

La vinificación de las uvas aromáticas: Moscateles y Malvasías

Rocco Di Stefano*, Emilia García Moruno*, Monica Ribaldone**

* Istituto Sperimentale per l'Enologia, via P. Micca 35 — 14100 Asti (Italia)

** Consorzio per la tutela del Brachetto

Introducción

Las uvas aromáticas se pueden dividir en dos clases, Moscateles y Malvasías, dependiendo de cuál sea el alcohol terpénico monohidroxilado libre que predomina en el jugo de la uva, linalol o geraniol respectivamente (Di Stefano e Corino, 1984). Dentro de cada clase existen numerosas subclases que se diferencian por las relaciones entre los otros alcoholes terpénicos mono y dihidroxilados, en forma libre o glicosilada (Cravero et al., 1994; Ummarino et al., 1999).

Los Moscateles y las Malvasías se diferencian también por la cantidad de compuestos terpénicos libres del mosto, (los terpenos de los hollejos se encuentran casi en su totalidad en forma glicosilada) que puede ser elevada como en los Moscateles (linalol, óxido trans piránico del linalol, 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol) o más bien baja como en el caso de las Malvasías (en las cuales geraniol y 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol representan los compuestos libres principales), mientras que en los hollejos una característica en común de las dos clases es la presencia de elevadas cantidades de nerol y de geraniol en forma glicosilada (Di Stefano, 1989).

Los hollejos de las uvas de las variedades aromáticas contienen enzimas glicosidásicas (sobre todo β -glucosidasas) que pueden hidrolizar los heterósidos (β -glucósidos) terpénicos u otros heterósidos diversos (Aryan et al., 1987; Byron et al., 1988). Se ha observado (Di Stefano y García Moruno, 1995) que los enzimas β -glucosidásicos de las uvas hidrolizan con mayor facilidad los heterósidos del nerol, del geraniol y de los dos isómeros del 8-hidroxilinalol, mientras que es más difícil la hidrólisis de los demás glucósidos, entre ellos el del linalol. Por hidrólisis se producen también elevadas cantidades de ácido geránico.

La presencia de glucosa inhibe la actividad β -glucosidásica de los hollejos. Sin embargo, incluso en presencia de glucosa, durante la difusión de los heterósidos desde los hollejos al mosto se produce una hidrólisis que, en ciertas variedades de uva, puede ser bastante fuerte.

La hidrólisis de los heterósidos se ha observado también en las diversas fracciones de mosto obtenidas en el prensado de las partes sólidas de la uva, con un incremento de la actividad hidrolítica en función de la presión aplicada (Di Stefano et al., 1996).

Es evidente que el conocimiento de la composición terpénica y de la actividad enzimática de las uvas, que condicionan el aroma del vino final, sea de fundamental importancia para poder elegir la tecnología de vinificación.

En Italia con el Moscato bianco y con las Malvasías (Malvasia di Casorzo, Malvasia di Castelnuovo don Bosco, esta última en muchos aspectos parecida a los Moscateles, Brachetto d'Acqui, que son todas variedades tintas) se obtienen dos tipos de vino: uno espumoso y uno no espumoso. El primero se caracteriza por un contenido alcohólico de aproximadamente un 7% y una concentración de azúcares de aproximadamente 70 g/L y el segundo por un grado alcohólico del 5% y una cantidad de azúcares variable dependiendo de los gustos del productor.

En la vinificación del Moscato bianco se utiliza solo el mosto, que es rico de linalol que no resulta ni absorbido ni metabolizado por las levaduras. No interesa, por ejemplo en la vinificación del Asti Spumante, extraer los compuestos del hollejo (una eventual

criomaceración no conlleva un aumento sensible en compuestos terpénicos) ya que el aroma del vino final sería distinto del típico de este producto, con la introducción de rasgos debidos al geraniol o a los compuestos derivados de este. Además, en este caso es mejor que los heterósidos permanezcan en el vino final, como una especie de reserva aromática, ya que el linalol libre se transforma durante la conservación en compuestos inodoros o con bajo umbral olfativo todavía más rápidamente que el nerol y el geraniol.

En efecto, los vinos espumosos producidos con Moscato bianco o con variedades de composición terpénica parecida a los Moscateles, sufren una rápida pérdida de sus características aromáticas, que es tanto más rápida cuanto más bajo es el pH del vino y cuanto más alta es la temperatura de conservación. Todo esto se debe a la presencia del linalol como alcohol terpénico principal.

El linalol, alcohol terpénico terciario, sufre durante la conservación de los Moscateles reacciones de racemización (Doglia, 1993; García Moruno, 1999), de isomerización, de hidratación y de ciclización más rápidas que las que suceden a partir del nerol, del geraniol y del citronellol, es decir, los compuestos que predominan en las Malvasías, los cuales son alcoholes terpénicos monohidroxilados primarios.

Por lo que concierne a las Malvasías tintas, en cuya vinificación se utilizan también los hollejos, el geraniol, prácticamente el único alcohol terpénico monohidroxilado presente en el mosto, es en parte metabolizado por las levaduras y en parte reducido a citronellol. Las levaduras forman además, derivados acetilados de geraniol, citronellol y nerol (Di Stefano et al., 1992). A causa de este metabolismo y de las elevadas concentraciones de glucosa presentes en el mosto durante toda la fase de preparación de estos vinos, los enzimas glicosidásicos del mosto, o exógenos, o de las levaduras, no pueden transformar en terpenos libres los glucósidos del nerol y del geraniol presentes en el mosto. Estos compuestos, por lo tanto, permanecen en forma glicosilada, es decir, no aromática, en el vino final.

Las técnicas tradicionales de vinificación establecen, para la extracción del color y de los compuestos terpénicos de los hollejos de las Malvasías tintas, continuos remontados cuando la fermentación todavía no ha empezado, o una fermentación parcial en presencia de los hollejos también con frecuentes remontados. Estas dos técnicas son insuficientes sea para extraer la gran cantidad de glicósidos del nerol y del geraniol de los hollejos, sea para hidrolizar los glicósidos terpénicos, ya que el contacto del mosto con los hollejos frena los procesos de difusión y de hidrólisis. Sin embargo, es probable que en las materias sólidas de la vendimia que forman el sombrero y que no están en contacto directo con el mosto, se realicen condiciones más favorables (concentraciones de glucosa más bajas, temperaturas más altas, pH más altos, respecto al mosto) para la hidrólisis de algunos heterósidos (por ejemplo los del geraniol) a cargo de las β -glucosidasas del uva.

Actualmente se usan técnicas de vinificación que en parte tienen en cuenta lo anteriormente dicho. Estas técnicas establecen la fermentación en presencia de los hollejos hasta una cantidad de alcohol limitada y un número variable de remontados durante este periodo. En general el mosto que se obtiene es suficientemente rico en antocianos y en geraniol; sin embargo, teniendo en cuenta que el mosto base para la producción de vinos espumosos debe ser clarificado y reinoculado con levaduras, el geraniol producido por hidrólisis a partir de los glicósidos de los hollejos en parte será metabolizado por las levaduras y en parte transformado en citronellol, que a su vez puede ser metabolizado, con una sensible pérdida del geraniol producido durante la fermentación del sombrero. Para tratar de resolver estos problemas se ha elaborado la técnica de vinificación que se presenta en este trabajo. Esta técnica consiste en la fermentación separada de los hollejos para favorecer una mayor extracción e hidrólisis de los compuestos terpénicos de las Malvasías de uva tinta, con el consecuente aumento de la intensidad del aroma y de la calidad de los vinos que se obtienen con esta variedad.

La fermentación de los hollejos permite que tenga lugar la hidrólisis de una parte de los glicósidos del nerol y del geraniol y la extracción de los antocianos. En estas condiciones las concentraciones del geraniol y de su producto de reducción, el citronellol, son a pesar de la

actividad metabólica de las levaduras, suficientemente altas para los objetivos sensoriales que se quieren conseguir.

Resumen

Las uvas aromáticas se pueden dividir en dos clases, Moscateles y Malvasías, dependiendo del hecho de que el linalol o el geraniol, respectivamente, sean los alcoholes terpénicos monohidroxilados que predominan en el jugo de la uva. Dentro de cada clase existen numerosas subclases que se diferencian por las relaciones entre los otros alcoholes terpénicos mono y dihidroxilados, en forma libre y glicosilada. Otra diferencia entre los Moscateles y las Malvasías es la cantidad de compuestos terpénicos libres del mosto, (los terpenos del hollejo, en las dos clases, se encuentran casi en su totalidad como formas glicosiladas) que puede ser alto como en el caso del Moscatel (linalol, óxido trans piránico del linalol, 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol) o mas bien bajo como en el caso de las Malvasías (geraniol, 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol), mientras que en los hollejos es una característica común a las dos clases la presencia de elevadas cantidades de nerol y de geraniol en forma glicosilada. La composición terpénica de las dos variedades condiciona, además del aroma del vino final, la tecnología de producción. En Italia con el "Moscato bianco" y con las Malvasías ("Malvasia di Casorzo", "Malvasia di Castelnuovo don Bosco", esta última en muchos aspectos parecida a los Moscateles, "Brachetto d'Acqui", que son todas variedades tintas) se preparan dos tipos de vino: uno espumoso y uno no espumoso. El primero se caracteriza por un contenido alcohólico de aproximadamente un 7% y una concentración de azúcares de aproximadamente 70 g/L y el segundo por un grado alcohólico del 5 % y una cantidad de azúcares variable dependiendo de los gustos del productor. En la vinificación del "Moscato bianco" se utiliza solo el mosto (una eventual criomaceración no conlleva un aumento sensible en compuestos terpénicos), que es rico de linalol que no resulta ni absorbido ni metabolizado por las levaduras, mientras que en el caso de las Malvasías tintas, para cuya vinificación se utilizan también los hollejos, el geraniol, prácticamente el único alcohol terpénico monohidroxilado presente en el mosto, es metabolizado parcialmente por las levaduras y en parte reducido a citronellol y estos dos compuestos, además del nerol, son transformados en derivados acetilados. Además, a causa de las elevadas cantidades de glucosa que se encuentran en el mosto durante toda la fase de preparación de los vinos de estas variedades, los enzimas glicosidásicos, del mosto o de las levaduras, no pueden transformar en los respectivos aglicones los glicósidos del nerol y del geraniol presentes en el mosto, que quedan, por lo tanto, en forma glicosilada, es decir, no aromática, en el vino final. Las técnicas tradicionales de vinificación establecen, para la extracción del color y de los compuestos terpénicos de los hollejos de las Malvasías tintas, continuos remontados cuando la fermentación todavía no ha empezado, o una fermentación parcial en presencia de los hollejos. Estas dos técnicas son insuficientes sea para extraer la gran cantidad de glicósidos del nerol y del geraniol de los hollejos, sea para hidrolizar los glicósidos terpénicos. En este trabajo se presenta una nueva técnica de vinificación, que favorece la extracción y la hidrólisis de los compuestos terpénicos de los hollejos de las Malvasías tintas y que incrementa sensiblemente la intensidad del aroma y la calidad de los vinos que se obtienen con esta variedad.

Materiales y métodos

Con el fin de evaluar la composición de las uvas y de obtener información sobre su capacidad hidrolítica y sobre los antocianos extraíbles en vinificación, se han efectuado las siguientes determinaciones según García Moruno et al., (2000):

- Contenido total en compuestos terpénicos de la uva,
- Actividad hidrolítica de los hollejos con relación a los heterósidos terpénicos,
- Contenido global en polifenoles de los hollejos y de las pepitas,

- Contenido en polifenoles extraíbles de las pepitas en una vinificación.

Los compuestos terpénicos libres y glicosilados se han determinado según Di Stefano (1991), teniendo en cuenta las modificaciones aportadas por Ummarino y Di Stefano (1997).

Los compuestos fenólicos se han determinado según Ummarino y Di Stefano (1996).

Técnica de vinificación:

En primer lugar se procedió al despalillado y estrujado de las uvas. Una parte del mosto escurrido, correspondiente a aproximadamente el 50 % del peso de las uvas, fué separado del estrujado, sulfitado, clarificado y refrigerado. La parte restante del estrujado fué adicionada de SO₂, inoculada con levaduras seleccionadas y puesta a fermentar. Durante la fermentación, una o dos veces al día el sombrero fué humedecido con el mosto para evitar que las capas superiores se deshidrataran. Cuando el grado alcohólico del mosto alcanzó un valor comprendido entre el 5 y el 6 % se procedió al trasiego y al sangrado del depósito. El mosto límpido obtenido se conservó a temperatura baja.

Para la preparación del tipo espumoso se sembró con levaduras seleccionadas el mosto no fermentado y se fermentó en autoclave con válvula abierta hasta que se alcanzó un 5 % de alcohol, luego se añadió el mosto obtenido con la fermentación de los hollejos y se continuó con la fermentación a válvula cerrada hasta conseguir aproximadamente un 7 % de alcohol y la presión deseada.

En el caso de que lo que se quiera es obtener un vino no espumoso (cosa que no se ha hecho en este trabajo), se siembra el mosto no fermentado y se empieza la fermentación controlando la temperatura; cuando el grado alcohólico es de aproximadamente un 3 % se añade el volumen necesario del mosto obtenido con la fermentación de los hollejos y se deja continuar la fermentación hasta conseguir un 5 % de alcohol, luego se procede con las normales operaciones de refrigeración, de filtración y de estabilización.

Selección de levaduras:

La levadura, utilizada en la fermentación del mosto de yema y en la fermentación de los hollejos, se selecciona basándose en su actividad metabólica con relación al geraniol. Las levaduras seleccionadas tienen que cumplir las siguientes características: baja absorción de geraniol, alta capacidad de producción de citronellol, buena capacidad de acetilación del geraniol, del nerol y del citronellol. La selección se realiza inoculando con diversas levaduras mostos de uvas neutras adicionados de geraniol y determinando las concentraciones de geraniol, citronellol, geranil acetato y citronellol acetato durante la fermentación.

Este trabajo se realizó durante la vendimia 1999 en bodegas productoras de Brachetto d'Acqui espumoso y fué precedido en la vendimia 1997 de una experiencia análoga de microvinificación con uvas Malvasia di Casorzo.

Resultados y Discusión

En la figura n. 1 están representados los resultados de la determinación de los compuestos terpénicos glicosilados de la pulpa y de los hollejos de una muestra de uvas Brachetto de la vendimia 1999, recogidas precozmente en un periodo de intensas lluvias.

El contenido en terpenos libres de la pulpa no se presenta en la figura porque era demasiado bajo; el de los hollejos era aún más bajo, confirmando los resultados de Di Stefano (1989). Los hollejos son mucho más ricos en terpenos que la pulpa.

Desde el punto de vista varietal se debe notar la preponderancia de los compuestos con estructura parecida al geraniol, mientras que entre los estructuralmente similares al linalol predominan los dos isómeros del 8-hidroxi linalol.

Los resultados del test realizado para determinar la actividad hidrolítica del hollejo con relación al geraniol, al ácido geránico y al isómero cis del 8-hidroxi linalol se representan en la figura n. 2. Como puede verse son muy fuertes sea la actividad hidrolítica que la difusión de los compuestos terpénicos del hollejo en el tampón a pH= 5.0 utilizado, tanto que en la fase sólida queda una cantidad de geraniol en forma glicosilada particularmente baja. Es interesante observar que una parte del geraniol se encuentra en los hollejos en forma libre, confirmando la fuerte actividad glicosidásica de esta parte del grano de uva. La difusión de los glicósidos en el tampón a pH= 5.0 sin azúcares es particularmente intensa, a diferencia de lo que sucede en el mosto, en el cual es más bien débil, probablemente a causa de la diversa densidad de los dos medios y de la presencia de azúcares en el segundo. La técnica propuesta trata de crear las condiciones más favorables para la difusión: una baja concentración de azúcares en el líquido que circula entre las partes sólidas de la uva.

En la fig. n. 3 están representados los datos de las determinaciones de los compuestos fenólicos totales y de los extraíbles en una vinificación completa. Se puede ver que los hollejos tienen un mediano contenido en antocianos, pero son bastante ricos en taninos. De los antocianos presentes solo la mitad más o menos son extraíbles; las proantocianidinas son menos extraíbles que los antocianos, de hecho el índice de proantocianidinas extraíbles es solo una cuarta parte del índice total de proantocianidinas determinado en la uva.

En la fig. n. 4 se representan los resultados de las determinaciones de los compuestos terpénicos libres y glicosilados del mosto de yema no fermentado y del mosto obtenido con la fermentación parcial de los hollejos. Se observa en el mosto de yema un contenido en geraniol bastante bajo, seguramente insuficiente para obtener un aroma intenso en el vino final. Por otra parte, en la fermentación de los hollejos se ha obtenido una cantidad de geraniol bastante alta, aunque no tanto como se esperaba. Una buena parte de los glicósidos del nerol y del geraniol no han sido hidrolizados, pero esta última fracción es más rica que el mosto flor en nerol y citronellol libres. Hay que tener en cuenta, de todas maneras, que las levaduras seguramente han metabolizado una parte del geraniol y que una parte de este la han transformado en citronellol; por lo tanto se puede considerar que los resultados de la extracción son aún mejores de lo que parece a simple vista.

Los datos representados en la fig. n. 5 demuestran que el vino espumoso obtenido con la nueva técnica presenta una elevada cantidad de citronellol que puede explicar, junto con el contenido en linalol, nerol y geraniol, el aroma sensiblemente más intenso de este vino con relación a los espumosos preparados con las técnicas tradicionales. Se ha observado, efectivamente, en los últimos años, desde que han empezado los controles de los compuestos terpénicos en el Brachetto y en las Malvasías, una fuerte pérdida de geraniol y de citronellol durante la champanización. El método nuevo permite mantener una concentración de citronellol y de los otros alcoholes terpénicos lo bastante alta para garantizar un aroma intenso. El resultado es todavía más interesante si se tiene en cuenta que la uva era de modesta calidad y aún poco madura, recogida en un periodo de intensa lluvia. En la uva madura la actividad hidrolítica y el contenido terpénico del hollejo son mucho más elevados. En la fig. n. 5 se puede observar también que la cantidad de antocianos es más que suficiente para dar un color intenso al vino a pesar del sulfuroso que hay que añadir a causa de la elevada concentración de azúcares del vino. La cantidad de antocianos obtenida con el método tradicional no se representa en la figura porque al final del proceso de champanización estos compuestos se habían reducido a nivel de trazas.

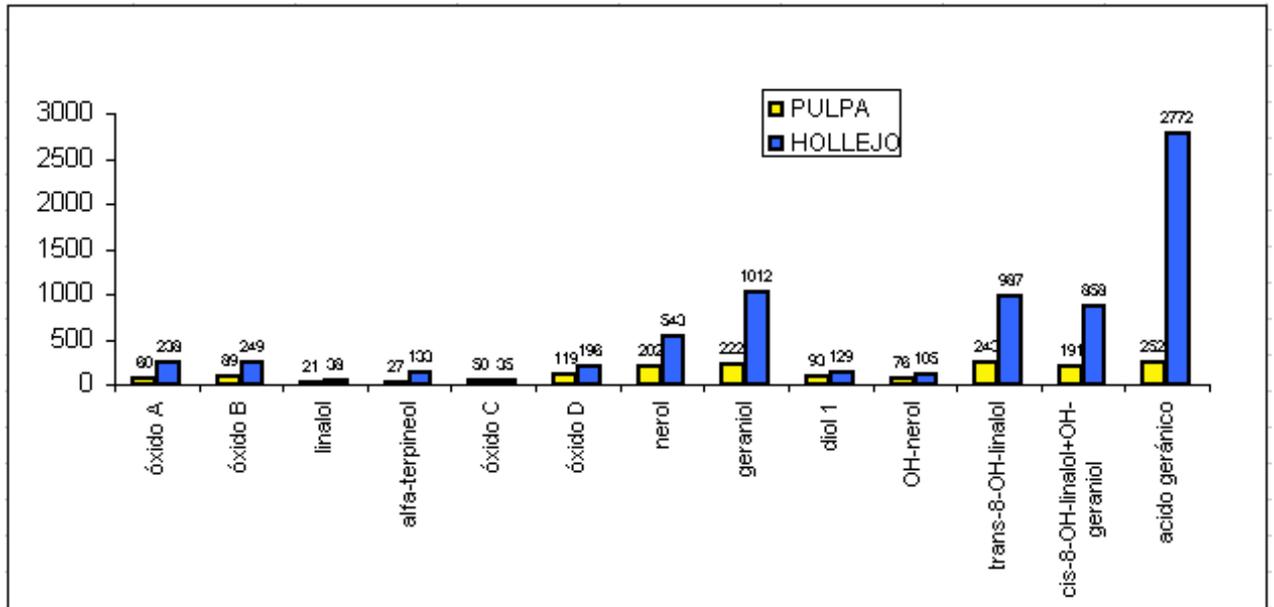
Conclusiones

Los vinos espumosos que se obtienen a partir de uvas de las variedades Brachetto y Malvasía pueden contener cantidades tan bajas de geraniol y de citronellol que, a veces, incluso no se obtiene en el vino final el aroma típico de estas variedades aromáticas.

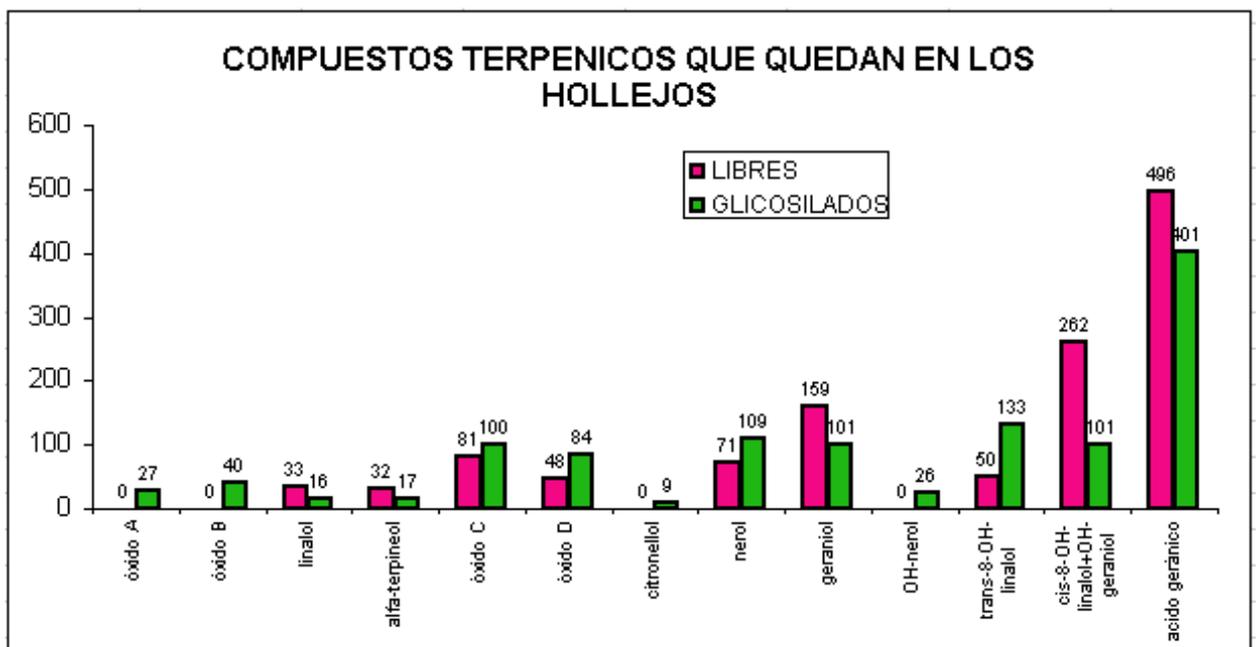
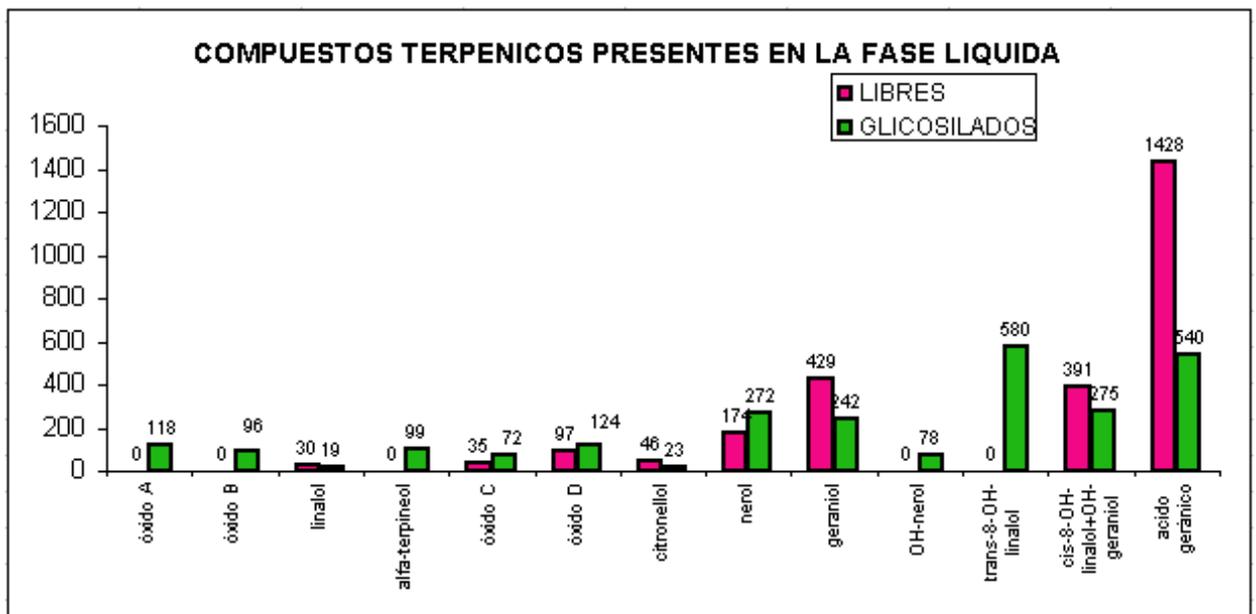
Los resultados expuestos muestran las ventajas que se pueden conseguir con la aplicación de la técnica de vinificación propuesta, teniendo además en cuenta que las uvas vinificadas utilizadas en la experimentación eran de baja calidad y no completamente sanas.

Resumiendo, con esta nueva técnica se ha obtenido:

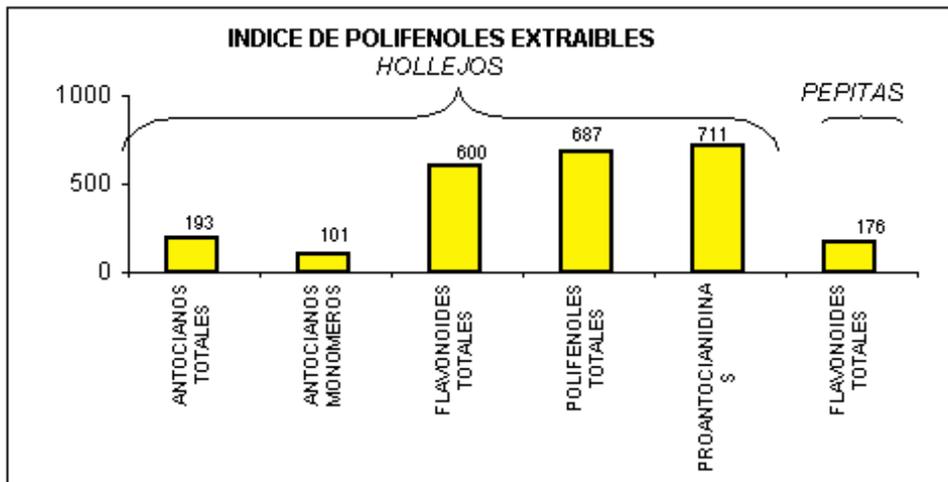
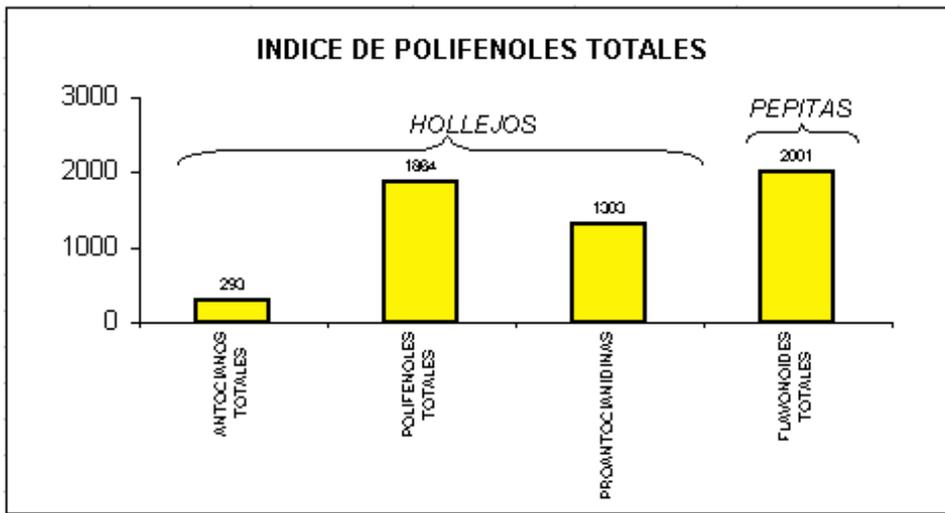
- una cantidad de antocianos capaz de dar al vino un color suficientemente intenso y de hacer innecesarias correcciones de color con productos provenientes de otras variedades.
- un elevado contenido en citronellol que, junto con las cantidades, aunque no muy altas, de linalol, geraniol y nerol, confieren al vino un aroma de rosa, que se obtiene solo ocasionalmente con la técnica tradicional.



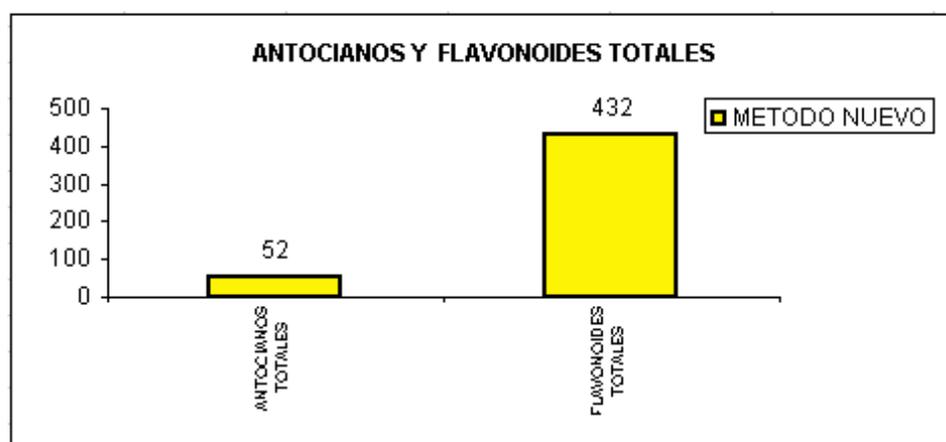
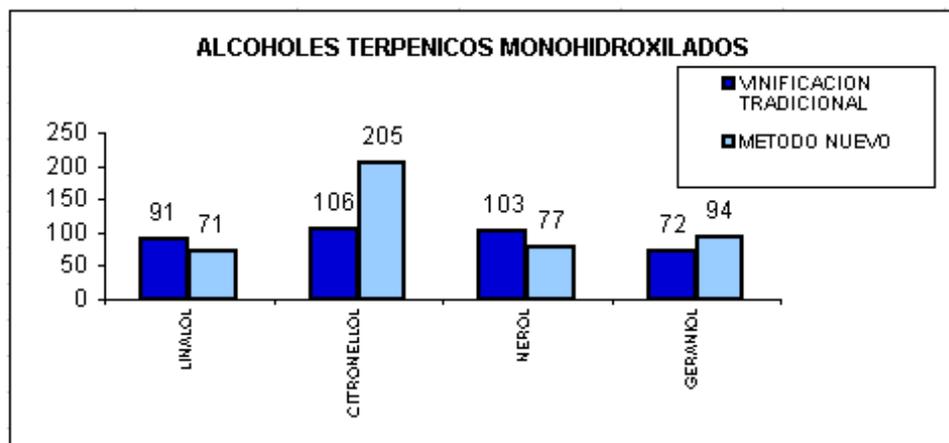
uvas **Brachetto** (µg/kg granos)



($\mu\text{g}/\text{kg}$ granos).



Brachetto.



totales (mg/L) presentes en el Brachetto espumoso preparado con el método

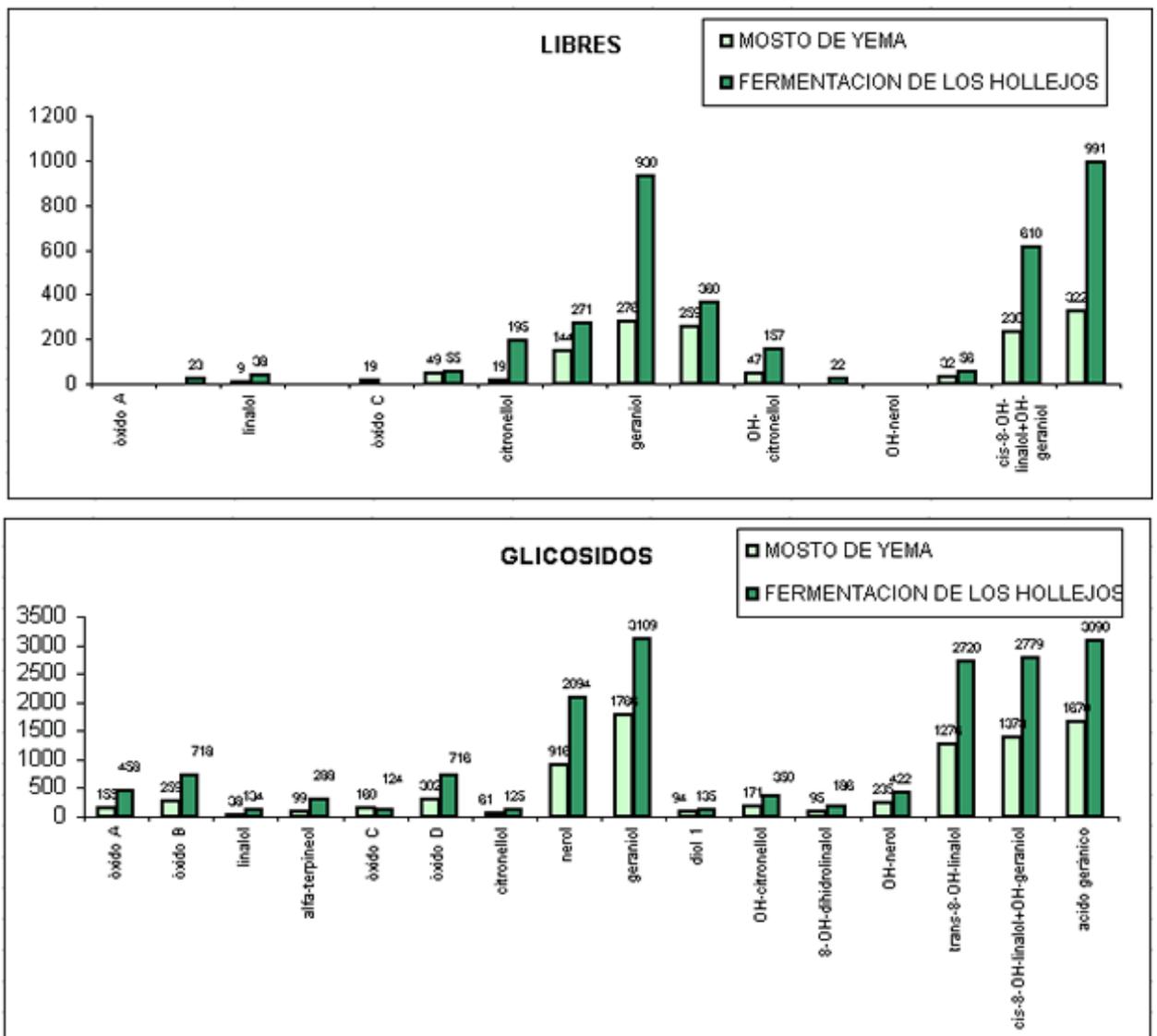


Fig.4 Compuestos terpénicos presentes en el mosto de yema y en el fermentado de los hollejos (µg/L).

Bibliografía

- Aryan R.P., Wilson B., Strauss C.R., Williams P.J. — 1987 — The properties of glycosidases of vitis vinifera and a comparison of their glucosidase activity with that of exogenous enzymes. An assessment of possible applications in enology. *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, (3), 182-188.
- Byron C., Cordonnier R., Glory O., Gunata Z., Sapis J.C. — 1988 — Etude dans le raisin, de l'activité β -glucosidase. *Connaissance Vigne Vin*, **22**, (2), 125-134.
- Cravero M.C., Guidoni S., Schneider A., Di Stefano R. — 1994 — Caractérisation variétale de cépages musqués a raisin coloré au moyen de parametres ampelographiques descriptifs et biochimiques. *Vitis*, **33**, 75-80.
- Di Stefano R., Corino L. — 1984 — Terpeni e antociani di alcune uve rosse aromatiche. *Riv. Vitic. Enol.*, **33**, 581-595.
- Di Stefano R. — 1989 — The glycoside nature of terpenes of Muskat grape skins. The β -glucosidase activity of grape skins. *Die Wein—Wissenschaft*, **44**, (5), 158-161.
- Di Stefano R. — 1991 — Proposition d'une méthode de préparation de l'échantillon pour la détermination des terpènes libres et glycosides des raisins et des vins. *Bull. OIV*, **64**, (721-722), 219-223.

Di Stefano R., Maggiorotto G., Gianotti S. — 1992 — Trasformazioni di nerolo e geraniolo indotte dai lieviti. *Riv. Vitic. Enol.* 45, (1), 43-49.

Di Stefano R., Garcia Moruno E. — 1995 — Attività idrolitica di preparati enzimatici da foglie e da acini di Moscato sui glicosidi terpenici. *Riv. Vitic. Enol.*, 48, (2), 41- 44.

Di Stefano R., Bezzo G., Corino L. — 1996 — Composizione delle singole frazioni di pressatura in una esperienza di preparazione del mosto per l'Asti. *L'Enotecnico*, 32, (7/8), 91-94.

Doglia G. —1993 — The enantiomers of linalool in Asti Muscat. *Riv. Vitic. Enol.* 46, (4), 23-36.

García Moruno E. — 1999 — The chirality of α -terpineol in aromatic wines. Detection of chiral or racemic linalool addition in wines. *Sciences des aliments*, 19, (2), 207-214.

García Moruno E., Ribaldone M., Di Stefano R. — 2000- L'idrolisi dei glicosidi terpenici della buccia dell'uva nella preparazione del mosto base delle uve aromatiche a frutto colorato. En curso de publicación en *Riv. Vitic. Enol.*

Ummarino I, Di Stefano R. —1996 — Influenza del numero di semi per acino sulla composizione dell'uva. *Riv. Vitic. Enol.*, 49, (4), 29-37.

Ummarino I., Di Stefano R. — 1997 — Influenza del numero di semi per acino sulla composizione dell'uva. Nota II. *Riv. Vitic. Enol.*, 50, (3), 9-24.

Ummarino I, Guidoni S., Di Stefano R. — 1999 — Profilo terpenico di vitigni aromatici. En curso de publicación en *Quad. Scuola Spec. Vitic. Enol. Univ. Torino*.