DE LA COPA A LA CEPA

J. Cacho
Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología – Departamento de Química Analítica – Facultad de Ciencias – Instituto de Investigación I3A – Universidad de Zaragoza

Durante muchos años la investigación en Viticultura y en Enología llevó caminos muy distintos debido fundamentalmente a las distintas demandas que se exigían a los profesionales de cada una de estas materias. Concretamente al enólogo, por ejemplo, se le exigía que vinificase correctamente la uva que le entraba en la bodega pero sin exigirle, normalmente, que elaborase vinos especiales. Sin embargo este panorama ha cambiado radicalmente en los últimos tiempos merced a los cambios en los hábitos de los consumidores y, sobre todo, al aumento del conocimiento químico-enológico de los procesos de vinificación y crianza. El conocer las moléculas de importancia sensorial ha permitido explicar el por qué de los sabores y aromas de diferentes vinos y ha posibilitado al enólogo diseñar estrategias para obtener vinos singulares; vinos que de forma creciente demanda la sociedad.

Para elaborar esos vinos hace falta no solamente disponer de los medios técnicos en la bodega, sino también de unas uvas con contenidos altos y bien definidos en compuestos fenólicos y precursores de aromas y niveles bajos de otras familias de compuestos con efecto antagónico sobre los primeros. El conocer como influyen las prácticas vitícolas y los factores edafoclimaticos en la acumulación o degradación de la materia botánica en el curso de la maduración de las bayas es de importancia vital hoy en día, y ha sido, y seguirá siendo en un próximo futuro, fuente de innumerables trabajos de investigación en una viticultura orientada a la obtención de uva con características previamente definidas.

El título de estas jornadas "de la cepa a la copa" conjuga la simbiosis de la investigación en viticultura y en enología y da pie al título de esta conferencia inaugural "de la copa a la cepa". En ella voy a comentar las sensaciones que nos produce la degustación de un vino comentando que moléculas y procesos son responsables de las mismas y el origen de tales moléculas. Esto es, si provienen únicamente de procesos vegetativos o por el contrario de procesos microbiológicos o químicos de transformación de moléculas primarias sintetizadas en la vid. Como el vino es un alimento cuya misión es mitigar la sed agradando y en su degustación, se siguen unas pautas, voy a seguirlas para que sirvan de guía en esta exposición. Al igual que en una cata, comenzaré por lo que aprecia la vista para seguir con el olfato, el gusto y el tacto. Fundamentalmente me referiré al vino tinto aunque, ocasionalmente, haré alguna referencia al vino blanco.

Cuando se escancia el vino en una copa apropiada, inmediatamente, y de forma instintiva, nos fijamos, y a veces, nos concentramos en su color. La razón es que el color es la carta de presentación de un vino.

La intensidad de la coloración, aun no siendo un criterio absoluto de calidad, nos da una información importante sobre la estructura, el cuerpo del vino y el sabor en boca. El color va unido a sensaciones gustativas y táctiles. Un color oscuro, profundo, que no permite pasar los rayos de luz a su través, será, con toda probabilidad, lo que se denomina un vino recio, fuerte, que al beberlo nos producirá sensaciones de astringencia y amargor, las que se denominan sensaciones tánicas, y que permanecerán durante cierto tiempo en la boca después de haberlo tragado. Es decir, tendrá un post-gusto largo. Lo contrario se podrá decir de un vino tinto de poco color. Su estructura será ligera y lo mismo su post-gusto, que será corto, lo cual no significa que no sea muy agradable. Por eso el catador, instintivamente, y antes de

degustarlo, clasifica un vino con mucho color en la categoría de los de mucho cuerpo y un vino mucho más pálido en la de los ligeros o suaves.

El catador relaciona inmediatamente esos colores con el sabor del vino. Debe existir un paralelismo entre ambos. Un color rojo recuerda a los aromas y sabores de las frutas de ese color como las cerezas, fresas o frambuesas y un color ocre a las especias y a las frutas desecadas. Por esa razón, en la descripción de los vinos figuran expresiones como frutas rojas del bosque o ciruelas pasas. Pero no es solamente la educación de los sentidos lo que hace que el catador establezca el paralelismo entre color y sabor. Cualquiera de nosotros al presentarnos una bebida con un color determinado la asociaremos a un olor o sabor conocido y de no encontrarlo la rechazaremos. Así, un color verde lo asociamos a la menta y un color amarillo al limón, y si al beberlo el amarillo recuerda a la fresa, y el verde a las pasas, pensaremos que están contaminados y no los beberemos.

La preocupación por conocer y dominar los factores que condicionan el color del vino tinto es máxima para los enólogos, que demandan información sobre tales factores para asegurar, además, una evolución del color acorde con el tipo de vino que elaboran. Esto ha propiciado un aumento espectacular de la investigación en este campo y del número de publicaciones, lo que se ha traducido en un desarrollo tecnológico muy significativo. Sin embargo a día de hoy no se ha demostrado todavía que alguna de las teorías propuestas para explicar el color responda enteramente a la realidad.

A pesar de esta limitación se han identificado en el vino tinto una serie de pigmentos que pueden ser los responsables de colores del vino. De cualquier forma no hay que olvidar que el color final es siempre el resultado de la interacción de diversos pigmentos y fundamentalmente los de color rojo-púrpura y los de color pardo-amarillento.

Vamos a considerar el origen y características de los mismos.

Los compuestos primarios responsables del color rojo son los antocianos, metabolitos secundarios de las plantas que se almacenan en el hollejo de las uvas tintas durante su maduración en forma de glicosidos. Estos antocianos son Malvidina, Petunidina, Delfinidina, Peonidina, Cianidina. De ellos la Malvidina es la que se encuentra en mayor proporción en las uvas, por lo que es la principal responsable del color del vino tinto. En una disolución hidroalcohólica como el vino los antocianos se encuentran en diversas formas y su equilibrio depende del pH. A pH muy ácido sólo los cationes flavilio poseen color rojo por lo que al pH del vino la mayoría de los antocianos se encuentran en formas incoloras o débilmente coloreadas.

El vino tinto tiene un pH comprendido entre 3 y 4 por lo que, según lo anterior, habrá un equilibrio entre las sustancias rojas, las incoloras y las azules. Cuanto más ácido sea el vino tanto más intenso y predominante será el color rojo y cuanto menos, tanto más predominará el color azul. Según esto la mayoría de los vinos tintos deberían ser azules, cosa que, evidentemente no sucede.

Por otra parte cuando en una disolución hidro-alcohólica al 13% y de pH 3,5 (llevada con disolución tampón de ácido tartárico-tartrato sódico, lo que se denomina vino sintético), se disuelven antocianos puros, su color rojo decae rápidamente y este decaimiento es tanto más acusado cuanto mayor es el contacto con el aire. En el vino esta decoloración no es apreciable. El vino tinto en una copa mantiene su color durante mucho tiempo. La explicación de estos hechos estriba en que el vino tinto no es únicamente una disolución de antocianos puros, sino que es un medio mucho más complejo. Entre otros muchos compuestos contiene los ácidos fenólicos, los flavanoles y los taninos. Los antocianos, junto con los taninos, forman una serie de combinaciones de color rojo las cuales son las responsables de la estabilización del color del vino tinto.

El término tanino engloba una gran cantidad de compuestos polifenólicos, pero fundamentalmente pertenecen a dos familias: la de las proantocianidinas, que proceden directamente de la uva y la de los taninos hidrolizables, que provienen de la madera de roble.

La estructura química de las proantocianidinas es compleja y consta de polimeros de catequina y/o epicatequina y de sus formas isoméricas. Su configuración espacial es similar a la de una espiral a la que están anclados y dirigidas hacia el exterior, grupos OH. Cuantas más unidades monoméricas de flavanol contenga el polímero tanto más larga será la espiral. Las procianidinas polimerizan a lo largo del tiempo y esta polimerización puede ser lineal o cruzada. Para que tenga lugar la polimerización cruzada es necesaria la presencia de oxigeno, por lo que viene favorecida por una aireación moderada del vino.

En la condensación de los flavanoles aumenta la aromaticidad y las especies condensadas van teniendo coeficientes de absortividad molar mayores y a longitudes de onda más altas, lo que hace que su color vire al amarillo cada vez más intenso. Por otra parte y a través de los grupos OH, las prociamidinas son capaces de formar complejos con sales inorgánicas, polisacáridos y péptidos, lo cual modifica sus propiedades organolépticas.

Durante muchos años se ha trabajado en identificar los pigmentos responsables del color estable del vino tinto y en establecer los mecanismos de formación. La disponibilidad de moderna instrumentación analítica, fundamentalmente Espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear ha permitido identificar con certeza muchos de estos componentes y dar paso a nuevas teorías para explicar el color. Una de estas explicaciones es la de copigmentación.

El concepto de copigmentación es el aumento de color de los pigmentos debido a la presencia de componentes incoloros. Dicho cambio puede producirse a través de una hipercromia, un incremento en el color o un cambio en la apariencia.

Como copigmentos pueden actuar sustancias muy distintas, como polisacáridos, ácidos orgánicos, amino-ácidos y sobre todo flavanoides. Su único requisito es que deben poseer o adoptar una configuración plana para poder asociarse con los antocianos. Los copigmentos que están en el mosto tienen poco efecto en la formación de las pilas mientras que los que se encuentran en los hollejos de las uvas determinan el impacto de la copigmentación.

En la actualidad se está estudiando la posibilidad de que los antocianos copigmentados se unan directamente, mediante enlaces covalentes, a sus copigmentos. Recientemente se ha descrito la presencia de un pigmento rojo cuya masa molecular coincide con la de una posible combinación cat-Malvidina – 3-glucósido en el que el antociano está en la forma flavilio. Hace años que estaba formulado este tipo de compuestos, pero hasta el momento no se había detectado, posiblemente porque quedaba enmascarado por las altas concentraciones de antocianos.

Desde hace muchos años se conoce que la presencia de acetaldehído contribuye a estabilizar el color del vino tinto pero hasta el desarrollo de la técnica analítica combinada LC-MS no se han podido aislar e identificar los productos de condensación de antocianos y flavanoles mediados por acetaldehído.

El etanal es un producto que se genera tanto en la fermentación del vino como en etapas posteriores de oxidación no enzimática del etanol, por lo que, aunque su disponibilidad no sea muy grande por la presencia de SO_2, existe en cantidad suficiente como para participar en tales reacciones.

El pH y la temperatura influyen en la reacción de condensación. Cuanto más ácido es el vino tanto más rápida es la condensación, lo que se explica por la mayor facilidad de protonización del acetaldehído, catión necesario para que tenga lugar la reacción. Al descender la temperatura disminuye la velocidad de degradación de los antocianos por lo que

existe una concentración más alta que favorece la reacción. Por otra parte los compuestos que se forman son más estables, ya que disminuye su velocidad de polimerización.

Los antocianos también pueden condensarse con procianidinas dimeras y trimeras obteniéndose pigmentos semejantes a los de catequina. Todos estos pigmenos en presencia de acetaldehído, son capaces de incorporar nuevas unidades de etil-flavanol con lo que aumentan su masa molecular, disminuye su solubilidad y llega un momento en que precipitan. Esto origina una pérdida de color en el vino.

La condensación entre unidades de flavanoles tiene lugar fácilmente pero los productos formados son incoloros. Las procianidinas también condensan y más fácilmente que las catequinas monómeras. Sus productos de condensación se despolimerizan fácilmente originando las unidades reactivas de etil-fenol que pueden volver a condensar con procianidinas o con los antocianos citados anteriormente.

La condensación entre unidades de antocianos no tiene lugar con la misma facilidad que con las catequinas. Sin embargo su existencia se ha puesto de manifiesto últimamente. También recientemente se han encontrado en vinos de Oporto pigmentos azules, en lo que la unidad cromófera es un piranoantocianos, es decir una molécula heterocíclica oxigenada originada por la reacción entre ácido piruvico y malvidina.

Este color es importante en los vinos y siempre se creyó que se originaba por la disminución del color rojo y el aumento del color amarillo como consecuencia del envejecimiento y oxidación. Sin embargo en 1996 se lograron aislar, de las membranas de filtración de vinos tintos, dos pigmentos de color más anaranjado que el de los antocianos. Se identificaron respectivamente como productos de la cicloadición de doble enlace de un resto 4-vinilfenol a las posiciones C-4 y OH en 4 de malvidina y de su ester cumárico. A estos productos y a otros pigmentos de color similar se denominaron genéricamente vitisinas. Una propiedad interesante de las mismas es su resistencia a la decoloración por el SO_2.

La aparición de colores pardo-amarillentos en disoluciones de antocianos y flavanoles ha sido explicada por la formación de sales de xantilo, amarillas, originadas a través de una reorganización de tipo oxidativo de un dímero antociano-flavanol. Sin embargo en el vino la mayor fuente de pigmentos de color amarillo provienen de los O-difenoles, los cuales se oxidan para dar un radical super óxido y un radical semi-quinona. Las quinonas originadas se condensan con los O-difenoles, fundamentalmente con el ácido caftarico, pero también pueden hacerlo con otros compuestos fenólicos como los flavanoides dando lugar a especies coloreadas amarillas.

Las especies poliméricas originadas son cada vez más complejas y con un índice de aromaticidad mucho mayor y presentan un potencial redox inferior, por lo que son más fácilmente oxidables que el o-difenol precursor. Esto explica el por qué un vino que ha empezado a oxidarse tiene mucha más facilidad para seguir haciéndolo.

Estas reacciones de polimerización progresan hasta que los productos originados precipitan.

La operación siguiente que se realiza con la copa de vino es la de olerla y esto se hace tanto sin agitar el vino, lo que se denomina a "copa parada" como después de someterla a un movimiento de rotación relativamente enérgico. Así pues, el sentido del olfato es el que se pone en juego en este momento. Pero antes de llevar la copa a la nariz ya se han hecho inevitables predicciones sobre su olor y al sentirlo parte de las predicciones se confirmarán, pero otras fallarán en mayor o menor medida, y entonces surge la sorpresa, una sorpresa esencial que desencadena nuevas predicciones sobre lo que sucederá en la degustación.

Se ha dicho que esta aproximación al vino es semejante a la disposición para escuchar música. Es esencial un ligero desequilibrio entre lo predecible y lo imprevisible. Ante una melodía demasiado tonal y redundante el cerebro se aburre y al quedarse sin función relevante

que cumplir se ofende, se desinteresa. Por el contrario si la predicción es imposible el cerebro se frustra, se pone en guardia como le puede pasar a un melómano con la música dodecafónica. En el primer caso el catador acometerá las siguientes operaciones de degustación simplemente como una obligación y en el segundo con cierta prevención hacia lo que pueda sentir.

El aroma, posiblemente sea la cualidad del vino que más contribuya a su disfrute.

La importancia del aroma en la calidad del vino ha hecho que numerosos grupos de investigación hayan dedicado su esfuerzo a conocer la composición cualitativa del vino. Como se ha partido de la base de que las moléculas del aroma son volátiles, la investigación se ha centrado durante muchísimo tiempo en tratar de identificar todos los compuestos volátiles. Esto ha sido un error grave, pues ser volátil no significa que tenga propiedades aromáticas. A día de hoy hay descritos en la bibliografía unos 900 compuestos volátiles en los vinos. Si todos estos compuestos contribuyesen al aroma de un vino sería prácticamente imposible el intentar comprender su aroma, y no merecería la pena el trabajar en este tema. Pero, afortunadamente, de esa multitud de compuestos solo unos pocos, alrededor de 60, son contribuyentes natos del aroma. Los demás prácticamente no intervienen. Esto simplifica enormemente el trabajo de identificación, aunque quede todavía la tarea de estudiar sus sinergismos y antagonismos.

El análisis de los compuestos del aroma se lleva a cabo, obviamente, por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas y por olfatometría. Precisamente el empleo de esta modalidad de detección fue la que revolucionó el estudio del aroma del vino.

Tradicionalmente los aromas se han clasificado en tres grupos: Primarios, secundarios y terciarios. Los primeros son los que provienen directamente de la uva y también se denominan varietales, los segundos los que se generan en el transcurso de la fermentación y los últimos los que aparecen durante la crianza.

Con los conocimientos actuales sobre el aroma del vino esta clasificación resulta demasiado rígida y no responde a la importancia de los odorantes individuales en el aroma del vino. Veamos el por qué. Cuando se huele el zumo de uva recién obtenido, su aroma no recuerda en absoluto al vino en la mayoría de los casos. Unicamente en variedades de uva como Moscatel, su aroma coincide con el del vino, lo que prueba que los componentes químicos responsables del olor han pasado inalterados de la uva al vino. Sin embargo vinos procedentes de uvas diferentes originan vinos de aromas distintos y aquí surge la pregunta ¿Esos aromas diferenciados aparecidos en la fermentación son secundarios o se deben clasificar como primarios por provenir de compuestos de las uvas? Creo que la pregunta no tiene contestación con esa clasificación. Al menos debería ampliarse y subdividirse en varietal neto o directo, y fermentativo, y explicar algo sobre su genesis. Cada variedad de uva posee una composición química cuantitativa diferente, por lo que proporciona a la levadura un medio de fermentación distinto. La levadura, dependiendo del medio, generará mayor o menor cantidad de ciertos compuestos aromáticos propios de su metabolismo, y por acción de sus enzimas y otras causas, romperá enlaces de moléculas complejas transformándolas en otras más sencillas de potencia odorífera importante. Es decir, que revelará unos aromas propios de la variedad creando un perfil aromático propio. Este perfil aromático puede modificarse, en ciertas notas, por adición de determinados nutrientes al mosto y por empleo de levaduras diferentes.

Por otra parte, durante el proceso de crianza aparecen en muchos vinos notas aromáticas que provienen de componentes inodoros de las uvas y que, posiblemente por hidrólisis química lenta, son fraccionados y revelados. En ciertos casos estos aromas son singulares. Aquí también cabe preguntarse ¿Son aromas terciarios o primarios?

A pesar de que este muy establecida esa clasificación, pensamos que es más real e interesante clasificar los aromas en relación a su contribución al aroma del vino o, por su capacidad de modificar el perfil aromático de un vino. De cualquier forma una clasificación no excluye a la otra, sino que la complementa.

Así tenemos:

Aromas irrelevantes: Son la mayoría de los 900 compuestos volátiles presentes en la mayoría de los vinos. Aunque algunos de ellos están en concentraciones altas, si se eliminarán del vino no se notaría su falta.

Aromas base o constitutivos: Son componentes que se encuentran en concentración suficiente para ser percibidos y que su modificación no provoca cambios aparentes en el aroma. Se encuentran en todos los vinos. En este apartado se podrían incluir aquellos compuestos que por acción sinérgica con otros, y en su conjunto, pueden percibirse, pero sin alterar el aroma base.

Aromas sutiles: Son aquellos que, aún no siendo predominantes en el aroma, le proporcionan las notas o tonos diferenciales, como por ejemplo, la nota a flor blanca de naranjo o de acacia. También se encuentran en casi todos los vinos, y su composición abarca un amplio espectro de olores. Su concentración únicamente supera ligeramente su umbral de detección; de lo contrario, es decir, si se hacen preponderantes, constituyen un defecto.

Aromas impacto: Son aquellos que su presencia modifica de forma sustancial el aroma del vino, o de forma sutil si varía su concentración. Al igual que en el caso anterior también podrían incluirse en este apartado los compuestos, que en grupo, son capaces de percibirse, pero que aquí modifican el aroma del vino.

El aroma base está formado por unos 15 componentes. Al menos contiene cinco aromas cuya concentración es igual o superior a 20 unidades de aroma. En vinos tintos pertenecen a este grupo el hexanoato y el octanoato de etilo, el acetato de isoamilo, el ácido isovalerianico y la ß-damascenona. También son importantes los ácidos grasos butírico, hexanoíco y octanoíco, los alcoholes de fusel isoamílico y fenil etílico, los esteres de los isoácidos isobutírico e isovalerianico y el deacetilo. Normalmente tienen valores de aroma superiores a 5.

Los aromas de los vinos blancos y rosados contienen muchos más esteres de ácidos grasos y acetatos que los tintos. De ahí su diferente aroma. En cuanto a las notas aromáticas podemos ver que hay frutales al menos de tres tipos distintos, florales de dos, lácteos y ácidos.

Si alguno de estos componentes aumenta su contenido fuera de la normalidad, o disminuye por debajo de su valor umbral, lo que se percibe es un defecto en el vino.

Al segundo apartado y dentro del grupo de los aromas sutiles, se pueden incluir una gran variedad de compuestos cuya enumeración sería demasiado larga (unos 16 compuestos). Su origen es muy variado. Provienen tanto de las uvas como de la acción de levaduras y bacterias, y en algunos casos el oxígeno ha jugado un papel importante en su generación.

A los compuestos individuales impacto, o mejor dicho, gran impacto, pertenecen familias de compuestos muy dispares. Están los terpenos, los compuestos tiólicos, y el metional, los fenoles volátiles etil guayacol y etil-fenol y el diacétilo.

Otros compuestos impacto bien conocidos son las piracinas, y son muy característicos de las variedades de uva Merlot y Cabernet.

El aroma del vino es complejo y es lógico que su génesis también lo sea. Durante muchos años se ha estudiado su formación y a día de hoy conocemos bastante bien las rutas por las que se generan los aromas y los compuestos base responsables de los mismos.

Para explicar la génesis del aroma y la procedencia del esqueleto carbonado de sus moléculas, se puede seguir un esquema similar al de la clasificación tradicional de los aromas. Así se puede distinguir: Aromas procedentes de las uvas, aromas fermentativos y aromas

procedentes de la madera y de la oxidación. En cada grupo, pero sobre todo en el de aromas fermentativos se pueden clasificar los compuestos químicos en diferentes grupos o familias, entendiendo por tales aquellos cuyos componentes se forman siguiendo la misma ruta y por tanto tienen concentraciones relacionadas.

Un grupo de componentes del aroma de gran importancia, y que se pueden agrupar en familias, son los que provienen directamente de las uvas en donde están, bien en estado libre, o combinados en forma de moléculas no volátiles. Estas, denominadas precursores del aroma, por acción de las enzimas y de la acidez del vino se hidrolizan y liberan las moléculas volátiles que percibimos. Los grupos los constituyen compuestos terpénicos, norisoprenoides, ácidos benzoicos y fenoles y derivados de la cisteina.

Los compuestos de la familia terpénica los identificamos inmediatamente con los aromas de la uva Moscatel. Esto es debido a que esta variedad de uva contiene estos compuestos en estado libre en concentración superior a su umbral de detección, y por tanto en su mosto, o en sus granos, al masticarlos, se aprecia su olor. Los compuestos más importantes son Linalol, que huele a madera de rosa, y que por estar en cantidad superior al resto de terpenos se identifica con la variedad de uva; el nerol, que huele a rosa; el terpineol, que tiene un olor alcanforado; también el limoneno, o la citronela, de nota dominante cítrica y el óxido de rosa cis, con aromas que recuerdan a esa flor.

Estos terpenos, y otros más, también se hallan ligados a moléculas de azúcar en forma de precursores, y se liberan durante la fermentación y el almacenamiento. Además de la uva Moscatel, también son variedades terpenicas Riesling, Sylvaner, Gewürtztraminer y Mullerthurgau, aunque sus contenidos son inferiores.

De los carotenoides Luteína, Neoxantina y Violaxantina derivan compuestos norisoprenoides responsables de notas características de los vinos blancos Chardonnay y de la mayoría de los vinos tintos de calidad. Dichos compuestos no se hallan en estado libre. Son muy importantes la ß-damascenona, con olor que varía desde helado de mora hasta ciruelas pasas, y la ß-ionona, con olor a violetas. En ciertas variedades de uva también superan el umbral de detección otros compuestos, como por ejemplo el vitispirano, de olor a té, ó a infusión, la megastigmatrienona, de olor a tabaco y el TDN con olor a keroseno. Este último es importante en los vinos Riesling envejecidos.

La maduración de la uva es decisiva para que al vino puedan llegar estos productos en cantidades apreciables. Es un signo de calidad.

Los compuestos derivados de los ácidos benzoicos y de los fenoles constituyen dos familias diferentes.

La primera, que podemos denominar del cinamato, aporta aromas complejos que recuerdan a las especias, la miel y las flores blancas, aunque el cinamato de etilo recuerda a las frutas rojas y a las flores blancas. Son aromas muy agradables. Se sabe muy poco sobre su génesis, pero en la maceración carbónica se producen en más cantidad que en la vinificación tradicional. La familia de los fenoles, que podemos denominar del regaliz y de las especias, juega un papel importante en el aroma de los vinos tintos. Alguno de estos compuestos se encuentran también en la madera de roble de las barricas, y por tanto, aportan al vino almacenado en botella o en depósito, aromas similares a los que se obtienen en la crianza de madera. Su origen está en precursores que se encuentran en las uvas y si se desconoce esta característica puede despistar al aficionado al describir el tipo de vino. El eugenol es uno de estos productos y confiere al vino la tonalidad del regaliz y del clavo. La uva tempranillo posee cantidades apreciables de este precursor. Otros fenoles importantes son el 4-etilfenol, con aromas que recuerdan al cuero, al betún; el 4-etilguayacol con aromas especiados, florales y el 4-vinilfenol, con tonos avainillados y recuerdo de madera de ciprés.

El último grupo de derivados de precursores es el de los compuestos tiólicos derivados de la cisteina. Su descubrimiento ha sido una sorpresa para el mundo de la enología, pues su importancia se ha puesto de manifiesto hace muy pocos años. Son compuestos impacto con umbrales de detección inferiores a la ppt. Sus notas características son muy distintas, desde el olor a boj de la 4-metil-4-mercaptopentanona, al olor a café del furfuriltiol. Su cuantificación es difícil y por tanto hay pocos datos en la bibliografía sobre los contenidos de sus precursores en las distintas variedades de uva. Sabemos que son compuestos importantes en los vinos blancos de la variedad Sauvignon, en los vinos tintos de Merlot y Cabernet y en los rosados de Garnacha, donde el acetato de 2-mercapto-hexilo, de olor anisado, juega un papel decisivo.

Procedente de las uvas también se encuentra en el vino una familia de aromas cuyo olor recuerda a la hierba, a los tejidos vegetales. Son responsables moléculas lineales de aldehídos (hexanal y hexenales) y de sus alcoholes correspondientes. Su origen son los lípidos, los ácidos grasos insaturados de la uva, sobre los que actúan los enzimas hidrolásicas y la lipoxigenasa respectivamente. En el vino normalmente se encuentran únicamente los alcoholes ya que los aldehidos se reducen rápidamente por las enzimas alcoholdeshidrogenasa de las levaduras.

Estos aromas no deben confundirse con el olor que recuerda a productos verdes de la familia de las metoxipiracinas (MPs). El estudio de estos compuestos puede servir como ejemplo de la necesaria unión entre viticultura y enología. Recientemente se ha presentado una Tesis Doctoral sobre este tema por Dña. Cristina Sala Camps, de la que se ha obtenido la información que se transcribe.

La MPs se consideran responsables del aroma característico que se encuentran a menudo en vinos elaborados a partir de las variedades Sauvignon blanc, Sémillon, Merlot noir, Cabernet franc y Cabernet sauvignon, y que se ha descrito como "herbáceo", "verde", "vegetal", "a pimientos verdes" y "a espárragos".

Se observa que generalmente la isobutilmetoxilpiracina (IBMP) es la más abundante, mientras que la isopropilmetoxilpiracina (IPMP) y otras piracinas se hallan en cantidades más bajas. Así pues, se puede decir que, en general, la MP más importante en uvas y vinos es la IBMP.

Además, es probable que este compuesto tenga un impacto en el aroma del vino, ya que sus contenidos de 10-16 ng/L en vino tinto y de 1-8 ng/L en vino blanco son a menudo mayores que su umbral de percepción sensorial, que es de 2 ng/L.

Los datos disponibles referentes a la influencia de las MPs en la calidad del vino son muy limitados y se basan principalmente en las opiniones de los investigadores o de los productores. Los aromas "vegetales" y "a pimiento verde" son generalmente considerados como perjudiciales para la calidad del aroma de los vinos tintos. En las malas añadas, el carácter "herbáceo" y "vegetal" de las MPs a menudo resulta bastante evidente, pero en las buenas añadas, esta nota resulta equilibrada. Una nota demasiado fuerte de "apio", "vegetal fresco" y "judía verde" en el aroma de los vinos de Sauvignon blanc también se considera un defecto.

Ahora bien, se ha visto que la presencia de IBMP puede ser compatible con los vinos de alta calidad incluso cuando supera su umbral de percepción sensorial debido a que la complejidad aromática de los mismos puede admitir niveles relativamente altos de este compuesto sin que sean demasiado dominantes.

Para conseguir una buena calidad es importante que este aroma varietal esté en armonía con otras características del vino.

El enorme interés que tiene para la enología el tema de la influencia potencial de los contenidos de MPs en la calidad del vino ha incentivado el estudio de cómo las prácticas vitícolas y enológicas pueden afectar a los niveles de estos compuestos, ya que eso podría

permitir la optimización de los niveles de MPs mediante las prácticas propias de los procesos de cultivo de la viña y de elaboración del vino.

Los estudios sobre cómo prácticas vitícolas pueden afectar los niveles de MPs son un reto porque es muy difícil separar, y controlar independientemente, los distintos aspectos que influyen en el crecimiento de la viña. La nutrición y la disponibilidad de agua influyen en el vigor de la cepa, éste determina la sombra que produce la planta, y ésta afecta a la maduración de la uva. Por lo tanto, estos estudios requieren ensayos muy bien controlados, diseñados específicamente para obtener la información clave, con lo que hay que hacer un seguimiento de la totalidad de posibles factores que pueden influir en los resultados.

Los viticultores saben que las uvas de Cabernet sauvignon o de Merlot noir tienen un aroma "herbáceo" o "vegetal" cuando no están maduras. En concordancia con esta percepción, se ha hallado que los niveles de MPs disminuyen progresiva y rápidamente con la madurez de la uva en estas variedades. También se ha descrito, que durante la maduración de la uva, hay una correlación muy clara entre la caída del ácido málico y la de la IBMP, independientemente de la variedad de uva, el tipo de suelo, la densidad de plantación, la añada o las condiciones metereológicas.

La observación de la disminución de los contenidos de IBMP durante la maduración ha conducido a investigar su evolución en la uva durante el primer estadio de desarrollo. Se ha señalado que, ya en la uva inmadura, pueden detectarse diferencias en los contenidos de MPs entre ocho variedades distintas de *Vitis vinifera*. Y se ha descrito que, en aquellos cultivos en que la uva inmadura presentaba contenidos altos de MPs, tras madurar también presentaba niveles relativamente altos de estos compuestos.

La observación del efecto de la exposición de la luz del sol en uvas inmaduras de Cabernet sauvignon ha conducido a la elaboración de una interesante teoría sobre la dinámica de formación y degradación de las MPs y la evolución de sus contenidos durante el desarrollo y maduración de la uva. En esencia, la teoría es la siguiente: a) la luz actuaría como promotor de la formación biológica de las MPs y también como factor de destrucción de estos compuestos; b) la creación de MPs estaría estrechamente relacionada con el estadio de desarrollo de la uva y durante el proceso de maduración habría un cambio en el metabolismo de la uva; c) en los estadios más prematuros, la cantidad de MPs formadas biológicamente sería superior a la cantidad degradada por la luz, pero en los estadios de desarrollo más tardíos (cercanos y posteriores al envero) el equilibrio sería el opuesto.

Aunque la fotodegradación de la MPs es conocida desde hace mucho tiempo, el estudio de la dinámica de la formación biológica de las MPs en uva inmadura conjuntamente con la fotodegradación ha abierto un campo de investigación extremadamente interesante. En efecto, la investigación de cómo las condiciones de desarrollo de la uva inmadura pueden influir en el aroma de los futuros vinos, cómo puede predecirse e incluso actuar para optimizaros podría ayudar a los productores a mejorar la calidad de sus caldos.

Se ha observado que los niveles de MPs tienen a ser más altos en las añadas más frías. En cambio, en las añadas más cálidas puede haber un efecto más pronunciado de disminución de los niveles de IBMP, llegando a niveles inferiores a su umbral de percepción sensorial.

También se ha observado que la temperatura de maduración tiene un efecto mayor en los niveles de IBMP que la acumulación de azúcares. Así pues, a estadios comparables de acumulación de azúcares, en una añada más cálida hay una concentración de IBMP más baja que en una añada más fría.

Parece que un nivel de humedad más alto durante el mes anterior al envero podría proporcionar contenidos superiores de IBMP, lo que estaría en línea con la teoría de que la uva inmadura determinaría los contenidos de esta MP en los vinos finales. La influencia de la disponibilidad de agua en los contenidos de MPs en vinos es otro interesante tema de estudio que aún no se ha abordado.

Los viticultores saben que la exposición del fruto a la luz del sol influye en el carácter del Cabernet sauvingnon y del Sauvignon blanc. Y se ha evidenciado por análisis sensorial que los vinos de Cabernet sauvignon procedentes de plantas menos expuestas a la luz del son presentaban un aroma "vegetal" más intenso que los del control, que habían tenido una exposición normal a la luz solar. Por ello son de especial interés el vigor de la viña, el deshojado y la poda, todos ellos factores determinantes de la exposición del fruto a la luz del sol y que se pueden manipular a fin de conseguir que las mismas viñas den lugar a un producto de mejor calidad.

Se ha observado que existe una asociación entre los vinos con mayor intensidad de aroma "vegetal" y los terrenos arcillosos, profundos, más rico en nutrientes y con mayor capacidad de absorción de agua. Y a la inversa, los vinos más afrutado, con más aroma a bayas se asocian con terrenos arenosos, poco profundos, pobres en nutrientes y con poca capacidad de retención de agua. Todo ello se atribuye a que los terrenos pobres en nutrientes y con poca capacidad de retención de agua producen viñas menos vigorosas, de estructura muy abierta, exponiendo más el fruto a la luz solar.

Distintas técnicas de poda pueden dar lugar a diferencias importantes en los niveles de IBMP. Esto se puede explicar por la influencia que la poda tiene en la exposición del fruto a la luz del sol. Los dos sistemas de poca más comunes, Guyot y Cordón Royat, requieren de un sistema de conducción que facilita la buena exposición del fruto a la luz del sol. Los frutos de las viñas podadas en vaso tienen a estar menos expuestos a la luz del sol, debido a que las hojas los tapan, aunque esto depende mucho del vigor alcanzado por la planta. La poda mínima (o poda cero) consiste en no podar las viñas. Esta técnica se desarrolló en Australia y es de particular interés en las zonas más cálidas, de mucha producción o bajo coste. A diferencia de las viñas podadas, que tienen pocos sarmientos de crecimiento relativamente vigoroso, las viñas no podadas producen muchos pequeños sarmientos. Si la poda mínima se practica en regiones cálidas, de clima seco, los sarmientos paran de crecer a inicios de verano; de esta manera el sistema de distribución puede quedar relativamente abierto y hay una buena exposición del fruto a la luz. Pero si el clima es más frío y húmedo, con un terreno más fértil, los sarmientos pueden continuar creciendo y la uva puede quedar inmersa en varias capas de hojas y sometida al microclima originado por el propio sistema de distribución.

En botellas de vino tinto se han hallado contenidos de IPMP muchos más altos que en botellas de la misma producción. Se ha sugerido que esta variación entre botellas tendría que proceder de fuentes extrínsecas al vino, la uva y el proceso de vinificación. Considerando que hay microorganismos capaces de sintetizar piracinas, a veces en concentraciones relativamente altas, no se puede descartar la posibilidad de que este hecho fuera debido a la contaminación microbiológica (quizá ligada al tapón de corcho) de aquella botella.

Vamos a considerar los aromas fermentativos. Para la exposición consideraremos los diversos derivados del metabolismo de las levaduras.

a) Derivados del metabolismo de los amino-ácidos.

Fundamentalmente está constituido por los acetatos de alcoholes superiores, esteres etílicos de los isoácidos, e isoácidos y alcoholes superiores. Los primeros son los que comunican el conocido olor a plátano, del que el principal responsable es el acetato de isoamilo, aunque también contribuyen los acetatos de isobutilo, hexilo y feniletilo. Curiosamente su concentración esta relacionada con la de los amino-ácidos del mosto y no con la de alcoholes superiores como se pensaba hasta hace poco tiempo. También son decisivas en la generación de este aroma la cepa de levadura y el grado de anaerobiosis de la cuba de fermentación. Estos aromas son muy importantes en los vinos de la variedad Tempranillo.

Los esteres etílicos de los ácidos isobutírico e isovalerianico comunican al vino el olor a piña. A día de hoy se sabe poco de la génesis de los mismos, pero se han observado una serie de hechos muy interesantes. El primero, que las uvas que producen más de estos aromas son las que generan menos de la familia del plátano; por eso son importantes en el aroma de los vinos de Garnacha y tienen poca importancia en los de Tempranillo. También que pueden generarse durante el envejecimiento del vino; esto se observa claramente en los de las variedades Merlot y Cabernet Sauvignon, e indica que su generación puede seguir otro camino diferente al de las levaduras. Por último, que son aromas intensos, muy estables y que su formación es paralela a la de los alcoholes superiores.

Los aromas que originan los ácidos isobutírico e isovalerianico, asi como los alcoholes superiores, son difíciles de describir. Normalmente se engloban en un grupo denominado alcohol-polen-ácido.

La contribución global al aroma de los compuestos generados en este apartado viene a ser de un 20% aproximadamente.

b) Derivados del metabolismo de los lípidos.

Los compuestos formados siguiendo esta ruta son los ácidos grasos y sus eter etílicos.

Los ácidos grasos son responsables de notas aromáticas que recuerdan al queso, la mantequilla, la grasa, y por si mismos se pueden considerar un grupo o familia, que denominaremos queso. Los esteres etílicos de estos ácidos presentan olores que encontramos en las manzanas y por eso constituyen una familia que se denomina así. El conjunto de aromas de este apartado es el responsable de la mitad de las unidades de aroma de los vinos tranquilos corrientes, lo que nos da idea de su importancia. El aroma frutal (frutas carnosas) que describen los enólogos cuando hacen el seguimiento de los tanques de fermentación está formado por las familias de la manzana, el plátano y la piña.

c) Metabolismo general.

Tanto durante la fermentación alcohólica, como posteriormente durante la fermentación maloláctica, las levaduras y las bacterias originan muchos compuestos que tienen incidencia en el aroma, pero que no podemos agruparlos en familias. Ejemplos claros son el ácido acético, cuyo olor conocemos todos por encontrarse en el vinagre, o el diacetilo y ciertos esteres etílicos, que recuerdan a los derivados lácteos.

No se puede terminar este apartado sin hacer mención a la importancia de la lisis celular en el aroma del vino. Las lias, además de liberar aromas y polisacaridos, protegen a ciertos aromas de la oxidación. Los polisacáridos interaccionan con los aromas y el resultado es una mayor persistencia del vino en la boca.

Todo lo hasta aquí expuesto se refiere a la generación de vinos sin defectos. Por supuesto que entre los 900 componentes volátiles mencionados existen muchos que tienen olores desagradables, especialmente los azufrados, los cuales si sobrepasan el umbral de detección pueden arruinar el aroma del vino. Su descripción sería demasiado larga para el objeto de esta disertación.

La jerarquización de los aromas del vino mediante las técnicas olfatométricas ha reducido la lista de compuestos potencialmente activos a un número muy inferior, de aproximadamente 50. Esto ha permitido cuantificarlos y relacionar su concentración con la descripción sensorial de los vinos. Se han creado modelos basados en algoritmos PLS que explican las notas aromáticas más importantes de los vinos tintos. Se ha demostrado que no es un único componente el responsable de una nota aromática sino una mezcla de varios y también que hay compuestos cuya presencia disminuye o elimina una determinada tonalidad.

Esto significa que mediante un análisis cuantitativo y una ecuación matemática se puede predecir la intensidad de una determinada nota descriptiva.

Estos trabajos están en sus comienzos y es de esperar que en un futuro se completen y las predicciones se ajusten más y más a la realidad.

Retomemos el momento en que el catador se lleva la copa a los labios. Es el momento de la verdad. El cerebro está expectante para recibir las sensaciones adelantadas por los otros sentidos. Es el momento en que van a converger el universo fisiológico de los sentidos con el universo físico del vino, el momento en que el catador va a desparramar el vino entre las papilas y posteriormente tragarlo y va a comparar lo intuido con lo real. Va a comparar estas sensaciones con los recuerdos de vinos anteriores, investigando hasta los más mínimos detalles en cuando a la complejidad del vino y sentirá una profunda frustración si lo real no se corresponde con lo intuido o predicho. No hay nada más desagradable que esperar una sensación en una cierta gama, como por ejemplo, la amarga en un vino tinto, y recibir otra de otra gama bien distinta, como la dulce, aunque el vino se haya elaborado así, con ese propósito.

El sentido del gusto lo percibimos en la boca por medio de los receptores gustativos que tenemos en la lengua, las papilas, que se encuentran repartidas de forma irregular. Ahora bien, como las papilas gustativas tienen la distribución descrita, los gustos no los percibimos simultáneamente, sino de forma secuencial; además en la boca evolucionan de forma diferente.

El gusto dulce, el primero que se siente y que podríamos apreciar si introdujéramos la punta de la lengua en el vino, lo sentimos de forma instantánea, pero no es muy persistente. Desaparece al cabo de unos 10 segundos. Los gustos salados y ácidos también se perciben enseguida, pero su persistencia es algo mayor; por último el amargo tarda en percibirse, pero se mantiene durante más tiempo. Esto explica el por qué las primeras impresiones que se perciben al degustar el vino sean tan distintas a las finales. Un vino que produce al principio una sensación dulce, agradable, puede rechazarse por una acidez excesiva o por un gran amargor. En el vino se habla de armonía, y en ésta es básico el equilibrio entre el dulzor y la acidez.

El dulzor de los vinos proviene de los azúcares no fermentados de las uvas, del alcohol, de la glicerina y de otros productos que se encuentran en menor cantidad. El etanol, además, refuerza el sabor dulce de los azúcares acentuando las sensaciones de ligereza, cuerpo y suavidad. Esta primera impresión que se percibe se denomina ataque en el lenguaje de la cata.

El dulzor deja paso a una sensación de frescor, una sensación ácida, que es rápida en los vinos llamados cortos. A este cambio se le denomina evolución.

La acidez del vino se debe a sus ácidos orgánicos. En la uva hay tres ácidos que pasan inalterados al vino. El ácido tartárico, el más abundante, el ácido málico cuyo contenido es muy variable, pero siempre muy bajo en los vinos que han realizado la fermentación maloláctica y el ácido cítrico también en contenido bajo. Este ácido produce la sensación de frescor; los otros ácidos son más duros y verdes.

En la fermentación se generan otros ácidos que no están presentes en las uvas. Los más importantes son el ácido láctico, que es poco ácido, el acético que produce una sensación agria y el succínico que tiene un gusto intenso, mezcla de salado y amargo.

El gusto salado, si no es muy acentuado, comunica al vino la sensación de frescor. Su origen son las sales de los ácidos tanto orgánicos como minerales. Un análisis del vino muestra la presencia de sulfatos, sulfitos y cloruros en concentraciones apreciables, así como de potasio, sodio, magnesio, calcio, hierro y aluminio. El potasio es el más abundante; su concentración oscila entre 0,5 y 15, gramos por litro.

El ácido glutámico que se encuentra en el vino a veces en concentraciones altas, también contribuye a aumentar esta sensación.

El potasio y el magnesio contribuyen también al gusto amargo. Este, al ser el último que se percibe, es particularmente importante. El contenido en etanol influye en esta percepción. Un aumento de 8 a 11% o de 11 a 14% (contenidos habituales en los vinos) incrementa la intensidad del amargor percibido en un 51 y 41% respectivamente. Los compuestos polifenólicos son los principales responsables de esta sensación y también de la astringencia.

A pesar de su importancia, los conocimientos actuales sobre el papel de los polifenoles todavía es limitado. Hasta hace pocos años, mediados de los 80, se pensaba que para que se produjese la precipitación de un polifenol con una proteína, su peso molecular debería ser superior a 500 e inferior a 3500. Estos conceptos han variado y hoy sabemos que compuestos con masa molecular inferior a 500 y superior a 3500 pueden producir astringencia.

Al hablar del color se ha mencionado la polimerización de los flavanoles catequina y epicatequina y su importancia en la estabilización del mismo. El paso de estas sustancias de monómeros a polímeros también es muy importante aquí, pues modifica sensiblemente el amargor y la astringencia.

Como resumen de lo publicado en la bibliografía, se puede decir que cuanto más pequeña es la molécula del polifenol tanto más amarga y menos astringente es. La configuración espacial del monómero influye en la percepción del amargor y de la astringencia. Así la (-) Epicatequina es más amarga, más astringente y con mayor persistencia que (+) catequina.

En cuanto a la influencia de la acidez en la sensación de astringencia de los polímeros, se sabe que aumenta al disminuir el pH del vino.

En la operación tecnológica del encolado la adición de clara de huevo (albúmina) también precipita polifenoles condensados (los taninos) y, como consecuencia, el vino se suaviza, se hace menos astringente.

En el grano de uva estos compuestos polifenólicos se concentran en el hollejo y en las pepitas. En estas últimas la polimerización se acentúa con la maduración y los taninos pasan de ser taninos verdes a taninos nobles, en el lenguaje enológico. Del cuidado con que se realicen las operaciones tecnológicas de bodega de estrujado y prensado dependerá que las pepitas se partan o no, y dejen pasar al vino una cantidad excesiva de estos compuestos.

Simultáneamente a la percepción del gusto y de la astringencia se sienten otras sensaciones de naturaleza muy distinta. Una es la de causticidad, de ardor, que en el caso del vino la produce el etanol; se denomina vinosidad y puede enmascararse en los vinos tintos con un contenido polifenólico alto. En la boca se perciben sensaciones térmicas, táctiles y sensaciones pseudo-calóricas, pseudo refrescantes. Es bien conocida la sensación de frescor que se siente cuando aspiramos aire por la boca mientras se degusta un caramelo con mentol o eucalipto, cuando realmente no se modifica la temperatura bucal. Algo semejante se nota al degustar cierto tipo de vinos.

En la degustación y la cata la lengua se mueve no solamente para llevar el vino a las papilas gustativas, sino también para captar las sensaciones de consistencia, fluidez y textura, que contribuyen al cuerpo del vino, y las de viscosidad y untosidad que contribuyen a la suavidad.

Todas estas sensaciones se aprecian más cuando el vino se traga o escupe. Después de esta operación aparece una sensación nueva, una sensación final que se llama postgusto. Dicha sensación puede sentirse cada vez que se traga el vino y es la misma independientemente del volumen ingerido o expulsado. Hasta que no se traga el vino no se pueden apreciar las cualidades totales. Esta apreciación no es instantánea, hay que esperar

varios segundos desde la ingestión para que aparezca. Así pues, al tragar se termina de descubrir todo lo anticipado desde el descorche de la botella.

Las sensaciones del postgusto son complejas y diferentes a las sensaciones previamente percibidas, aunque, evidentemente, influyen en ellas las ácidas, amargas, astringentes y sobre todo las aromáticas. Un gran vino se reconoce por la persistencia de su postgusto, por la persistencia de un aroma en boca. No se conoce con exactitud que compuestos son los responsables del postgusto. La opinión más generalizada es que son proteinas, polisacaridos y polioles combinados con aromas de la gama de los pesados, de los nuevos volátiles, tales como los derivados de los carotenoides, el furaneol y sustancias similares. Pensemos que el furaneol y la vainilla, por ejemplo, son sustancias que se utilizan como saborizantes.

Según lo dicho, el vino se debe degustar a pequeños sorbos de forma espaciada. Esos primeros sorbos podrán dejar en nuestra memoria un recuerdo imborrable, un recuerdo vitalicio que sirva para evocar ese momento especial como algo singular, y que permitirá comparar, y sobre todo comentar, las singularidades del vino, pues no olvidemos que el vino no sólo hay que beberlo, sino que hay que comentarlo.

Muchas gracias por su atención.