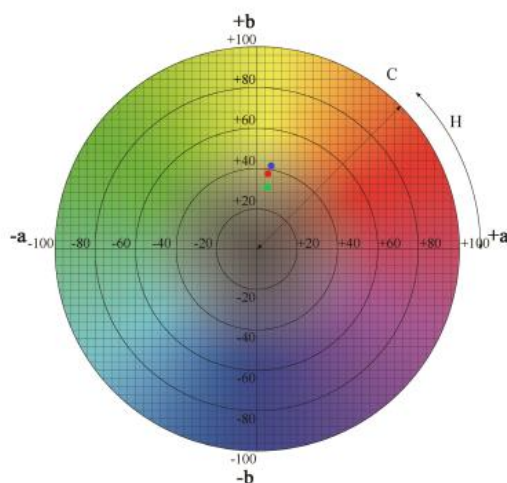


Figura7. Esfera CIELAB en 2D.

En la esfera CIELAB (Figura 7), se han representado los valores numéricos de los parámetros a* y b* de las muestras anteriormente mencionadas, siendo la muestra 5 el punto de color azul, la muestra 8 el punto de color rojo y la muestra F el de color verde. Aunque haría falta representar todas las componentes cromáticas del espacio CIELAB, representando los componentes rojo-verde y amarillo-azul, se puede apreciar la diferencia de color en las muestras

analizadas. Aunque esta diferencia no es muy intensa, se puede apreciar que, a mayor maceración de pieles y pulpas en el caldo, menor es la cantidad de color de la muestra.

En la Tabla 6 se recogen los valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con la concentración de polifenoles y con su astringencia encontrados en los distintos vinagres elaborados. Podemos observar que todos los vinagres poseen unos valores de Índice de Polifenoles Totales y de concentración de taninos muy bajos, aunque podemos apreciar diferencias significativas entre ellos, correspondiendo los valores superiores de polifenoles totales, de taninos y de astringencia a los vinagres procedentes de los vinos macerados durante 8 días y a los macerados hasta el final de la fermentación. El porcentaje de taninos astringente valorados con el Índice de gelatina, es muy reducido, por lo que no se puede apreciar organolépticamente esta astringencia.

Tabla 6. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con los polifenoles de los vinagres elaborados.

Muestra	IPT			Taninos (mg/L)			Índice de gelatina (%)		
	Media	DS		Media	DS		Media	DS	
C	15,58	± 0,49	b	57,99	± 5,47	a	1,35	± 0,00	a
5	16,13	± 0,88	b	105,05	± 21,87	b	2,10	± 1,63	a
5G	14,78	± 1,44	a	81,19	± 27,34	a	0,76	± 0,00	a
8	17,23	± 1,05	b	143,506	± 16,40	c	16,99	± 2,69	b
8G	17,43	± 1,96	b	139,18	± 10,93	c	18,83	± 5,69	b
F	15,88	± 2,16	b	125,516	± 43,74	c	20,55	± 3,56	b
F-ratio	22,29			9,87			18,36		
P-value	0,0009			0,3999			0,00001		

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas al 95% para el correspondiente parámetro.
Ns: ausencia de diferencias significativas.

En la Tabla 7 encontramos los valores medios de la concentración de polifenoles de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.

Tabla 7. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los parámetros relacionados con los polifenoles de los vinagres agrupados en función de los días de maceración del vino de caqui fermentado.

Muestra	IPT			Taninos (mg/L)			Índice de gelatina (%)		
	Media	DS		Media	DS		Media	DS	
5	14,78	± 1,44	a	81,19	± 27,34	a	0,76	± 0,11	a
8	17,43	± 0,96	b	139,18	± 10,93	b	16,99	± 5,69	b
F	16,41	± 0,70	b	124,69	± 27,34	b	12,64	± 2,63	b
F-ratio	11,54			9,85			6,74		
P-value	0,0261			0,026			0,0385		

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas al 95% para el correspondiente parámetro.
Ns: ausencia de diferencias significativas.

Hay que destacar que los vinagres procedentes de los vinos de caqui macerados durante solo 5 días presentan los valores más bajos de polifenoles y taninos, y carecen de astringencia, mientras que los más macerados presentan valores superiores, tal como sería de esperar ya que

los taninos astringentes se encuentran en la piel y la pulpa, y las maceraciones más largas favorecen su extracción. No se observan diferencias en la extracción de polifenoles ni en su astringencia en los vinagres procedentes de vinos de caqui con maceraciones de 8 días y maceraciones hasta el final de la fermentación alcohólica.

4.3. Determinación de los compuestos aromáticos

El aroma del vinagre es una fracción compleja que contiene muchos componentes con un amplio margen de volatilidad. Entre ellos se pueden encontrar tanto compuestos carbonílicos, como éteres, acetales, lactonas, ácidos, fenoles volátiles y ésteres, que participan en mayor o menor medida en esta fracción compleja.

Los resultados del análisis ANOVA de los compuestos aromáticos de los diferentes vinagres elaborados se muestran en las tablas 8, 9,10, 11 y 12, agrupados por familias. Se han cuantificado 19 compuestos para determinar si la maceración y el sulfuroso afectan a la concentración de los compuestos volátiles en el vinagre.

Los ácidos son compuestos que no se describen como aromas agradables, pues su olor se identifica con el vinagre, la mantequilla, el queso, olor de grasas y a rancio. Su producción se relaciona con la composición inicial del mosto y depende de las condiciones en las que se produzca la fermentación. El contenido en ácidos orgánicos del vinagre está muy influenciado por la materia prima empleada (Pizarro et al., 2008)

En la Tabla 8 se muestran los resultados de las concentraciones de los ácidos en las muestras de vinagre elaboradas. Los compuestos que se encuentran en mayor cantidad son el ácido hexanoico y el ácido octanoico, el primero de ellos tiene un olor graso, vegetal; a su vez, el ácido octanoico, posee un claro aroma rancio. Se observa, que los días de maceración y las dosis de sulfuroso ensayados, afectan significativamente a la concentración de todos los ácidos determinados excepto al ácido decanoico.

La concentración total de ácidos es mayor en el vinagre F, es decir, en el vinagre cuyo vino realizó una maceración fermentativa hasta el final de la misma.

Tabla 8. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los ácidos pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.

Muestras	Ácido 2-etilhexanoico		Ácido decanoico		Ácido hexanoico		Ácido isobutírico		Ácido octanoico		Total Ácidos
	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	
5	0,022 ± 0,001 a		0,061 ± 0,006 a		0,339 ± 0,025 a		0,022 ± 0,001 a		0,351 ± 0,023 a		0,793
8	0,025 ± 0,001 a		0,069 ± 0,003 a		0,437 ± 0,008 c		0,034 ± 0,004 bc		0,428 ± 0,023 b		0,992
5G	0,033 ± 0,001 b		0,069 ± 0,004 a		0,528 ± 0,021 d		0,038 ± 0,004 cd		0,534 ± 0,030 c		1,201
8G	0,043 ± 0,002 cd		0,077 ± 0,014 a		0,358 ± 0,028 ab		0,038 ± 0,008 cd		0,584 ± 0,042 c		1,099
F	0,048 ± 0,005 d		0,073 ± 0,005 a		0,442 ± 0,001 c		0,048 ± 0,005 d		0,576 ± 0,035 c		1,185
C	0,038 ± 0,004 bc		0,055 ± 0,014 a		0,405 ± 0,037 bc		0,025 ± 0,002 ab		0,448 ± 0,005 b		0,970
F-Ratio	25,64		1,58		16,61		8,38		20,96		
P-Value	0,0006		0,2953		0,0019		0,0111		0,0010		

Para visualizar de mejor modo los valores obtenidos, se muestra a continuación un diagrama de barras clásico (Figura 8), donde se representan las concentraciones de los compuestos aromáticos de esta familia frente a las muestras de vinagres analizadas.

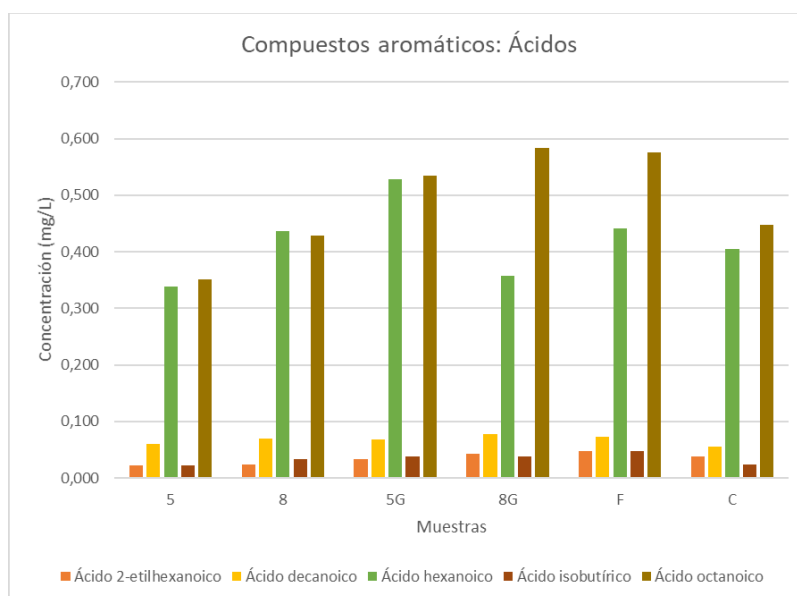


Figura8. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los ácidos.

Los alcoholes son compuestos que se producen a partir de la fermentación alcohólica del mosto. Los alcoholes superiores tienen una importante presencia en los vinos antes de la acetificación, unos permanecen en cantidad inalterada o casi inalterada durante el ciclo de transformación del vino en vinagre. Otros, en cambio, decrecen de forma acusada durante la acetificación (Nieto et al., 1993). El olor de estos alcoholes es, en efecto, generalmente juzgado como desagradable, salvo el olor a rosa del 2-feniletanol cuyo origen es fermentativo. Los están relacionados con las notas herbáceas, además, se considera que contribuyen favorablemente al

aroma del vino contribuyendo a su complejidad, no sobrepasando los 350-400 mg/L. Si sobrepasan de los 400 mg/L, se consideran un factor negativo en la calidad de los vinos (Rapp y Mandery, 1986).

La Tabla 9 muestra el efecto significativo de la maceración y del sulfuroso en la concentración de todos los alcoholes determinados en los vinagres. Se observa que los que presentan mayor concentración son el alcohol isoamílico y el 2-feniletanol, alcoholes relacionados con el proceso de fermentación alcohólica y de gran aportación al perfil olfativo de las muestras.

Los alcoholes isoamílicos representan una fracción abundante dentro de los compuestos volátiles del vinagre de vino, de hecho, constituyen el 67% del total de éstos, siendo su concentración superior en productos considerados de alta calidad (Morales et al., 2001). El 2-feniletanol tiene un aroma a rosas muy apreciado en las bebidas fermentadas (Bayonove et al., 2000). En este caso, el vinagre 5 G es el más rico en alcoholes. Este vinagre se compone de las extracciones, que se realizaron de los depósitos, 5 días después del encubado de los frutos estrujados, las cuales se depositaron en garrafas de 5 L.

Posteriormente, se seguirá la misma dinámica de representación de los valores obtenida mediante un diagrama de barras clásico (Figura 9).

Tabla 9. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los alcoholes pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.

Muestras	1-Propanol		2-Feniletanol		Alcohol bencílico		Alcohol isoamílico		Cis-3-hexenol		Total Alcoholes
	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	
5	0,185 ± 0,007 a		22,098 ± 0,627 ab		0,768 ± 0,004 c		49,500 ± 7,778 a		3,801 ± 0,070 c		76,351
8	0,205 ± 0,007 a		22,405 ± 1,062 ab		0,669 ± 0,003 b		58,000 ± 1,414 b		3,565 ± 0,006 a		84,844
5G	0,235 ± 0,021 b		25,872 ± 0,622 c		0,792 ± 0,028 c		65,553 ± 0,782 b		4,280 ± 0,072 e		96,732
8G	0,320 ± 0,014 c		22,043 ± 0,707 a		0,548 ± 0,010 a		63,500 ± 0,707 b		3,997 ± 0,022 d		90,408
F	0,195 ± 0,007 a		23,987 ± 0,784 bc		0,779 ± 0,003 c		62,500 ± 0,707 b		3,607 ± 0,064 ab		91,067
C	0,185 ± 0,007 a		23,051 ± 0,849 ab		0,660 ± 0,008 b		59,500 ± 0,707 b		3,722 ± 0,070 bc		87,118
F-Ratio	38,18		7,02		107,45		6,07		44,33		
P-Value	0,0002		0,0171		0		0,0242		0,0001		

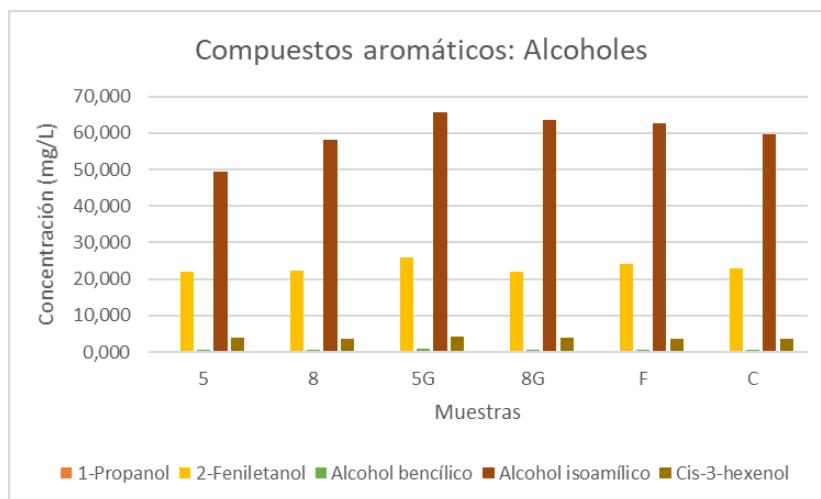


Figura9. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los alcoholes.

En la Tabla 10, se muestran los valores medios de los aldehídos en los vinagres elaborados con diferentes tiempos de maceración y distintas dosis de sulfuroso. Estos compuestos son los principales causantes de los cambios aromáticos ligados a procesos de oxidación y envejecimiento, tienen un aroma herbáceo que participa en la complejidad aromática.

En esta familia química, el dietilacetal es el compuesto más importante, ya que aporta notas a fruta verde y a licor (Zea et al., 2007) mientras que el benzaldehído aporta aroma a almendra amarga. Como se aprecia en la tabla 9, hay un efecto significativo de los tratamientos sobre la concentración de estos dos compuestos. Haciendo referencia a la familia de los aldehídos, el vinagre 5G es el que posee valores más altos.

Para visualizar de mejor manera, representaremos gráficamente los valores obtenidos, como hemos realizado anteriormente (Figura 10).

Tabla 10. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los aldehídos pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.

Muestras	Benzaldehido		Dietilacetal		Total Aldehídos
	Media	DS	Media	DS	
5	0,236	± 0,021 b	3,420	± 0,209 a	3,656
8	0,337	± 0,008 e	6,567	± 0,347 b	6,904
5G	0,181	± 0,012 a	8,638	± 0,230 b	8,818
8G	0,263	± 0,002 bc	7,835	± 0,030 b	8,098
F	0,286	± 0,005 cd	7,811	± 0,014 b	8,096
C	0,319	± 0,025 de	1,925	± 2,722 a	2,244
F-Ratio	29,92		11,7		
P-Value	0,0004		0,0047		

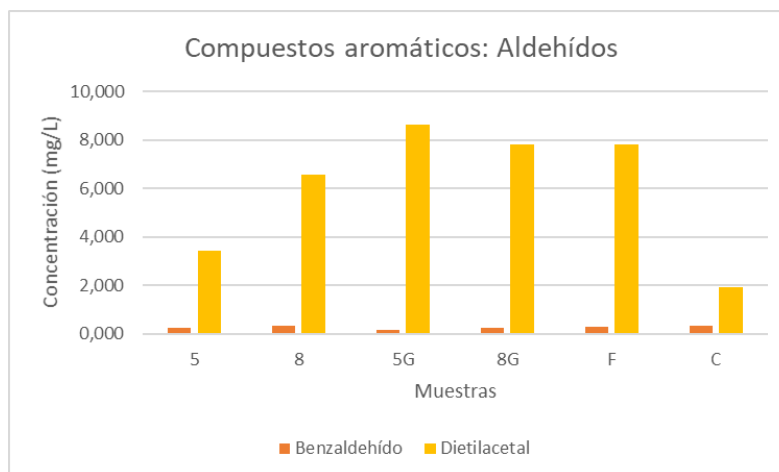


Figura10. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los aldehídos.

Los ésteres son componentes importantes del aroma del vinagre y son responsables de las notas florales y frutales de los mismos (Charles et al., 2000). El contenido equilibrado de ésteres juega un papel importante sobre las características organolépticas del vinagre, ya que intervienen en el olor y sabor, y en especial en los envejecidos, dándole la finura y el valor típico de los productos de calidad.

En el caso de los vinagres, pequeñas cantidades de ésteres proceden del vino y en gran medida se forman por la reacción interna durante la maduración y el envejecimiento. Alcanzan la cantidad óptima después de algunos meses y permanecen casi inalterados incluso durante años, si no se da un proceso fermentativo anormal que produzca la hidrólisis de éstos.

Los ésteres se clasifican en volátiles y no volátiles. Los primeros intervienen en el aroma y son principalmente el acetato de metilo, etilo, amilo e isoamilo, mientras que los no volátiles influyen en el gusto y los más destacables son el succinato, malato y tartrato de etilo. El éster volátil cuantitativamente más importante es el acetato de etilo. Se forma a partir de acético y etanol, previa eliminación de una molécula de agua, reacción catalizada por una esterasa (Navascues et al., 1995). Este compuesto tiene un olor característico a “pegamento” y tiene gran influencia en el perfil organoléptico de los vinagres (Charles et al., 2000)

En la Tabla 11, se puede apreciar el efecto significativo de la maceración y del sulfuroso sobre los compuestos volátiles de la familia de los ésteres. El conjunto de ésteres de acetatos de alcoholes superiores (por ejemplo, acetato de isoamilo) se consideran como factores de calidad en los vinos jóvenes, incluso estando presente a concentraciones inferiores a su umbral de detección olfativa (0,03 mg/L).

En la tabla de los ésteres, se encuentra el principal compuesto aromático responsable de gran parte del perfil olfativo de las muestras analizadas, el acetato de etilo. Este compuesto se

origina por la transformación del etanol a ácido acético. En los vinagres de calidad, la cantidad de acetato de etilo puede ser más elevada, alcanzando valores superiores a 1000 mg/L (Blanch et al., 1992). De ahí la mayor fragancia y olor de estos vinagres frente a los de fabricación y composición normal. El acetato de etilo es un compuesto altamente volátil y de baja solubilidad, en este estudio los tratamientos ensayados no han tenido un efecto significativo sobre la concentración de este compuesto.

El succinato de dietilo y el lactato de etilo se encuentran entre los ésteres mayoritarios de los vinagres (Guerrero et al., 2007). El 2-feniletacetato tiene una gran influencia en la garantía de calidad del vinagre (Pizarro et al., 2008). El resto de ésteres estudiados son importantes por su aportación al perfil olfativo ya que poseen un aroma característico frutal.

Tabla 11. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de los ésteres pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.

Muestras	2-Feniletacetato		Acetato de etilo		Acetato de hexilo		Hexanoato de etilo		Lactato de etilo		Succinato de dietilo		Total Ésteres
	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	Media	DS	
5	0,005 ± 0,001	b	759,620 ± 2,128	a	0,535 ± 0,030	ab	0,331 ± 0,006	a	18,540 ± 0,721	a	3,510 ± 0,226	a	782,541
8	0,003 ± 0,000	a	559,724 ± 4,813	a	0,472 ± 0,037	a	0,373 ± 0,008	a	20,550 ± 1,556	a	3,960 ± 0,071	ab	585,082
5G	0,005 ± 0,000	bc	4769,500 ± 5351,325	a	0,552 ± 0,001	ab	0,638 ± 0,038	b	17,539 ± 0,723	abc	4,000 ± 0,311	ab	4792,233
8G	0,006 ± 0,000	c	8172,098 ± 84,382	a	0,587 ± 0,008	b	0,687 ± 0,022	b	20,035 ± 2,751	ab	3,995 ± 0,049	ab	8197,408
F	0,006 ± 0,001	bc	5405,562 ± 6231,820	a	0,714 ± 0,067	c	0,566 ± 0,124	b	24,270 ± 0,849	c	4,825 ± 0,078	c	5435,942
C	0,005 ± 0,001	b	884,125 ± 7,070	a	0,875 ± 0,018	d	0,568 ± 0,014	b	23,805 ± 1,987	bc	4,275 ± 0,403	bc	913,652
F-Ratio	8,6		1,78		36,45		14,12		5,73		7		
P-Value	0,0104		0,2511		0,0002		0,0029		0,0277		0,0173		

A continuación, se muestra la representación gráfica de los valores obtenidos (Figura 11).

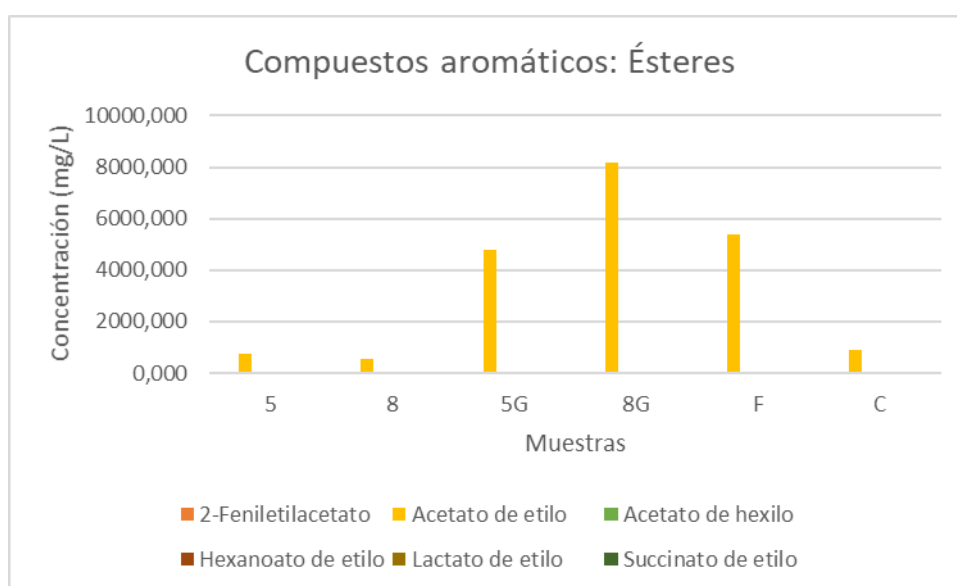


Figura 11. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de los ésteres.

La γ -butirolactona ha sido detectada en diferentes tipos de vinagres (Charles et al., 2000; Blanch et al., 1992; Tesfaye et al., 2003). En la Tabla 12 se muestran los valores medios de la γ -butirolactona, perteneciente a la familia de las lactonas. Este compuesto aporta un aroma característico a caramelo al perfil olfativo de las muestras. La muestra de vinagre 8G es la que contiene más γ -butirolactona, este vinagre se compone de las extracciones que se realizaron de los depósitos, tras 8 días de maceración fermentativa del zumo de caqui con sus pulpas y pieles.

Además, se incluye también el diagrama de barras de los valores obtenidos para favorecer la percepción visual de los resultados (Figura 12).

Tabla 12. Valores medios, desviación estándar y ANOVA de los compuestos aromáticos de la familia de las lactonas pertenecientes al perfil olfativo de los vinos elaborados.

Muestras	γ -butirolactona		Total Lactonas
	Media	DS	
5	2,450	± 0,283 a	2,45
8	2,935	± 0,389 ab	2,935
5G	3,670	± 0,156 c	3,67
8G	6,740	± 0,042 e	6,74
F	3,440	± 0,325 bc	3,44
C	4,630	± 0,113 d	4,63
F-Ratio	75,74		
P-Value	0		

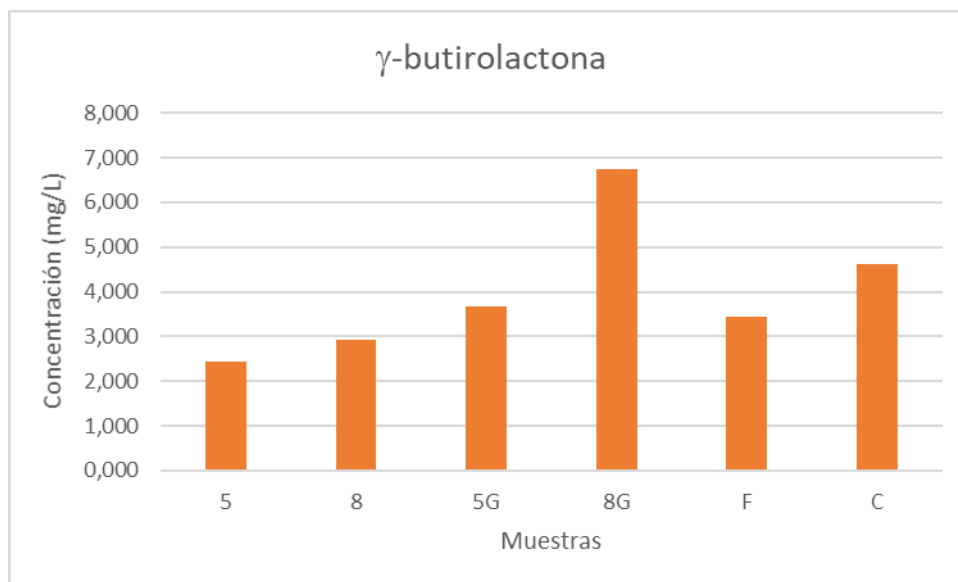


Figura 12. Diagrama de barras de compuestos aromáticos de la familia de las lactonas.

5. CONCLUSIONES

La decisión de destinar los excedentes de la cosecha de caqui “Rojo Brillante” blando a la elaboración de algún tipo de subproducto relacionado con la fermentación, puede considerarse satisfactoria, puesto que, tanto el vino como el vinagre de frutas, tienen gran aceptación entre los consumidores, ya no sólo por sus características organolépticas, sino por las propiedades beneficiosas de estos productos.

En cuanto al tipo de elaboración escogida, quizás se podría haber mejorado la calidad de la materia prima o añadir alguna práctica alternativa en el proceso de elaboración, aunque eso lo podemos afirmar una vez empleado el método de ensayo y error.

El caso más significativo hace referencia a la dosis de anhídrido sulfuroso, ya que se adicionó en cantidades muy pequeñas para respetar en hecho de que los caquis fueran ecológicos. Esta decisión no fue acertada porque el estado sanitario de los caquis no era el idóneo, al ser sobremadurados y algunos haber sufrido daños en su piel que pueden ser foco de infecciones fúngicas. La dosis de SO₂ debería haber sido mayor para garantizar el control microbiológico de los vinos de caqui durante su elaboración, y evitar el rápido ascenso de la acidez volátil que ha hecho que los vinos de caqui no sean aptos para su consumo directo.

A la vista de los resultados, la maceración más corta de las ensayadas, de una duración de 5 días, fue la que dio lugar a los vinagres con mejor color, menos ricos en polifenoles y taninos, y con menor astringencia. Esto sugiere un posterior ensayo de fermentación solo con el zumo de caqui, sin macerar con la pulpa, lo que facilitaría muchísimo el manejo de las fermentaciones.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Bakker, J., Bridle, P., & Timberlake, C. (1986). *Tristimulus measurements (CIELAB 76) of port wine colour*. University of Bristol.
- Bayonove, C., Günata, Z., Baumes, R., & Crouzet, J. (2000). Aromas. *Enología: Fundamento científicos y tecnológicos*, 137-176.
- Blanch, G., Tabera, J., Sanz, J., Herraiz, M., & Reglero, G. (1992). Volatile composition of vinegars. Simultaneous distillation-extraction and gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of agricultural and food chemistry.*, 1046-1049.
- C.R.D.O. "Kaki Ribera del Xúquer". (2 de julio de 2018). *Persimon. D.O.P. Kaki Ribera del Xúquer*. Obtenido de Persimon. D.O.P. Kaki Ribera del Xúquer: <http://kakifruit.com/>
- Callejón, R., Tesfaye, W., Torija, M., Mas, A., Troncoso, A., & Morales, M. (2009). Volatile compounds in red wine vinegars obtained by submerged and surface acetification in different woods. *Food Chemistry.*, 1252-1259.
- Charles, M., Rosselin, V., Beck, L., Sauvageot, F., & Guichard, E. (2000). Flavor release from salad dressings: sensory and physicochemical approaches in relation with the structure. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1810-1816.
- Dillard, J., & German, J. (2000). Phytochemicals: nutraceuticals and human health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1744-1756.
- Ettre, L. (2002). The beginning of headspace. *LCGC North America*, 1120-1129.
- Fandos, A. (2016). Cultivos emergentes: El caqui. *IV Jornadas Técnicas Agrocistus*. Huesca.
- Ferreira, M. M. (2006). *Estudio del proceso biotecnológico para la elaboración de una bebida alcohólica a partir de jugo de naranjas*. Universitat Politècnica de València.
- García-Closas, R., González, C., Agudo, A., & Riboli, E. (1999). Intake of specific carotenoids and flavonoids and the risk of gastric cancer in Spain. *Cancer Causes*, 71-75.
- Girbes, T., & Jiménez, P. (2013). *Tema 2. Polisacáridos*. Universidad de Valladolid.
- Glories, Y. (1978). *Recherches sur la matière colorante des vins rouges*. Thèse à L'Université de Bordeaux II.
- Guerrero, E., Marín, R., Mejías, R., & Barroso, C. (2007). Stir bar sorptive extraction of volatile compounds in vinegar: Validation study and comparison with solid phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 18-26.

- Hernández Aranda, B. (1999). *El cultivo del kaki en la Comunidad Valenciana*. Generalitat Valenciana.
- Hoon, K., Hee-Do, D., Hyung-Joo, S., & Kwang-Soon, S. (2016). *Structural and immunological feature of rhamnogalacturonan I-rich polysaccharide from Korean persimmon vinegar*. Republic of Korea: International Journal of Biological Macromolecules.
- Joseph, J., Shukitt-Hale, B., Denisova, N., Bielinski, D., Martin, A., & McEwen, J. (1999). Reversal of age-related declines in neuronal signal transduction, cognitive, and motor behavioural deficits with blue berry, spinach, or strawberry dietary supplementation. *The Journal of Neuroscience*, 8114-8121.
- Mandal, D. A. (2014). *Mews Medical Life Sciences*. Recuperado el 15 de Julio de 2018, de [https://www.news-medical.net/life-sciences/Macrophage-Function-\(Spanish\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/Macrophage-Function-(Spanish).aspx)
- Mazza, S., & Murooka, Y. (2009). Vinegar through the age. *Vinegars of the world*, 17-39.
- Ministerio de la Presidencia del Gobierno de España. (2012). *Real Decreto 661/2012, de 13 de abril, por el que se establece la norma de calidad para la elaboración y la comercialización de los vinagres*. BOE. Legislación consolidada.
- Morales, M. L., Tesfaye, W., García-Parrilla, M. C., Casas, J. A., & Troncoso, A. M. (2001). Sherry wine vinegar: physicochemical changes during the acetification process. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 109-114.
- Morales, M., González, G., Casas, J., & Troncoso, A. (2001). Multivariate analysis of commercial and laboratory produced Sherry wine vinegars: Influence of acetification and aging. *European Food Research and Technology*, 676-682.
- Mowat, A. M. (1990). The world scene: Production and marketing. *Charting the Future: Proceedings of the first National non-astringent persimmon industry Workshop, Coffs Harbour, N.S.W*, 37-51.
- Muñoz de Malajovich, M. A. (2008). *Biotechnología y vida cotidiana*. Brasil: ArgenBio.
- Navascués, E., Calderón, F., Vila, J., Callejo, M. J., Colomo, B., & Suárez, J. A. (1995). Influencia de la temperatura sobre la formación de volátiles secundarios. *XVII Jornadas de Viticultura y Enología de Tierras de Barros*, 619.
- Nieto, J., Gonzalez-Viñas, M. A., Barba, P., Martín-Alvarez, P. J., Aldave, L., & Cabezudo, M. D. (1993). Recent progress in wine vinegar R & D and some indicators for the future. *Developments in food science*.

- Ortega, C., López, R., Cacho, J., & Ferreira, V. (2001). Fast analysis of important wine volatile compounds development and validation of a new method based on gas chromatographic-flame ionisation detection analysis of dichloromethane microextracts. *Journal of Chromatography A*.
- Ou, A., & Chang, R. (2009). Taiwan fruit vinegar. *Vinegars of the world*, 223-241.
- Pizarro, C., Esteban-Díez, I., Sáñez-González, C., & González-Sáiz, J. M. (2008). Vinegar classification based on feature extraction and selection from headspace solid-phase microextraction/gas chromatography volatile analysis: A feasibility study. *Analytica chimica acta*, 38-47.
- Prior, R., & Cao, G. (2000). Antioxidant phytochemicals in fruits and vegetables: diet and health implications. *Horticulture Science*, 588-592.
- Rapp, A., & Mandery, H. (1986). *Wine aroma*. Experientia.
- Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., & Ribéreau-Gayon, P. (1979). *Ciencia y técnica del vino. Tomo I: Análisis y control de vinos*. Interamericana.
- Salvatierra Zubiri, S. (2011). *Influencia de la proporción de fruta en el color, composición fenólica y actividad antioxidante de vinos de mora y manzana de Ecuador*. Universidad Pública de Navarra.
- Samad, A., Azlan, A., & Ismail, A. (2016). *Therapeutic effects of vinegar: a review*. ScienceDirect.
- Shen, F., Feng, J., Wang, X., Qi, Z., Shi, X., An, Y., . . . Yu, L. (2016). *Vinegar Treatment Prevents the Development of Murine Experimental Colitis via Inhibition of Inflammation and Apoptosis*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Steinmetz, K., & Potter, J. (1996). Vegetable, fruit and cancer epidemiology. *Cancer Causes and Control*, 325-351.
- Tesfaye, W., Morales, M. L., García-Parrilla, M. C., & Troncoso, A. M. (2003). Optimising wine vinegar production: fermentation and aging. *Applied Biotechnology Food Science and Policy*, 109-114.
- Ubeda, C., Callejón, R., Hidalgo, C., Torija, M., Mas, A., Troncoso, A., & Morales, M. (2013). *Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography–mass spectrometry method*. *Food Science and Technology*.

- Vendrell, M. (2017). *El "milagro" del caqui en Valencia. Un caso de innovación abierta y colaborativa de liderazgo cooperativo*. Universitat Politècnica de València.
- Wargovich, M. J. (2000). Anticancer properties of fruits and vegetables. *Horticulture Science*, 573-575.
- Zea, L., Moyano, L., Moreno, J. A., & Medina, M. (2007). Aroma series as fingerprints for biological aging in fino sherry-type wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2319-2326.