REVISTA DE CIENCIAS

ZUBÍA

MONOGRÁFICO

25

ier

Instituto de Estudios Riojanos

ZUBÍA. MONOGRÁFICO
REVISTA DE CIENCIAS.
Nº 25 (2013). Logroño (España).
P. 1-133, ISSN: 1131-5423

DIRECTORA
Purificación Ruiz Flaño

CONSEJO DE REDACCIÓN
Luis Español González
Rubén Esteban Pérez
Rafael Francia Verde
Juana Hernández Hernández
Luis Miguel Medrano Moreno
Patricia Pérez-Matute
Enrique Requeta Loza
Rafael Tomás Las Heras

CONSEJO CIENTÍFICO
José Antonio Arizaleta Urarte
(Instituto de Estudios Riojanos)
José Arnáez Vadillo
(Universidad de La Rioja)
Susana Caro Calatayud
(Instituto de Estudios Riojanos)
Eduardo Fernández Garbayo
(Universidad de La Rioja)
Rosario García Gómez
(Universidad de La Rioja)
José Mª García Ruiz
(Instituto Pirenaico de Ecología)
Javier Guallar Otazua
(Universidad de La Rioja)
Teodoro Lasanta Martínez
(Instituto Pirenaico de Ecología)
Joaquín Lasierra Cirujeda
(Hospital San Pedro, Logroño)
Luis Lopo Carramiñana
(Dirección General de Medio Natural del Gobierno de La Rioja)
Fernando Martínez de Toda
(Universidad de La Rioja)
Alfredo Martínez Ramírez
(Centro de Investigación Biomédica de La Rioja -CIBIR-)
Juan Pablo Martínez Rica
(Instituto Pirenaico de Ecología-CSIC)
José Luis Nieto Amado
(Universidad de Zaragoza)
José Luis Peña Monné
(Universidad de Zaragoza)
Félix Pérez-Lorente
(Universidad de La Rioja)
Diego Troya Corcuera
(Instituto Politécnico y Universidad Estatal de Virginia, Estados Unidos)
Eduardo Viladés Juan
(Hospital San Pedro, Logroño)
Carlos Zaldívar Ezquerro
(Dirección General de Medio Natural del Gobierno de La Rioja)

DIRECCIÓN Y ADMINISTRACIÓN
Instituto de Estudios Riojanos
C/ Portales, 2
26071 Logroño
publicaciones.ier@larioja.org

Suscripción anual España (1 número y monográfico): 15 €
Suscripción anual extranjero (1 número y monográfico): 20 €
Número suelto: 9 €
Número monográfico: 9 €

INSTITUTO DE ESTUDIOS RIOJANOS

ZUBÍA

REVISTA DE CIENCIAS

Monográfico Núm. 25

Investigación e Innovación al servicio de la alimentación en La Rioja: avances en el campo de la enología y en otros productos riojanos

Coordinadores:
Rafael Francia Verde
Patricia Pérez-Matute

Gobierno de La Rioja
Instituto de Estudios Riojanos
LOGROÑO
2013

Investigación e innovación al servicio de la alimentación en La Rioja: avances en el campo de la enología y en otros productos riojanos / coordinadores, Patricia Pérez-Matute, Rafael Francia Verde. -- Logroño : Instituto de Estudios Riojanos, 2013
133 p. : gráf. ; 24 cm-- (Zubía. Monográfico, ISSN 1131-5423; 25).- D.L. LR 413-2012

1. Alimentación - Investigación - La Rioja. I. Pérez-Matute, Patricia. II. Francia Verde, Rafael. III. Instituto de Estudios Riojanos. IV. Serie

664.098 (460.21)

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de esta publicación pueden reproducirse, registrarse ni transmitirse, por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, sea electrónico, mecánico, fotoquímico, magnético o electroóptico, por fotocopia, grabación o cualquier otro, sin permiso previo por escrito de los titulares del copyright.

© Logroño, 2013
Instituto de Estudios Riojanos
C/ Portales, 2
26001-Logroño, La Rioja (España)

© Diseño de cubierta e interior: ICE Comunicación

© Cubierta: Salas de cultivo de champiñón en CTICH, fotografía de Margarita Pérez Clavijo.
Contracubierta: Viñedos de Cenicero, fotografía de Fernando del Campo Hermosilla.

Producción gráfica: kbcreativos.com

ISSN 1131-5423
Depósito Legal LR 413-2012

Impreso en España - Printed in Spain

ÍNDICE

PRÓLOGO
Rafael Francia Verde y Patricia Pérez-Matute *(Coordinadores)*..... 7-9

J. M. MARTÍNEZ ZAPATER
Instituto de ciencias de la vid y del vino (ICVV): Origen, organización y actividad científica 11-13

F. MARTÍNEZ DE TODA, J. C. SANCHA, P. BALDA
Caracterización ampelográfica y genética e identificación de diferentes variedades de vid conocidas como "Maturana" en la DOCa. Rioja
Ampelographic and genetic characterization and identification of different grape varieties known as "Maturana" in Rioja appellation (Spain) 15-19

P. BALDA, J. C. SANCHA, F. MARTÍNEZ DE TODA
Caracterización vitícola y enológica de cuatro variedades minoritarias conocidas como Tempranillo en la D.O.Ca. Rioja.
Agricultural and enological characterization of four minority grape varieties known as Tempranillo in Rioja appellation (Spain) 21-30

J. MARTÍNEZ GARCÍA, P. RUBIO-BRETÓN
Composición fenólica no antociánica en vinos de tempranillo de la D.O.Ca. Rioja. Efecto de la añada, el empleo de microoxigenación y la crianza en barrica
Non-anthocyanic phenolic composition of tempranillo red wines from La Rioja. Effects of vintage, micro-oxygenation and barrel ageing 31-45

R. LÓPEZ, T. GARDE-CERDÁN, P. SANTAMARÍA, A.R. GUTIÉRREZ, P. GARIJO, L. GONZÁLEZ-ARENZANA, I. LÓPEZ-ALFARO
Elaboración de vinos tintos más saludables
Elaboration of healthier red wines 47-60

P. FERNÁNDEZ-ZURBANO, M.-P. SÁENZ-NAVAJAS, A. GONZALO-DIAGO, J. M. AVIZCURI, M. GONZÁLEZ HERNÁNDEZ, V. FERREIRA, M. DIZY
Propiedades gustativas de los vinos tintos y su relación con la composición química no-volátil
In-mouth sensory properties of red wine and their relationship with non-volatile chemical composition 61-83

A.R. GUTIÉRREZ, P. GARIJO, E. OCÓN, R. LÓPEZ, P. SANTAMARÍA, C. OLARTE, S. SANZ
Papel del aire en la diseminación de microorganismos enológicos implicados en la calidad y sanidad del vino
Role of air in the dissemination of microorganisms of oenological interest 85-99

CTIC-CITA, L. NAVARRO
CTIC-CITA: Innovando con la Empresa
CTIC-CITA: Innovation with the Company 101-112

M. PÉREZ CLAVIJO
CTICH: Centro Tecnológico de Investigación del Champiñón de La Rioja
CTICH: Technical Research Centre of Mushrooms in La Rioja 113-124

Zubía. Monográfico 25 61-83 Logroño 2013

PROPIEDADES GUSTATIVAS DE LOS VINOS TINTOS Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN QUÍMICA NO-VOLÁTIL

PURIFICACIÓN FERNÁNDEZ-ZURBANO[A,B*], MARÍA-PILAR SÁENZ-NAVAJAS[C]
ANA GONZALO-DIAGO[A,B], JOSÉ MIGUEL AVIZCURI[A,B]
MARIVEL GONZÁLEZ HERNÁNDEZ[A,D], VICENTE FERREIRA[E], MARTA DIZY[A,D]

RESUMEN

Este trabajo muestra las relaciones entre la composición química no volátil y las características organolépticas percibidas en boca, centrándose principalmente en la astringencia. Este atributo es muy complejo y habitualmente descrito con diferentes subcualidades como "secante", "punzante", "rugoso", "aterciopelado" o "sedoso" entre otras. Entre la composición química no volátil de los vinos, la composición polifenólica juega un papel destacado en la astringencia; sin embargo, no está clara la implicación de los diferentes compuestos. El análisis de estos compuestos en dos diferentes grupos de vinos ha permitido calcular modelos estadísticos significativos con capacidad predictiva para la astringencia. Las proantocianidinas o taninos juegan junto con otros compuestos un papel relevante en estos modelos matemáticos. La investigación de las tres subcualidades de la astringencia en la fracción tánica de diferentes vinos ha permitido encontrar que la concentración en la que estos compuestos están presentes puede inducir la subcualidad de la astringencia percibida.

Palabras clave: *vino, astringencia, compuestos fenólicos, análisis sensorial, atributos en boca*

a. Instituto de Ciencias de la Vid y el Vino (UR-CSIC-GR), Logroño, La Rioja.
b. Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja.
c. Centre des Sciences du Goût e de l'Alimentation, UMR5170, Universidad de Borgoña, INRA, 9E Boulevard Jeanne d'Arc, 21000 Dijon, Francia.
d. Departamento de Agricultura y Alimentación, Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja.
e. Laboratorio del Ánalisis del Aroma y Enología. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza.
* E-Mail: puri.fernandez@unirioja.es

This work shows the relationships between nonvolatile chemical composition and in-mouth organoleptic characteristics, particularly astringency. This attribute is very complex and it is usually described with different subqualities as “dried”, “puckering”, “rough”, “velvety” or “silky” among others. The phenolic compounds have a prominent role in the astringency; however it is not clear the involvement of the different phenolic compounds in this sensory property. The analysis of these compounds in two groups of wines has allowed to obtain statistically significant models with predictive capacity for astringency perception. The proanthocyanidins or tannins and other phenolic compounds have an important role in these mathematic models. The research of three subqualities of astringency in the tannic fraction of different wines has allowed to find the concentration rages at which these compounds are able to induce the subquality of the perceived astringency.

Key Words: *wine, astringency, phenolic compounds, sensory analyses, in-mouth attributes*

1. INTRODUCCIÓN

La percepción del flavor es el resultado de la combinación de todas las sensaciones percibidas en boca, incluyendo el aroma, el sabor y el tacto. El conocimiento del flavor así como su control resulta esencial en la industria del vino ya que la calidad y por lo tanto el valor añadido de un vino depende, principalmente de las características organolépticas del vino. La mayor parte de las investigaciones en el campo de la química del flavor del vino se han centrado en los componentes que contribuyen al aroma de los vinos y por lo tanto al análisis de los compuestos volátiles. La utilización de distintas estrategias analíticas incluido el análisis olfatométrico (GC-O, técnica que utiliza la cromatografía de gases como método de separación y la nariz humana como detector) ha hecho que en la actualidad se esté muy cerca de poder expresar el aroma del vino a partir de su composición química. Sin embargo, esto no es suficiente para poder comprender el flavor del vino, así Breslin (2001) anotó que los compuestos no volátiles responsables del sabor y las sensaciones táctiles crean la base psicosensorial del flavor sobre la que se construye el aroma de ahí la importancia que tiene el conocimiento no solo de la composición del aroma sino también del sabor y las sensaciones táctiles. De hecho, uno de los objetivos mas importantes del enólogo es encontrar el equilibrio entre las propiedades sensoriales que se producen en boca ya que la armonía alcanzada entre estas sensaciones aparentemente sencillas es una característica que distingue a un gran vino de uno que no lo es. Así, en vinos sin defectos detectables, las diferencias entre éstos son debidas a desequilibrios provocados por la acidez, astringencia, amargor,… (Martin, 2002). Estas características orosensoriales han sido fundamentalmente vinculadas a la fracción no volátil del vino. Sin embargo, y a diferencia de los estudios sobre la composición volátil, los estudios sobre la composición no volátil se

centran principalmente en los compuestos coloreados (antocianos y derivados) mientras que es menor el número de trabajos realizados sobre la composición no volátil del vino con capacidad de generar impacto sensorial en la percepción de atributos orosensoriales como el sabor, la astringencia o la persistencia (Hufnagel y Hofmann, 2008a; 2008b). Una exhaustiva revisión bibliográfica sobre la contribución de los compuestos no volátiles al flavor del vino ha sido recientemente publicada por Sáenz-Navajas, et al. (2012).

De las características organolépticas en boca la astringencia es una de las sensaciones mas complejas pero con un papel determinante en la calidad del vino tinto (Sáenz-Navajas et al. 2011). Esta sensación bucal es percibida y descrita con diferentes subcualidades como "secante", "punzante", "rugosa" pero también como "sedosa" o "aterciopelada" en toda la cavidad bucal (Gawel et al. 2007; Vidal et al., 2003; Vidal et al., 2004).

Entre la composición no volátil con una importante influencia en las sensaciones en boca cabe destacar la composición polifenólica de los vinos. Si bien la existencia de una relación entre la composición polifenólica y la astringencia ha sido ampliamente descrita (Brossaud et al. 2001; Lattey et al. 2007; Monteleone et al. 2004; Peleg et al. 1999; Preys et al., 2006; Vidal et al., 2004), la relación de los distintos grupos de compuestos polifenólicos con este atributo no está tan clara. Algunos autores (Bakker, 1998; Lesschaeve y Noble, 2005) definen como astringentes a los polifenoles con pesos entre 500 y 3000 Da, mientras que otros (Hufnagel y Hofmann, 2008a) lo asignan a la fracción de peso molecular mayor de 5 kDa. Igualmente, la contribución de las proantocianidinas (taninos condensados) a la astringencia de los vinos ha sido investigada por muchos grupos (Brossaud et al., 2001; Kallithraka et al. 2001; Peleg et al., 1999; Vidal et al., 2003). Sin embargo, algunos trabajos (Ishikawa y Noble, 1995) muestran que la concentración de taninos no es suficiente para explicar la diferente astringencia percibida en los vinos, ya que la presencia de LPP (pigmentos poliméricos grandes) parece contribuir a aumentar la astringencia (Bosselli et al. 2004; Landon et al. 2008; Villamor et al., 2009). Del mismo modo, la presencia de compuestos polifenólicos de bajo peso molecular como flavanoles monómeros y ácidos fenólicos, descritos principalmente como amargos (Brossaud et al., 2001; Cliff et al. 2007; Jaffré et al. 2009; Peleg et al., 1999), pueden incrementar la astringencia (Naish et al. 1993; Preys et al., 2006). Sin embargo, en otro trabajo los ácidos fenólicos son considerados como astringentes, mientras que los ácidos orgánicos son considerados amplificadores de la astringencia (Hufnagel y Hofmann, 2008a).

En este contexto, los objetivos planteados en una de las líneas de investigación de nuestro grupo han sido (1) establecer relaciones entre la composición química y las propiedades sensoriales evaluadas en boca, (2) buscar modelos con capacidad predictiva de la astringencia (3) validar la implicación sensorial de las proantocianidinas y (4) determinar la implicación de estos compuestos en las subcualidades sensoriales de la astringencia.

Compuesto	TR	M^+ [*m/z*]	Media	Max	Min	PD[a]	Umbral
Ácidos							
ácido *cis*-aconítico	3.2	175	3.52	4.70	2.34	**2.01**	0.1 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
ácido *trans*-aconítico	3.7	175	4.90	6.67	3.41	**2.00**	0.1 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
ácido gálico	4.0	171	42.06	74.27	19.81	**1.50**	50 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
ácido protocatechuico	6.7	155	6.02	10.21	3.30	*	32 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
éster etílico del ácido protocatechuico	23.7	183	2.01	5.25	0.08	*	9 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
Flavanoles							
catequina	9.3	291	78.77	126.20	49.86	1.06	119 (Scharbert, Holzmann, y Hofmann, 2004)
epigalocatequina	10.1	307	5.58	7.13	4.40	*	159 (Scharbert et al., 2004)
epicatequina	12.4	291	10.16	14.39	7.06	*	270 (Scharbert et al., 2004)
galato de epigalocatequina	14.0	459	8.57	13.54	5.04	*	110 (Scharbert et al., 2004)
Ácidos hidroxicinámicos							
ácido caftárico[2]	8.2	311	15.75	51.24	2.56	**10.24**	5 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
ácido cutárico[2]	9.8	295	10.84	20.40	1.99	**2.04**	10 (Okamura y Watanabe, 1981)
ácido cafeico	10.8	181	7.35	21.66	2.89	**1.67**	13.0 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
ácido *p*-cumárico	14.6	165	7.58	23.00	3.32	1.01	23.0 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
ácido ferúlico	18.8	195	1.89	2.90	1.48	*	13.0 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
Flavonoles							
quercetin-3-o-galactósido	24.6	465	2.29	4.75	1.00	**4.75**	0.2 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
quercetin-3-o-glucurónido	26.9	479	1.80	15.2	0.50	**15.20**	1.0 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
quercetin-3-o-glucósido	29.6	465	2.69	3.35	0.61	*	0.1 (Scharbert et al., 2004)
miricetina	32.2	319	8.83	13.7	7.03	1.37	10 (Dadic y Belleau, 1973)
isorhamnetin-3-o-glucurónido[3]	38.2	493	0.42	1.42	1.00	1.42	
kaempferol-3-o-glucósido	40.6	509	1.74	4.98	0.56	**8.82**	0.3 (Scharbert et al., 2004)
isorhamnetin-3-o-glucósido	42.5	479	0.23	1.42	0.88	1.29	1.1 (J. C. Hufnagel y T. Hofmann, 2008)
quercetina	46.8	303	3.42	7.32	2.17	*	10.0 (Dadic y Belleau, 1973)
kaempferol	61.6	289	5.30	6.45	0.77	*	20.0 (Dadic y Belleau, 1973)

[1] PD > 2 marcado en negrita. Si min > umbral del sabor, DP = max/min; si < umbral del sabor, DP = max/umbral sensorial
[2] Expresado como mg L^{-1} de ácido cafeico and cutarico, respectivamente
[3] Expresado como mg L^{-1} de querecetin-3-o-glucuronido
*max < umbral
ni: pico no identificado

Tabla 1. Vinos *Premium*: compuestos astringentes analizados por HPLC-DAD-MS en las 24 muestras. Tiempo de retención (min). Concentración media, máxima y mínima (expresadas en mg L^{-1}). Parámetro discriminante (PD). Umbral sensorial expresado en mg L^{-1}.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Vinos

Veinticuatro vinos tintos españoles envejecidos procedentes de 11 Denominaciones de Origen españolas: D.O.Ca.Rioja (7 muestras), D.O.Ribera del Duero (5 muestras), D.O.Toro (2 muestras), una muestra de D.O.Cariñena, D.O.Calatayud, D.O.Jumilla, D.O.Somontano, D.O.Ca.Priorato, D.O.Bierzo, D.O.Penedés, D.O.Montsant, un vino "Vi de Taula de Balears" y otro de "Vino de la Tierra de Castilla". Todos los vinos pertenecen al segmento *Premium* con un precio de entre 15 y 20 euros/botella y fueron seleccionados de acuerdo a criterios de ventas con el fin de tener una muestra representativa de estos vinos tintos existentes en el mercado español.

En base al mismo criterio de ventas vinos comprendidos en un intervalo de precios entre 6 y 14 euros/botella 34 vinos tintos envejecidos españoles procedentes de 13 D.O. españolas: D.O.Ca.Rioja (5 muestras), D.O.Ribera del Duero (3 muestras), D.O.Cariñena (3 muestras), "Vino de la Tierra de Castilla" (3 muestras), D.O.Ca.Priorato (3 muestras), D.O.Penedés (3 muestras), y uno de cada una de las siguientes Denominaciones D.O.Navarra, D.O.Utiel-Requena, D.O.Borja, D.O.Calatayud, D.O.Yecla, D.O.Alicante, D.O.Toro, D.O.Dominio de Valdepusa, D.O.Dehesa del Carrizal, D.O.Somontano, D.O.Ribera del Jiloca, D.O.Ribera del Queiles, D.O.Bierzo y un vino de "Baleares". Estos vinos, por lo tanto, representan una muestra aleatoria de los vinos tintos españoles pertenecientes al segmento *Estándar alto* vendidos en el mercado español.

2.2. Análisis sensorial descriptivo por un panel entrenado

Un total de 35 estudiantes y miembros del personal de la Universidad de La Rioja y del ICVV fueron reclutados en base a su motivación y disponibilidad durante 13 semanas. La participación no fue remunerada. De entre los 35 panelistas, se seleccionaron 32 (12 hombres y 20 mujeres de entre 21 y 62 años) por su regular asistencia a las sesiones de entrenamiento.

Los panelistas asistieron a 8 sesiones de entrenamiento sensorial (cada sesión tenía una duración aproximada de una hora) durante un periodo de dos meses, durante el cual trabajaron en subgrupos dirigidos por el mismo líder y siguiendo las mismas directrices para evitar diferencias en el entrenamiento entre los distintos subgrupos. En el entrenamiento, se les mostraron a los panelistas distintas referencias de sabor y astringencia. Así, se les proporcionó disoluciones conteniendo diferentes concentraciones de azúcar de mesa (0-12 g L^{-1}) para el dulzor, ácido tartárico (0-1.5 g L^{-1}) para la acidez, sulfato de quinina (0-10 mg L^{-1}) para el amargor y sulfato de potasio y aluminio (0-5 g L^{-1}) para el atributo de astringencia, para así ayudarles en la discriminación y reconocimiento de las distintas sensaciones orales. El periodo de entrenamiento constó de dos fases: una de entrenamiento general y otra de entrenamiento específico. Durante la fase de entrenamiento

Parameters/compounds	M^+ (*m/z*)	TR	Media	Max	Min	PD[1]	Umbral sensorial
Ácidos							
ácido *cis*-aconítico + n.i.	175	3.1	3.11	4.73	1.40	**3.38**	0.1
ácido *trans*-aconítico	175	3.6	4.10	5.35	2.75	**1.95**	0.1
ácido gálico	171	3.9	46.61	68.01	28.36	1.36	50
ácido protocatechuico	155	6.3	7.93	14.08	2.98	*	32
éster etílico del ácido protocatechuico	183	22.2	14.13	32.31	6.19	**3.59**	9
Flavanoles							
procianidina B1	579	8.4	11.18	15.24	7.64	*	139
epigalocatequina	307	8.6	7.84	11.39	6.18	*	159
catequina	291	8.9	18.75	23.40	12.90	*	119
procianidina B2	579	9.7	12.42	16.37	9.19	*	110
epigalocatequina galato	459	9.9	11.70	15.48	8.67	*	87
epicatequina	291	11.7	18.25	39.25	12.99	*	270
galato de catequina	443	13.7	13.61	16.97	11.28	*	110
galato de epicatequina	443	17.4	7.84	11.39	6.18	*	110
PAs precipitables con proteinas			10.2	14.3	6.9	**2.1**	n.a.
PAs totales			252.6	550.9	40.5	**13.6**	12.0
Ácidos Hidroxicinámicos y derivados							
ácido *cis*-caftarico	311	7.5	4.28	5.47	2.63	1.09	5[a]
ácido *trans*-caftarico[2]	311	7.9	25.97	60.80	9.80	**6.20**	5[a]
ácido *trans-p*-cutarico[2]	295	9.3	14.83	23.10	5.90	**2.31**	10
ácido *trans*-cafeico	181	10.2	8.91	13.10	5.04	1.31	10
ácido *trans-p*-cumárico	165	13.5	2.37	3.57	1.72	*	23
ácido *trans*-ferúlico	195	19.4	4.34	7.23	2.75	*	13
Flavonoles							
miricetin-3-*O*-glucosido	451	17.6	2.51	6.35	0.29	**6.35**	1.0
quercetin-3-*O*-galactosido	465	23.3	3.33	6.52	0.86	**7.58**	0.2
quercetin-3-*O*-glucuronido	465	24.3	9.42	17.91	1.09	**16.4**	1.0
quercetin-3-*O*-glucosido	479	27.9	2.42	13.38	0.07	**133.8**	0.1
miricetina	319	29.2	8.43	10.65	7.98	1.33	3.1
kaempferol-3-*O*-glucosido	509	36.0	7.96	15.20	6.18	**2.46**	0.3
isorhamnetin-3-*O*-glucosido[3]	479	38.6	0.78	6.96	0.10	**6.33**	1.1
quercetina	303	44.0	7.44	16.30	0.08	1.6	10
kaempferol	287	58.3	4.33	40.59	0.09	**2.03**	20

[1] PD > 2 marcado en negrita
[2] Expresado como mg L^{-1} de ácido cafeico and cutárico, respectivamente
[3] Expresado como mg L^{-1} de quercetin-3-o-glucuronido
*max < umbral
ni: pico no identificado

Tabla 2. Vinos *Estándar alto*: compuestos astringentes analizados por HPLC-DAD-MS en las 34 muestras. Tiempo de retención (min). Concentración media, máxima y mínima (expresado en mg L^{-1}). Parámetro discriminante. Umbral sensorial expresado en mg L^{-1}.

general (4 sesiones), los panelistas se familiarizaron con los atributos y con el uso de las escalas de intensidad para la evaluación del dulzor, acidez, amargor, astringencia, intensidad aromática, intensidad global y persistencia. Durante una sesión típica los panelistas evaluaban entre tres y cinco vinos diferentes a los 24 del estudio de manera que anotaban las propiedades gustativas como el dulzor, acidez, amargor y astringencia sobre una escala de 10 puntos (0 = "ausencia", 1 = "muy bajo" y 9 = "muy alto"), la intensidad aromática y global sobre una escala de 9 puntos (1 = "muy baja" y 9 = "muy alta") así como la persistencia (1 = "muy corta" y 9 = "muy larga"). Los vinos seleccionados para esta fase del entrenamiento presentaron propiedades orales muy marcadas y fácilmente reconocibles entre los que se incluyeron vinos tintos, rosados y blancos con diversos orígenes y variedades. Las sesiones terminaban con una discusión en la que el líder del panel comparaba las intensidades de las propiedades evaluadas en boca dadas por los panelistas para la descripción de cada vino.

La fase de entrenamiento específico constó de otras cuatro sesiones durante las cuales los panelistas se familiarizaron con el espacio sensorial del tipo de muestras objeto de estudio. En esta fase, los panelistas describieron las propiedades orales de distintos vinos españoles comerciales envejecidos en barrica y que poseían un rango de precio de entre 15 y 20 euros/botella distintos de los seleccionados para el estudio para posteriormente evaluar estos. Una vez concluida la evaluación de estos vinos, se comenzó otro entrenamiento específico donde los panelistas se familiarizaron con muestras de vino comprendidas en el rango de precios entre 6 y 14 euros/botella distintos nuevamente a los del estudio, concluido este entrenamiento los panelistas evaluaron los 34 vinos seleccionados para el estudio.

El panel entrenado describió los vinos por duplicado. Diez mL de muestra se presentaron al panel en copas negras normalizadas (ISO NORM 3591, 1977) codificadas con números de tres cifras, cubiertas por placas Petri y colocadas de acuerdo a un orden aleatorio. En el caso de las muestras *Premium* cada panelista completó un total de cinco sesiones (alrededor de 45 min cada una) en cinco semanas durante las cuales se llevó a cabo el análisis de las 48 muestras (24 vinos x 2 réplicas) del estudio (9-10 vinos por sesión). Las muestras de vino del segmento *Estándar alto* fueron evaluadas en 4 sesiones (de unos 45 min. cada una) durante 4 semanas. En cada sesión se introdujo una muestra por duplicado para evaluar la reproducibilidad del panel. Nuevamente el número de muestras presentadas en cada sesión osciló entre 9 y 10 por sesión.

Los panelistas debían probar los vinos y anotar las puntuaciones en las escalas descritas anteriormente para los atributos evaluados en boca: dulzor, acidez, amargor, astringencia, intensidad global y persistencia. Entre muestra y muestra los panelistas debían enjuagarse la boca de acuerdo con el protocolo descrito por Colonna et al. (2004).

Todos los vinos se sirvieron a temperatura ambiente y se evaluaron en cabinas individuales. Los panelistas no fueron informados sobre la naturaleza de las muestras a evaluar.

2.3. Tests triangulares con vinos fortificados

Con el fin de determinar el papel sensorial que la fracción tánica juega en las sensaciones en boca de los vinos, se realizaron diferentes test triangulares. Un panel no entrenado formado por 18 personas (12 hombre y 6 mujeres, entre 23 y 46 años) realizaron 2 tests triangulares por duplicado. Las muestras presentadas en el test triangular fueron un vino neutro y el mismo vino fortificado con la fracción tánica a estudiar. El vino neutro empleado para este experimento presentó baja intensidad aromática y sus propiedades en boca eran poco marcadas, siendo su contenido polifenólico y la percepción de su astringencia especialmente bajo.

2.4. Evaluación sensorial de la fracción tánica de los vinos

Debido al factor genético que implica la percepción del sabor amargo, 35 personas fueron sometidas a a dos diferentes test con el fin de evaluar su capacidad de percepción de dicho sabor (Gonzalo-Diago et al. 2013). Los 18 sujetos que respondieron correctamente a ambos test fueron seleccionados como panelistas. Estos panelistas fueron entrenados durante 6 semanas (2 sesiones de 60 min por semana). El entrenamiento se realizó en dos etapas: un entrenamiento general y un específico. Durante el entrenamiento general se proporcionó al panel diferentes referencias del sabor y de los términos de astringencia con el fin de que fuesen reconocidos y diferenciados. Se prepararon diferentes disoluciones acuosas en diferentes concentraciones, los panelistas se familiarizaron con las disoluciones estándar de referencia, estos discutieron sobre los términos de la astringencia y acordaron un término descriptivo para cada uno de las disoluciones astringentes proporcionadas que fueron aterciopelado, punzante y secante. Durante el entrenamiento específico, los panelistas siguieron trabajando con estándares de sabor y astringencia y con fracciones 2 procedentes de vinos distintas a las del estudio posterior.

Las fracciones objeto de estudio se obtuvieron a partir de 6 vinos jóvenes con diferencias significativas en la astringencia, los cuales fueron previamente desalcoholizados y desaromatizados. Las seis fracciones II fueron descritas por duplicado en una única sesión. Cuatro mililitros de cada fracción fue presentada en copas negras cubiertas con placas Petri y etiquetadas con códigos de tres cifras seleccionados de manera aleatoria. El experimento de evaluación sensorial se realizó de forma similar a lo descrito en el apartado 2.2.

2.5. Análisis Químicos

2.5.1. Reactivos

Todos los compuestos químicos utilizados fueron de calidad analítica y todos los disolventes cromatográficos de calidad HPLC (Sáenz-Navajas et al. 2012; Sáenz-Navajas et al., 2010).

2.5.2. Fraccionamiento de la composición no volátil del vino

Estos análisis fueron realizados de acuerdo con lo descrito en Sáenz-Navajas y col, (2010). De acuerdo con el método, 2 mL de muestra fueron fraccionados por cromatografía preparativa de permeación en gel (GPC). Una primera fracción (F1) fue eluída con 60 mL de una mezcla de etanol/agua/ácido fórmico (55:45:0.05, v/v/v). La segunda fracción (F2) se recuperó por elución con 50 mL de una mezcla de acetona/agua (60:40, v/v). Estas dos fracciones una vez recolectadas por separado se llevaron a sequedad a vacío. F1 se redisolvió en 2 mL de una mezcla de ácido fórmico/agua (5: 95, v/v) y F2 en 2 mL de metanol. Todos los vinos fueron fraccionados dos veces y filtrados por 0.45 micrometros antes del análisis.

2.5.3. Análisis de F1 mediante HPLC–DAD

El análisis mediante HPLC–DAD se realizó con un cromatógrafo líquido modular de la casa Agilent y modelo 1100 (Waldbronn, Alemania) equipado con un inyector G1313A, una bomba cuaternaria G1311A, un desgasificador en línea G1379A, un horno G1316A, un detector de fila de fotodiodos G1315B y el software de Agilent Chemstation. La columna de fase reversa fue una Kromasil 100-C18 (5 micrometros de tamaño de partícula y 250mm×46mm d.i.), protegida con una precolumna del mismo material (Teknokroma, Barcelona, España). Los compuestos fenólicos se eluyeron mediante las siguientes condiciones: 1 ml min^{-1} de velocidad de flujo; columna termostatizada a 40°C; disolvente A: ácido fórmico/agua (5: 95, v/v); disolvente B: acetonitrilo (100%); gradiente: isocrático 0% B durante 2 min, de 0 a 8% de B en 3 min, de 8 a 20% de B en 55 min, de 20 a 30% de B en 10 min, de 30 a 50 % de B en 1 min, de 50 a 100% de B en 2 min, isocrático en 100% de B durante 7 min, de 100 a 0.0% B en 1 min y 0% de B durante 9 min, seguido de un lavado y acondicionamiento de la columna.

Treinta microlitros de F1 (en ácido fórmico/agua, 5:95 v/v) se inyectaron directamente en el sistema de HPLC y cromatografiados. Los espectros en el UV–vis se adquirieron de 250 a 700 nm, con una ancho de banda de 2.0 nm. Los cromatogramas se adquirieron a 515 nm para la cuantificación de los antocianos, a 365 nm para los flavonoles, a 313 nm para los ácidos fenólicos y a 280 nm para los flavanoles. Las curvas de calibración se obtuvieron inyectando diferentes concentraciones de los estándares. El rango lineal de las curvas de calibración ($r^2 > 0.99$ en todos los casos) fue de 0.01 (límite de detección) a 1 mg L^{-1} para los compuestos con concentraciones más bajas y de 1.0 a 100 mg L^{-1} para el resto. Las concentraciones fueron determinadas a partir de las ecuaciones de regresión lineal. Los datos cuantitativos de los compuestos identificados se obtuvieron mediante interpolación de las áreas relativas en las rectas de calibración construidas a partir de los compuestos puros. Cada medida se realizó en duplicado.

Fig. 1a)

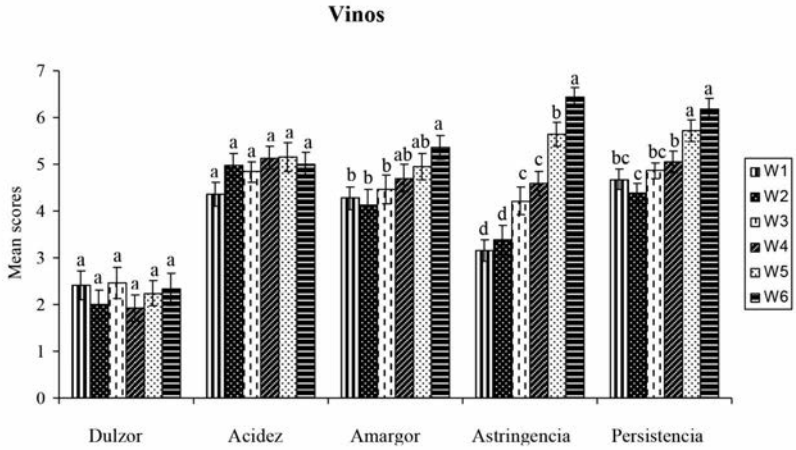

Fig. 1b)

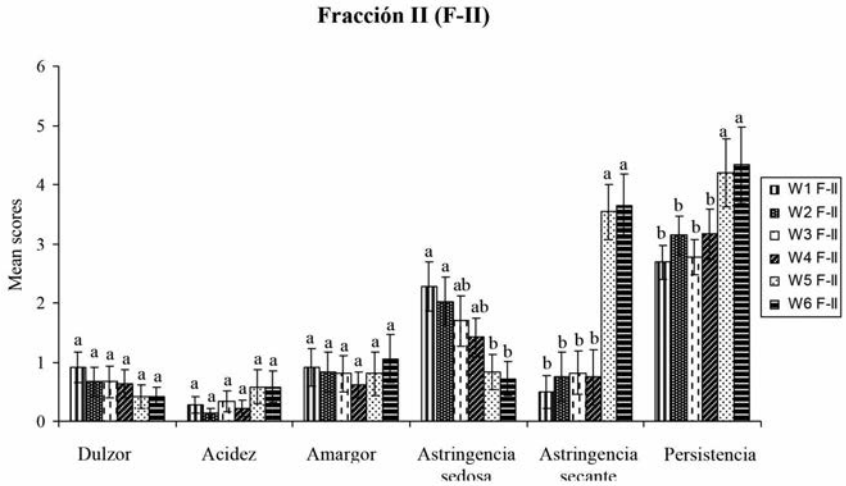

Figura 1: Puntuaciones medias sensoriales de los vinos (a) y de las fracciones II (b). Las barras de error están calculadas como $s/(n)^{1/2}$, (s) desviación estándar; (n) número de panelistas. Diferentes letras indican la existencia de diferencias significativas entre muestras ($P \leq 0,05$).

2.5.4. Determinación del contenido en proantocianidinas (PAs) totales

La prueba de la vainillina para la cuantificación de las PAs totales se realizó de acuerdo con un método ya descrito (Sun et al. 1998). Para ello se prepararon dos disoluciones: una disolución de ácido sulfúrico en metanol al 10% (Dn1) y otra disolución de vainillina en metanol al 1% (Dn2). A partir de los 2 mL de F2 disuelta en metanol se prepararon tres muestras: un blanco (2.5 mL de metanol + 2.5 mL de Dn1 + 1 mL de F2), una referencia (2.5 mL de Dn2 + 2.5 mL de Dn1 + 1 mL de metanol) y la muestra (2.5 mL de Dn2 + 2.5 mL de Dn1 + 1 mL de F2). La absorbancia de los aductos coloreados formados entre la vainillina y las PAs se midió a 500 nm.

2.5.5. Análisis químico de la astringencia

Las PAs precipitables con proteínas (PPAs) se determinaron utilizando la ovoalbúmina como agente de precipitación y disoluciones de ácido tánico como estándares de acuerdo con lo descrito por Llaudy et al. (2004). Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) y por triplicado.

2.5.6. Análisis de los parámetros convencionales

Los parámetros enológicos convencionales de los vinos (etanol, pH, azúcares reductores, acidez volátil y total) fueron determinados mediante Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (IRFT) con un WineScan™ FT 120 (FOSS®), el cual fue calibrado con muestras de vino analizadas por métodos oficiales de la OIV. El índice total de polifenoles (IPT) se determinó a partir de la absorbancia a 280 nm.

2.6. Análisis de datos

Con el fin de evaluar el comportamiento del panel, se calculó un ANOVA a tres factores con los atributos evaluados en boca, dónde los factores fijos fueron: vino o fracción (F), juez (J) y réplica (R). En el caso de los atributos que mostraron una interacción significativa “vino x juez”, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) con el fin de evaluar el desacuerdo de evaluación de los jueces.

Las diferencias significativas entre las muestras para cada uno de los atributos sensoriales fueron determinados mediante un ANOVA de un factor con medidas repetidas.

Correlaciones significativas entre los parámetros químicos y sensoriales se determinaron mediante el cálculo de regresiones simples y los coeficientes de correlación de Pearson.

Los análisis estadísticos anteriores se realizaron con el software SPSS (IBM, Statistics version 19)

El cálculo de los modelos predictivos de la astringencia sensorial se realizó mediante regresiones de mínimos cuadrados parciales (PLSR), para lo que utilizó el software Unscrambler versión 9.7 CAMO (Trondheim, Norway).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis sensorial descriptivo de dos set de vinos

Dos grupos de vinos pertenecientes a dos segmentos del mercado (*Premium* y *Estándar alto*) fueron evaluados por un panel sensorial tal y como se ha descrito anteriormente. Los resultados obtenidos del ANOVA de tres factores para cada uno de los atributos en boca ("dulzor", "acidez", "amargor", "astringencia", "intensidad" y"persistencia global") mostraron que no hubo diferencias significativas entre las muestras repetidas evaluadas por el panel, lo que indica una evaluación consistente de los atributos citados y refleja una buena reproducibilidad del panel. Sin embargo, se encontró una interacción significativa (juez x vino) para el atributo "amargor". Un estudio mas detallado de los datos que los jueces dieron del atributo "amargor" en todos los vinos permitió ver que los jueces mostraron diferencias significativas en la interpretación de este atributo y por lo tanto este término no pudo ser considerado.

El resto de atributos evaluados en boca: "dulzor", "acidez", "astringencia", "intensidad" y "persistencia global" mostraron diferencias significativas entre los vinos para los dos grupos de vinos estudiados, excepto el "dulzor" en el grupo de vinos *Premium*. Este hecho indica que este atributo no es capaz de aportar diferencias sensoriales en este grupo de vinos.

Los resultados en ambos grupos de vinos tintos muestran que los atributos "intensidad" y "persistencia global" están altamente correlacionadas con la astringencia percibida ($p < 0.001$), lo que sugiere que ambas sensaciones están fundamentalmente relacionadas con la astringencia. Esto es bastante distinto en el caso de los vinos blancos, en donde ambas sensaciones ("intensidad" y "persistencia global" evaluadas en boca), están principalmente vinculadas a la percepción del aroma (Sáenz-Navajas et al. 2010)

3.2. Relación entre las propiedades sensoriales en boca y la composición química

3.2.1. Dulzor

La percepción sensorial del dulzor no estuvo correlacionada con el contenido en azúcares reductores en ninguno de los grupos de vinos tintos lo que es atribuido a los bajos niveles de azúcares reductores en ambos set de muestras (vinos secos). La concentración media de azúcares reductores en

los vinos tintos *Premium* y en los vinos de *Estándar alto* fueron respectivamente 2.70 y 1.89 g/L, los cuales están por debajo del umbral sensorial calculado en agua para la glucosa 3.24 g/L.

El etanol que en algunas ocasiones ha sido descrito como potenciador del sabor dulce (Zamora et al. 2006) no se ha encontrado significativamente correlacionado con este atributo sensorial en ninguno de los dos grupos de vinos tintos estudiados, lo que estaría de acuerdo con lo publicado por Blackman et al. (2010) y Sáenz-Navajas et al. (2011 y 2012).

Recientemente, hemos encontrado que el dulzor de los vinos secos está estrechamente relacionado con el aroma frutal (Sáenz-Navajas et al., 2010), así vinos tintos con la misma composición no volátil pero con un aroma mas frutal fueron percibidos y evaluados con mayor dulzor.

3.2.2. Acidez

En relación con la acidez percibida en ambos grupos de vinos se ha encontrado una correlación significativa entre este sabor y la medida de la acidez total ($P = 0.032$ y $P = 0.011$), lo que está de acuerdo con otros trabajos previos (Blackman et al., 2010). Sin embargo, la acidez sensorial no presentó ninguna correlación significativa ni con el pH ni con los ácidos málico o láctico.

3.2.3. Astringencia

La puntuaciones sensoriales dadas por el panel sensorial a los atributos "astringencia", "intensidad" y "persistencia global" se encontraron positivamente correlacionadas con el contenido total en polifenoles (IPT) de los vinos ($P < 0.001$ en todos los casos y en ambos grupos de vinos). Sin embargo la contribución de las diferentes familias de polifenoles a la percepción de la astringencia no está bien establecida. Con el fin de determinar y ampliar el conocimiento del papel que los polifenoles y otros compuestos presentes en el vino juegan en la astringencia 30 moléculas diferentes (ácidos y derivados de algunos ácidos, flavanoles, flavonoles y ácidos hidroxicinámicos) y dos índices analíticos (PAs precipitables con proteínas -PPAs- y PAs poliméricas totales –PAs-) con conocidas propiedades astringentes fueron cuantificados en los dos grupos de vinos con el fin de determinar si estos parámetros químicos pueden permitirnos obtener modelos de predicción de la astringencia sensorial en los vinos. Con el fin de asegurar que los modelos tienen máxima significación sensorial se tuvieron en cuenta dos criterios previos para restringir el número de variables a incluir en los modelos. Primero, se seleccionaron compuestos o grupos de compuestos cuya concentración en los vinos fuese superior al valor umbral, por lo menos en una muestra de cada grupo de vinos (criterio de actividad sensorial) y segundo, el intervalo de concentraciones en cada set de vinos debía ser suficientemente grande como para generar una diferencia sensorial (criterio de diferenciabilidad sensorial). Para este segundo crite-

Test	Adición	Concentración en el vino neutro (mg L^{-1})	Concentración en el vino fortificado (mg L^{-1})	*P*
1	Proantocianidinas poliméricas	84.25	700.22	**99.9%**
2	Proantocianidinas poliméricas	84.25	145.75	**95%**

Tabla 3. Tests triangulares para evaluar el efecto de la adición de proantocianidinas en las propiedades sensoriales en boca de un vino neutro.

Atributo	Juez (J) (df = 17)		Fracción (F) (df = 5)		Réplicas (R) (df=1)		F*J (df=85)		J*R (df=17)		F*R (df=5)	
	F	*P*	F	*P*	F	*P*	F	*P*	F	*P*	F	*P*
Dulce	15.13	**<0.001**	1.559	0.181	1.749	0.191	0.719	0.932	1.083	0.384	1.19	0.321
Ácido	7.564	**<0.001**	2.347	0.060	1.581	0.212	1.459	0.071	0.676	0.817	0.23	0.949
Amargo	9.895	**<0.001**	0.547	0.74	0.066	0.798	1.289	0.125	0.259	0.999	0.351	0.88
Astringencia Aterciopelada	5.764	**<0.001**	5.383	**<0.001**	0.023	0.88	1.103	0.328	0.747	0.746	1.547	0.184
Astringencia Punzante	4.995	**<0.001**	4.086	**0.002**	0.079	0.779	1.613	**0.015**	1.051	0.414	0.102	0.991
Astringencia Secante	7.863	**<0.001**	22.236	**<0.001**	1.326	0.254	1.332	0.129	1.791	0.064	1.213	0.313
Persistencia	14.983	**<0.001**	11.855	**<0.001**	0.02	0.888	0.93	0.63	1.185	0.295	0.224	0.951
Término combinado de las astringencias punzante y secante	5.078	**<0.001**	23.781	**<0.001**	0.189	0.665	1.149	0.266	0.869	0.611	0.828	0.534

Valores P significativos están marcados en negrita.

Tabla 4: ANOVA de tres factores para los atributos sensoriales evaluados en boca de las 6 fracciones II (18 panelistas).

rio se consideró el cociente de la concentración máxima y mínima de cada compuesto y parámetro analizado. De esta forma los compuestos que alcanzaron valores de max/min > 2 se consideraron con capacidad suficiente para inducir modificaciones sensoriales (Tablas 1 y 2). Además, de los compuestos seleccionados en base a estos criterios también se consideraron compuestos o variables que presentaron fuertes correlaciones con la astringencia sensorial como alcohol, azúcares reductores y malvidina-3-*O*-glucósido en el set de vinos tintos *Premium* y únicamente la variable alcohol en el caso del otro set de vinos tintos.

Teniendo en cuenta los compuestos/parámetros seleccionados de acuerdo con los criterios sensoriales anteriormente descritos se calcularon regresiones PLS obteniéndose dos modelos de predicción, uno para cada set de vinos:

Vinos *Premium*

Astringencia = 0,269 x Etanol + 0,203 x RS + 0,185 x PAs + 0,167 x t-Acon
+ 0,179 x Cout + 0,184 x Q-Gal

Vinos *Estándar alto*

Astringencia = -0,016 + 0,37 x Etanol + 0,29 x Procat + 0,23 x Cut + 0,50 x PPAs
+ 0,07 x c-Acon + 0,05 x Caft

En el caso del set de vinos *Premium*, el modelo incluye seis variables significativas: etanol, azúcares reductores (RS), PAs totales (medidas con el índice de la vainillina), ácido *trans*-aconítico (*t*-Acon), ácido *trans*-cutárico (*t*-Cut) y el flavonol quercetina-3-*O*-galactósido (Q-Gal). Como puede verse en el modelo todas las variables están positivamente correlacionadas con la astringencia sensorial.

En el caso del set de vinos *Estándar alto* el modelo obtenido para la astringencia sensorial descrita en los vinos incluye seis compuestos: etanol, el éster etílico del ácido protocatéquico, PAs precipitables con proteínas y los ácidos *trans*-Cutárico, *trans*-Caftárico y *cis*-Aconítico.

Ambos modelos construidos con vinos tintos pertenecientes a dos segmentos de mercado distintos incluyen el etanol, ácidos hidroxicinámicos, el ácido aconítico, así como dos parámetros relacionados con las proantocianidinas (taninos). Anotar que las variables PAs precipitables con proteínas y PAs totales están significativamente correlacionadas en ambos grupos de vinos. Por lo tanto ambos modelos sugieren que los taninos tienen un papel importante en la percepción de la astringencia pero que existen diferentes moléculas de bajo peso molecular que pueden tener un impacto en la astringencia.

3.3. Relevancia sensorial de la composición tánica de los vinos

El potencial sensorial en boca de la fracción tánica de los vinos ha sido evaluado mediante la adición de esta fracción en un vino neutro. Con el fin de utilizar una fracción tánica del vino y evitar el uso de preparados tánicos comerciales cuya composición analítica no siempre esta clara se seleccionó un vino tinto de elevada astringencia, la cual fue previamente caracterizada química y sensorialmente en otro estudio del grupo de investigación (Sáenz-Navajas et al., 2012). Este vino fue desalcoholizado y desaromatizado (Sáenz-Navajas et al., 2010) con el fin de disponer de una fracción sápida del vino libre de aromas y evitar las interacciones aroma-astringencia. Esta fracción no volátil fue separada por cromatografía de permeación en gel en fracción I (F-I) que contiene compuestos de bajo peso molecular y fracción II (F-II) que contiene compuestos de alto peso molecular. La fracción II fue liofizada y adicionada a un vino neutro en la misma concentración presente en el vino original astringente y diluida 10 veces. Un test sensorial triangular se realizó para determinar las diferencias entre el vino no fortificado y el fortificado realizándose en cada caso los test por duplicado. Como se muestra en la tabla 3, la adición de la fracción polimérica induce diferencias sensoriales significativas en la matriz de un vino neutro. La astringencia de la matriz fortificada fue descrita como más astringente por el 100% de los panelistas en el test 1, donde la adición de la fracción polimérica (taninos) se hizo en la concentración real del vino. En el test 2 el vino neutro fue fortificado con la fracción polimérica diluida 1:10. La evaluación sensorial muestra que en el test 2, la muestra fortificada no siempre fue descrita como astringente (50% de respuestas) sino que también fue descrita como ácida (60% de las respuestas). Estos resultados confir-

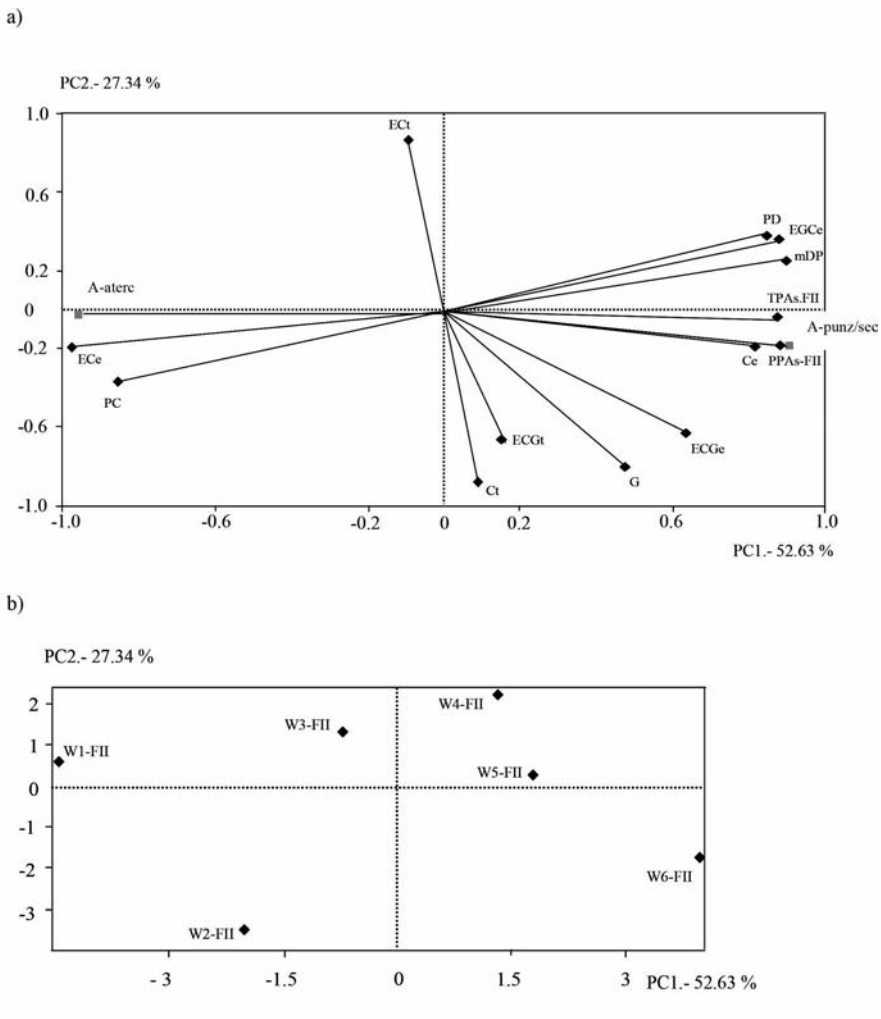

Figura 2: PCA sobre las componentes principales 1 y 2. a) variables químicas y sensoriales (astringencia aterciopelada: *A-aterc*; astringencia "punzante/secante": *A-punz/sec*). b) Proyección de las 6 fracciones II.

maron la destacada importancia sensorial de este grupo de compuestos en la astringencia y en las propiedades sensoriales de los vinos tintos.

3.4. Caracterización sensorial de las subcualidades de la fracción tánica del vino

Tal y como se ha comentado en la introducción de este artículo la astringencia es a menudo descrita de diferentes formas. Con el objetivo de evaluar las subcualidades de la astringencia aportadas por la fracción tánica a

los vinos se seleccionaron seis vinos jóvenes con diferencias significativas en el atributo astringencia. A partir de estos seis vinos desalcoholizados y desaromatizados se obtuvo la fracción II (F-II) de cada uno de ellos, la cual contiene los compuestos poliméricos cuya astringencia ha sido puesta de manifiesto en el apartado anterior.

Los panelistas, seleccionados en base a su capacidad para la detección del sabor amargo (Gonzalo-Diago et al. 2013) fueron entrenados en tres cualidades de la astringencia, denominadas por acuerdo con el panel como "aterciopelada", "punzante" y "secante". El panel resultó consistente en la evaluación de todos los términos menos en el atributo "punzante" como se muestra en la tabla 4. Los valores de la evaluación sensorial realizada a los seis vinos y sus correspondientes fracciones II se muestran en la figura 1. Como puede ser observado en esta figura todas las fracciones II fueron descritas con bajos valores (< 1) en los términos "dulce", "ácido" y "amargo". En efecto, los sabores ácido y amargo fueron atributos descritos en la evaluación sensorial de la fracción I (datos no mostrados) mientras el término dulce no fue significativo en ninguna. El hecho de que el sabor dulce sea residual en las dos fracciones no volátiles puede ser explicado porque los vinos usados para obtener las fracciones son todos vinos jóvenes secos, con bajos contenidos de azúcares residuales (< 5 g L^{-1}) y desaromatizados. La ausencia de aroma frutal en las fracciones evaluadas, permitiría explicar los bajos valores que los panelistas dieron a este término en ambas fracciones.

Claramente los resultados muestran (Figura 1b) que la fracción II fue únicamente descrita como astringente y persistente, mostrando este set de fracciones diferencias significativas sensoriales en los términos astringentes "aterciopelado" y "secante" y en el atributo "persistencia". Las fracciones procedentes de los vinos W1 y W2 fueron principalmente descritas como "aterciopeladas", mientras que las fracciones procedentes de los vinos W5 y W6 fueron evaluadas con puntuaciones bajas para este atributo. Por el contrario, estas dos últimas fracciones fueron las más puntuadas en el término "secante", siendo, las fracciones de los vinos W1, W2, W3 y W4 evaluadas con valores residuales en este atributo. En efecto, ambas sensaciones táctiles (aterciopelado y secante) están negativamente correlacionadas ($F = 18.88$, $P = 0.0122$, $r^2 = 0.83$) indicando esto que la cantidad y/o el tipo de compuestos presentes en esta fracción puede inducir percepciones distintas del atributo astringencia. Además, cabe destacar que ambos tipos de astringencia juegan, claramente, un papel relevante en la persistencia ya que, como puede verse en la figura 1b las seis fracciones fueron evaluadas como persistentes en un rango entre 2.6 y 4.3 mostrando diferencias significativas entre ellas. Las fracciones menos persistentes fueron las correspondientes a los vinos W1, W2, W3 y W4 y las más persistentes las de los vinos W5 y W6. Estas últimas fueron principalmente evaluadas como "secantes" por lo que la persistencia, en estas fracciones, parece deberse a este tipo de astringencia. Por el contrario, la persistencia de las fracciones de los vinos W1, W2, W3, W4, con valores < 1 en el atributo astringencia secante, parece deberse a la astringencia aterciopelada.

Además, parece existir una importante relación entre la astringencia evaluada en los vinos y la evaluada en las fracciones ya que se ha encontrado una tendencia en la correlación entre la suma de los valores sensoriales de las astringencias evaluadas en las fracciones con la astringencia global percibida en los vinos originales ($F = 4.9887$, $P = 0.0892$, $r^2 = 0.5550$). La ausencia de una correlación significativa puede deberse, probablemente, a que no se ha podido considerar la contribución de la astringencia "punzante".

Mirando más de cerca los datos dados por los panelistas a los atributos "aterciopelado", "punzante" y "secante" y con el fin de retener los valores que los panelistas dieron para el término "punzante" se construyeron términos combinados a partir de los tres términos individuales de astringencia, evaluando en cada nuevo término la consistencia de los jueces. Únicamente el término combinado resultante de considerar las astringencias "punzante" y "secante" mostró consistencia en el análisis de ANOVA realizado (Tabla 4). Teniendo en cuenta este término combinado de la astringencia se encontró una correlación positiva altamente significativa entre la astringencia evaluada en la fracción y la evaluada en el vino ($F = 10.788$, $P = 0.030$, $r^2 = 0.6619$). Igualmente, una correlación significativamente positiva se ha encontrado entre la persistencia percibida en este set de fracciones y la percibida en los vinos originales ($F = 16.51$, $P = 0.015$, $r^2 = 0.8049$).

Por lo tanto, de acuerdo con lo descrito anteriormente en otros grupos de vinos en relación con la existencia de una buena correlación entre la persistencia y la astringencia nuevamente una correlación significativamente positiva se ha encontrado entre la astringencia y la persistencia de los vinos originales ($F = 158.22$, $P = 0.0002$, $r^2 = 0.9692$). Una correlación similar se ha encontrado entre la suma de los valores de las astringencias y los valores de la persistencia evaluados en la fracción II ($F = 344.209$, $P = 4.98\ 10^{-5}$, $r^2 = 0.9856$). Estos resultados confirman que en vinos tintos el atributo persistencia esta altamente relacionado con el atributo astringencia y que los compuestos no volátiles que manifiestan astringencia son responsables también de la persistencia de los vinos tintos jugando los compuestos presentes en esta fracción un papel sensorialmente activo en ambos atributos.

3.5. Relación entre los datos sensoriales y químicos de la fracción tánica

El análisis de componentes principales (PCA) realizado con los datos químicos y los atributos sensoriales (estos últimos como variables ilustrativas) de la fracción II se muestra en la figura 2 cuyas dos primeras componentes acumulan un 79.97 % de la varianza total. Esta figura recoge la gráfica de la proyección de las variables (figura 2a) y de las muestras (figura 2b). Las seis fracciones son distribuidas en el plano (figura 2b) de acuerdo con la subcualidad de la astringencia evaluada en las mismas, así la muestra W6 F-II (mayor astringencia "punzante/secante") se proyecta a la derecha del plano y la W1 F-II (mayor astringencia "aterciopelada") a la izquierda, situándose

el resto de las fracciones II de acuerdo con los valores dados por los panelistas para ambos atributos. La primera componente está negativamente correlacionada con las variable epicatequina de extensión (-98%) y con el porcentaje de procianidinas (-90%) y positivamente correlacionada con las variables grado de polimerización medio (90%), PPAs y PAs (88% cada una), catequinas de extensión (87%), porcentaje de prodelfinidinas (85%) y en menor extensión con el porcentaje de epigalocatequinas de extensión (79%). La segunda componente está correlacionada con los flavonoles terminales de los taninos, principalmente epicatequina y catequina (88%, -87%, respectivamente) y en menor extensión con la epicatequina terminal (65%). Estos resultados muestran que el diferente contenido en proantocianidinas totales y precipitables con proteínas proporciona diferencias sensoriales en la astringencia percibida por los panelistas. La componente 2 únicamente diferencia las fracciones estudiadas por el tipo de flavanol que ocupa la posición terminal de la proantocianidinas, pero esta composición no influye en las sensaciones táctiles descritas en boca para esta fracción.

La proyección de las variables ilustrativas "aterciopelado" y el término combinado "punzante/secante" sobre las dos primeras componentes principales muestra que la astringencia "aterciopelada" tiene valores negativos de la PC1, mientras que el término combinado valores positivos. Cabe destacar que la astringencia "aterciopelada" está positivamente correlacionada con el porcentaje de epicatequina que forman parte de las unidades de extensión de los taninos y negativamente con la proporción de catequina, de epigalocatequina y por lo tanto con taninos tipo prodelfinidinas, es decir, con el incremento en la molécula de tanino de grupos hidroxilo. Además, este atributo presenta correlación negativa con el grado de polimerización, con la cantidad de taninos y con los taninos precipitables con proteínas.

La astringencia "punzante/secante" está positivamente correlacionada con los taninos que poseen una mayor proporción de los flavanoles catequina (Ce) y epigalocatequina (ECGe) y negativamente con los taninos constituidos con proporciones mas altas del flavanol epicatequina (ECe). Las PAs totales y precipitables están positivamente correlacionadas con el término "punzante/secante" y por lo tanto revelan la importancia de estos parámetros en la percepción de las subcualidades de la astringencia "sequedad" y/o "rugosidad".

La importancia del contenido en proantocianidinas en la percepción de la astringencia se ha confirmado. Además, aunque algunas diferencias en la composición de estos compuestos se han encontrado relacionadas con las subcualidades de la astringencia evaluadas y nuevos estudios cualitativos deben ser realizados en esta dirección, cabe destacar que la cantidad en la que estos compuestos están presentes en las muestras parece jugar un papel importante en la percepción de ambas subcualidades de la astringencia lo que estaría de acuerdo con lo apuntado por Gawel et al. (2007).

4. CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas muestran que la composición química analizada en los vinos contiene información sensorial relevante para algunos atributos gustativos importante de los vinos tintos. Los dos grupos de vinos analizados han permitido obtener modelos estadísticos que revelan compuestos o grupos de compuestos con un importante papel en la astringencia de los vinos. Aunque se ha validado la implicación de las proantocianidinas (taninos) en la astringencia son necesarios estudios similares con los otros compuestos de bajo peso molecular recogidos en los modelos con el fin de determinar su implicación en este atributo. La fracción tánica del vino ha sido descrita con las subcualidades de la astringencia "aterciopelada" y "punzante/secante", tales percepciones sensoriales parecen estar relacionadas con el contenido total de proantocianidinas, con las proantocianidinas precipitables con proteínas y con la proporción de flavanoles que forman parte de estas proantocianidinas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto de Estudios Riojanos (años 2008, 2010 y 2011) y por el proyecto del Ministerio de Educación (AGL2010-22355-CO2-01/02). A.G.D., J.M.A y M.P.S.N. agradecen a la Universidad de La Rioja, al Gobierno de Navarra y al Ministerio de Educación sus becas FPI y Postdoctoral, respectivamente.

A todos los panelistas que de forma desinteresada y comprometida han participado en los paneles sensoriales.

REFERENCIAS

BAKKER, J. (1998). Astrincency: A Matter of taste. *Biologist,* 45, 104-107.

BLACKMAN, J., RUTLEDGE, D. N., TESIC, D., SALIBA, A. y SCOLLARY, G. R. (2010). Examination of the potential for using chemical analysis as a surrogate for sensory analysis. *Analytica Chimica Acta*, 660(1-2), 2-7.

BOSSELLI, E., BOULTON, R. B., THORNGATE, J. H. y FREGA, N. G. (2004). Chemical and sensory characterization of DOC red wines from Marche (Italy) related to vintage and grape cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3843-3854.

BRESLIN, P. A. S. (2001). Human gustation and flavour. *Flavour and Fragrance Journal*, 16(6), 439-456.

BROSSAUD, F., CHEYNIER, V. y NOBLE, A. C. (2001). *B*itterness and astringency of grape and wine polyphenols. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7, 33-39.

CLIFF, M. A., KING, M. C. y SCHLOSSER, J. (2007). *A*nthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. *Food Research International*, 40, 92-100.

COLONNA, A. E., ADAMS, D. O. y NOBLE, A. C. (2004). Comparison of procedures for reducing astringency carry-over effects in evaluation of red wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research,* 10(1), 26-31.

DADIC, M. y BELLEAU, G. (1973). Polyphenols and beer flavor. *Proceedings of the American Society of Brewing Chemists*, 4, 107-114.

GAWEL, R., FRANCIS, L. y WATERS, E. J. (2007). Statistical correlations between the in-mouth textural characteristics and the chemical composition of Shiraz wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(7), 2683-2687.

GONZALO-DIAGO, A., DIZY, M., FERNÁNEZ-ZURBANO, P. (2013) aste and mouthfeel properties of red wines proanthocyanidins and their relation to the chemichal composition, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 8861-8870.

HUFNAGEL, J. C. y HOFMANN, T. (2008). Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(4), 1376-1386.

HUFNAGEL, J. C. y HOFMANN, T. (2008). Quantitative Reconstruction of the non-volatile sensometabolome of a red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9190-9199.

ISHIKAWA, T. y NOBLE, A. C. (1995). Temporal perception of astringency and sweetness in red wine. *Food Quality & Preference*, 6, 27-33.

JAFFRÉ, J., VALENTIN, D., DACREMONT, C. y PEYRON, D. (2009). Burgundy red wines: Representation of potencial for aging. *Food Quality & Preference*, 20, 505-513.

KALLITHRAKA, S., BAKKER, J., CLIFFORD, M. N. y VALLIS, L. (2001). Correlations between saliva protein composition and some T-I parameters of astringency. *Food Quality & Preference*, 12, 145-152.

LANDON, J. L., WELLER, K., HABERTSON, J. F. y ROSS, C. F. (2008). Chemical and sensory evaluation of astringency in Washington State red wine. *Am. J. Enol. Vitic*., 59 153-158.

LATTEY, K. A., BRAMLEY, B. R., FRANCIS, I. L., HERDERICH, M. J. y PRETORIUS, S. (2007). Wine quality and consumer preferences: Understanding consumer needs. *Aust. N. Z. Wine Ind.* J., 22, 33-39.

LESSCHAEVE, I. y NOBLE, A. C. (2005). Polyphenols: Factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences. *Am. J. Clin. Nutr.*, 81, 330-335.

LLAUDY, M. C., CANALS, R., CANALS, J. M., ROZES, N., AROLA, L. y ZAMORA, F. (2004). New method for evaluating astringency in red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52* (4), 742-746.

MARTIN, N. (2002). Sweet/sour balance in champagne wine and dependence on taste/odour interactions. *Food Quality and Preference*, 13(5), 295-305.

MONTELEONE, E., CONDELLI, N., DINNELLA, C. y BERTUCCIOLI, M. (2004). Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds. *Food Quality & Preference*, 15, 761-769.

NAISH, M., CLIFFORD, M. N. y BIRCH, G. G. (1993). Sensory astringency of 5-O-caffeoylquinic acid, tannin acid and grape seed tannin by a time intensity procedure. *J. Sci. Food Agric., 61*, 57-64.

OKAMURA, S. y WATANABE, M. (1981). Determination of phenolic cinnamates in white wine and their effect on wine quality. *Agricultural and Biological Chemistry*, 45(9), 2063-2070.

PELEG, H., GACON, K., SCHLICH, P. y NOBLE, A. C. (1999). Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimmers and trimers. *J. Sci. Food Agric.*, 79, 1123-1128.

PREYS, S., MAZEROLLES, G., COURCOUX, P., SAMSON, A., FISCHER, U. y HANAFI, A. (2006). Relationship between polyphenolic composition and some sensory properties in red wines using multiway analyses. *Analytica Chimica Acta,* 563(1-2), 126-136.

SÁENZ-NAVAJAS, M.-P., FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. y FERREIRA, V. (2012). Contribution of Nonvolatile Composition to Wine Flavor. *Food Reviews International*, 28(4), 389-411.

SÁENZ-NAVAJAS, M. P., AVIZCURI, J. M., FERREIRA, V. y FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. (2012). Insights on the chemical basis of the astringency of Spanish red wines. *Food Chemistry*, 134(3), 1484-1493.

SÁENZ-NAVAJAS, M. P., CAMPO, E., FERNÁNDEZ-ZURBANO, P., VALENTIN, D. y FERREIRA, V. (2010). An assessment of the effects of wine volatiles on the perception of taste and astringency in wine. *Food Chemistry*, 121(4), 1139-1149.

SÁENZ-NAVAJAS, M. P., ECHAVARRI, F., FERREIRA, V. y FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. (2011). Pigment composition and color parameters of commercial Spanish red wine samples: linkage to quality perception. *European Food Research and Technology*, 232(5), 877-887.

SÁENZ-NAVAJAS, M. P., MARTIN-LOPEZ, C., FERREIRA, V. y FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. (2011). Sensory properties of premium Spanish red wines and their implication in wine quality perception. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17(1), 9-19.

SÁENZ-NAVAJAS, M. P., TAO, Y. S., DIZY, M., FERREIRA, V. y FERNÁNDEZ-ZURBANO, P. (2010). Relationship between Nonvolatile Composition and Sensory Properties of Premium Spanish Red Wines and Their Correlation to Quality Perception. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(23), 12407-12416.

SCHARBERT, S., HOLZMANN, N. y HOFMANN, T. (2004). Identification of the astringent taste compounds in black tea infusions by combining instrumental analysis and human bioresponse. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(11), 3498-3508.

SUN, B. S., RICARDO-DA-SILVA, J. M. y SPRANGER, I. (1998). Critical factors of vanillin assay for catechins and proanthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4267-4274.

VIDAL, S., FRANCIS, L., GUYOT, S., MARNET, N., KWIATKOWSKI, M. y GAWEL, R. (2003). The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine like medium. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 564-573.

VIDAL, S., FRANCIS, L., WILLIANS, P., KWIATKOWSKI, M., GAWEL, R. y CHEYNIER, V. (2004). The mouth-feel properties of polisaccharides and anthocyanins in a wine like medium. *Food Chemistry*, 85, 519-525.

VILLAMOR R., HARBERSON, J. y ROSS, C. (2009). Influence of tannin concentration, storage temperature, and time on chemical and sensory properties of Cabernet Sauvignon and Merlot wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 60, 442-449.

ZAMORA, M. C., GOLDNER, M. C. y GALMARINI, M. V. (2006). Sourness-sweetness interactions in different media: White wine, ethanol and water. *Journal of Sensory Studies*, 21(6), 601-611.

ZUBÍA

25

Gobierno de La Rioja
www.larioja.org

Instituto
de Estudios
Riojanos