

El nas electrònic: una altra manera d'olorar els vins

Maria Pilar Martí, Montse Mestres, Olga Busto i Josep Guasch

Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Unitat d'Enologia (CeRTA), Facultat d'Enologia de Tarragona, Universitat Rovira i Virgili, av. Ramón y Cajal, 70, 43005 Tarragona, a/e: qaenol@fe.urv.es

Aroma i qualitat són dos paràmetres molt relacionats amb un gran nombre d'aliments i begudes, entre els quals es troba el vi. Les tècniques cromatogràfiques i l'anàlisi sensorial són les dues eines que s'utilitzen per a l'anàlisi de la mescla complexa de compostos que constitueixen l'aroma. Mentre que amb les primeres s'obté una anàlisi detallada dels compostos que constitueixen l'aroma, amb l'anàlisi sensorial s'obté una informació més global i qualitativa de l'aroma, que en definitiva és la que ens permetrà preveure l'impacte del producte en els consumidors. No obstant això, la realització d'una anàlisi sensorial amb un panell de tastadors experts comporta tota una sèrie de problemàtiques relacionades amb la subjectivitat i la manca de repetitivitat. Aquestes limitacions, però, no existeixen quan s'utilitza un nas electrònic. Aquest instrument, sorgit recentment, pretén imitar el nas humà en l'anàlisi sensorial i analitzar l'aroma d'una manera global i objectiva. Tal i com es mostra en aquest treball, l'aplicació d'aquesta tècnica a l'enologia proporciona resultats molt satisfactoris que permeten treure conclusions de gran interès en aquest camp i que, a més, deixen entreveure la possibilitat d'obtenir resultats similars en molts altres camps de la química de les aromes.

Aroma and quality are closely linked in several foods and drinks, including wine. Chromatographic techniques and sensorial analysis are used for analysing the complex mixture that is responsible for the aroma. While the former provides precise analysis of the single compounds, sensorial analysis produces information that is more qualitative and general which, in short, will allow assessment of the impact of the product on consumers. However, sensorial analysis by a panel of expert tasters entails problems of subjectivity and lack of repeatability. These limitations, however, can be overcome by the use of an electronic nose. This instrument tries to imitate the human nose but is more general and objective. As the study shows, this technique provides satisfactory results in enology, and so it may be extended to other fields of aroma chemistry.

L'aroma i el vi

Per a qualsevol ésser viu, l'aprenentatge de la vida comença quan, instintivament, es fa una diferenciació entre allò que resulta agradable i allò que resulta desagradable. Més tard, aquest instint es va perfeccionant, ja que, cada sentit, després d'una fase d'iniciació, i tot passant per una altra de consolidació, pot arribar a una especialització amb un bon entrenament. És per això que, amb l'educació correcta de l'oïda, es poden diferenciar i reconèixer les diferents notes musicals, amb l'entrenament del tacte, s'aconsegueix llegir l'alfabet Braille, i amb una bona exercitació dels sentits del gust i de l'olfacte es pot arribar a apreciar i diferenciar les característiques aromàtiques de molts productes.

En el camp de l'alimentació, l'aroma és una de les propietats sensorials decisives per a la selecció i acceptació de molts productes, sempre tenint en compte que el sentit de l'olfacte està molt lligat al sentit del gust. La raó principal d'aquesta dependència és que la major part dels aliments emeten vapors aromàtics que arriben a les fosses nasals, des que els apromem a la nostra boca (via nasal directa) fins al moment

de ser engolits (via retronasal). És per això que moltes vegades resulta difícil distingir quin d'aquests dos sentits és el que rep l'estímul, ja que, quan s'ingereix un sòlid o un líquid, la interacció de les sensacions que percebem pels receptors de l'aroma i pels receptors del gust produeixen una sensació global. Així, per exemple, quan mengem algun aliment on diem que reconeixem el gust de la vainilla, ens referim a la seva aroma, ja que aquest gust no es correspon a cap de les quatre sensacions d'aquest sentit: dolç, salat, amarg o astringent (o cinc, si tenim en compte que alguns autors hi afegeixen el gustós). De fet, el gust de la vainilla en rama és bastant desagradable.

En el cas del vi, els compostos que causen les sensacions en el paladar són els sucres, els àcids orgànics, els compostos fenòlics i les substàncies minerals. Generalment, aquests components han d'estar a nivells de l'1 % o més per influenciar-ne el gust. En canvi, els compostos volàtils poden ser percebuts en concentracions molt més baixes, ja que el nostre sentit de l'olfacte és molt més sensible que el del gust. De fet, els llindars de percepció de les substàncies aromàtiques varien entre 10^{-4} i 10^{-12} g/l i, com en molts altres aliments, l'aroma global del vi depèn de centenars de components, els quals es troben en unes concentracions individuals d'entre 10^{-1} i 10^{-10} g/l.

La presència d'uns compostos o uns altres, així com la concentració en què es troben en un vi, depèn de molts factors entre els quals trobem la climatologia, el sòl, la varietat del raïm, els tractaments vitícoles i enològics... És per això que, a partir d'aquí, s'ha fet una primera classificació: si la formació d'aquestes substàncies té lloc en el raïm, durant la vinificació o en els processos d'envelliment apareixen el que s'anomenen les aromes primàries, secundàries i terciàries respectivament.

Aquesta classificació de les aromes del vi, però, no és la més significativa a l'hora d'avaluar una olor, ja que n'existeix una altra que ha aconseguit terminologies adequades i específiques. Concretament, l'any 1984, Noble *et al.*¹ van proposar una terminologia estandarditzada de les aromes del vi que, a causa de la seva representació gràfica, es coneix com «la roda

de les aromes» (figura 1). Aquesta terminologia, que fou modificada l'any 1987,² va ser creada especialment per facilitar la comunicació entre els professionals del sector enològic.

Així doncs, un cop normalitzats els descriptors de les diferents aromes, caldrà saber quin o quins compostos són els responsables de cadascuna. Per això cal tenir en compte que cadascun dels components volàtils que formen part de l'aroma global d'un vi, té un pes específic diferent dins aquesta aroma, ja que la seva influència dependrà tant de la concentració en què es trobi, com del llindar de percepció sensorial i de les possibles interaccions amb altres components del vi. D'aquesta manera, podem trobar compostos que, tot i no tenir llindars de percepció molt baixos (nivells de mg/l), s'aprecien sense dificultat, perquè estan en concentracions elevades. Per altra

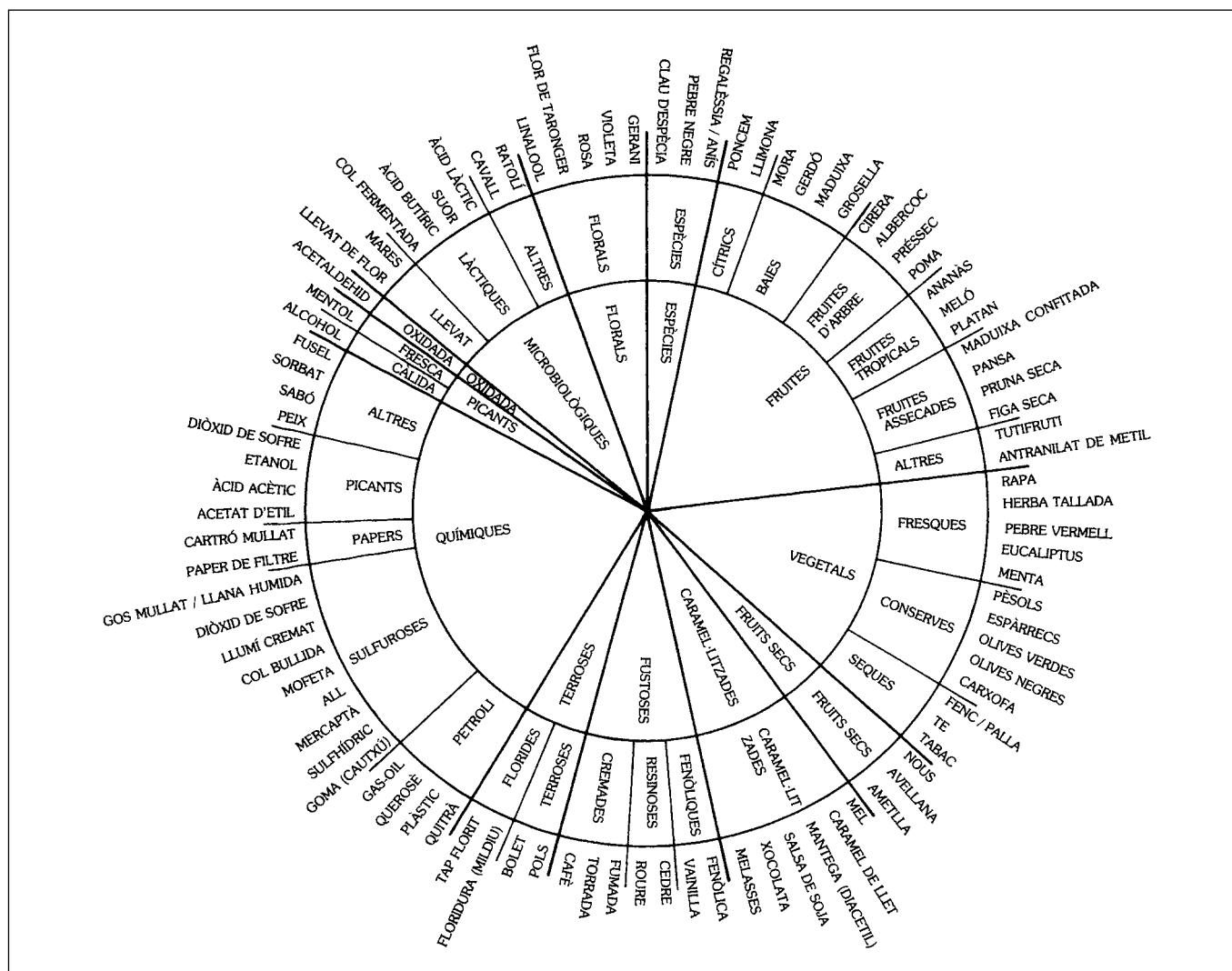


FIGURA 1. Roda de les aromes, reproduïda de l'article d'A. C. Noble i col·laboradors, publicat a la revista ACE, Revista d'Enologia, 1990, p. 32.

banda, podem trobar compostos que, tot i estar a nivells de concentració molt baixos (ng/l), confereixen notes distintives al vi, perquè el seu llindar de percepció és extremadament baix. El primer és el cas de molts èsters i alcohols majoritaris, que són els responsables de l'olor vinosa característica d'aquest aliment; el segon cas es pot il·lustrar amb les notes herbàcies que aporten les pirazines, tot i estar a nivells de ng/l, als vins de la varietat cabernet sauvignon.

Per altra banda, no es pot parlar de l'aroma del vi sense citar els compostos aromàtics que aporten olors estranyes i/o desagradables. Són els anomenats *off-flavors*. Aquestes olors poden tenir procedència i naturalesa molt diferent, però la seva presència en un vi és un indicador que les condicions d'elaboració i/o conservació no han estat les correctes. Aquest és el cas d'alguns tiols, sulfurs i disulfurs que podem trobar al vi i que, tot i que en petites concentracions poden aportar aromes agradables i, de vegades, característiques d'algunes varietats, en general aporten olors desagradables que recorden l'all, la ceba, la goma o els ous podrits.³

L'anàlisi del vi

Amb tot això, resulta obvi que per avaluar la qualitat d'un vi es requereix l'estudi de la seva aroma. Els primers estudis sobre l'aroma del vi van ser duts a terme per Hennig i Villforth,⁴ a mitjans dels anys quaranta, els quals, utilitzant mètodes químics clàssics, van identificar alguns compostos. Més tard, a finals dels anys cinquanta, Bayer *et al.*⁵ van aplicar per primera vegada la cromatografia de gasos en aquest camp i van aconseguir identificar alguns èsters i alcohols superiors. A partir d'aquí, han estat molts els autors que, tot aplicant la cromatografia, han treballat amb les substàncies de l'aroma del raïm i del vi; primer utilitzant columnes empaquetades, les quals, i a causa de la baixa eficiència en la separació, van anar sent substituïdes per les columnes capil·lars. Això, combinat amb les tècniques de concentració i amb l'espectrometria de masses, va revolucionar la recerca en l'aroma del vi.

Anàlisi cromatogràfica

Pel que fa a l'anàlisi concreta dels compostos volàtils del vi mitjançant la cromatografia de gasos (CG), cal destacar els sistemes de detecció emprats, i cal diferenciar entre els detec-

tors universals i els detectors específics. Entre els primers, el més utilitzat en l'anàlisi de vins és el d'ionització de flama (FID), el qual fa senyal quan li arriba qualsevol substància orgànica. Per altra banda, l'espectrometria de masses és actualment una eina fonamental en la determinació de compostos, ja que, tot i que el FID és més sensible, aquest altre sistema de detecció permet confirmar la identitat dels diferents analits. En el cas de components a nivells traça, és de gran utilitat la detecció en mode SIM (*Selective Ion Monitoring*), amb el qual s'augmenta la sensibilitat de l'espectrometria de masses, en seleccionar, prèviament, el registre de les masses dels ions més abundants de l'espectre del compost d'interès. Pel que fa als detectors específics, els més emprats són: el detector de captura electrònica (ECD), que s'ha utilitzat per a l'anàlisi de compostos halogenats que poden trobar-se al vi (la majoria dels casos en forma de contaminants), el detector de nitrogen fòsfor (NPD), el qual permet l'anàlisi de compostos que tenen nitrogen o fòsfor a la seva estructura i el detector fotomètric de flama (FPD), que s'utilitza per a l'anàlisi específica de compostos que contenen sofre o fòsfor.

Per altra banda, i com ja s'ha comentat, el vi és una matriu molt complexa, i per tal d'obtenir bons resultats en l'anàlisi de qualsevol dels seus components, la correcta preparació de la mostra és un pas indispensable. És per això que, prèviament a l'anàlisi cromatogràfica acostuma a ser necessària la separació dels components no volàtils, per tal d'eliminar les interferències que aquests puguin causar. Com que els components que formen la fracció volàtil del vi presenten un rang molt ampli de polaritat, volatilitat i concentració, resulta difícil escollir un mètode adequat per a l'anàlisi de tots ells de manera simultània. Així doncs, depenent de quins compostos ens interressi analitzar, caldrà seleccionar el mètode d'extracció i sistema de detecció més adequats. Per aquesta raó, han estat moltes les tècniques que s'han utilitzat en la preparació de mostra per a l'anàlisi de l'aroma del vi. A més, cal tenir en compte que totes presenten problemes, com són la discriminació de compostos, les pèrdues en la recuperació, la contaminació de l'extracte, etc.

L'extracció líquid líquid, amb dissolvents orgànics, és el mètode més utilitzat fins al moment per concentrar els volàtils del vi. En general, s'intenta treballar amb dissolvents que extreguin poc etanol i que tinguin punts d'ebullició baixos, ja que això facilitarà la posterior concentració de l'extracte. Però el problema d'aquesta tècnica és que requereix molta manipula-

ció de la mostra, amb les pèrdues i contaminacions que això suposa, i que, a més, treballa amb volums molt grans de dissolvents, que solen ser poc respectuosos amb el medi ambient. Alguns d'aquests problemes se solucionen amb la tècnica de l'extracció en fase sòlida. L'ús de polímers porosos permet aïllar i concentrar els compostos del vi d'una manera ràpida i amb un consum de mostra i solvent molt inferior als que implica l'extracció líquid líquid.

Per altra banda, cal considerar també les tècniques de l'espai de cap (traducció de l'anglès, *headspace*), en les quals s'anàlitz la fase gasosa que hi ha a l'espai lliure que queda per damunt de la mostra (sòlida o líquida) continguda en un recipient tancat. Donat que les substàncies que es troben a l'espai de cap són substàncies volàtils, una anàlisi d'aquesta fase gasosa constitueix una forma molt adequada per obtenir informació, força fiable, de la composició de la fracció aromàtica que entra en contacte amb les nostres foses nasals, i que és la que realment detecta el consumidor quan olora un producte (vi, en el cas que ens ocupa). L'avantatge que presenten aquestes tècniques enfront de les descrites anteriorment és que no precisen l'ús de solvents orgànics i la manipulació de la mostra és mínima. Si s'utilitza la tècnica de l'espai de cap estàtic, en la qual s'injecta una part d'aquesta fase gasosa directament al cromatògraf, solament es poden analitzar els components majoritaris de l'aroma. Per tant, per aquelles que estan a nivells de traces caldria recórrer a l'espai de cap dinàmic, el qual permet una concentració dels analits que es troben a la fase gasosa, com fa, per exemple, la tècnica de la purga i trampa, la qual, mitjançant un corrent d'un gas inert, arrossega els compostos volàtils cap a una trampa on es van concentrant fins al moment de llur injecció en el cromatògraf.

Una altra tècnica que ha proporcionat bons resultats en la seva aplicació a l'anàlisi del vi és la microextracció en fase sòlida (SPME). Aquesta tècnica, relativament nova, permet l'extracció i concentració dels compostos volàtils de manera simultània, ràpida i senzilla, i sense l'ús de solvents.^{6,7}

No obstant això, cal dir que, tot i que s'ha avançat molt en la investigació de noves tècniques de pretractament, encara no se n'ha trobat cap amb la qual s'obtingui un extracte que representi fidelment la composició de l'aroma del vi.

La cromatografia de gasos amb detecció olfactimètrica (GCO)

Cal destacar que gran part de la recerca realitzada sobre la composició de l'aroma del vi s'ha centrat més en l'anàlisi individual dels compostos volàtils que en la seva anàlisi global. En el cas que la recerca s'hagi dirigit cap als components aromàtics, ho ha fet centrant-se més en la identificació de compostos responsables d'olors característiques i específiques que en l'aroma general. És per això que, avui en dia, la recerca en aquest camp tendeix a treballar amb l'objectiu de determinar el nombre, el tipus i la importància relativa dels odorants que realment participen en l'aroma del vi.

En aquest context, la tècnica anomenada *olfactimetria* o *sniffing* esdevé de gran utilitat, ja que, tot i que no reflecteix la contribució exacta dels diferents compostos aromàtics en l'aroma global, sí que proporciona una jerarquia raonable d'aquests, de manera que permet establir quins són els components amb una contribució més important. Això és possible perquè en aquesta tècnica l'efluent de la columna es divideix en dues parts: una que és dirigida cap a un detector convencional (generalment un FID o un MSD), i una altra que es dirigeix a l'exterior

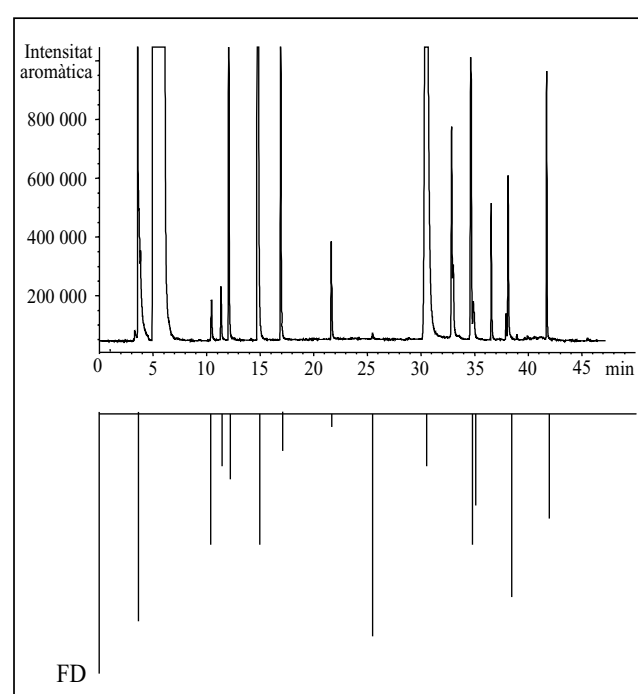


FIGURA 2. Representació gràfica d'un cromatograma versus el corresponent aromagrama.

del cromatògraf, on un analista entrenat, tot utilitzant el nas com a detector, és capaç de percebre, descriure i quantificar la intensitat aromàtica dels compostos que eflueixen, separats, de la columna de GC.⁸ A la figura 2, es mostra un cromatograma i el corresponent aromagrama (diagrama resultant de l'olfactimetria, on es representa el temps de retenció de cadascuna de les olors que eflueixen de la columna cromatogràfica *versus* la intensitat aromàtica). En aquesta figura, es pot observar que hi ha pics cromatogràfics que no presenten olor i que, d'altra banda, hi ha pics cromatogràfics molt petits que tenen una intensitat aromàtica important en l'aromagrama.

D'aquesta manera, en l'anàlisi del vi, l'olfactimetria permet identificar les substàncies que incideixen en l'aroma, caracteritzar diferents tipus de vi i comparar mostres per tal d'explicar-ne les diferències detectades en la degustació, tal i com mostren els resultats obtinguts en diferents estudis.⁹⁻¹¹

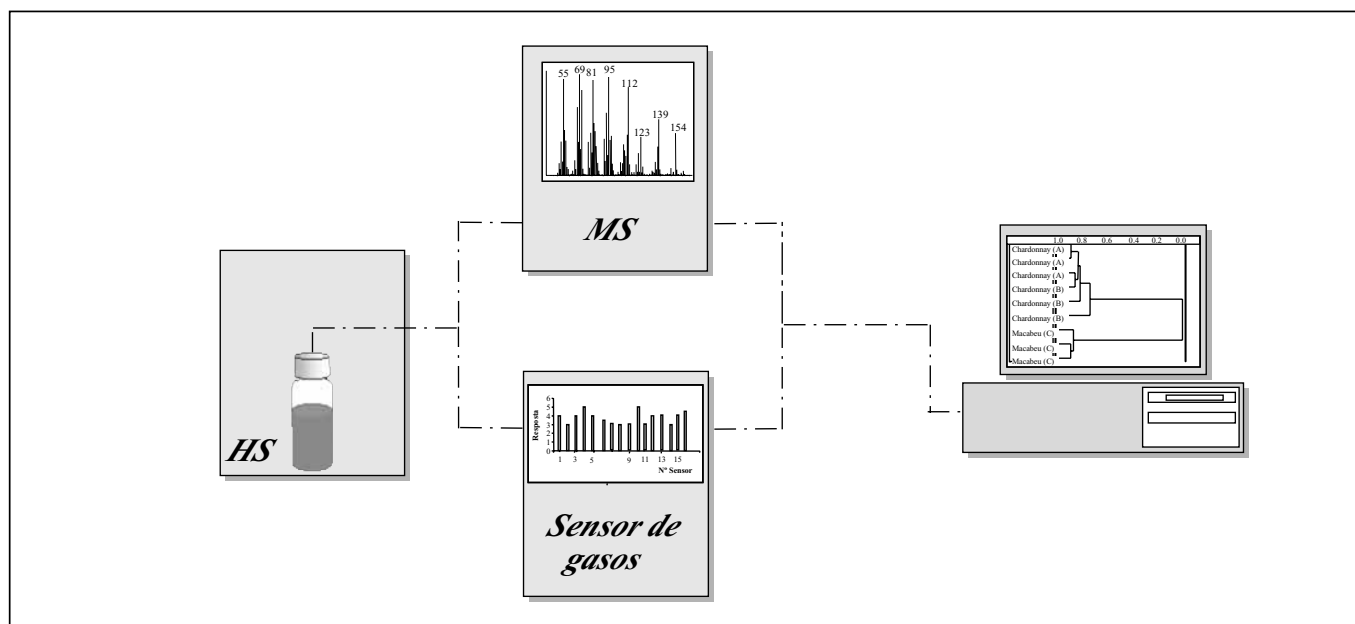
El nas electrònic

Les tècniques analítiques descrites permeten obtenir un coneixement a fons de la composició de l'aroma del vi, tant qualitativament com quantitativament. Aquesta informació, no obstant això, és difícil de contrastar amb la informació obtinguda en una anàlisi sensorial, en la qual els tastadors descriuen les olors que perceben. És a dir, les tècniques cromatogràfiques aporten una

informació molt valuosa de la composició de l'aroma, però no permeten arribar a determinar paràmetres d'interès enològic, com són la varietat o l'origen d'un vi, tal i com es pot arribar a fer amb una anàlisi sensorial efectuada per tastadors experts. Per altra banda, dur a terme una anàlisi sensorial comporta alguns problemes, com són: disposar d'un conjunt de persones entrenades per dur a terme el tast, la realització en un dia d'un nombre d'anàlisis molt limitat, la subjectivitat de cada individu a l'hora de determinar les olors, canvis de sensibilitat a causa de l'edat, de la fatiga, dels refredats, de l'estat emocional, etc. A causa de tota aquesta problemàtica, a principis dels anys vuitanta, es va iniciar la recerca per aconseguir un sistema automatitzat i ràpid per al control de qualitat del producte a partir de la caracterització de cada aroma, és a dir, es buscava un sistema capaç d'imitar el nas humà. És així com van sorgir els anomenats «nassos electrònics».

Un nas electrònic és un instrument dotat de sensors químics i d'un programa quimiomètric de reconeixement de models, que és capaç de reconèixer i comparar olors individuals o complexes.¹² La informació que s'obté amb aquest instrument és qualitativa; és a dir, permet comparar i reconèixer empremtes olfactivas d'aromes complexes, i valora, en conjunt, els components de la mostra a analitzar o classificar, imitant així el sistema olfatiu humà.

L'instrument consta de tres parts bàsiques, que són: el sistema de mostreig, el sistema de detecció i el sistema de tractament de dades (figura 3).



38 FIGURA 3. Esquema dels sistemes de nassos electrònics.

Generalment, el mostreig es duu a terme utilitzant tècniques d'espai de cap. La rapidesa de les anàlisis és deguda, en gran part, a què gairebé no es requereix un pretractament de la mostra. Per exemple, si s'utilitza un sistema d'espai de cap estàtic, tan sols cal deixar equilibrar la mostra, que es troba en un vial hermèticament tancat, a una certa temperatura per, un cop passat cert temps, introduir l'espai de cap al sistema de detecció.

Pel que fa al sistema de detecció, aquest és el que permet fer la gran divisió d'instruments existents al mercat: els que utilitzen els sensors de gasos i els que utilitzen l'espectrometria de masses. Els sensors de gasos tenen la característica de modificar alguna de les seves propietats elèctriques quan els compostos de l'aroma interaccionen amb la seva superfície. Així, quan es disposa una bateria de sensors, s'obté una resposta, que és la suma de les interaccions de totes les molècules volàtils amb els diferents sensors. El diagrama resultant, que és la representació gràfica de la resposta de cada sensor a aquestes interaccions, es pot interpretar com una empremta digital de l'aroma de la substància analitzada. En els equips que utilitzen l'espectrometria de masses, s'introdueix l'espai de cap de la mostra directament a la font d'ionització del detector, on es produeix la fragmentació de totes les molècules presents. Així doncs, l'espectrometria de masses integrada en aquest equip actua com un multisensor, amb tants sensors com ions formats. En aquest cas, el diagrama que s'obté és la representació de l'abundància de cadascun dels ions formats, és a dir, l'espectre de masses de la mostra.

La tercera part d'un nas electrònic és el sistema de tractament de les dades. La quantitat d'informació obtinguda amb el sistema de detecció és molt gran, ja que cada mostra està definida en un espai multidimensional comprès entre quatre i quaranta variables, els que utilitzen sensors de gasos, però més de cent variables, els que utilitzen l'espectrometria de masses. Per poder manipular tot aquest gran conjunt de dades és necessari recórrer a eines quimiomètriques, com són les tècniques de reconeixement de models que permeten visualitzar les agrupacions naturals de les mostres. Les més utilitzades són: l'anàlisi de components principals (PCA), l'anàlisi d'agrupacions (CA), els mètodes de classificació, com el SIMCA (*Soft Independent Modelling of Class Analogy*) i els K veïns més propers (KNN). Una altra eina, utilitzada més recentment, per a l'anàlisi de les dades, és constituïda per les xarxes neu-

ronals. Per a les anàlisis quantitatives s'utilitza la regressió per components principals (PCR) i la regressió per mínims quadrats parcials (PLS).

Pel que fa a l'aplicació d'aquesta tècnica a la caracterització de l'aroma del vi, la detecció amb espectrometria de masses es presenta com la gran alternativa a la de sensors de gasos, ja que la presència majoritària de l'etanol en la fracció volàtil produeix la passivació dels sensors de gasos. Tot i que el nas electrònic és una tècnica que encara es troba en fase de recerca i desenvolupament, els estudis realitzats al nostre laboratori proporcionen resultats molt satisfactoris. La senzillesa i rapidesa de les anàlisis (deu minuts per mostra) fa que sigui una tècnica idònia per al control de qualitat, ja sigui per avaluar l'autenticitat de vins, el control de frauds o la detecció de defectes o contaminants.

En aquesta línia s'han dut a terme diferents estudis de classificació de vins segons diferents paràmetres d'interès enològic.

Diferenciació de vins varietals

La varietat del raïm és un dels nombrosos factors que poden afectar a la composició de l'aroma del vi, i per tant a la qualitat. Fins i tot, algunes varietats confereixen unes notes aromàtiques característiques als seus vins, com és el cas de les olors herbàcies dels que són elaborats amb la varietat cabernet sauvignon. Així doncs, la varietat és un dels paràmetres relacionats amb l'autenticitat que cal controlar. En l'estudi realitzat per avaluar la capacitat del nas electrònic per tal de classificar vins de varietats diferents, es van analitzar divuit vins de la varietat merlot i trenta-quatre vins de la varietat cabernet sauvignon, de diferents zones de Catalunya. D'aquesta manera, s'obtingué un gran nombre de dades que, tal i com ja s'ha dit, requereixen eines quimiomètriques per tal de ser interpretades. En aquest cas, es procedí a l'anàlisi de components principals. Amb aquesta eina s'aconsegueix representar les mostres sobre uns nous eixos de coordenades que es construeixen com a combinació lineal de les variables originals i que, en aquest cas, són les relacions m/z procedents dels diferents ions resultants de la fragmentació a l'espectròmetre de masses. Cadascun d'aquests nous eixos s'anomena factor o component principal, i la representació de cadascuna de les mostres, en aquest nou sistema de coordenades, es coneix amb el nom de *score*. L'objectiu d'aquesta anàlisi és reduir les dimensions de l'espai definit per un gran nombre de

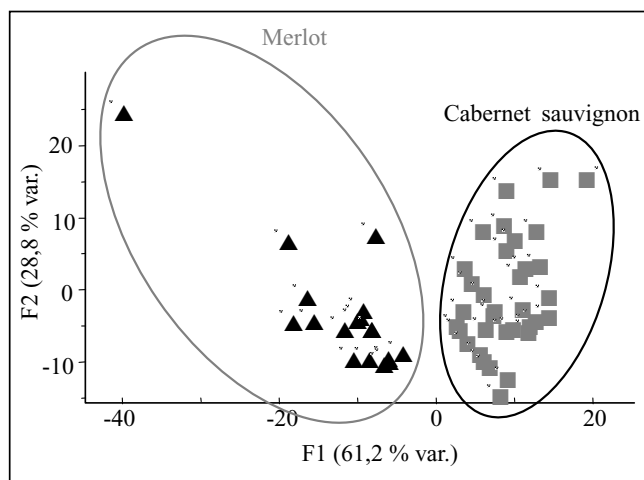


FIGURA 4. Diferenciació de les varietats merlot i cabernet sauvignon. Gràfic de scores del PCA.

variables a un espai de dues o tres dimensions, mitjançant els dos o tres primers factors principals. Aquests factors es troben seguint el criteri de la màxima, la variància explicada; és a dir, que continguin la màxima informació possible. A la figura 4, on s'indica la variància explicada per cada factor, entre parèntesi, es mostra el gràfic dels scores resultants de l'anàlisi de components principals que es van fer a les dades dels vins i que es van obtenir amb el nas electrònic. Tal i com es pot observar, les dues varietats queden clarament diferenciades, de manera que això permet crear models de reconeixement d'aquestes varietats, els quals poden resultar molt útils per al control de qualitat. A més, els models creats també permeten detectar mostres anòmales, com en el cas de la mostra de merlot, la més llunyana en el gràfic, de la qual podríem qüestionar-nos-en l'autenticitat.

Classificació de vins de diferents denominacions d'origen (DO)

Un altre estudi relacionat amb l'autenticitat dels vins ha estat la diferenciació de vins segons el seu origen. Es van analitzar dotze vins de la DO Priorat i onze de la DO Terra Alta. Els resultats obtinguts van ser molt interessants, ja que les zones vitícoles estudiades són molt properes geogràficament i, en ambdues, els vins que tradicionalment s'elaboren són mesclades de les varietats garnatxa i carinyena. Tot i la semblança que, *a priori*, se suposava entre els vins de les dues zones, es va obtenir una clara diferenciació entre els dos grups de mostres, tal i com es pot observar a la figura 5.

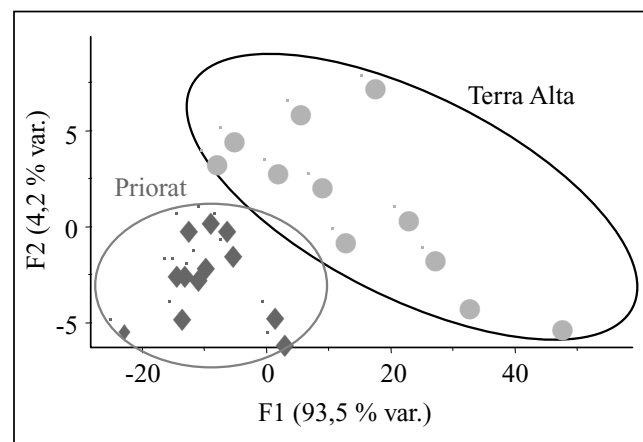


FIGURA 5. Diferenciació de les DO Priorat i Terra Alta. Gràfic de scores del PCA.

Diferenciació de vins amb diferents temps de criaça

Tal i com demostra un estudi realitzat amb mostres de la DO Ribera del Duero, el nas electrònic basat en l'espectrometria de masses també és capaç de diferenciar entre vins sotmesos a diferents temps d'envelliment. En aquesta zona vitivinícola existeix una diferenciació molt clara dels quatre tipus de vins negres que s'hi poden comercialitzar. Tots ells es classifiquen segons el temps d'envelliment en bóta i ampolla. D'aquesta manera, en ordre creixent de temps d'envelliment, s'obtenen els vins joves, els criances, els reserves i els grans reserva. A la figura 6 es mostra el gràfic obtingut en l'anàlisi de cinquanta-quatre vins joves, trenta-quatre criances, trenta-tres reserves

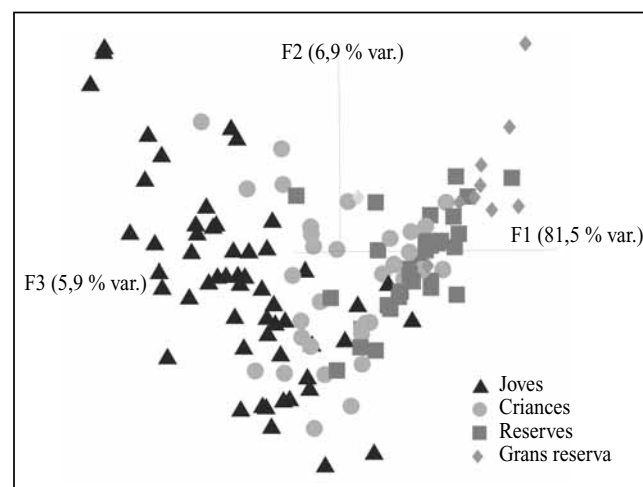


FIGURA 6. Diferenciació de vins en funció del temps de criaça. Gràfic de scores del PCA.

i deu grans reserva. En aquesta, es poden distingir, tot i que amb certes confluències, els quatre grups corresponents als quatre tipus de vi. Així doncs, en el cas dels criances i dels reserves, el fet que la diferenciació no sigui del tot clara pot ser degut al fet que el temps d'envelliment en vins que pertanyen a grups diferents és molt similar, ja que el temps mínim de permanència en bóta, que s'exigeix en els vins de criança i en els de reserva, és, en ambdós casos, de dotze mesos. La poca diferenciació entre els vins joves i els de criança es pot explicar d'una manera similar.

Amb les dades obtingudes d'aquest gran conjunt de mostres i utilitzant el mètode de classificació SIMCA, es va construir un model per a cadascun dels diferents tipus de vi. Després d'analitzar quaranta-un vins addicionals i classificar-los mitjançant els models construïts, es va ratificar la utilitat de la tècnica per al control de qualitat de vins, ja que tan sols cinc van ser classificats erròniament.

Monitorització de la fermentació

El nas electrònic, per la seva gran rapidesa d'anàlisi, pot tenir una aplicació molt interessant en la monitorització i el control de processos i, de manera molt particular, en el control de la fermentació.

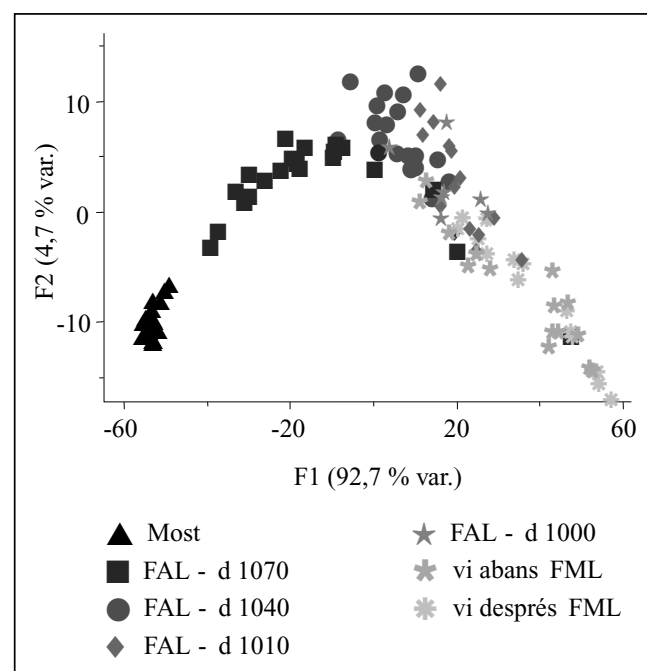


FIGURA 7. Control de la vinificació. Gràfic de scores del PCA.

En un estudi realitzat amb vint tines d'un celler emparat sota la DOC Rioja, s'ha dut a terme el seguiment de tot el procés de vinificació. Al gràfic de la figura 7 es poden apreciar les diferents etapes de la fermentació alcohòlica (caracteritzades per la densitat de la mostra) i malolàctica, en les quals s'ha efectuat la presa de mostra.

El grup de mostres de most abans de començar a fermentar i les dues primeres etapes de la fermentació alcohòlica són les que millor es distingeixen, encara que, com es pot apreciar, també en la resta de mostres s'observa una tendència cap a la continuïtat del procés. Aquesta evolució es pot atribuir, en les primeres etapes, a la creixent presència de l'etanol. No obstant això, la seqüència dels diferents estadis fa pensar en la possibilitat de predir, en temps real, les desviacions sobre el model obtingut. Per tant, predir l'aparició de desviacions (picat acètic, aparició d'acetaldehid o acetat d'etil...) es presenta com un tema molt atractiu, tant des del punt de vista analític com enològic.

Detecció de defectes aromàtics

El nas electrònic s'ha utilitzat majoritàriament en aplicacions de caràcter qualitatiu. No obstant això, es pot preveure una potencial aplicabilitat quantitativa amb la utilització de les tècniques de calibratge multivariant. Una aplicació en l'anàlisi enològica podria ser la detecció i fins i tot quantificació de compostos concrets com, per exemple, els compostos considerats defectes aromàtics.

En el nostre laboratori, s'ha posat a punt un mètode per a la determinació de 2,4,6-tricloroanisole (TCA), que és el principal compost al qual se li atribueix el defecte aromàtic conegut com a «gust de suro». Aquest compost apareix al vi a causa d'una contaminació externa, deguda, entre d'altres fonts, a la utilització de taps de suro en mal estat. Aquest defecte és motiu de gran preocupació en el sector enològic, ja que el llindar de percepció sensorial del TCA és molt baix, la qual cosa vol dir que, a nivells de concentració de ng/l, la seva olor ja és perceptible al vi.

El calibratge multivariant es va dur a terme en un conjunt de quaranta mostres, que corresponien a vuit vins blancs diferents, addicionats amb TCA a cinc nivells de concentració (entre 0,09 i 14,32 µg/l). Al gràfic de la figura 8 es represen-

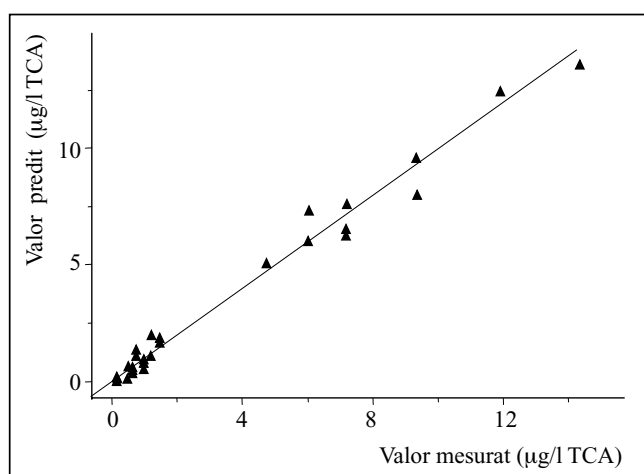


FIGURA 8. Concentració de TCA predita pel model PLS enfront de la concentració real de TCA en cada mostra.

ta, per a cada una de les mostres, el valor predit amb el model de calibració (PLS) vers el valor de concentració de TCA addicionada. Es va realitzar una validació externa del model, amb un conjunt de vins diferents als utilitzats en l'etapa de calibració. La concentració de TCA d'aquestes mostres es va determinar mitjançant un mètode cromatogràfic (HS-SPME-GC-ECD), considerat com a mètode de referència intern del laboratori.¹³ L'error mitjà de les prediccions (RMSEP) va ser de 0,74 µg/l.

Aquest resultat demostra que el mètode desenvolupat, tot utilitzant el nas electrònic, es pot considerar de gran utilitat en el garbellat de mostres de vi, amb nivells de TCA importants, és a dir, superiors al seu límit de detecció (0,2 µg/l). Això es deu a l'avantatge de ser un mètode molt ràpid i senzill, ja que gairebé no requereix manipulació de la mostra. No obstant això, el fet que el límit de detecció sensorial del TCA sigui inferior al límit de detecció del mètode obtingut, suposa un problema a l'hora de determinar, mitjançant el nas electrònic, quins vins són rebutjats sensorialment. Per solucionar aquest problema, en el nostre laboratori es duen a terme estudis sobre la utilització de la microextracció en fase sòlida (SPME), com a sistema de mostreig, enlloc de la tècnica de l'espai de cap estàtic. El fet que aquesta tècnica permeti l'extracció, amb la concentració simultània dels analits (en aquest cas el TCA), és la raó per la qual els resultats obtinguts fins al moment siguin força satisfactoris ja que, d'aquesta manera, es pot disminuir considerablement el límit de detecció del mètode.

Conclusions

El nas electrònic és encara una tècnica en fase d'investigació, principalment perquè la part de la detecció, sobretot en els instruments que utilitzen sensors de gasos, presenta encara alguns problemes. No obstant això, aquest instrument ja s'està utilitzant en diferents indústries com, per exemple, les alimentàries, les d'embalatge i les de cosmètica. Els resultats obtinguts en aquests primers estudis amb el sensor químic (HS-MS) demostren que el nas electrònic també pot ser una tècnica amb gran potencial en el camp enològic, i més, si tenim en compte l'interès creixent que mostra el sector per tal d'incrementar els controls de qualitat, tant de matèries primeres (varietat del raïm, taps de suro, etc.) com dels vins acabats.

Referències bibliogràfiques

- 1) NOBLE, A. C.; ARNOLD, R. A.; MASUDA, B. M.; PECORE, S. D.; SCHMIDT, J. O.; STERN, P. M. *Am. J. Enol. Vitic.*, núm. 35, 2 (1984), p. 107-109.
- 2) NOBLE, A. C.; ARNOLD, R. A.; BUECHSENSTEIN, J.; LEACH, E. J.; SCHMIDT, J. O.; STERN, P. M. *Am. J. Enol. Vitic.*, núm. 38, 2 (1987), p. 143-146.
- 3) MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. *J. Chromatogr.*, A 881 (2000), p. 569-581.
- 4) HENNING, K.; VILLFORTH, F. *Vorratspfl. Lebensmittelforsch.*, núm. 5 (1942), p. 181-200, 313-333.
- 5) BAYER, E.; KUPFER, G.; REUTHER, K. H. *Z. Analyt. Chem.*, núm. 164 (1958), p. 1-10.
- 6) MARSILI, R. [ed.]. *Techniques for analyzing food aroma*. Nova York: Marcel Dekker, 1997.
- 7) MARSILI, R. [ed.]. *Flavor, fragrance and odor analysis*. Nova York: Marcel Dekker, 2002.
- 8) LELAND, J. V.; SCHIEBERLE, P.; BUETTNER, A.; ACREE, T. E. [ed.]. *Gas Chromatography-Olfactometry: The state of the art*. Washington: American Chemical Society, 2001.
- 9) FERREIRA, V.; LÓPEZ, R.; AZNAR, M. «Olfactometry and Aroma Extract Dilution Analysis of Wines». A: JACKSON, J.; LINSKENS [ed.]. *Analysis of Taste and Aroma*. Heidelberg: Springer, 2002, p. 89-122.
- 10) FERREIRA, V.; LÓPEZ, R.; ESCUDERO, A.; CACHO, J. F. *J. Sci. Food Agric.*, núm. 77 (1998), p. 259-267.
- 11) CHARLES, M.; MARTIN, B.; GINIES, C.; ÉTIEVANT, P.; COSTE, G.; GUICHARD, E. *J. Agric. Food Chem.*, núm. 48 (2000), p. 70-77.

12) GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. *Sensors and Actuators*, B 18-19 (1994), p. 211-220.

13) RIU, M.; MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. J. *Chromatogr., A* 977 (2002), p. 1-8.

Autors

Els autors formen part del Grup de Química Analítica Enològica i dels Aliments (<http://www.quimica.urv.es/w3qaea>), que es troba vinculat als estudis i a la recerca que es desenvolupa a la Facultat d'Enologia de Tarragona, a la Universitat Rovira i Virgili. El grup és responsable de la docència de caire analític pròpia de la llicenciatura en enologia i de l'enginyeria tècnica agrícola (especialitat en indústries agràries i alimentàries). La recerca del grup s'ha centrat tradicionalment en l'anàlisi enològica, encara que recentment ha iniciat la seva ampliació a l'anàlisi d'altres aliments.