

LA HIDROMIEL Y EL VINO, COMPARACIÓN DE LOS AROMAS PRODUCIDOS DURANTE SU ENVEJECIMIENTO.

M. Carmona
A. Zalacain
G.L. Alonso
M^a R. Salinas

*Cátedra de Química Agrícola. E.T.S.I. Agrónomos,
Universidad Castilla-La Mancha.*

RESUMEN

La conservación prolongada del vino en una barrica de madera provoca cambios en las propiedades organolépticas de éste, debidas entre otras cosas a la capacidad del vino de extraer diversas sustancias de la madera. Muchos otros procesos de oxidación e interacción entre los compuestos de la compleja matriz del vino intervienen en esos cambios organolépticos que los franceses denominan "bouquet". Se estudiaron los compuestos aromáticos presentes en la hidromiel durante el envejecimiento en barricas, simplificando al máximo y dejando a un lado los complicados procesos antes comentados. Para ello se sometió a la hidromiel a un envejecimiento acelerado en presencia de virutas de roble americano con distinto grado de tostado. En este artículo se presenta la evolución de los aromas encontrados en la hidromiel analizados por cromatografía de gases-espectrometría de masas y se comparan con los de otros autores que estudiaron el proceso de envejecimiento del vino en barricas del mismo material.

INTRODUCCIÓN

La hidromiel es la bebida alcohólica más antigua de la que se tiene constancia. Su descubrimiento debió tener lugar cuando el hombre trató de almacenar la miel para su consumo posterior, no existía otra manera de endulzar los alimentos, y fermentó. Algún autor más atrevido sugiere que el hombre descubrió esta bebida alcohólica en un tronco hueco donde el agua de lluvia habría provocado la fermentación de la miel allí recolectada por un enjambre.

La miel es un producto muy estable debido a la alta concentración de azúcares, puede llegar a suponer alrededor del 80 por ciento, lo que impide el desarrollo de microorganismos siempre y cuando su contenido en agua sea inferior al 18-20%. Por encima de este valor se pro-

duce la fermentación de forma espontánea. La miel debe cosecharse madura para que esto no suceda. Las abejas dentro de la colmena se encargan de evaporar el agua sobrante contenida en el néctar que liban de las flores. Durante la manipulación de la miel en la extracción y envasado, se debe poner cuidado en que no absorba agua, puesto que es un producto muy higroscópico.

La hidromiel es tan antigua que ha adquirido casi una reputación mágica. Por ejemplo, el término "luna de miel", "honeymoon" en inglés, proviene de la costumbre de tomar bebidas fermentadas a partir de miel a lo largo de todo el mes (luna) posterior a la boda, lo que aseguraba fertilidad y que los bebés fueran varones. Aún hoy existe la tradición en Irlanda de despedir a los novios que parten a su viaje nupcial con un vaso de hidromiel. Existen muchos tipos diversos de hidromiel en los que se emplean frutas y jugos de éstas, aunque la hidromiel tradicional se hace solamente con miel, agua, y pequeñas cantidades de ácido. El ácido añadido se emplea para ajustar el pH y contrarrestar el excesivo dulzor de la miel.

La miel puede contener de forma natural gran cantidad de levaduras y bacterias, indeseables para la correcta evolución de la fermentación, sobre todo aquellas mieles que han permanecido largo tiempo en el interior de la colmena. Debido a las especiales características de la miel, estos organismos no pueden crecer hasta el momento en que aparece un entorno más adecuado, que en este caso es la disolución de la miel en agua para comenzar la fermentación. En la actualidad se emplean tres métodos para eliminar estos microorganismos previamente a la inoculación del tipo de levadura elegida: pasterización, ultrafiltración y sulfitado. La obtención de hidromiel se realiza de forma artesanal y en producciones limitadas, lo que explica que el método de pasterización haya sido el más empleado. Es sencillo de aplicar pero conlleva una pérdida de aromas de la miel. El sulfitado, al igual que la ultrafiltración, evita que se produzca esta pérdida y se aplica a la producción de hidromiel reproduciendo los protocolos empleados en enología.

El envejecimiento de la hidromiel en barricas de roble tiene exactamente la misma justificación que en el caso del vino. En la actualidad se emplean barricas de roble para envejecer a propósito el vino, transformándolo en busca de matices y sensaciones que nos resultan agradables. Pero en el pasado el único objeto que tenía poner el vino en una barrica era conservarlo sin que se estropease a lo largo del año. Se comprobó de forma empírica que de todas las maderas probadas: cerezo, fresno, castaño, haya, el roble era el más adecuado. Las pequeñas barricas que se emplean en enología actualmente ofrecen una elevada relación entre la superficie de contacto y el volumen de vino, lo que determina una mayor influencia por las cesiones de la madera. Este tipo de barricas se empezaron a emplear en el siglo XVIII por los países exportadores que tenían necesidad de recipientes fácilmente manejables durante las operaciones de carga y descarga (Usseglio, 1998). La apre-

ciación del gusto "a madera" en el vino se debe por lo tanto en gran medida a una consecuencia histórica.

Todos los procesos de tratamiento de la madera y las técnicas empleadas en tonelería para la fabricación de la barrica influyen en las características que posteriormente transmiten a las bebidas. Por ejemplo durante el proceso de secado de la madera se sabe que disminuye el contenido de taninos, y que si se realiza de forma natural se mantendrá alto el contenido de la forma *cis* de la metil-octalactona, más aromática, mientras que si se realiza un secado forzado disminuye su concentración elevándose la de la forma *trans*, menos aromática. El efecto del "curado" (secado natural) es muy acusado a partir de los 12 meses, tiempo mínimo si se quiere utilizar para construir barricas de crianza de vino y tiempo máximo si se destinan a envejecimiento de whisky, donde la percepción de astringencia es una cualidad organoléptica positiva.

El número de duelas empleado en la fabricación de la barrica parece influir en el proceso de envejecimiento del vino al modificar cuantitativamente el proceso oxidativo que tiene lugar. Cuantas más posea una barrica (normalmente entre 29 y 32) más intensa será la oxidación. Empleando las cualidades termoplásticas de la lignina, se plastifica por acción del calor, se curvan las duelas empleando calor al tiempo que se las humedece interiormente para mejorar la transmisión térmica y facilitar el curvado. La madera alcanza temperaturas entre 200-220°C produciéndose una degradación térmica que posteriormente se fomenta durante la fase de tostado. Según los trabajos de Chatonnet y Boidron (1989) el calentamiento medio (150-200°C) es el óptimo para la aparición de compuestos aromáticos. En estado puro las maderas de roble no poseen las cualidades organolépticas necesarias para la crianza de bebidas alcohólicas, motivo por el que se procede al "tostado" de aproximadamente los primeros 3 mm de la capa interna de la barrica. Este proceso multiplica los componentes aromáticos de la madera y su intensidad dependerá tanto de la especie de roble empleado como del uso final que se le dé a la barrica, estableciéndose por norma general cuatro niveles de tostado: ligero (5 min), medio (10 min), fuerte (15 min) y muy fuerte (20 min).

Para este trabajo se ha tratado de simular un proceso de envejecimiento de la hidromiel en presencia de virutas de roble a las que se han dado diferentes niveles de tostado, para comprobar así como tienen lugar algunas de las reacciones de termodegradación que se acaban de comentar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron cinco muestras de una hidromiel comercial producidas a partir de la misma fermentación. La muestra HM1 se utilizó como patrón de referencia y no fue sometida a ningún tipo de envejecimien-

to, esta muestra fue almacenada a 25°C. A las muestras HM2 y HM3, se le adicionaron virutas de roble americano sin tostar y fueron almacenadas a 25 y 35 °C , respectivamente. A las muestras HM4 y HM5, se le adicionaron virutas de roble americano tostadas a 200 °C durante 4 y 6 horas. Estas últimas muestras fueron almacenadas a 35 °C. Se añadió 0,5 g/l de virutas de roble en las distintas condiciones y las muestras fueron analizadas después de 4 semanas de almacenamiento.

Los aromas de la hidromiel se extrajeron y analizaron según el método propuesto para vinos por Díaz-Plaza y col. (2002). A 50 ml de hidromiel se le añadió 15 g de sulfato de amonio (Panreac, España) y se agitó durante 3 minutos. La disolución se extrajo con 8 ml de diclorometano (Merck, España) y se centrifugó a 2500 rpm durante 3 minutos. La fase orgánica fue separada y concentrada hasta un volumen de 0,5 ml en atmósfera inerte.

Se tomaron 20 µl de la muestra así preparada y se depositaron en un tubo de acero inoxidable (88,9 mm de longitud x 4,50 mm de diámetro interno) relleno con 0,170 g de adsorbente Tenax TA (60-80 Mesh. El tubo se introdujo en un equipo de desorción térmica ATD400 de Perkin Elmer conectado a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 (*Palo Alto, CA, USA*) con una columna capilar SGE 50 m x 0,22 mm DI de sílice fundida y fase estacionaria polar BP21 (*Ringwood, Australia*), que estaba conectado a su vez a un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5973 (*Palo Alto, CA, USA*).

Se empleó helio como gas portador. Todos los patrones y disolventes empleados eran de calidad cromatográfica. Los compuestos se identificaron empleando la librería NIST y por comparación de sus espectros de masas y tiempo de retención con los de patrones cromatográficos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar resulta necesario hacer distinción entre los compuestos aromáticos encontrados en la hidromiel y que provienen bien de la miel o bien del proceso de fermentación, y aquellos que han sido extraídos de la madera. Compuestos que se encuentran en la miel de forma natural son el benzaldehído y el bencenoacético (Figura 1) que mantienen prácticamente constantes sus niveles, con independencia el tratamiento al que se sometían.

De los compuestos formados durante la fermentación, tanto el 1,3-butanodiol como el 2,3-butanodiol no participan de manera importante en el aroma y su concentración no varía a lo largo del ensayo. El fenilalcohol (2-feniletanol) por el contrario si puede contribuir potencialmente en el aroma y a pesar de ser un compuesto originado en la fermentación puede, según algunos autores (Simpson, 1978), aumentar durante el enve-

jecimiento por la desaminación oxidativa de la fenilalanina, algo que no se produce en este caso. El estudio del comportamiento de los ésteres: citrato de etilo, succinato de dietilo (butanodioico dietil ester) y lactato de etilo, revela importantes diferencias con respecto al proceso que se da en los vinos. En el primero de ellos sorprende su concentración puesto que nunca está presente en grandes cantidades en otras bebidas como el vino. El ácido cítrico es según estudios de Huidobro y col. (1992) uno de los más importantes dentro del pequeño porcentaje (0,5%) que representan los ácidos orgánicos en la miel. Para el caso de los otros dos, en vino criado en barricas de roble la concentración del lactato de etilo es siempre superior a la de succinato de etilo y aumenta a lo largo del tiempo de envejecimiento (Tabla 1), al contrario de lo que sucede en la hidromiel.

Desde el punto de vista de los cambios producidos por las reacciones de termodegradación que se producen durante el proceso de tostado se pueden resumir de la siguiente manera:

- Los polisacáridos se degradan para formar aldehídos furánicos que en general tienen olores a almendras tostadas. Las aldohexosas constituyentes de la celulosa producen hidroximetilfurfural y metilfurfural, mientras que las pentosas constituyentes mayoritarias de las hemicelulosas producen furfural.
- La degradación de la lignina produce fenoles volátiles (guayacol, eugenol), fenilcetonas que no tienen importancia organoléptica, y aldehídos fenólicos (vainillina, siringaldehído, coniferaldehído).
- Finalmente los lípidos se degradan para formar lactonas que participan de forma importante en los aromas provenientes de la madera al tener umbrales de percepción muy bajos.

En la miel están presentes de forma natural derivados furánicos provenientes de la descomposición de los monosacáridos en medio ácido. Su concentración aumenta progresivamente durante el almacenamiento de la miel y sobre todo si se la somete a tratamientos térmicos, por lo que se emplea el 5-hidroximetilfurfural (HMF) como marcador de envejecimiento y manipulación. Los resultados obtenidos para este tipo de compuestos (Figura 2) demuestran que el contenido en la miel es tan alto que prácticamente no tiene influencia los posibles compuestos extraídos de la madera. Sólo en el caso de HM5 podría pensarse que el furfural proveniente de la madera tiene alguna contribución.

La vainillina que es un compuesto valorado de forma muy positiva en vinos tintos envejecidos en barrica, solamente apareció de forma importante en la muestra HM5 que corresponde a la sometida al mayor grado de tostado.

Las lactonas se encuentran en la miel en concentraciones que se pueden calificar de elevadas (Tabla 2), muy superiores a lo que pueden llegar a representar en el vino (Etiévant, P. X., 1991). Las whisky-lactonas, que son las lactonas que en principio provienen únicamente de la cesión de la madera a la hidromiel, a bajas concentraciones recuerdan a la madera mientras que a concentraciones mayores recuerdan a coco (Chatonnet, 1990). Tienen gran importancia en el aroma final puesto que sus umbrales de percepción olfativa son muy bajos, 92 partes por billón (ppb) y 460 ppb para las formas *cis* y *trans* respectivamente en vinos blancos (Chatonnet, 1991). La relación entre las formas *cis* y *trans* de las metil-octalactonas permite discernir el origen botánico de la madera empleada para hacer las barricas. Así para vino blancos fermentados en barrica, Waterhouse y col. en 1994 establecieron que esta relación para el caso del roble americano se encuentra entre 5 y 8 con un valor medio de 61,3, y para el roble francés está entre 1 y 1,5 con un valor medio de 1,30,2. Relaciones similares encontraron otros autores para vinos tintos criados en Navarra en roble americano (Suberbiola, 1998). En los resultados presentados en la Figura 3 se observa que la relación para todas las muestras se encuentra en uno de estos rangos, confirmándose que el roble empleado en nuestros ensayos procedía del continente americano.

CONCLUSIONES

Algunos de los compuestos provenientes de la etapa de fermentación como son el 1,3-butanodiol, el 2,3-butanodiol y el 2-feniletanol, se encuentran en grandes cantidades como sucede en el vino pero no contribuyen de manera importante al aroma de la hidromiel envejecida.

La familia de ésteres: citrato de etilo, succinato de dietilo y lactato de etilo, también considerados en su mayor parte como sustancias generadas durante la fermentación, presentan grandes diferencias con lo que de forma general se puede encontrar en el vino. Probablemente se debe a la gran distancia que separa el mosto de la uva de la disolución de miel en agua, como materia prima de partida para la fermentación.

La elevada cantidad de derivados furánicos presentes de forma natural en la miel hace que no se observe ningún aumento en su contenido por la extracción de la hidromiel de los productos de degradación de la celulosa y hemicelulosas durante el tostado.

La aparición de aldehídos aromáticos en la hidromiel como la vainillina, sólo tendrá lugar cuando ésta se envejezca en barricas de roble que hayan sido sometidas a procesos de tostado prolongado.

Las lactonas, sustancias con sabor y aroma que se encuentran en gran cantidad de alimentos, se encuentran tanto en la miel como en la hidromiel en cantidades más importantes que en el vino, aumentando su contenido durante el envejecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- CHATONNET, P. (1991).** " Incidence du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins. Applications technologiques". Thèse de D.E.R., Université de Bordeaux II.
- CHATONNET, P. ; BOIDRON, J.N. ; PONS, M. (1990).** *Sci. Aliments*, 10, 565-587.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N. (1989).** " Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur la composition chimique. 2^a Partie: evolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage". *Conn. Vigene Vin*, 23, 4, 223-250.
- CRANE, E. (1979).** "Honey. A comprehensive survey". Heinemann. London.
- DÍAZ-PLAZA, E.M.; REYERO, J.R.; PARDO, F.; ALONSO, G.L. SALINAS, M.R. (2002).** "Influence of oak wood on the aromatic composition and quality of wines with different tannin content". *J. Agric. Food Chem.* 50, 2622-2626.
- HUIDOBRO, J.F.; RIVAS, P.M.; PARDO, M.A.; SIMAL-LOZANO, J.; MUNIATEGUI, S.; SANCHO, M.T. (1992)** "Ácidos orgánicos mayoritarios en la miel". *II Congreso Internacional de Química de la ANQUE*, vol.2, 259-268.
- ETIÉVANT, P. X. (1991).** "Wines". En Henk, Maarse (Ed) *Volatile compounds in foods and beverages*, Vol 3, Marcel Dekker Inc; New York, 483-580.
- SIMPSON, R.F. (1978).** "Aroma and compositional changes in wine with oxidation, storage and aging". *Vitis*, 17, 274-287.
- SUBERBIOLA, J. (1998).** "Envejecimiento en barrica de roble de vinos tintos de Navarra". Jornada técnica: La barrica de roble como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos. Edita Gobierno de La Rioja.
- USSEGLIO, L. (1998).** "Química enológica". Ediciones Mundi-Prensa.

Figura 1.
Compuestos fermentativos y propios de la miel.

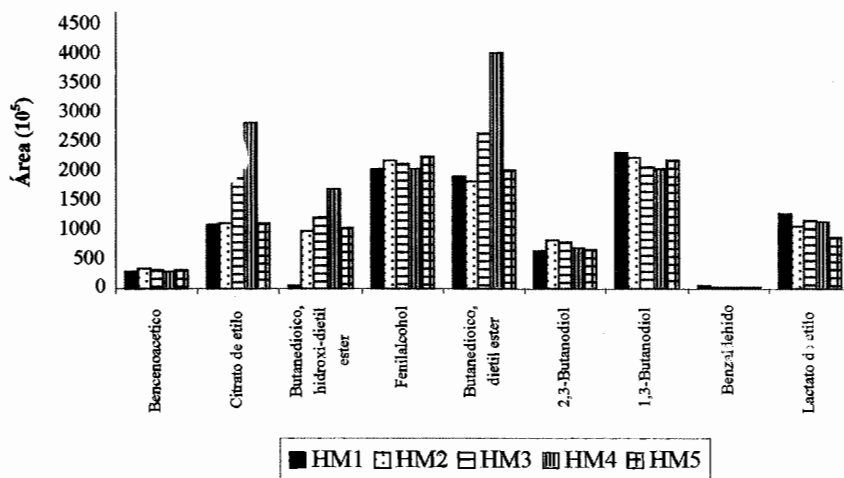


Figura 2.
Derivados furánicos encontrados.

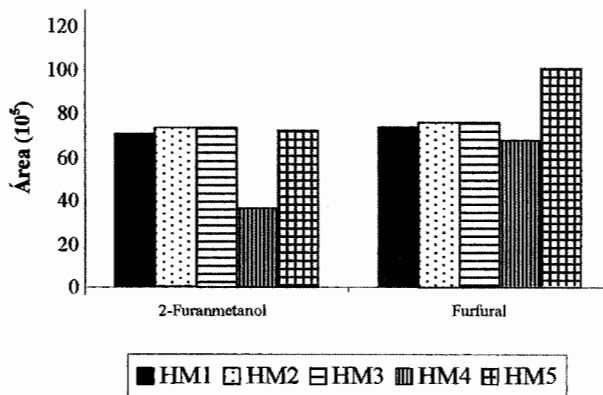


Figura 3.

Relación entre las formas cis/trans de las whiskylactonas de la hidromiel.

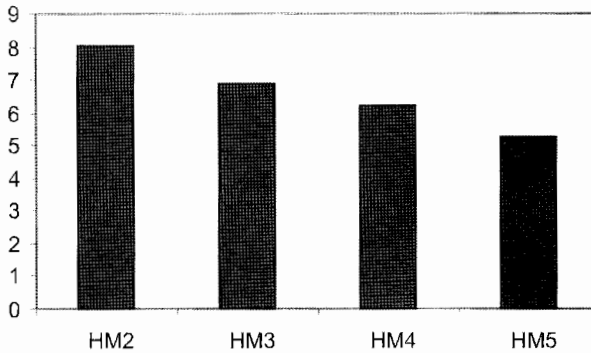


Tabla 1. Evolución de los compuestos volátiles analizados a lo largo del envejecimiento en barricas de roble americano de vinos 50% tempranillo y 50% garnacha de Navarra (Suberbiola, 1998).

Compuestos	6 meses envejecimiento	12 meses envejecimiento	18 meses envejecimiento	24 meses envejecimiento
Lactato de etilo (mg/l)	78.96	145.72	195.43	234.45
Succinato de etilo (mg/l)	15.54	13.40	19.51	20.70
Furfural (mg/l)	0.263	0.579	0.939	0.702
5-hidroxiacetilfurfural (mg/l)	0.455	0.476	0.558	0.701
Vainillina (mg/l)	0.193	0.328	0.373	0.429
Whiskylactona (µg/l)	851	1020.71	175.3	1214.7

Tabla 2. Valores promedio obtenidos por Crane (1979) en miel, expresados como tanto por ciento del total.

Componente	Promedio %	Rango %
Agua	17.2	13.4-22.9
D-levulosa (fructosa)	38.2	27.2-44.3a
D-dextrosa (glucosa)	31.3	22.0-40.7
Sacarosa	1.3	0.2-7.6
Maltosa	7.3	2.7-16.0
Polisacáridos	1.5	0.1-8.5
Ácidos libres (como glucónico)	0.43	0.13-0.92
Lactonas (como glucolactona)	0.14	0.0-0.37
Acidez total (como glucónico)	0.57	0.17-1.17
Cenizas	0.169	0.020-1.028
Nitrógeno	0.041	0.0-0.133