



Facultad de Química

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE
COLUMNAS DE DESTILACIÓN EN LA
ELABORACIÓN DE AGUARDIENTES DE
ORUJO.

CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS Y
SENSORIALES DE LOS DESTILADOS.

MEMORIA PRESENTADA POR

CRISTINA LÓPEZ VÁZQUEZ

para optar al grado de Doctor en Químicas

FEBRERO 2011

ISBN 978-84-9887-750-2 (Edición digital PDF)

D. Antonio Moreda Piñeiro, Profesor Titular de Universidad y Director del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Santiago de Compostela.

INFORMA:

Que **Dña. CRISTINA LÓPEZ VÁZQUEZ** ha realizado, en este departamento y en los laboratorios de la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), el trabajo recogido en la memoria titulada **“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN EN LA ELABORACIÓN DE AGUARDIENTES DE ORUJO. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS Y SENSORIALES DE LOS DESTILADOS”**, bajo la dirección de la Profesora María Herminia Bollaín Rodríguez en el Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela y el Dr. Ignacio Orriols Fernández (EVEGA) en Leiro (Ourense), que presenta para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que así conste, firmo el presente informe en Santiago de Compostela, febrero del 2011.

D. Antonio Moreda Piñeiro



XUNTA DE GALICIA

CONSELLERÍA DE MEDIO RURAL
ESTACIÓN DE VITICULTURA E ENOLOXÍA DE GALICIA (EVEGA)

Dña. María Herminia Bollaín Rodríguez, Profesora Titular de Universidad en el Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Santiago de Compostela y el **D. Ignacio Orriols Fernández**, Director de la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), en Leiro (Ourense).

AUTORIZAN:

A la Licenciada en Química, **Dña. CRISTINA LÓPEZ VÁZQUEZ** a la presentación del trabajo recogido en la memoria titulada **“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN EN LA ELABORACIÓN DE AGUARDIENTES DE ORUJO. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS Y SENSORIALES DE LOS DESTILADOS”**, que ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela y en los laboratorios de la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA) en Leiro (Ourense), para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que así conste, firmamos el presente informe en Santiago de Compostela, febrero del 2011.

Dña. M. H. Bollaín Rodríguez

D. Ignacio Orriols Fernández

Este trabajo ha sido realizado gracias a una Beca Predoctoral de Formación de Personal Investigador concedida a Dña. Cristina López Vázquez, por el Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA).
(Proyecto RTA2005-00074-00-00)

Cuando consigues alcanzar una de tus metas no puedes dejar de mirar atrás y pensar en que han sido muchos los años de esfuerzo y trabajo duro. En que durante esos años tu vida ha cambiado y... ¡cuánto ha cambiado!. Sin embargo, afortunadamente, también hay cosas que no cambian y es la ayuda, el cariño y la amistad que me han prestado siempre todos aquellos que me rodean y que comparten conmigo el día a día.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a Nacho por criticar y valorar mi trabajo, por haber confiado en mí, a pesar de todos los inconvenientes que han surgido en este arduo camino. También deseo agradecer a Minuca por su apoyo incondicional. Gracias a los dos por haber respondido por mí cuando lo he necesitado.

Un agradecimiento muy especial a todas las destilerías que han colaborado en este trabajo: Destilerías Compostela, Aguardientes de Galicia y Adegas Moure (Abadia da Cova).

Gracias a mis compañeros del laboratorio de EVEGA, principalmente Rubén y Dani, por haberme ayudado cuando lo he necesitado.

Vorrei ringraziare il laboratorio de calidad agroalimentaria dell'Fundazione Edmmond March-Instituto Agrario de San Michele all'Adige (IASMA), dove ho svolto parte del mio lavoro di dottorato. In particolare vorrei ringraziare Sergio, Paolo, Emma, Carla e Milva per la loro amicizia ed ospitalità. Ringrazio tutti per avermi fatto sentire come uno del gruppo ed è stato davvero un piacere lavorare con voi.

J'adresse mes remerciements au Docteur De Revel, Institut des Sciences de la Vigne et du Vin (ISVV), pour son accueil et sa confiance lors de la réalisation de ce travail de recherche. Merci à Maire-Claire et Cèline pour votre temps, ainsi que Davide et Sophie, pour votre préoccupation. À tóut le labo, merci pour le temps partagé, pour l'amabilité et l'atmosphère chaleureuse.

Evidentemente, hay mucha gente que nada tiene que ver con el laboratorio y que han sido de enorme apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Gracias a mis niñas, Maika, Vir, Mari, Bel, Martí, y Mery que a pesar de los momentos de olvido se que siempre estaréis ahí.

Gracias a "l'équipe de français", por haberme hecho más "llevaderos" estos años en la ciudad compostelana.

Y como no, gracias, a mis padres y a mi hermana por permitirme elegir este camino.

A Hugo

ÍNDICE

**ITALIC: English*

Resumen

Capítulo I. Justificación y Objetivos	1
<i>*Justification and Objectives</i>	<i>5</i>
Capítulo II. Introducción	7
1. Historia de los aguardientes de orujo: la destilación	7
2. Ciclo productivo de los aguardientes de orujo.....	10
2.1. Los orujos o “bagazos”.....	12
2.1.1. Tipos de orujo.....	12
2.1.2. Composición de los orujos	13
2.1.3. Puntos críticos en la calidad de los orujos	16
2.2. Fermentación	17
2.3. Conservación y almacenamiento	19
2.4. Destilación de los orujos	22
2.4.1. En países comunitarios	25
2.4.2. En Galicia	27
2.5. Elaboración final de los aguardientes	31
3. Situación actual de los aguardientes gallegos	32
3.1. Situación del sector.....	33
3.2. Legislación sobre aguardientes de orujo	34
3.2.1. Europea	34
3.2.2. Española.....	36
3.2.3. Gallega	36
4. Compuestos volátiles de los aguardientes de orujo	38
4.1. Compuestos volátiles principales	40
4.1.1. Alcoholes	41
4.1.2. Aldehídos y cetonas	43
4.1.3. Ésteres	47

4.1.4. Ácidos.....	49
4.1.5. Compuestos varietales.....	50
4.2. Análisis sensorial. El aroma de los aguardientes.....	55
5. Antecedentes en la determinación de compuestos volátiles en bebidas espirituosas.....	58
5.1. Introducción.....	58
5.2. Técnicas de preparación de muestra.....	60
5.2.1. Técnicas tradicionales.....	61
5.2.2. Otras técnicas.....	63
5.3. Cromatografía de gases.....	73
5.4. Sistemas de detección.....	73
6. Bibliografía.....	75
Capítulo III. Plan de trabajo y metodología.....	87
1. Patrones Comerciales.....	88
2. Reactivos, gases y disolventes.....	91
3. Instrumentación y material de laboratorio.....	91
3.1. Material general.....	91
3.2. Análisis químicos clásicos.....	92
3.3. Análisis cromatográficos.....	92
3.3.1. Análisis de compuestos mayoritarios.....	93
3.3.2. Análisis de compuestos minoritarios.....	93
3.3.3. Análisis de aldehídos minoritarios.....	95
3.4. Análisis sensorial.....	96
3.5. Programas informáticos.....	97
4. Muestras analizadas.	
4.1. Aguardientes experimentales: estudio de variedades.....	98
4.2. Aguardientes experimentales: estudio de sistemas.....	98
4.3. Aguardientes comerciales.....	98
5. Aparatos de destilación.....	99

Capítulo IV. Estudio de aguardientes gallegos experimentales obtenidos en distintos sistemas de destilación industriales	103
1. Comparación de aguardientes obtenidos por alambique y por arrastre de vapor.	105
2. Comparación de aguardientes obtenidos por arrastre de vapor (AV) “sistema portugués” y por el arrastre de vapor (AV) con columna de rectificación de 10 platos.....	108
3. Comparación de aguardientes obtenidos por arrastre de vapor (AV) “sistema portugués” y por el arrastre de vapor (AV) con columna de rectificación de 5 platos.....	113
4. Comparación de aguardientes obtenidos por arrastre vapor “sistema portugués” (AV) y Baño María “Holstein” (BM).....	118
5. La redestilación utilizando columnas desmetilantes: una alternativa a la problemática del metanol	128
6. Estudio previo de aguardientes obtenidos en un desalcolizador	133
7. Consideraciones adicionales y conclusiones	137
Capítulo V. Determinación del perfil aromático de aguardientes de orujo monovarietales experimentales.	139
1. Caracterización de aguardientes de orujo monovarietales de las principales variedades blancas autóctonas de Galicia: Loureira, Albariño, Godello, Treixadura, Dona Branca y Torrrontés	141
<i>* Characterization and Differentiation of Monovarietal Grape Pomace Distillate from Native Varieties of Galicia.</i>	<i>143</i>
2. Caracterización de aguardientes de orujo monovarietales de las principales variedades tintas autóctonas de Galicia: Mencia, Sousón y Brancellao	167
3. Consideraciones adicionales y conclusiones	171
Capítulo VI. Determinación de aldehídos minoritarios en aguardientes de orujo.....	173
1. Determinación de aldehídos como pentafluorobencilderivados en aguardientes de orujo en HSSPME-GCMS.....	175

<i>* Determination of aldehydes as pentafluorobenzyl derivatives in grape pomace distillates by HSSPME- GC/MS</i>	<i>175</i>
2. Consideraciones adicionales y conclusiones.	196
Capítulo VII. Estudio analítico de aguardientes comerciales gallegos y de sus competidores más directos.	197
1. Desarrollo de un método rápido para la determinación de compuestos volátiles principales en aguardientes de orujo.....	199
<i>*Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits.</i>	<i>201</i>
2. Diferenciación analítica de los aguardientes de orujo de sus competidores más directos.	219
2.1. Diferenciación de aguardientes de orujo gallegos frente a otros aguardientes de otros orígenes	219
2.2. Diferenciación de los aguardientes gallegos “Orujo de Galicia” según el sistema de destilación utilizado.....	229
3. Conclusiones.....	
Capítulo VIII. Análisis sensorial en aguardientes de orujo gallegos	237
1. Introducción	239
2. El análisis organoléptico de los destilados Orujo de Galicia	243
3. Diferenciación sensorial de los aguardientes de “Orujo de Galicia” de sus competidores más directos.	259
4. Consideraciones y conclusiones.	278
Capítulo IX. Conclusiones	281
<i>*Conclusions</i>	<i>285</i>
 ANEXOS	

RESUMEN

Los aguardientes comerciales gallegos, acogidos bajo la denominación geográfica "*Orujo de Galicia*" aparecen recogidos en el Reglamento CE 110/2008, donde Galicia es la única región española con dicha distinción.

Actualmente, en el mercado existen competidores muy directos que gozan de categoría similar, como las *Bagaçeirás* portuguesas, las *Grappas* italianas y destilados producidos en España como los *Orujos de Liébana* y *Potes* en Cantabria, entre otros.

El control del almacenamiento y de la fermentación de los bagazos u orujos, junto con la innovación y el desarrollo de nuevos sistemas de destilación, son pilares imprescindibles en la mejora de la calidad de los aguardientes.

Uno de los objetivos de este trabajo es la validación de métodos de análisis de rutina mediante la inyección directa de la muestra, para la determinación de compuestos mayoritarios y minoritarios (GC-FID). También, son desarrollados métodos en la investigación de nuevos odorantes característicos de los aguardientes (SPME-GC-MS). Los estudios sensoriales complementarios a los estudios analíticos de estos destilados resultan fundamentales para seguir mejorando ante el mercado global de las bebidas espirituosas.

Los avances en las diferentes técnicas de destilación permiten un control del proceso, y así obtener aguardientes de mayor calidad. Así, los ancestrales alambiques y alquitaras, presentes en pequeñas destilerías, producen aguardientes con mayor contenido en compuestos más volátiles ó de "cabezas", negativos desde el

punto de vista sensorial. Sin embargo, los sistemas de arrastre de vapor, “*sistema portugués*”, ampliamente extendidos en Galicia, junto con los que disponen además de columnas de rectificación, mejoran las separaciones de las distintas fracciones. Estos últimos están caracterizados por favorecer los aguardientes con un elevado contenido de productos del final de la destilación (“colas”).

En Galicia, recientemente se han introducido algunos sistemas más innovadores, son los destiladores Baño María, las *columnas desmetilantes*, y los desalcolizadores. Los sistemas Baño María mejoran enormemente el control de la destilación produciendo aguardientes de elevada calidad. El uso de *columnas desmetilantes* puede ser una alternativa cuando los destilados superan el máximo de metanol, compuesto tóxico legislado, aportando además cambios muy positivos en el perfil volátil según las condiciones de uso. Por otra parte, los *desalcolizadores*, permiten la manipulación de grandes cantidades de orujo, sin alterar el destilado final.

El bajo consumo de los aguardientes por los jóvenes es una realidad palpable. Así, la tendencia actual es elaborar aguardientes más finos y complejos, de menor grado, pero que sin perder la tipicidad sean más elegantes y aromáticos.

El estudio de las características analíticas intrínsecas de los aguardientes de orujo monovarietales procedentes de algunas variedades blancas autóctonas minoritarias, es un camino todavía inexplorado. Los resultados han mostrado que los aguardientes pueden ser separados en función de su aromaticidad (alto contenido en monoterpenoles y alcoholes minoritarios), como es el caso de los aguardientes de Loureira y Albariño. Los aguardientes de Torrontés, con contenido medio en monoterpenoles fueron diferenciados por su contenido en sesquiterpenoides.

La búsqueda de nuevos odorantes es otro objetivo de este trabajo. Así, los aldehídos minoritarios tales como los aldehídos ramificados, 2-metil-butanal y 3-metil-butanal, los aldehídos saturados (desde el propanal al decanal), los insaturados (E2-hexenal hasta el E2-nonenal), y los doblemente insaturados (E2,E4-heptadienal hasta el E2,E4-decadienal), mostraron tener importancia organoléptica y ser característicos de los aguardientes de orujo gallegos. Para el análisis de estos aldehídos se ha

desarrollado un método basado en la determinación de éstos como pentafluorobencil derivados utilizando HS-SPME-GC-MS (SIM).

Los aguardientes de orujo dentro de la denominación geográfica “Orujo de Galicia”, son claramente diferenciados de otros aguardientes estudiados de similares características. Estos aguardientes gallegos son caracterizados por su contenido en metanol, 1-hexanol, *trans*-3-hexen-1ol, y propanol.

Las Bagaçeirias, son separadas por su alto contenido en productos de “colas” (acetoina y 2-feniletanol). Por el contrario, los aguardientes de Orujo de España (mayoritariamente *Orujos de Liébana y Potes* en Cantabria), son clasificados junto con los aguardientes gallegos que se encuentran fuera de denominación, por un bajo contenido en la mayoría de sustancias volátiles principales, exceptuando su contenido en productos de “colas”, que nos sugiere un efecto de dilución con otro tipo de alcoholes no procedentes de los propios orujos, y un aprovechamiento del final de la destilación.

La evaluación sensorial realizada muestra que al menos la mitad de los aguardientes de “Orujo de Galicia” son clasificados con los descriptores vegetal, especiado, floral, y olores globales positivos. La utilización de ambas fichas de cata, tanto la de la OIV, como la propuesta, son equivalentes.

Capítulo I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Se denomina **orujo** ó **bagazo** al residuo de materia sólida (uva) que queda después de haber extraído el mosto en las vinificaciones. De él se obtiene, mediante destilación, el Aguardiente de orujo.

Este **Aguardiente de Orujo** tiene una arraigada tradición en toda la península Ibérica, sobre todo en el noroeste y particularmente en Galicia, donde estos destilados han formado parte de la vida cotidiana de sus habitantes y están muy relacionados con la cultura popular del lugar.

Elaborar un buen aguardiente es obtener una bebida alcohólica con personalidad acentuada, en la cual ha de estar resaltado el carácter varietal de la materia prima utilizada, con características aromáticas y organolépticas muy especiales, perfectamente definidas y tipificadas por los consumidores, que ha de cumplir una serie de especificaciones marcadas por ley. Es un producto de fácil identificación pero de difícil definición por parte de los consumidores.

Los aguardientes comerciales gallegos, acogidos bajo la denominación geográfica "*Orujo de Galicia*" aparecen recogidos en el Reglamento CE 110/2008, donde Galicia es la única región española con dicha distinción. Actualmente, en el mercado existen competidores muy directos que gozan de categoría similar, son las



*Bagaçeir*as portuguesas, y otros destilados similares de España como los *Orujos de Liébana* y *Potes* en Cantabria.

El avance en las diferentes técnicas de destilación ha hecho de la obtención del aguardiente una técnica más fácil y a la vez menos empírica. Quedan atrás las alquitaras y los alambiques, aunque aún hoy en día están en uso en pequeñas y medianas destilerías. En Galicia, desde hace dos décadas, se utilizan además los sistemas de arrastre por vapor de agua "sistema portugués" en las destilerías de mediana capacidad.

Desde finales del siglo XX, el aumento de producción de destilados ha provocado que en España se instalaran otros sistemas de mayor capacidad, normalmente sistemas por arrastre de vapor o baño maría con columnas de rectificación, por la importante disminución de los costes de producción y la rapidez con la que se efectúan las destilaciones.

Uno de los factores determinante de la calidad de los destilados de orujo es su contenido en metanol, ya que está limitado por la legislación actual en 1000 g/HL a.a. (Reglamento CE 110/2008). Este hecho ha originado que en algunas destilerías industriales gallegas se hayan implantado columnas de rectificación reductoras de metanol ("desmetilantes").

Por otra parte, el mercado demanda nuevos productos y tipologías de destilados. En Galicia existen un número elevado de variedades autóctonas aromáticas. La elaboración de aguardientes de orujo monovarietales de Albariño, Godello y Mencía por parte de algunas destilerías es una realidad y ya están siendo comercializadas con éxito.

Profundizar sobre el conocimiento de las nuevas técnicas de destilación y sobre otros factores que puedan incidir en la calidad final de los aguardientes gallegos ayudará a que el reconocimiento de estos destilados sea mayor por parte de los consumidores.

Por todo ello, los **objetivos** planteados en la presente tesis son los siguientes;

- ✓ Determinar la influencia de los diferentes aparatos de destilación utilizados a escala industrial en las características de los aguardientes.
- ✓ Elaborar y caracterizar aguardientes monovarietales de variedades gallegas, algunas de ellas autóctonas, que ofrecen la posibilidad de la obtención de destilados más finos, francos y potencialmente aromáticos.
- ✓ Estudiar las características analíticas de los aguardientes comerciales clasificados como “Orujo de Galicia” que inciden directamente en la calidad de los mismos y diferenciarlos sobre otros similares de España y Portugal.
- ✓ Definir organolépticamente los aguardientes de orujo comerciales acogidos a la denominación geográfica y compararlos frente a otros orujos elaborados en España y Portugal.

Chapter 1. JUSTIFICATION AND OBJECTIVES

The production of “Aguardiente de Orujo” is a deeply-rooted tradition in the whole of the Iberian Peninsula, but most of all in the northeast, particularly in Galicia. These distillates are and always have been a part of the everyday life of the inhabitants, very much related to the popular culture of the region.

The commercial Galician marc distillates, classified under the denomination of origin “Orujo de Galicia”, appear grouped in Regulation EC 110/2008, wherein Galicia is the only Spanish region with said distinction. Currently, in the market there are direct competitors that enjoy a similar categorization, such as Portuguese Bagaçeirias and other similar Spanish distillates like Orujos de Liébana and Potes in Cantabria.

Advances in different distillation techniques have made the production of marc distillates a technique that is easier and, at the same time, less empirical. The practice of using traditional alquitaras and alambiques has been largely abandoned, although they are still in use today in small and medium-sized distilleries. In Galicia, drag steam “Portuguese systems” have been used in medium-capacity distilleries for the past two decades.

Since the end of the twentieth century, the increase in production of distillates in Galicia has brought on the installation of other larger capacity systems to minimize



production costs and to increase the speed with which the distillations are made. These are drag steam systems or double boilers with rectification columns.

One of the determining factors of the quality of the marc distillates is the methanol content, as it is limited by current legislation to 1000 g/hl a.a. (Regulation 110/2008). This fact has made it so that in some industrial distilleries in Galicia columns of rectification methanol reducers (“desmetilantes”) have been installed.

Furthermore, the market demands new products and typologies of distillates. In Galicia, there are a number of varieties of native aromatic grapes. The production of monovarietal aguardientes de orujo such as Albariño, Godello and Mencía by some distilleries is a palpable reality and they are already being commercialized.

Deepening the knowledge of new distillation technologies and other factors that can influence the final quality of Galician marc distillates will help them to be better recognized by the consumer.

For all of these reasons, the objectives proposed in the present thesis are the following:

- To determine the influence of the different distillation apparatuses used on the industrial scale in the characteristics of the marc distillates.
- Production and characterization of monovarietal Galician marc distillates like Albariño, Godello, Mencía, Loureira, Torrontés, Brancellao, Sousón, Treixadura, and Dona Branca, which offer the possibility of obtaining monovarietal distillates that are more fine, franc, and potentially aromatic.
- To study the analytical characteristics of the commercial marc distillates classified as “Orujo de Galicia” that directly influence their quality and their differentiation from similar distillates in Spain and Portugal.
- To characterize the commercial aguardientes de orujo grouped under the denomination of origin through sensory analysis and to differentiate them in comparison to other orujos produced in Spain and Portugal.

Capítulo II. INTRODUCCIÓN

1. HISTORIA DE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO: LA DESTILACIÓN

Si cotidianamente se piensa que la destilación viene de los árabes, se sabe desde Berthelot, que los alambiques o pequeños aparatos de destilación, existían en las casas de los "químicos" egipcios de Alejandría. Por tanto, puede decirse que la destilación era una práctica enfocada principalmente a la obtención de alcohol para uso con fines religiosos y cosméticos.

Los aparatos de destilación fueron introducidos en Europa por los árabes, así la palabra alcohol es de origen árabe, como alambique y alquitara. El significado primitivo de alcohol era "finísimo polvo de antimonio usado en cosmética", y era un producto para pintar (alcoholar) los ojos y las cejas.

El fin de la destilación del vino, frutos, hierbas, etc., que pretendían los árabes era la obtención de alcohol para utilizarlo como antiséptico y en perfumería.

Hay constancia que hacia el año 900 ya se instalaron las primeras alquitaras para destilar vino en la zona de Jerez (España)¹.

Arnaldo de Vilanova (Valencia 1240-1311) es probablemente el primer gran difusor europeo de la destilación de vino. El destilado denominado "*acqua vitae ardens*" empieza a ser utilizado por los farmacéuticos y médicos para curar enfermedades. Pronto también se empieza a consumir como bebida.

¹ Fernandez de Bobadilla V., (1990).



La descripción de alambiques para la destilación de orujos aparece ya en libros del siglo XVII, así el Jesuita Miquel Augusti, en Perpignan (1617) describe los destilados de "Marcs", por tanto puede suponerse que las destilaciones de vinos y de orujos empiezan en Galicia a partir de dicho siglo, debido a la facilidad con que los alquimistas de los diversos conventos y órdenes religiosas se transmitían sus conocimientos y que la elaboración de aguardientes de orujo en Galicia es una tradición con no más de cuatro siglos de vigencia.

En Galicia, para la destilación del orujo, se utilizaron, en primer lugar la antigua alquitara (de uso aún en la actualidad) y más tarde el alambique.

A finales del siglo XIX², se prohibió la destilación de los orujos para la producción de aguardientes, debido a que se extendió la idea de que el aguardiente tenía un componente tóxico (metanol) que podía ser letal.

Más tarde y gracias a la influencia de un político de esta tierra, en 1911 con la **Ley de Autorizaciones**, se inicia un régimen especial para Galicia, donde se autorizaba la destilación de los orujos, con la obligación de que finalizada la destilación se depositara el capacete del aparato de destilación en el ayuntamiento. Esta legislación amplía su autorización a toda Galicia en el año 1927, conocido como el **Régimen Especial de Destilación de Aguardientes** que permitía el uso de destiladores portátiles. Los poteiros eran y son una figura respetada por los gallegos, ya que dominaba el arte del fuego y la pausada destilación que duraba días y noches enteras.

El Régimen Especial de Destilación de Aguardientes se anula con la publicación de la **Ley 48/1985** que obligaba a realizar las destilaciones **en aparatos de instalaciones fijas**.

La aplicación de esta nueva ley supone la **eliminación de los alambiques ambulantes** originando la desaparición de los "poteiros" tradicionales. Este hecho originó que aumentara la destilación clandestina en alambiques sin control.

² www.orujodegalicia.org.

A partir de 1985 la Administración Autonómica establece líneas de acción para la puesta en marcha de instalaciones fijas, para la destilación de orujos y, proteger a estos destilados con una denominación específica.

Así en el año 1989 se publica el **Reglamento de la CE 1576/89**, en el que se establecen por primera vez, las normas generales relativas a la definición, designación y presentación de las bebidas espirituosas.

Este Reglamento incluye a Galicia como la única región española con derecho a denominación geográfica, con la misma categoría que los Marcs franceses, las Grappas italianas, las Bagaçeirás portuguesas y los Tsipouros griegos.

En 1993, aparece el primer reglamento de la denominación específica Orujo de Galicia, así como su consello regulador, y una normativa para los destilados clasificados.

En el año 2008 se publica un nuevo Reglamento CE, el 110/08 relativo a la definición, designación, presentación, etiquetado y protección de la indicación geográfica de bebidas espirituosas y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 1576/89 del Consejo, en el que se introducen las indicaciones geográficas "Orujo de Galicia", "Licor Café de Galicia", "Licor de Hierbas de Galicia" y "Aguardiente de Hierbas de Galicia".

Actualmente, existe un único Consello Regulador de las Denominaciones Geográficas de los Aguardientes y Licores Tradicionales de Galicia que ampara a estos destilados, entre ellos el aguardiente de orujo y el aguardiente de orujo envejecido.



2. CICLO PRODUCTIVO DE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO.

La materia prima utilizada (orujo) en la destilación proviene de las vinificaciones de la uva y juega un papel importantísimo en la calidad final del destilado obtenido.

El ciclo productivo de los aguardientes comienza en el momento que los **orujos**, procedente de las vinificaciones, llegan de las bodegas.

Se almacenan, fermentados ó no, dependiendo de la técnica de vinificación utilizada, que es distinta en el caso de orujos blancos que en el de orujos tintos.

Los orujos una vez fermentados son destilados. La destilación de los orujos o bagazos origina un producto final denominado **aguardiente**.

Así, el **aguardiente de orujo** es un destilado vínico que es obtenido por la destilación de los orujos fermentados, procedentes de la vinificación de uvas, como se observa en la figura siguiente.

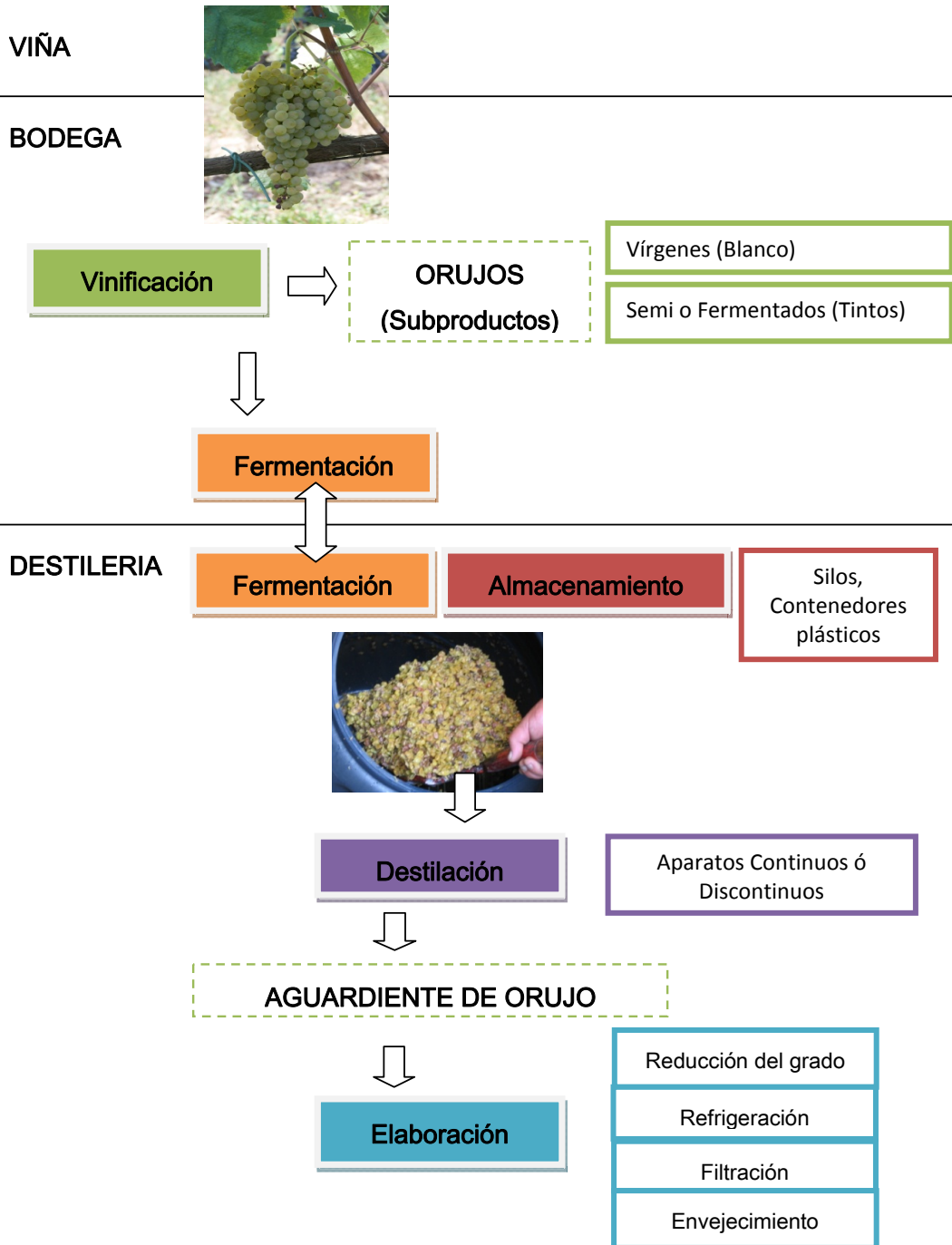


Figura II.1. Ciclo productivo de los aguardientes de orujo.



2.1. LOS ORUJOS O "BAGAZOS".

Los elementos constituyentes de un orujo o "bagazo" varían según la variedad de la uva, la época de la vendimia, y la técnica de vinificación a utilizar.

Distintas partes forman el **orujo**: Las **pepitas** representan un 25% de los orujos, y son considerados como componentes pasivos en la masa tanto en el proceso fermentativo como en la destilación³. Esto es debido a que tienen una robusta epidermis, con una forma particular que difícilmente se rompe durante la fase de elaboración. La **piel**, u hollejo, está formada por una epidermis de 6-10 capas de células que le dan robustez, y elasticidad. En el exterior aparece una sustancia cerosa, la pruina, que constituye el substrato ideal de las levaduras y microorganismos que intervienen en el curso de la fermentación alcohólica. Aquí, se encuentran la mayoría de los compuestos herpéticos varietales, en especial los terpenoles. En cuanto al **raspón**, que en ocasiones se aprovecha juntos los orujos, recientes trabajos muestran que la fracción volátil de los destilados con raspón es diferente que aquellos destilados sin ellos, sobre todo en sesquiterpenoides.⁴

2.1.1. TIPOS DE ORUJO.

Para la elaboración de aguardiente se utilizan los orujos procedentes de las vinificaciones. Estos, según su origen, pueden ser de tres tipos:

a) **Vírgenes**: Aquellos que aún están sin fermentar. Normalmente son los que provienen de las vinificaciones de variedades blancas y fermentan separadamente del mosto antes de ser almacenados.

b) **Semifermentados**: Son los que han fermentado parcialmente en contacto con el mosto y que han sido separados antes de haber acabado la fermentación; ésta ha de finalizarse antes de ser almacenados los orujos.

³ De Rosa T., Castagner R. (1994).

⁴ Ruberto G., Renda A., Amico V., Tringali C. (2008).

c) **Fermentados**: Normalmente proceden de vinificaciones de variedades tintas en donde los orujos fermentaron totalmente en contacto con el mosto-vino, pudiendo ser destilados o almacenados una vez separados del vino.

2.1.2. COMPOSICIÓN DE LOS ORUJOS

De forma general, los orujos vírgenes (sin raspón y no fermentados) están formados por⁵:

Agua (50-70%): está presente en gran cantidad. Su contenido está ligado al estado de madurez en el momento de la vendimia y a la propia condición vegetal de la planta. Se puede conocer la cantidad de agua mediante dos índices: contenido porcentual de la humedad de la piel y los valores de humedad de los propios orujos. El primero nos indica el contenido en agua presente en la piel de la uva, el segundo por el contrario, es mucho más significativo, depende exclusivamente de la cantidad de mosto o vino que viene de la propia masa de los orujos.

Celulosa (10-20%): este polímero de β -glucosa está presente en la piel. La característica peculiar de esta sustancia es la insolubilidad en agua y escasa conductividad térmica.

Azúcares: sobretodo glucosa y fructosa. La relación glucosa: fructosa es aproximadamente 0,9:1 en la madurez fisiológica. Las levaduras atacan preferentemente a la glucosa, por lo que en el final de la fermentación alcohólica, el 75% de los azúcares presentes en los orujos están constituidos por fructosa.

Ácidos orgánicos: los principales ácidos orgánicos presentes en los orujos son el ácido tartárico, málico, cítrico y succínico, entre otros.

La acidez total de los mostos y de los vinos es debida principalmente al ácido tartárico. En el orujo antes de fermentar varía en función de varios aspectos como la cantidad de mosto que permanece en el mismo, la variedad de uva y la añada. La

⁵ De Rosa T., Castagner R. (1994).



acidez de los orujos está estrechamente relacionada con la acidez del mosto.

Valores de acidez total (pH 3-3,2), hacen que la fermentación sea más regular, debido a que la acción selectiva de la levadura favorece la fermentación alcohólica y por la acción inhibitoria sobre las bacterias que destruyen el ácido tartárico y ácido málico, entre otros.

El ácido L (-) málico está presente en la uva, y sirve de sustrato de levaduras y bacterias malolácticas, de esta forma la concentración puede variar durante la elaboración de la uva y de los orujos.

El ácido láctico se puede formar por dos caminos, como subproducto de la fermentación de las levaduras o como producto principal de la fermentación maloláctica del ácido málico. La fermentación de las levaduras produce una mezcla racémica de ácido láctico (mezcla de isómeros D y L), y las bacterias malolácticas solamente producen L (+) láctico a partir de ácido L (-) málico.

La acidez volátil corresponde principalmente al ácido acético, el cual se forma durante la fermentación de las levaduras y es el resultado de una reacción secundaria de la oxidación del acetaldehído. También puede formarse por la acción de acetobacterias en condiciones anaeróbicas durante el ensilamiento: las bacterias oxidan el etanol y el ácido acético a concentraciones que dependen de la exposición al aire y del tiempo de exposición⁶. Por eso, aunque desde el punto de vista de la conservación es más interesante tener datos de acidez total (pH<3,2), una acidez volátil elevada nos indica que las condiciones de fermentación fueron inadecuadas. De forma general, el pH de la masa a destilar va aumentando exponencialmente durante el tiempo de ensilamiento.

Compuestos polifenólicos: existen dos clases de compuestos: los taninos y los pigmentos colorantes. Los taninos están presentes en la piel en un porcentaje de 1-2%, mientras que en las pepitas es del 5-6%. Los pigmentos colorantes de la uva están en la piel, y junto con otros compuestos polifenólicos confieren a los orujos una

⁶ Margalit Y. (2004).

protección contra la oxidación durante largos periodos de conservación.

Pectinas: están presentes tanto en el orujo como en el mosto. Están constituidas de cadenas lineales de ácido galacturónico (u otros ácidos urónicos unidos por enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$), en el que su función ácida puede estar en parte esterificada con metanol. Durante el periodo de almacenaje, las pectilmetilesterasas (PME) actúan de forma específica (hidrólisis) liberando metanol y ácido péctico. También durante la destilación, a alta temperatura, se libera de la macromolécula metanol, pasando al destilado. Esta reacción se favorece cuando el pH en la masa es elevado (pH 4,5). La cantidad de metanol en los orujos fermentados está estrechamente relacionada con el tipo de uva, tipología de fermentación y la tecnología de almacenamiento.

En el caso de uva blanca, normalmente, los orujos no llegan fermentados a las destilerías y la formación del metanol es tan rápida como la propia fermentación alcohólica. Por el contrario, en uva tinta, son necesarios 30-40 días de ensilamiento para obtener el 70% de metanol total liberado. Para un orujo con bajo contenido en metanol, se debería tener un orujo húmedo, con un contenido de alcohol del 5%. De esta forma, se podrían obtener destilados con un contenido menor que lo que marca la legislación: 1000g/hL a.a. (Reglamento CE 110/2008)⁷.

Sustancias Aromáticas. Los compuestos volátiles de origen fermentativo (ésteres, alcoholes, aldehídos, etc.) se forman en el orujo durante la fermentación por la acción de microorganismos y bacterias y posteriormente durante el almacenamiento y destilación.

Los compuestos con un origen varietal se encuentran principalmente en los hollejos. En la piel de la uva se encuentran el 38% de compuestos volátiles en forma libre y el 64% en forma conjugada (unidos a los azúcares)^{8,9}. En el punto 4.1. se estudiarán parte de estos compuestos.

⁷ De Rosa T., Castagner R. (1994).

⁸ Gomez E., Martinez A., Laencina J. (1994).

⁹ Wilson, B.; Strauss, C.R.; Williams, P.J. (1986).



2.1.3. PUNTOS CRÍTICOS EN LA CALIDAD DEL ORUJO

La materia prima utilizada (orujo) para la destilación proviene de las vinificaciones de la uva y es importante para la obtención del destilado final. Por tanto, los momentos críticos, que van a incidir en la calidad del producto final son: la vendimia, la técnica de vinificación, la fermentación de los orujos y por último el almacenaje o ensilamiento hasta el momento de la destilación, siendo éste especialmente importante durante la fermentación.

Durante el **periodo de vendimia**, es necesario evitar una sobremaduración que puede dar lugar a pérdidas en la calidad aromática por originar oxidaciones indeseables.

Otro factor importante es la temperatura en las operaciones de vendimia, ya que si es demasiado elevada puede disminuir el potencial aromático en la uva. En el caso de una vendimia automática, se pueden originar reacciones enzimáticas de oxidación de los polifenoles y la degradación de los ácidos grasos (con formación de aldehídos con gusto herbáceo: hexanal principalmente)¹⁰.

El tipo de tecnología utilizada durante todo el **proceso de vinificación** influye también en la calidad. Según el grado de prensado y tipo de variedad, el rendimiento alcohólico puede ser mayor o menor. De esta forma, la uva puede ser elaborada de dos formas: bien prensada e inmediatamente separado el mosto de la parte sólida (variedades blancas), o puede que ambas fracciones se mantengan juntas, por lo menos, hasta la fermentación (variedades tintas).

Otros parámetros a tener en cuenta en esta fase son el tipo de prensa utilizada, temperatura de maceración y tiempo transcurrido hasta su destilación.

De forma general, en vinificaciones industriales utilizando prensas mecanizadas, puede considerarse que por cada 100 Kg de uva se obtienen: 80-83% mosto, 9-12% orujos, 6-8% de pepitas y raspón.

¹⁰ Fregoni M. (2005).

El proceso de **fermentación** incide directamente también en la calidad de la materia prima. La tipología de las levaduras implantadas, las temperaturas de fermentación (recomendable que sean inferiores a los 22°C), la presencia de lías en el medio hacen que la calidad del orujo aumente y junto con un correcto almacenamiento y una adecuada destilación se reflejará en el destilado final.

Por último, el **almacenaje de los orujos también va a influir en la calidad**. Existen diferentes sistemas de almacenaje, más o menos avanzados y que condicionan de igual forma el producto final.

2.2. FERMENTACION

Todos los orujos han de estar fermentados previamente a ser destilados, para que no contengan restos de azúcar, y así obtener el destilado. La fermentación, según el modo de vinificación y el tipo de orujo, se desarrolla bien en contacto con el mosto (en las cubas de vinificación) o separadamente.

El orujo que necesita fermentar separadamente del mosto (orujo blanco, normalmente) se deposita en el recipiente de fermentación en capas más o menos prensadas añadiéndole en algunos casos, si éste está muy seco, un poco de agua o de mosto (que puede estar en fermentación), y raramente levaduras secoactivas, dejando que fermente con las vasijas abiertas. Normalmente el proceso fermentativo tiene lugar en contenedores estancos de madera, cemento, poliéster, acero inoxidable o de plástico de dimensiones variables. A escala industrial el sistema más utilizado es el ensilamiento en recipientes de cemento (silos) de grandes dimensiones.

La fermentación de los orujos suele durar unos 5-6 días, alcanzándose en el interior de la masa temperaturas elevadas que pueden superar los 40°C en el momento más intenso de la fermentación. Durante el proceso fermentativo comienza la autólisis de las levaduras con la consiguiente formación de compuestos volátiles originándose un aumento de pH hasta alcanzar valores próximos a 4,5 en el final de la fermentación. Se sabe que ésta finaliza cuando deja de desprenderse CO₂, la





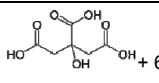
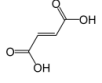


temperatura disminuye en el interior del orujo y aparecen los tonos marrones, principalmente en la parte superior del orujo que está en contacto con el oxígeno.


Una vez rematada, los recipientes se deben sellar lo mejor posible para limitar la entrada de aire que puede provocar alteraciones de la materia prima hasta el momento de la destilación.

La Tabla II.1 recoge algunas de las fermentaciones más comunes que pueden tener lugar.

Tabla II.1. Principales fermentaciones que tienen lugar en los azúcares.

FERMENTACIÓN	Ecuación	Producida por
ALCOHÓLICA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$ (ETANOL)	Levaduras: <i>Saccharomyces</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Candida</i> Algunas bacterias y especies de mutor.
LÁCTICA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2$  ÁCIDO LÁCTICO	Muchas bacterias (lácticas)
PROPIÓNICA	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4$  + $2CO_2 + 2H_2O +$  ÁCIDO PROPIÓNICO ÁCIDO ACÉTICO	<i>Propionibacterium</i>
BUTÍRICA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4$ $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ + $2CO_2 + 2H_2O$ ÁCIDO BUTÍRICO	<i>Clostridium butyricum</i>
ACÉTICA	ETANOL + $O_2 \rightarrow$  + H_2O	Bacterias acidoacéticas (<i>Acetobacter aceti</i>)
CÍTRICA	$3C_6H_{12}O_6 + 9O_2 \rightarrow 2$  + $6CO_2 + 6H_2O$ ÁCIDO CÍTRICO	<i>Citromyces</i> , <i>aspergillus</i>
FUMÁRICA	$C_6H_{12}O_6 + 3O_2 \rightarrow$  + $2CO_2 + 4H_2$ ÁCIDO FUMÁRICO	<i>Rhizopus nigricans</i> , <i>aspergillus niger</i>

Son importantes las alteraciones debidas a la actuación de levaduras y bacterias por fermentación anómala del orujo (*Candida mycoderma*, *Hansenula spp.*, *Pichia spp.*, *Torulopsis spp.*, *Acetobacter spp.*). Esta última provoca un aumento de



concentración de ácido acético el cual pasa posteriormente al destilado dándole un sabor punzante al aguardiente, combinándose con el etanol formando acetato de etilo, que en cantidades elevadas, resulta desagradable). Además pueden atacar al glicerol formándose 2-propenal (acroleína), y puede tener lugar la degradación del 2,3-butanodiol con posterior formación de 2-butanol¹¹ (valores altos de este alcohol en un destilado son indicativos de una alteración del orujo durante su conservación)¹².

2.3. CONSERVACION Y ALMACENAMIENTO

Gran parte de los orujos usados para hacer el aguardiente, ya sean orujos vírgenes ó fermentados, se conservan durante un periodo más o menos largo: desde algunos días hasta varios meses antes de ser destilados.

El estado de conservación va a incidir enormemente en la calidad del producto final elaborado. Los orujos fermentados en contacto con el mosto deben ser ensilados rápidamente después de su prensado para evitar la formación de mohos y la forma de almacenamiento es similar a la de los orujos que fermentan separadamente del mosto.

Los sistemas de almacenaje más habituales son¹³:

- **Sacos de plástico**, de capacidad de entre 40-1000 kg. Este sistema se suele utilizar en pequeñas destilerías, pero no tienen un gran éxito cuando el almacenaje es por largos períodos de tiempo, ya que si el sistema de cierre no es hermético entra aire, permitiendo alteraciones bacterianas.
- **Contenedores cilíndricos ó cúbicos plásticos**, de pequeñas dimensiones. Esta solución adoptada en pequeñas y medianas destilerías es una de las más utilizadas. Los contenedores cilíndricos pueden almacenar en torno a 100-200

¹¹ Versini G., Inama S. (1981).

¹² Usseglio-Tomasset L. (1971a).

¹³ Odello L., Giomo A., Versini G., Zironi R. (1997).



kg y disponen de una tapa para su cierre hermético, mientras los cúbicos, de capacidad superior (normalmente 600 kg), se suelen tapar con tela impermeable, y recubierta de arena. Ambos, si las condiciones térmicas lo permiten, se pueden almacenar en el exterior.

- **Contenedores cerrados de cemento ó de inox**, en el caso de los contenedores de inox, normalmente los orujos están inmersos en la fracción de vino que contienen. En algunos casos, los orujos son saturados por el anhídrido carbónico, que actúa de inhibidor de los fenómenos oxidativos y transformaciones indeseables.

- **Contenedores abiertos de cemento, o silos**, son lugares enterrados, o elevados cerrados en cemento con un lado abierto para las operaciones de carga y descarga de los orujos. Una vez que el silo está lleno para compactarlo y eliminar al máximo el aire, es sellado posteriormente por la instalación de una tela de nylon, recubierta de arena fina en forma de capa de unos 15 cm de espesor. El extracto superior de los orujos, que está en contacto con la tela, suele estar atacado por hongos, por lo que debe ser eliminado. Para una mejor higiene, las paredes de los silos se suelen revestir con *resinas epoxi* para mejorar la higiene.

- **Actualmente**, un nuevo sistema, basado en la alta compactación de los orujos, utilizado mayoritariamente en Italia, es el de **Grappasystem®**. Esta máquina compacta los orujos automáticamente en sacos de plásticos que pueden alcanzar grandes dimensiones (hasta de 50m (largo) X 3-5 m (diámetro)). Las ventajas de este sistema son la correcta compactación reduciendo en los sacos la presencia aire y el almacenamiento en zonas descubiertas, mejorando la composición volátil del futuro aguardiente.

Una deficiente conservación, principalmente debida a permanecer en condiciones aeróbicas, hace que el orujo sufra alteraciones básicamente de origen bacteriano (bacterias lácticas y otras bacterias consideradas patógenas) que provocan

una disminución en la calidad del aguardiente. Además, origina una pérdida de alcohol, que puede ser del 10 al 20%, y un aumento en contenido de metanol de hasta un 150%^{14,15}. Bajo condiciones anaeróbicas, a 25°C de temperatura, los microorganismos no juegan un papel importante en la degradación de las pectinas, durante el almacenamiento y conservación¹⁶. Además, se van a originar altas cantidades de 2-butanol, 1-hexanol, ácido acético, acetato de etilo, etanal, acetal, con disminución de las concentraciones de ésteres de cadena corta, lo cual va a limitar considerablemente la calidad del destilado, tanto en su olor como su sabor¹⁷.

De todo lo anteriormente expuesto, e independientemente del sistema de conservación utilizado, las **reglas generales** a seguir en el almacenamiento de los orujos son:

- Minimizar la cantidad de oxígeno que entra en contacto con los orujos, alta compactación y temperatura controlada, inferior a 22°C.
- Limitar en parte el desarrollo de las bacterias al utilizar la técnica de añadir un ácido fuerte¹⁸ como el Sulfúrico o Fosfórico (1 L por cada 200-400 Kg de orujo), irrigando por pulverización toda la masa antes de la fermentación en el silo con objeto de disminuir el pH del orujo, llevándolo a valores del orden de 3, con el fin de limitar la acción de las bacterias y facilitar una fermentación glucídica lo más limpia posible.
- Extraer si es posible el líquido sobrante (mosto que está en contacto con el orujo fermentado), y acificarlo con ácido sulfúrico o fosfórico hasta alcanzar un pH de 3,0, devolviéndolo de nuevo al recipiente donde fermenta el orujo. Esto

¹⁴ Usseglio-Tomasset L. (1971a).

¹⁵ Silva M.L., Malcata F.X. (1998).

¹⁶ Gradel L., A. Muller G., Nickel U. (1988).

¹⁷ Orriols I. (1994).

¹⁸ Versini G., Inama S. (1981).



hace que las bacterias se desarrollen con mayor dificultad¹⁹. Además, estos procedimientos hacen también que disminuya la formación de metanol por inhibición de los enzimas (pectinmetilesterasas) que actúan sobre las pectinas. Valores de pH entre 3,0-3,2, favorecen el transcurso normal en la fermentación por parte de las levaduras con mayor producción de compuestos volátiles favorables a la calidad²⁰.

De todos modos, no hay mejor conservación que la de efectuar la destilación inmediatamente después de haber fermentado; los orujos aún son frescos y húmedos, obteniéndose destilados de mejor calidad, con menor contenido en metanol²¹ y eliminándose simultáneamente el problema de almacenamiento.

Este último postulado no siempre se cumple ya que sobre todo en las grandes destilerías se puede llegar a destilar hasta 6-8 meses después de acabada la fermentación del orujo.

2.4. DESTILACIÓN DE LOS ORUJOS

El aguardiente de orujo es un destilado tradicional fuertemente arraigado dentro de las costumbres gastronómicas y culturales del pueblo gallego. Con la destilación se pretenden hacer, por una parte la extracción máxima de compuestos volátiles²² contenidos en la materia prima, 0.3 a 1% del alcohol total, y por otra, seleccionar las sustancias que acompañan al alcohol, procurando eliminar concentraciones altas de productos indeseables (como acetaldehído, acetato de etilo, 1,1,-dietoxietano (acetal), etc.).

¹⁹ Da Porto C. (1998).

²⁰ Versini G. (1995).

²¹ Zocca F., Lomolino G., Curione A., Spettoli P., Lante A. (2007).

²² Cantagrel R., Lurton L., Vidal J., Galy B. (1990).

Siempre que se efectúa una destilación para obtener un producto alcohólico hay que considerar tres partes bien diferenciadas:

-**Cabezas**, son las sustancias más volátiles que el etanol, con punto de ebullición menor de 78,4°C. Representan la primera fracción del líquido condensado al inicio de la destilación.

-**Corazones**, formados por todos los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 78,4 y 100°C.

-**Colas**, en las cuales están presentes los compuestos con punto de ebullición superior a los 100°C.

En la práctica esto no es del todo exacto ya que debido a la formación de azeótropos, compuestos volátiles que en principio cabría pensar que son típicos de los productos de cabeza se comportan como productos de colas.

Para obtener un producto de buena calidad es muy importante controlar y separar las diferentes fracciones y etapas del proceso de destilación. Solamente un riguroso control de todo el proceso nos va a permitir obtener buenos destilados.

Los **aparatos** que son utilizados tradicionalmente para destilar están contruidos en cobre. Dicho metal se escoge porque es un metal muy maleable, un buen conductor del calor, (evita el sobrecalentamiento local del orujo, lo cual es origen de malos gustos en el aguardiente), una buena resistencia a la corrosión provocada por la materia prima a destilar y es catalizador de ciertos procesos químicos, reaccionando con algunos compuestos que son desagradables organolépticamente, sobre todo si se encuentran en elevadas concentraciones (tioles, mercaptanos, ácidos grasos)²³.

La duración de la destilación tiene una influencia decisiva en las combinaciones de los diversos componentes volátiles y en sus reacciones de degradación. El aparato

²³ Leauté R. (1990).



de destilación es un reactor y en él se originan reacciones químicas tales como las de esterificación, acetilación, y otras más específicas como la reacción de Maillard, responsable del cambio de color de la masa, y posteriormente la degradación de Strecker, donde se obtienen aldehídos específicos ramificados y cadena corta, y acetales teniendo como precursor un aminoácido.

Para obtener un producto de calidad rico en alcohol se suelen realizar tres operaciones: la **deflemación**, la **rectificación** y la **desmetilización**²⁴. Además en escala industrial, se pueden utilizar **desalcoholizadores**.

En la primera, se eliminan las impurezas concentrando la fracción alcohólica previamente a la condensación. En la segunda, se hace un proceso de separación de diferentes sustancias volátiles por el paso del vapor a través de una columna con diferentes platos o "trampas" que permiten escoger la fracción de destilado deseada a distintas alturas de la columna de rectificación, y en la tercera se elimina el metanol por medio de una columna de desmetilización.

Con el **desalcoholizador**, sistema utilizado sobretodo en grandes destilerías con grandes silos, y que consiste en hacer pasar una corriente de vapor de agua a través de un alimentador de orujo en continuo, se obtiene una flema de graduación alcohólica entre 10-40%, que después se someterá a las operaciones anteriormente descritas.

²⁴ Da Porto C. (1998).

El producto obtenido en la destilación de los orujos, recibe nombres diferentes según el país. Así, en Italia “Grappas”, en Grecia “Tsipouros”, en Francia “Eau-de-vie de marc”, y en Portugal “Bagaçeirás”.

Los aparatos de destilación utilizados en la elaboración de los aguardientes de orujo difieren de una región o país a otro y aunque el fundamento de los sistemas es el mismo, siempre hay variantes particulares de cada zona. Así, cabe destacar los siguientes sistemas y formas de destilación:

2.4.1. En países comunitarios

Es en **Italia** donde han conseguido un mayor desarrollo. El consumo y producción de la “Grappa” es muy superior al que se alcanza en Galicia y otras regiones de España.



Figura II.2. Baño María Trentino.

La destilación en continuo es el sistema más utilizado para la elaboración de la “Grappa”²⁵. A gran escala se utilizan los alambiques continuos con desalcoholizadores, horizontales o verticales, que en algunos casos pueden llevar columnas de desmetilización²⁶.

También se utilizan los sistemas discontinuos por arrastre de vapor siendo el baño maría de la zona de Trentino (Figura II.2.) el considerado de mejor calidad. Constan de una columna de rectificación con más o menos platos (normalmente de 7 a 8) superpuesta por un deflemador de tubos y la destilación se hace de forma

²⁵ Odello L. (1994).

²⁶ Versini G., Odello L., (1990 a).



discontinúa. La carga media oscila de 500 a 600 Kg.

Asimismo, se utilizan sistemas de destilación en vacío (temperaturas de destilación del orden de 35°C) con el fin de obtener destilados con aromas delicados y perfumados, obtenidos a partir de orujos muy aromáticos²⁷.

En **Grecia** se utilizan pequeños alambiques (130 L) para destilar una mezcla de orujo y vino (60: 40), con doble destilación, para la producción de "Tsipouro", constituyente básico del "Ouzo"²⁸. Actualmente utilizan sistemas de destilación Baño María, tipo Holstein ²⁹.

En **Francia**, tienen especial renombre los "Marcs" de la Alsacia y de la Borgoña. Normalmente las destilaciones industriales se realizan con sistemas por arrastre de vapor, realizando doble destilación con repaso en alambique con columnas a baño maría o arrastre vapor, mientras que en las artesanales suelen utilizar pequeños alambiques de unos 100 L de capacidad con calentamiento a baño maría. A escala industrial se utilizan sistemas continuos, con desalcolizadores, como en Italia.

En **Portugal**, existe también una gran tradición en la destilación de orujos para la obtención de "Bagaçeira"³⁰. Los alambiques utilizados son de arrastre de vapor o también denominados de columna y el destilado se obtiene normalmente por una sola destilación. En la Región de los Vinhos Verdes se realizan en algunos casos doble destilación para obtener "Bagaçeiras" más finas, destilando el orujo para la obtención de las flemas (1^a destilación) por arrastre y realizando la redestilación en el mismo sistema (vapor) o con el alambique Calentáis de unos 1200 L de capacidad.

²⁷ Sensidonil A., Da Porto C., Castagner, R. (1992).

²⁸ Soufleros E., Bertrand A. (1990).

²⁹ Soufleros E. (2008).

³⁰ Silva M.L., Malcata F.X., De Revel G. (1996).

2.4.2. En Galicia

Actualmente entre los sistemas de destilación utilizados en Galicia se pueden dividir en sistemas de destilación tradicionales y sistemas de destilación a escala industrial;

- **Sistemas de destilación *tradicionales*** (*mediante fuego directo*) son³¹:
 - o **Alambique** ; utilizados en destilaciones artesanales y en pequeñas y medianas destilerías.
 - o **Alquitara**: son empleados en muy pocas destilerías, según datos recientes únicamente es utilizada en las comarcas de Portomarín y Becerreá (Lugo).

- **Sistemas a escala *industrial***, principalmente utilizados en destilerías de mediana y gran capacidad. El calentamiento de la masa a destilar se hace por arrastre de vapor de agua (calentamiento por fuego indirecto). Existen distintos tipos de aparatos;
 - o **Arrastre de vapor “*sistema portugués*”**, con un deflector (lenticular o tubular).
 - o **Arrastre de vapor con *columna de rectificación de 5 platos y 10 platos de rectificación***.
 - o **Baño María** con columna de rectificación de 5 platos (tipo *Holstein*).
 - o **Baño María Trentino** (Figura II.2).

- Asimismo se están introduciendo las **columnas desmetilantes y desalcoholizadores** en las grandes destilerías industriales. Actualmente en Galicia, solamente están implantadas dos tipos de columnas desmetilantes con distinto número de platos de rectificación y un desalcoholizador continuo.

³¹ Orriols I., Cortés S., Fornos D. (2007).



Los **alambiques** (Figura II.3) son de tipo Charentais y constan de una caldera de cobre o "pota" con capacidad aproximada de unos 200 a 400 L. Esta pota está superpuesta



Figura II.3. Alambique.

por una pieza de condensación o "capacete". Seguido aparece una alargadera o "trompa" de 1.5 a 2 m de longitud con forma de cuello de cisne que lo une al refrigerante. El refrigerante es un serpentín de unos 6 a 8 m que está introducido en un bidón con agua fría (150 a 200 L). Estos son los más difundidos en Galicia.



Figura II.4. Alquitara.

Las **alquitaras** (Figura II.4.) se utilizan en zonas específicas de Portomarín y Becerreá (Lugo). Constan de una caldera o "pota" de capacidad de unos 150 L en cuya parte superior se acopla el "capacete". Unido a éste, está un recipiente con forma de caldero que hace las veces de refrigerante, cerrado por el fondo y abierto por la parte superior, donde se pone el agua de refrigeración.

El refrigerante lleva soldada una alargadera para la salida del destilado.

La **destilación por arrastre vapor "sistema portugués"** (Figura II.5.), con calentamiento **indirecto** de la masa a destilar mediante el paso de vapor de agua a través del orujo, tiene una gran implantación en la mediana destilería, existiendo varios tipos de aparatos de destilación, aunque el más utilizado es el denominado "sistema portugués", cuyos componentes suelen estar contruidos en cobre y que constan de una caldera generadora de vapor, unos calderines (200-300 L capacidad) que son basculantes para facilitar las operaciones de carga y descarga, en donde se ponen los orujos y a través de los cuales pasa el vapor de agua, un deflemador lenticular para aumentar la graduación del destilado, sustituido en algunos modelos por tubos verticales refrigerados con agua, y finalmente un refrigerante compuesto usualmente por unos 32-35 tubos de acero inox o de cobre de 2 m de longitud, colocados de forma vertical, o por un serpentín de 8m, con entrada y salida de agua continua. La destilación de la materia prima se hace con calentamiento de los orujos por paso de una corriente de vapor de agua a través del calderín, en donde son introducidos de 150 a 200 Kg de orujos. Las "cabezas" normalmente se separan en mayor o menor proporción según la calidad del orujo inicial.



Figura II.5. Sistema de destilación por arrastre de vapor.



Todo el proceso de la destilación está controlado por el destilador y su alcoholómetro, hasta que el destilado que sale del refrigerante tiene una graduación alcohólica de 50% a 45% vol. El resto, con grado inferior, constituyen las "colas" y pueden ser utilizadas en la destilación siguiente aprovechando el paso de vapor para introducirlas en el nuevo calderín (dejándolas pasar de 15 a 30 minutos).

La duración de la destilación por este sistema de destilación suele durar entre 1,5-3 horas en destilar unos 300 Kg de orujo. La temperatura de salida de los destilados es vigilada, haciendo un control del flujo de refrigerante, procurando siempre que el aguardiente salga entre 18 y 20°C. El deflemador es controlado de forma "empírica". Se recomienda que al principio de la destilación el agua del deflemador esté cerrada o débilmente abierta, mientras que en los corazones el flujo de agua ha de aumentarse para mantener la concentración del destilado mayor de 50% vol. De todas formas, el control de la destilación se realiza de forma más precisa que en los tradicionales, alambique y alquitara.



La destilación por arrastre vapor con columna de rectificación (Figura II.6.) de 5 y de 10 platos es similar al "sistema portugués", pero en este caso con deflemador tubular que va precedido de una columna de rectificación.

El material del que está construido generalmente es acero inoxidable, exceptuando los platos de cobre.

Figura II.6. Arrastre de vapor (inox) con columna de rectificación.

La destilación **en un Baño María, Tipo Holstein**, se efectúa mezclando los orujos o bagazo con una cantidad de agua determinada (60:40) y homogeneizando la masa por agitación durante toda la destilación.

El sistema de rectificación está formado por una columna con 5 platos de rectificación situada en la parte superior de la “pota”, la cual está superpuesta por un deflector tubular, y a continuación aparece el refrigerante tubular tal como aparece en la Figura II.7.

En Galicia solamente existe una destilería que utilice este sistema.



Figura II.7. Hostein

2.5. ELABORACIÓN FINAL DE LOS AGUARDIENTES

Una vez obtenido el aguardiente, son necesarios unos pasos previos para que la mezcla final de los corazones llegue al consumidor. Entre estas etapas están la **reducción del grado**, mediante la adición de agua destilada, la **estabilización**, por medio de la **refrigeración** y **filtración**, y por último la posibilidad del **envejecimiento** en recipientes de acero inoxidable ó barricas.

Los aguardientes de orujo, al igual que otros destilados se obtienen con una graduación alcohólica muy superior a la de consumo, con lo que es necesaria una reducción del grado. Esta reducción es importante ya que provoca que determinados compuestos se insolubilizan, de manera que son fácilmente separados mediante filtración o clarificación. Esto constituye una ventaja importante en la estabilidad del destilado en el tiempo, ya que se eliminan cantidades apreciables de ácido mirístico, laúrico, esteárico, oleico, linoleico, linolenico junto con los ésteres correspondientes formados con el etanol y metanol.



La presencia de algunos de estos compuestos, principalmente de los ésteres pesados, puede hacer que aparezcan enturbiamientos o precipitados posteriormente en los embotellados. Para facilitar la insolubilización de estos compuestos es recomendable enfriar el destilado entre -5° a -15 °C, con posterior filtración por placas.

Algunos elaboradores suelen almacenar los destilados en barricas de madera, durante varios años, para obtener el denominado **aguardiente de orujo envejecido**. Este tipo de producto empieza a ser conocido por parte de los consumidores, existiendo una incipiente demanda por parte del mercado.

3. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO GALLEGOS

Galicia es la única región **española** reconocida por la C.E. (Reglamento nº 110/2008)³² con derecho a indicación o denominación geográfica (D.G.) "Orujo de Galicia", aunque en el mercado español existen numerosos ejemplos de aguardientes de orujo, algunos de ellos elaborados en Galicia que no están acogidos a la D.G.



En España destaca en los últimos años, el "**Orujo de Picos**", de la zona de los picos de Europa (**Potes y Liébana**), orujo destilado en alquitaras, que ha aumentado su distribución incluso encontrándose fácilmente en nuestra comunidad autónoma, posicionándose como un competidor directo de nuestros aguardientes.

Estos destilados ya cuentan con una normativa oficial de protección de su elaboración, la **Orden DES/55/2010**, de 23 de septiembre, en la que se aprueba la norma técnica para el uso de la marca de garantía "CC Calidad Controlada" para el aguardiente de orujo, de la Consejería de Desarrollo Rural, Ganadería, Pesca y

³² Reglamento (CE) nº 110/2008.

Biodiversidad de Cantabria (BOC nº 199 de 15 de octubre de 2010). En esta norma para los orujos cántabros, se define como aguardiente de orujo, al producto obtenido exclusivamente a partir de orujos de uva fermentados y destilados **en alquitaras** de cobre estañadas en presencia de dichos orujos a menos de 86% Vol.

Por lo tanto, se abordaran las características analíticas y sensoriales de los destilados gallegos dentro y fuera de denominación geográfica “Orujo de Galicia”, así como la de otros aguardientes comerciales españoles sin denominación, junto con algunas Bagaçeirás y Grappas.

3.1. EVOLUCIÓN DEL SECTOR EN GALICIA.

La **evolución** del producto acogido a la denominación es bastante lenta, según los datos de los que se disponen de forma oficial.

El número de productores, destiladores y embotelladores, que estén elaborando aguardiente envejecido durante los años 2005- 2009, se recoge en la Tabla II.2.

Los datos muestran que entre los años 2006 al 2009 el número de destiladores disminuyen con respecto al año 2005, así como los embotelladores o comercializadores. Pero, en estos últimos años el número se mantiene, al igual que las empresas que envejecen su aguardiente.

Por el contrario, el número de productores de materia prima (bagazo) aumenta paulatinamente.

Tabla II.2. Evolución del sector en los años 2005-2009.

	AÑADA				
	2005	2006	2007	2008	2009
PRODUCTORES BAGAZO	105	110	112	115	125
DESTILADORES EFECTIVOS	34	27	29	29	30
ENVEJECIMIENTO	14	14	14	15	16
EMBOTELLADOR	39	30	31	34	36

Además, en la Figura II.8., se observa que el aguardiente destinada como base para la confección de licores aumentó considerablemente, alcanzando su máximo el pasado 2009 (501 hL a.a.).

En 2008, los datos muestran que el aguardiente de orujo amparado bajo denominación y el aguardiente de orujo total alcanzaron su máximo dentro del periodo estudiado. Esto pone de manifiesto el gran incremento en los productos derivados del aguardiente de orujo, como son los licores y los aguardientes de hierbas.

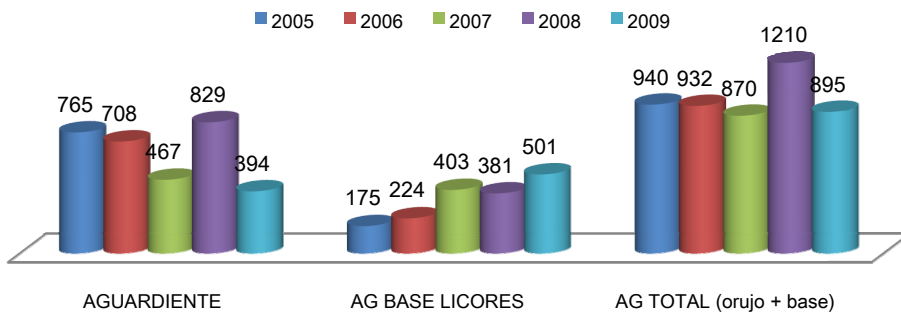


Figura II.8. Evolución de la producción (hL a.a.) del aguardiente de orujo destinado a la elaboración de licores, y aguardiente de orujo total en los años 2005- 2009.

3.2. LEGISLACION SOBRE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO GALLEGOS.

Hay varias normas que regulan la elaboración de los aguardientes. Algunas de ellas locales y otras de rango nacional e internacional, estas últimas promulgadas por la C.E., con aplicación en todos los países miembros.

3.2.1. EUROPEA

Un determinado tipo de bebidas alcohólicas obtenidas a partir de la destilación de diferentes materias primas se encuentran amparadas por el *Reglamento (CE) n°*

110/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativo a la definición, designación, presentación, etiquetado y protección de la indicación geográfica de bebidas espirituosa.³³, que deroga el anterior Reglamento C.E. n° 1576/1989.

En éste se incluye a Galicia como la única región española con derecho a Indicación Geográfica, "*Orujo Gallego*", con la misma categoría que los "*Marc*s" de Francia , "*Grappas*" de Italia , "*Bagaçeir*as" de Portugal y "*Tsipouros*" de Grecia, "*Eau-de-vie de Marc*" de marque nationale luxembourgeoise de Luxemburgo, "*Zivania*" de Chipre, "*Törkölypál*inka" de Hungría, en un total de 39 indicaciones geográficas que se recogen en el Anexo III del reglamento. (Anexo 1 de esta tesis).

La Comunidad Europea define al aguardiente de orujo u orujo como la bebida espirituosa que reúne las siguientes condiciones:

- Se obtiene exclusivamente de orujos de uva fermentados y destilados, bien directamente por vapor de agua, bien previa adición de agua,
- La proporción de lías que podrá añadirse al orujo será, como máximo, de 25 kg de lías por 100 kg de orujo,
- La cantidad de alcohol procedente de las lías no sobrepasará el 35 % de la cantidad total de alcohol del producto acabado,
- La destilación tendrá lugar en presencia de los orujos a menos de 86 % vol. Se autoriza la redestilación con ese mismo grado alcohólico,
- El contenido de sustancias volátiles será igual o superior a 140 g/hl de alcohol a 100 % vol., y el contenido máximo de metanol será de 1000 g/hl de alcohol a 100 % vol.

³³ Reglamento (CE) n° 110/2008.



- El grado alcohólico mínimo del aguardiente de orujo será de 37,5 % vol.
- No podrá realizarse adición de alcohol, diluido o no.
- El aguardiente de orujo u orujo no contendrá aromatizantes. Esto no excluye los métodos de producción tradicionales.
- El aguardiente de orujo u orujo podrá contener caramelo añadido únicamente para adaptar el color.

3.2.2. ESPAÑOLA

Orden APA/2668/2005, de 20 de julio (BOE de 15 de agosto), por la que se dispone la publicación de la Orden de 8 de septiembre de 2004, de la Consejería de Política Agroalimentaria y Desarrollo Rural de la Junta de Galicia, por la que se modifica el Reglamento de la denominación específica "Orujo de Galicia" y de su Consejo Regulador, y de la Orden de 22 de febrero de 2005, por la que se modifica dicha Orden.

3.2.3. GALLEGA

Actualmente está vigente la *Orden de 22 de febrero de 2005 (DOG de 2 de marzo de 2005)*, que modificó la *Orden de 8 de setiembre de 2004*, de la Consellería de Política Agroalimentaria e Desenvolvemento Rural, que a su vez cambió el Reglamento de denominación específica Orujo de Galicia y de su consejo regulador, al incluir en su ámbito de protección, además el aguardiente de hierbas, los licores de hierbas y de café, bebidas tradicionales de Galicia que aún no tenían esta denominación geográfica.

Así, las cuatro denominaciones geográficas aquí protegidas quedan bajo la gestión y control de un único consejo regulador, el **Consejo Regulador de las Denominaciones Geográficas de los Aguardientes y Licores Tradicionales de Galicia**, nueva denominación para el antiguo Consejo Regulador de la Denominación Específica Orujo de Galicia.

Según esta legislación vigente, la composición analítica de los aguardientes de orujo de Galicia, bajo el amparo de la denominación geográfica deberán cumplir los siguientes parámetros: (Tabla II.3.).

Tabla II.3. Parámetros químicos de los aguardientes acogidos bajo D.G.

<i>Parámetros</i>	Aguardiente de orujo		Aguardiente de orujo envejecida	
	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.
Grado alcohólico (%)	50	37,5	50	37,5
Metanol, g/hL a.a.	1.000	200	1.000	200
Acidez total en ácido acético, g/hL a.a.	150	-	175	-
Acetaldehído (etanal), g/hL a.a.	150	-	150	-
Acetato de etilo, g/hL a.a.	250	-	250	-
Suma alcoholes superiores g/hL a.a.	600	225	600	225
Cobre, mg/L de muestra	10	-	10	-

(g/hl a.a.= gramos/100 litros de alcohol absoluto)



4. COMPUESTOS VOLÁTILES DE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO

Toda bebida alcohólica destilada se compone principalmente de agua y alcohol etílico en una proporción media del 40-50% y un 2% de otros componentes.


Estos componentes son esencialmente los compuestos volátiles, más de 200, los que van a definir su sabor, olor y personalidad. Gracias al desarrollo de la cromatografía en fase gaseosa con espectrometría de masas y al desarrollo de técnicas olfatométricas, el estudio de los componentes volátiles en los destilados se ha ampliado en los últimos años.

Así las características aromáticas globales de un aguardiente de orujo van a verse influenciadas por los siguientes factores:

- *Materia prima* de partida o tipo de variedad de uva: Serán los **aromas primarios (I)**, varietales ó prefermentativos. Uvas aromáticas darán destilados más aromáticos y, por tanto, de mejor calidad. Los aromas primarios, proceden en parte de la uva e incluso las partes sólidas del racimo pueden contribuir en este aspecto. Todos estos compuestos, complejos, en general, terpenos, se encuentran principalmente en los hollejos de la uva. Se trata de sustancias aromáticas libres, o de precursores de aromas combinados, que no son aromáticos en sí mismos, pero que si liberan aromas por hidrólisis ácida o enzimática. Los más importantes son los monoterpenos libres, algunos sesquiterpenoides, y compuestos benzenoides, establecidos como marcadores varietales en las principales variedades de uva gallegas encontradas en vino³⁴ y que se pueden encontrar también en los aguardientes de orujo³⁵.

³⁴ Versini G., Orriols, I., Dalla Serra A. (1994).

³⁵ Orriols I. (1991).

-
- 
- *Técnica de vinificación, modo de fermentación, forma y tiempo de almacenamiento, estado de conservación y la tecnología de destilación del orujo:* Son los **aromas fermentativos y secundarios (II)**. El tipo de bagazo (blanco o tinto), la forma de vinificación, la mayor o menor anaerobiosis durante el ensilamiento, el tiempo de almacenamiento (poco, mucho), el grado de humedad (fresco-húmedo, seco), el sistema de destilación utilizado y el control del proceso destilativo efectuado, van a incidir enormemente en la calidad final. Los aromas que se forman durante la fermentación alcohólica de los azúcares residuales de los orujos y que varía en función de las condiciones en las que ésta se desarrolle (levaduras, procesos bacterianos,...etc.), y de la conservación final del orujo ya fermentado, con posterior paso al aguardiente en la destilación, responden principalmente al metanol, ésteres etílicos, acetato de etilo, alcoholes superiores, aldehídos (acetaldehído), y 1,1-dietoxietano (acetal), etc.
 - El *envejecimiento*: El tipo (madera, inox), tamaño del recipiente, condiciones de almacenamiento (humedad y temperatura), tiempo de envejecimiento, van a incidir directamente en el aroma del destilado, serán los aromas terciarios. Los **aromas terciarios (III)** son debidos a la transformación de los todos los compuestos anteriormente citados durante la fase de almacenamiento y/o envejecimiento en caso de que exista, teniendo lugar reacciones de esterificación entre ácidos y alcoholes y de oxido-reducción de compuestos aromáticos y fenólicos que se traducen en una mejora de los caracteres organolépticos, como sucede por ejemplo, en el caso del isobutanal³⁶.

³⁶ Galy B., Loizeau A., Giraud N., & Lurton L. (2008).



4.1. COMPUESTOS VOLÁTILES PRINCIPALES.

En la composición de los aguardientes obtenidos a partir de la destilación de orujos destacan una serie de compuestos que en otro tipo de destilados están en menor proporción.

Así, caben señalar, el metanol, alcoholes superiores, aldehídos y cetonas, entre los que destaca el acetaldehído, esterés, como el acetato de etilo, y ácidos grasos (principalmente los volátiles), son los compuestos más abundantes en los aguardientes de orujo³⁷³⁸³⁹.

Las principales rutas sintéticas de estas familias de compuestos se muestran de modo simplificado en la Figura II.9.

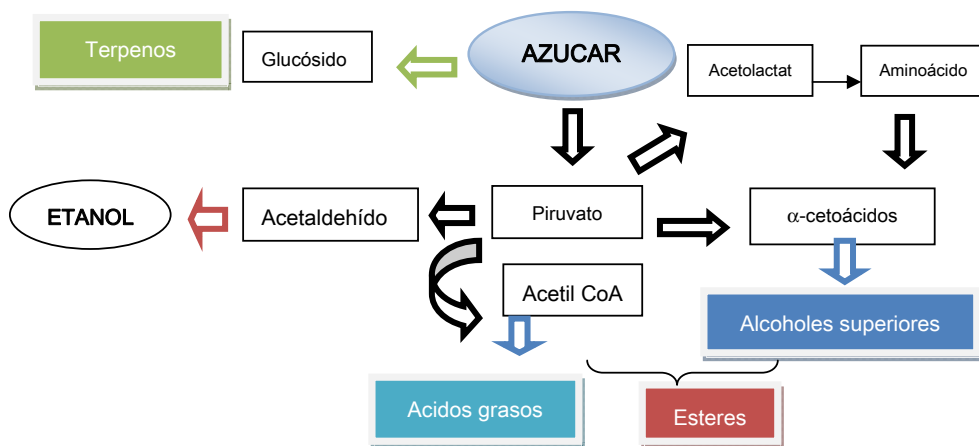


Figura II.9. Rutas sintéticas principales

³⁷ Orriols I. (1991).

³⁸ Orriols I. (1994).

³⁹ Cortés, S., Gil, M.L., Fernández, E. (2005).

4.1.1. ALCOHOLES

Entre los **alcoholes mayoritarios** destacan;

Metanol. Es el alcohol mayoritario encontrado en este tipo de bebidas espirituosas después del etanol. No tiene importancia en el aroma final, pero sí desde el punto de vista sanitario debido a su toxicidad⁴⁰.

Es un compuesto presente en todos los destilados. Se forma antes de la fermentación por acción de una enzima, la pectínmetilesterasa (PME), sobre las pectinas presentes en las pieles (en mayor proporción), pulpa y partes sólidas de los frutos, que por hidrólisis de las mismas, liberan metanol y ácido péctico. Las pectinas son copolímeros del ácido galaurónico y de su éster metílico, donde la esterificación es del 10-60% de la unidad monomérica⁴¹. El contenido de metanol en los orujos que han fermentado en contacto con el mosto es menor, incluso durante el posterior ensilamiento, porque los enzimas responsables de la desmetilación de las pectinas, PME, están fuertemente inactivadas durante la propia vinificación.

Alcoholes superiores. Se forman durante la fermentación por ataque de las levaduras a los aminoácidos. La vía sintética de Ehrlich, donde un aminoácido de lugar a un alcohol con un átomo de C menos, con la correspondiente descarboxilación y en la que participan varias deshidrogenasas (ADH)³⁵, es una de las propuestas más comunes en la formación de este tipo de compuestos. Según esta afirmación, a partir del aminoácido leucina se forma el 3-metil-1-butanol, de la isoleucina, el 2-metil-1-propanol, de la treonina el 1-propanol, y finalmente de la fenilalanina⁴², el 2-feniletanol.

⁴⁰ Lamiable D., Hoizey G., Marty H., Vistelle R. (2004).

⁴¹ Margalit Y. (2004).

⁴² Soufleros, E.H., Mygdalia, A.S., Natskoulis, P. (2004).



Los principales alcoholes, según su concentración y importancia organoléptica son; el **1-propanol**, **2-metil-1-propanol** (isobutanol), **2-metil-1-butanol** (isoamílico activo) y **3-metil-1-butanol** (isoamílico).

Las concentraciones de todos estos alcoholes pueden aumentar si existen alteraciones microbianas, causadas por levaduras y bacterias. Relaciones entre ellos, sobre todo las existentes entre el 2-metil-1-butanol y el 3-metil-1-butanol sirven para caracterizar diferentes tipos de vinos y destilados⁴³.

Otros alcoholes importantes a reseñar y que se incluyen cuando se expresa el total de alcoholes superiores son el **1-butanol**, **2-butanol** y **alcohol alílico** (2-propen-1-ol). El 2-butanol, es una sustancia que se forma durante el ensilamiento de los orujos, y está en concentraciones trazas. Su formación está relacionada con la actividad de las bacterias en condiciones de anaerobiosis, o baja presión de oxígeno⁴⁴. Lo mismo sucede con 1-butanol y alcohol alílico, concentraciones elevadas de ambos compuestos indican fermentaciones irregulares.

El **1-hexanol**, y sus correspondientes insaturados, **trans/cis-3-hexen-1ol** y **trans/cis-2-hexen-ol** que pueden tener en parte, un origen varietal, ya que provienen de la uva, juegan un papel positivo en los aguardientes, pero cuando la concentración de 1-hexanol excede los 10-15 g/hL a.a. se convierte en desagradable debido a su fuerte olor herbáceo.

El **2-feniletanol** a bajas concentraciones tiene un agradable olor semejante a las rosas y su presencia es favorable en el aroma de los aguardientes. Es también un compuesto derivado de la fermentación alcohólica y normalmente es un indicador del

⁴³ Postel W., Adam L. (1990).

⁴⁴ Usseglio-Tomasset L. (1971a).

corte en las colas durante el proceso de destilación⁴⁵⁴⁶.

La Tabla II.4. resume el origen de los principales alcoholes, así como el tipo de aroma del que se trata: Aroma primario (I), Aroma secundario (II), o Aroma terciario (III).

Tabla II.4. Alcoholes principales que se encuentran en aguardientes de orujo.

(Aroma primario (I), Aroma secundario (II), o Aroma terciario (III))

ALCOHOLES	Origen	Descriptor	Clasificación
ETANOL	Fermentación alcohólica	Sensación pseudocalórica	II
METANOL	Pre-fermentativo (PME)	Dulce	I
1-PROPANOL	Fermentación alcohólica	Alcohólico	II
ISOBUTANOL	Fermentación alcohólica	Alcohólico	II
2-METIL-ISOBUTANOL	Fermentación alcohólica	Disolvente, Farmacia	II
3-METIL-ISOBUTANOL	Fermentación alcohólica	Dulce, Farmacia	II
1-BUTANOL	Bacteriano	Químico	II
2-BUTANOL	Bacteriano	Químico, herbáceo	II (negativo)
2-PROPEN-1-OL (alílico)	Bacteriano	Químico	II (negativo)
1-HEXANOL	Actividad lipooxigenasa endógena	Herbáceo, barniz	I/II
2-FENILETANOL	Fermentación alcohólica	Rosa, floral	II
<i>trans/cis</i> 2-HEXEN-1-OL	Actividad lipooxigenasa endógena	Herbáceo	I
<i>trans/cis</i> 3-HEXEN-1-OL	Actividad lipooxigenasa (prensado)	Herbáceo	I

4.1.2. ALDEHIDOS Y CETONAS

Una especial característica de los aguardientes de orujo es la apreciable presencia de aldehídos, los cuales van a definir enormemente la tipicidad y van a ser responsables en gran medida de las características aromáticas de este tipo de destilados.

Entre ellos destacan los alifáticos, que se forman por oxidación de los alcoholes durante la fermentación y envejecimiento de los orujos. También se producen durante

⁴⁵ Silva M.L. Malcata F.X. (1998).

⁴⁶ Apostolopoulou A.A., Flouros A.I., Demertzis P.G., Akrida-Demertzi K. (2005).



la destilación, mayoritariamente al principio “*cabezas*”. Son una de las fracciones más importantes en todos los destilados y suelen formarse durante el proceso de fermentación.

Entre los saturados, el **acetaldehído** o etanal suele ser el más abundante (alrededor del 90% del total de aldehídos) y su concentración depende en parte del tipo de levaduras presentes en el medio y del proceso de destilación utilizado.

También tienen importancia en los destilados de orujo, los acetales, siendo el más abundante el **1,1-dietoxietano (acetal)**. Éstos se forman por reacción del aldehído con un alcohol (etanol), formándose un hemiacetal como compuesto intermedio, que posteriormente se combina con otra molécula de aldehído, formándose el acetal. Es un proceso reversible ya que pueden ser hidrolizados por los ácidos cuando el grado alcohólico es bajo⁴⁷. Un contenido bajo en acetaldehído, es correlacionado con un contenido bajo de acetal.

Desde el punto de vista organoléptico, el acetaldehído es favorable a la calidad siempre que no sobrepase concentraciones de 120 g/hL a.a.⁴⁸⁴⁹. Según otros autores⁵⁰, concentraciones superiores de 30-50 g/hL a.a., serían suficientes para percibir el fuerte aroma herbáceo de este compuesto. De igual forma, el 1,1-dietoxietano sería percibido como defecto (aroma a manzana pasada) en un rango similar de concentraciones que el acetaldehído. Los acetales también se forman durante el envejecimiento de los destilados por combinación del etanol. Los umbrales de percepción de ambos compuestos, acetaldehído y 1,1-dietoxietano, deberían ser calculados de forma conjunta, como suma de aldehídos mayoritarios debido a la sinergia entre ambos compuestos.

⁴⁷ Misselhorn K. (1975).

⁴⁸ Cantagrel R., Lablanquie O., Snakkers G., Vidal P. (1993).

⁴⁹ Di Stefano R., Ciolfi G. (1982).

⁵⁰ Odello L., Giomo A., Versini G., Zironi R. (1997).

Además, entre los aldehídos insaturados sobresale la **acroleína** (2-propenal), que tiene como característica negativa su fuerte olor picante. Se forma por ataque de bacterias al glicerol en la fermentación y almacenamiento de la materia prima y también durante la destilación, por deshidratación de éste al entrar en contacto con superficies calientes.

Dentro de los aromáticos cabe destacar el **benzaldehído**, cuya presencia a elevadas cantidades puede ser indicativa de alteraciones de origen microbiano. Además, su olor recuerda a la almendra amarga.

El **furfuraldehído** (furfural), es otro aldehído característico de los aguardientes de orujo, y su concentración aumenta en el envejecimiento. Se forma por deshidratación de las pentosas, cuyo aroma recuerda al papel, aromas a compota de pera, pastelería, panadería, pudiendo variar su concentración, la cual es función de cómo se haga la destilación.

Entre las cetonas, destacan la **acetofina** (3-hidroxi-2-butanona), el **diacetilo** (2,3-butanodiona). Suelen formarse por acción de las bacterias lácticas y las levaduras⁵¹, y son subproductos de la fermentación. El diacetilo está en una concentración mucho menor que la acetoina. En la Grappa⁵², las concentraciones de acetoina están en concentraciones superiores al mg/L y de diacetilo inferiores a 1 mgL⁻¹. Tienen un característico aroma que recuerda a la mantequilla, y su presencia en el destilado está condicionada por la forma de destilación.

Además existen **aldehídos minoritarios**, en concentraciones inferiores a los mgL⁻¹ y en determinados casos por debajo de los µgL⁻¹, que inciden de forma notable en la calidad de los destilados, y que hasta el momento son pocos los estudios realizados sobre estos compuestos en bebidas espirituosas similares, como en el Armanagac y Cognac⁵³.

⁵¹ De Revel G., Bertrand A. (1993).

⁵² Flamini R., Dalla Vedova A., Panighel A. (2005a).

⁵³ Vanderlinde R., Bertrand A., Segur M.C



Entre ellos, el 1-hexenal, y su derivado insaturado *trans* 2-hexen-1-al (Tabla II.5) parecen ser los más abundantes y contribuyen junto a los alcoholes de 6 átomos de C, a las notas herbáceas y vegetales. Aunque, su concentración no es tan importante como su umbral de percepción, así, alguno de estos aldehídos como el E-2-nonenal ha sido ampliamente estudiado en el aroma de la cerveza, por su famoso olor a papel. Entre ellos, están los aldehídos alifáticos de más de 3 átomos de C y hasta 12 átomos de C, es decir del propanal hasta dodecanal; los aldehídos insaturados, como E-2-hexenal, hasta E-2-nonenal, y aquellos doblemente insaturados, como E2, E4-decadial, entre otros. La determinación de estos aldehídos, que proceden de la degradación de ácidos grasos, ocupará el Capítulo VI de la presente tesis, donde se discutirá más profundamente.

En la Tabla II.5. se resumen los principales compuestos carbonílicos frecuentemente encontrados en aguardientes de orujo.

Tabla II.5. Aldehídos y Cetonas principales que se encuentran en aguardientes de orujo.

(Aroma primario (I), Aroma secundario (II), o Aroma terciario (III))

ALDEHÍDOS Y CETONAS	Origen	Descriptor	Clasificación
ACETALDEHÍDO (etanal)	Fermentación alcohólica	Herbáceo	II (negativo)
1,1-DIETOXIETANO (acetal)	Fermentación alcohólica + Reacciones qcas.	Manzana pasada, disolvente	II/III
1-HEXENAL	Actividad lipooxigenasa (prensado)	Pungente	I
<i>trans</i> 2-HEXEN-AL	Actividad lipooxigenasa (prensado)	Hierba fresca	I
2-PROPENAL (acroleína)	Bacteriano (ataque glicerina)	Pungente, lacrimógeno	II(negativo)
BENZALDEHÍDO	Hidrólisis enzimática (amigdalina)	Almendra	III/I
FURFURALDEHÍDO (furfural)	Deshidratación pentosas	Compota de pera	III
3-HIDROXI-2-BUTANONA (acetoína)	Bacteriano	Vinoso	II

4.1.3. ÉSTERES

Numéricamente son los constituyentes más numerosos de los destilados y en gran parte son los responsables de su aroma. Se producen durante el proceso fermentativo por acción de las levaduras viéndose favorecida su formación si el proceso ocurre en anaerobiosis.

Acetato de etilo y **lactato de etilo** son los ésteres más abundantes (90% del total).

El **acetato de etilo** es formado por las levaduras durante la fermentación alcohólica, pero la mayor parte resulta de la acción de las bacterias acéticas aeróbicas, ya que las bacterias lácticas no serían capaces de sintetizarlo⁵⁴. Este compuesto es responsable de la sensación de pegamento. Si está en concentraciones inferiores a 50 g/Hl a.a.⁵⁵ es agradable desde el punto de vista organoléptico, ya que aporta aromas etéreos, haciendo más aromático el destilado. En los aguardientes valores de hasta 150-250 g /hL a.a., pueden ser considerados positivos para compensar y equilibrar olores demasiados intensos de los ésteres etílicos.

La formación del **lactato de etilo** es vía levaduras y principalmente en la fermentación maloláctica. Durante este proceso se produce mayoritariamente ácido láctico, en el cual el lactato de etilo se podría formar presumiblemente por intervención de una esterasa de origen bacteriano. Su olor en los destilados, es una mezcla entre leche ácida, frambuesa, y se vuelve desagradable con concentraciones superiores a 150 g/hL a.a.

⁵⁴Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. (1998).

⁵⁵Odello L., Giomo A., Versini G., Zironi R. (1997).



Entre los ésteres minoritarios y más volátiles relacionados con los anteriormente mencionados son el **acetato de metilo**, **formiato** y **propionato de etilo**, con olores a vinagre, picante y/o pegamento en concentraciones elevadas de acetato de etilo.

Entre los **ésteres etílicos de ácidos grasos** se forman por la acción de las levaduras durante la fermentación alcohólica. La biosíntesis empieza con el Acetil-S-CoA, y por medio de una reacción de Claisen reacciona con el Malonil-S-CoA para originar un nuevo Acil-S-CoA con dos átomos de carbono más. Del Acetil-S-CoA se pasa al Butiril-S-CoA, al Hexanil-S-CoA y así sucesivamente. De este modo enzimas específicas catalizan la rotura del Acil-S-CoA liberando la coenzima A y los ésteres etílicos de los ácidos grasos. Se suelen dividir entre ellos, por la sensación olfativa que ofrecen, como ésteres de cadena corta (del butirato al dodecanoato de etilo), con notas más frutales (Tabla II.6) y los ésteres de ácidos grasos pesados (del dodecanoato al octadecatrienoico de etilo (linolenato)), caracterizados por notas desagradables a cera y grasa.⁵⁶

Los **ésteres acéticos de alcoholes superiores** son ésteres de origen fermentativo. Entre ellos los más importantes son el acetato de isoamilo, acetato de 2-feniletilo, y acetato de hexilo. Están presentes en cantidades en torno al mg/L pero con aromas intensos y particulares de manzana, plátano, rosa y miel. Su formación está favorecida por una fermentación lenta, en ausencia de oxígeno y a baja temperatura.⁵⁷ El acetato de isoamilo puede tener otras vías de formación, como es la reacción química entre el ácido acético y los alcoholes isoamílicos. De igual forma sucede con el acetato de feniletilo, con la reacción del ácido acético con el 2-feniletanol (Tabla II.6.).

⁵⁶ Versini G, Margheri G. (1979).

⁵⁷ Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. (1998).

La Tabla II.6. resume los esteres comúnmente encontrados en destilados de aguardiente de orujo.

Tabla II.6. Principales esteres encontrados en aguardientes de orujo.

(Aroma primario (I), Aroma secundario (II), o Aroma terciario (III))

ESTERES	Origen	Descriptor	Clasificación
ACETATO DE ETILO	Fermentación alcohólica Bacterias	Pegamento	II
2-HIDROXI PROPIONATO DE ETILO (Lactato de etilo)	Bacterias lácticas	Fruta, dulce	II
BUTANOATO DE ETILO (C4C2)	Metabolismo levaduras	Manzana pasada, mantequilla	II
HEXANOATO DE ETILO (C6C2)	Metabolismo levaduras	Ananás, manzana madura	II
OCTANOATO DE ETILO (C8C2)	Metabolismo levaduras	Ananás, fruta exótica	II
DECANOATO DE ETILO (C10C2)	Metabolismo levaduras	Fruta exótica, no fresca	II
DODECANOATO DE ETILO (C12C2)	Metabolismo levaduras	Fruta, inicio rancio	II
TETRADECANOATO DE ETILO (C14C2)	Metabolismo levaduras	Graso, oleoso	II
HEXADECANOATO DE ETILO (C16C2)	Metabolismo levaduras	Cera, sudor	II
9,12-OCTADECADIENOATO DE ETILO (C18C2 ²)	Metabolismo levaduras	Cera, sudor	II
ACETATO DE ISOAMILO	Fermentación alcohólica Bacterias, Acético+isoamilicos	Banana	II
ACETATO DE FENILETILO	Fermentación alcohólica Bacterias, Acético+ 2Feniletanol	Rosa, miel	II

4.1.4. ÁCIDOS.

Son sintetizados por las levaduras. Los más importantes son los saturados, los C2-C12, incluyendo el 2-metil-propanoico (**isobutírico**) y el 3-metil-butanoico



(**isovalérico o isovaleriánico**). Entre ellos destaca el **acético**, por ser el más importante (80% del total de los ácidos volátiles. Los **ácidos acético, propanoico, isobutírico, butanoico e isovaleriánico** (Tabla II.7.), son compuestos normalmente presentes en los orujos en cantidades superiores a los ácidos de C6-C12, destacando sensorialmente de forma negativa. Así el ácido acético destaca por su carácter de "picante, punzante o picado", mientras que el butanoico recuerda la mantequilla rancia o el queso estropeado. La presencia en concentraciones elevadas de ácidos volátiles indica una mala calidad de la materia prima a destilar y una fuerte alteración de origen bacteriano.

Los **ácidos grasos** de 6 a 12 carbonos tienen olores menos potentes y son precursores de los ésteres etílicos que se forman durante el envejecimiento.

Tabla II.7. Principales ácidos encontrados en aguardientes de orujo.

(Aroma primario (I), Aroma secundario (II), o Aroma terciario (III))

ACIDOS	Origen	Descriptor	Clasificación
ÁCIDO ACÉTICO	Metabolismo levaduras, bacterias (acéticas)	Vinagre	II (negativo)
ÁCIDO BUTANOICO	Metabolismo bacterias	Mantequilla	II (negativo)
ÁCIDO 2/3- METILBUTANOICO	Metabolismo bacterias	Queso rancio	II (negativo)
ÁCIDO HEXANOICO	Metabolismo levaduras	Sudor animal	II (negativo)
ÁCIDO OCTANOICO	Metabolismo levaduras	Sebo, sudor	II (negativo)
ÁCIDO DECANOICO	Metabolismo levaduras	Sebo, sudor	II (negativo)
ÁCIDO DODECANOICO	Metabolismo levaduras	Grasa	II (negativo)

4.1.5. COMPUESTOS VARIETALES

Múltiples estudios de perfiles aromáticos de diferentes variedades de uva⁵⁸⁵⁹, como en el caso de Monastrell, Cabernet Sauvignon, y Tempranillo⁶⁰, Muscat⁶¹ y

⁵⁸ Günata Y.Z., Blondeel C., Vallier M.J., Lepoutre J.P., Sapis J.C., Watanabe N. (1998).

⁵⁹ Günata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R.E. (1985).

⁶⁰ Gomez E., Martinez A., Laencina J. (1994).

⁶¹ Flamini, R. (2005).

algunos de vino de variedades blancas gallegas⁶², como Albariño, Godello, y Loureira, ponen de manifiesto que los compuestos que podemos agrupar como varietales, y por tanto que dependan de la variedad de uva y de su grado de maduración son: los monoterpenos, C13-norisoterenoides, sesquiterpenos, diterpenos y benzenoides.

De todos estos, los más estudiados por su contribución organoléptica son los terpenos, C13-norisoprenoides y benzenoides. Todos ellos se encuentran mayoritariamente en la piel de la uva, y muchos de ellos pasan al destilado. Estudios recientes indican que también se encuentran en el raspón de los orujos⁶³.

Terpenos. Constituyen una gran familia, de los cuales son importantes organolépticamente los monoterpenos (compuestos con 10 átomos de carbono). Los monoterpenos están bajo la forma de hidrocarburos simples, como limoneno y mirceno, aunque también existen en forma de aldehídos (como neral, geranial).

Los más abundantes en destilados son el linalol, geraniol, citronelol, nerol, hotrienol, α -terpineol (también conocidos como monoterpenos), (Figura II.9). Aunque también existen ácidos y ésteres terpénicos como el trans-geránico, y geranato de metilo⁶⁴.

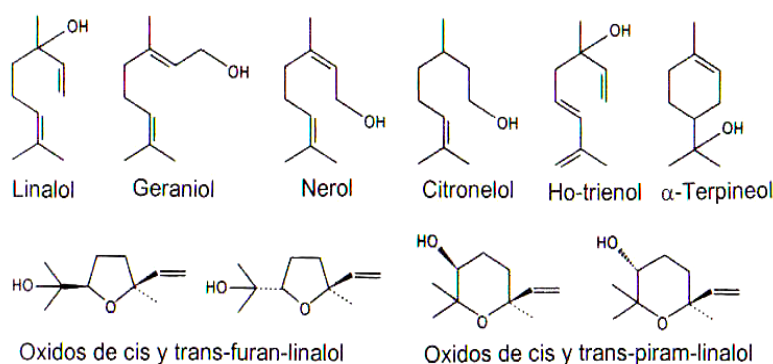


Figura II.9. Principales monoterpenos encontrados en aguardientes de orujo.

⁶² Versini G., Orriols I., Dalla Serra A. (1994b).

⁶³ Ruberto G., Renda A., Amico V., Tringali C. (2008).

⁶⁴ Versini G., Rapp A., Dalla Serra A., Pichler U., Ramponi M. (1994a).



Los terpenos, se dividen en tres categorías; dependiendo del origen que provengan (Tabla II.8.).

Tabla II.8. Principales derivados de los monoterpenos

TERPENOL	DERIVADOS
LINALOL	<ul style="list-style-type: none"> - óxidos furánico del linalol (Ox A y Ox B) - óxidos piránicos del linalol (Ox C y Ox D) - 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol (diol1) - 2,6-dimetil-7-octen-2,6-diol (endiolo) - 2,6-dimetil-1,7-octadien-3,6-diol (diolo2) - 2,6-dimetil-7-octen-1,6-diol (8-OH-6,7-dihidro linalol) - E /Z 2,6-dimetil-2,7-octadien-1,6-diolo (8-OH linalol)
GERANIOL	<ul style="list-style-type: none"> - citronellol, - 3,7-dimetil-1,7-octanodiol (OH-citronellol) - 3,7-dimetil-2-octen-1,7-diolo (OH-geraniol) - ácido geránico
NEROL	<ul style="list-style-type: none"> - α-terpineol, - 2-hidroxi-1,8-cineol - Z-3,7-dimetil-2-octen-1,7-diolo (hidroxi nerol) - p-ment-1-ene-6,8-diol - p-ment-1-ene-7,8-diol

La biosíntesis de los compuestos terpénicos parte del Acetil-S-CoA y llega a través de isopentenil pirofosfato y el dimetilalil pirofosfato, al geranil pirofosfato o al neril pirofosfato. En general, algunas hipótesis barajan que los terpenos cíclicos se forman a partir del neril pirofosfato, mientras que los acíclicos del geranil pirofosfato.

En la uva, se han encontrado terpenos mono, di, y trihidroxilados. Estos se encuentran preferentemente en forma de agliconas conjugadas con los azúcares^{65,66,67,68} (terpenos libres y terpenos ligados), los cuales aumentan en el fruto

⁶⁵ Di Stefano R., Magiorotto G., Gianotti S. (1992).

con el grado de maduración. Con la sobremaduración de los terpenos libres disminuye, hasta el punto que en uva pasificada son insignificantes⁶⁹, mientras los conjugados se incrementan.

C13-Norisoprenoides. Los norisoprenoides son moléculas de 13 átomos de C derivados de la degradación de los carotenos y de los xantófilos. Los principales carotenos en la uva madura son el β -caroteno y la luteína, que representan 1, 85% del total; compuestos menores, pero presentes a niveles relevantes son la neoxantina y la violaxantina⁷⁰. Estos compuestos están principalmente en la piel. La proporción de β -caroteno en la piel es tres veces mayor que en la pulpa⁷¹. Los norisoprenoides de 13 átomos contribuyen de forma notable al aroma de los vinos y destilados. Desde el punto de vista químico los norisoprenoides se dividen en dos grupos: los megastigmanos y los no megastigmanos.

Los megastigmanos tienen una estructura compuesta por un ciclo y 6 átomos de C sustituidos por grupos metilos en los carbonos 1, y 5, y una cadena alifática con 4 átomos de C, insaturada, en el carbono 6 del ciclo.

Los megastigmanos oxigenados en el C7, como la damascona, y su derivado en medio ácido la β -damascenona, aportan aromas complejos de flores, frutas exóticas y miel, mientras aquellos oxigenados en el C9, como la $\alpha\beta$ -ionona, aportan olores a violeta. Los no megastigmanos son norisoprenoides con 13 átomos de carbono que comprenden algunos compuestos muy destacados desde el punto de vista organoléptico como son el TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno) con notas a queroseno, y el vitistipano y actindol, con olores a canfor⁷².

⁶⁶ Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B., Massy-Westropp R.A. (1982a).

⁶⁷ Voirin S.G., Baumes R.L., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1992).

⁶⁸ Maicas S., Mateo J.J. (2005).

⁶⁹ Di Stefano R., Magiorotto G., Di Bernardi D., Melia V., Sparacio A., Fina B., Sparla S. (1995).

⁷⁰ Baumes R., Wirth J., Bureau S., Günata Y., Razungles A. A. (2002).

⁷¹ Guedes de Pinho P., Silva Ferreira A.C., Mendes Pinto M., Gomez Benitez J., Hogg T.A. (2001).

⁷² Winterhalter P., Sefton M.A., Williams P.J. (1990).



Benzenoides. La biosíntesis de estos compuestos está ligada a la de los compuestos fenólicos y de la lignina, por tanto varía dependiendo de la variedad de estudio y de la hidroxilación y metoxilación del anillo bencénico.

Dentro de esta clase de benzenoides, existe una característica común que es el tener un anillo bencénico y dependiendo del tipo y lugar del sustituyente dan lugar a diversos compuestos:

- Compuestos con un solo sustituyente, como es el caso del alcohol bencílico, β -feniletanol, y benzaldehído,
- Compuestos con un sustituyente hidroxilo como es el caso del salicilato de metilo, 4-hidroxibenzaldehído, etc.
- Compuestos con dos grupos hidroxilos, derivados del ácido salicílico.
- Compuestos con un grupo funcional guayacol, como vainillina, alcohol vainílico..etc.
- Compuestos con un grupo hidroxilo y dos grupos metóxido como el siringinaldehído.

4.2. ANALISIS SENSORIAL. EL AROMA DE LOS AGUARDIENTES.

El **análisis sensorial** es en sí mismo el conjunto de técnicas y métodos que permiten medir a través de los órganos de los sentidos todo lo que se percibe.

El aroma de los aguardientes de orujo se describe como la interacción del sabor y del olor que imparten a cada individuo una experiencia sensorial agradable o no. Las sustancias agradables que se perciben a través de los receptores del olor del órgano olfativo. El aroma tiene una base físico-química, pero lo que realmente cuenta a la hora de consumir un producto es el efecto que produce en el consumidor. El conjunto de los tres tipos de aromas junto con las características gustativas constituyen el **bouquet**.

En general, existen pocos estudios sobre el bouquet de los aguardientes. Hasta el momento, las citas bibliográficas encontradas sobre el análisis sensorial de aguardientes de orujo gallegos se centran en un análisis cualitativo del conjunto de aromas encontrados⁷³, del cual es difícil sacar conclusiones. Por otra parte, el análisis sensorial de estos destilados resulta a veces difícil de precisar ya que la influencia de algunos defectos, principalmente relacionados con problemas fermentativos, como concentraciones altas de acetato de etilo, acetaldehído y otros aldehídos minoritarios. Esto hace que determinados compuestos aromáticos positivos a la calidad no puedan llegar a ser percibidos con nitidez. Un mismo compuesto en la misma concentración puede no ser reconocido en dos destilados de distintas características, o bien puede generar distintos aromas como consecuencia de las interacciones que puedan establecerse con otros compuestos presentes, de ahí la dificultad que existe a la hora de comprender totalmente el aroma de un aguardiente desde el punto de vista analítico si no se complementa con un correcto examen organoléptico.

⁷³ Cortés Diéguez, S., Gil de la Peña a M. L., Fernández Gomez, E. (2003).




Puede tener una base bastante sólida para percibir la calidad organoléptica de un destilado la realización de una cata de los diferentes grupos de aromas presentes, como son florales, afrutados, especiados, químicos y picantes (defectos).

Sin embargo, dichos términos corresponden a percepciones integradas por nuestro cerebro, no teniendo por qué coincidir el olor con un compuesto determinado.

Las sustancias aromáticas son compuestos volátiles que se detectan con los receptores olfatorios y se encuentran en los alimentos en distintas cantidades. Los compuestos volátiles conocidos se ordenan por alimentos y tipos de compuestos en tablas que se actualizan y publican periódicamente. De los compuestos volátiles solo una pequeña proporción tiene importancia desde el punto de vista del aroma. Únicamente se consideran sustancias aromáticas aquellas cuya concentración en el alimento es superior a su umbral olfativo o gustativo.

Se denomina “umbral olfatorio” o umbral de reconocimiento a aquella concentración de un compuesto que resulta suficiente para reconocerlo por su olor. Se mide como valor de la actividad aromática ó unidad del aroma (OAV) de un compuesto “x” y se calcula dividiendo la concentración de analito entre el umbral de olfacción en la propia matriz. Este parámetro mide la potencia de un odorante. Actualmente, esta teoría presenta controversia.

En la evaluación sensorial disponemos de dos aparatos químico-receptores, que son el gusto y el olfato, siendo el olfato mucho más importante a la hora de determinar las características de un alimento, ya que su intervención es más directa, al percibir los vapores que se encuentran sobre el alimento, y porque en la deglución vuelve a intervenir mediante la vía retronasal. Por ello, se utiliza el término anglosajón “flavour”, que tiene una percepción global y abarca términos castellanos que se quedan cortos como olor o sabor.



Para la realización del análisis sensorial ya existen entre otras normas oficiales, la relativa a la disposición de la sala de cata (**ISO 8589:2007**)⁷⁴, la de determinación de descriptores organolépticos (**ISO 11035:1994**)⁷⁵, y la que trata sobre la organización del laboratorio de análisis sensorial y caracterización de los catadores (**ISO13300:2006**)⁷⁶. Ésta consta de dos partes, en la primera parte, proporciona orientación sobre las funciones y responsabilidades del personal, mientras en la segunda parte, se dan directrices para la selección y capacitación ó entrenamiento de líderes del panel (*Panel Leader*).

Por último, la norma **ISO 5492:2008**⁷⁷, proporciona el vocabulario y términos utilizados normalmente en análisis sensorial.

⁷⁴ ISO 8589:2007.

⁷⁵ ISO 11035:1994.

⁷⁶ ISO13300:2006.

⁷⁷ ISO 5492:2008



5. ANTECEDENTES EN LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES.

En este apartado se han recopilado algunos de los antecedentes bibliográficos relacionados con el análisis de compuestos volátiles (aromas) mediante el uso de la cromatografía de gases en diferentes bebidas (bebidas alcohólicas destiladas, vino y cerveza) durante los últimos años.

5.1. INTRODUCCIÓN

Los aromas son percibidos por los seres vivos como una sensación global, mientras que la mayoría de los análisis químicos miden compuestos del aroma individualmente, de forma cualitativa y cuantitativa.

Es preciso tener en cuenta que las bebidas alcohólicas destiladas presentan una matriz diferente al resto de bebidas. A pesar de que difieren del grado alcohólico, los destilados presentan una matriz hidroalcohólica relativamente limpia, mientras que el vino y la cerveza contienen un amplio rango de compuestos no volátiles, presentes a elevadas concentraciones, como proteínas, azúcares no fermentables, pectinas, etc.

Por ello, la inyección directa de estas bebidas espirituosas podía ser una buena opción para reducir el tiempo de análisis, al hablar en términos de preparación de muestra.

En la bibliografía se recogen en numerosas ocasiones el análisis de compuestos volátiles mayoritarios mediante inyección directa (con ó sin previa dilución y adición del patrón interno). La inyección directa en un cromatógrafo de gases se ha utilizado en bebidas espirituosas como el coñac⁷⁸⁷⁹, el brandy de jerez⁸⁰, whisky⁸¹, brandy de sidra⁸²⁸³, grappas⁸⁴, y destilados de fruta como el de naranja⁸⁵, diferentes

⁷⁸ Bertrand A. (1994).

⁷⁹ Lablanquie O., Snackers G., Cantagrel R. & Ferrari G. (2002).

⁸⁰ Hitos P., Pons A., Hinojosa M. I. M., Lombardero J., Camacho S. & Dapena P. (1995).

⁸¹ Parker I.G., Kelly S.D., Sharman M., Dennis M.J. & Howie D. (1998).

⁸² Rodríguez Madrera R., Suarez Vallés B. (2007).

tipos de destilados de manzana⁸⁶, algunos destilados de fruta griegos como Mouro⁸⁷ y Koumaro⁸⁸, y destilados de melón⁸⁹, entre otros. Además la inyección directa también se ha utilizado en el caso de otras bebidas como el vino⁹⁰, la cerveza⁹¹, zumos de frutas, y vinagres.

A pesar de que la inyección directa de bebidas alcohólicas destiladas resulta factible, también presenta algunos inconvenientes como la necesidad de un mantenimiento frecuente del equipo, en vista de los problemas potenciales derivados de inyecciones repetidas, como la contaminación del liner por compuestos no volátiles. Algunos autores⁹², utilizaron en la inyección directa de muestras de whisky un inyector de temperatura programable (PTV), en el que el disolvente se separa *on-line* de los analitos, obteniéndose picos cromatográficos con una buena resolución para los ácidos grasos y ésteres estudiados. Villén et al.⁹³, proponen un método de inyección directa para el análisis de vino mediante cromatografía de gases con este tipo de inyector PTV, que no necesita preparación de muestra.

Una vez elegido el tipo de *preparación de muestra* necesaria para cada caso particular, la cromatografía gaseosa es una técnica de elevada eficacia y una buena sensibilidad, y adecuada para la separación y detección del perfil volátil. Esta técnica, acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) y otros sistemas de detección similares, como el detector de ionización de llama (FID), son las herramientas

⁸³ Rodríguez R., Blanco D. & Mangas J.J. (2003).

⁸⁴ Versini G, Margheri G. (1979).

⁸⁵ Da Porto C., Pizzale L., Bravin M., Conte L.S. (2003).

⁸⁶ Versini G., Franco M. A., Moser S., Barchetti G., & Manca G. (2009).

⁸⁷ Soufleros E.H., Mygdalia A.S. & Natskoulis P. (2004).

⁸⁸ Soufleros, E.H., Mygdalia, A.S. & Natskoulis, P. (2005).

⁸⁹ Hernández-Gómez, L.F., Úbeda, J. & Briones, A. (2003).

⁹⁰ Peinado R.A., Moreno J.A., Muñoz D., Medina M., Moreno J. (2004).

⁹¹ Wang M.L., Wang J.T. & Choong Y.M. (2004).

⁹² MacNamara K., Leardi R. & Hoffmann A. (1999).

⁹³ Villén J., Señorans F.J., Reglero G., Herraiz M. (1995).



habitualmente empleadas en el análisis químico de aromas. El acoplamiento de la detección olfatométrica a la cromatografía de gases (GC-O)⁹⁴ constituye también una herramienta importante para dicho análisis. El adecuado aislamiento y preconcentración de los analitos responsables del aroma son etapas críticas en una correcta metodología para su caracterización química.

5.2. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE MUESTRA

La elección de la técnica de preparación de muestra es esencial para obtener unos resultados exactos y fiables. El análisis de las sustancias volátiles que se encuentran en los destilados de orujo será en función de las concentraciones de éstas en las muestras, es decir en compuestos volátiles mayoritarios y minoritarios, siendo necesarias distintas estrategias en su análisis.

En el caso de aquellos compuestos volátiles minoritarios, la preparación de muestra y la extracción de compuestos volátiles son etapas que nos permiten concentrar los analitos, eliminar las impurezas y aislar las fracciones específicas de interés. Entre las técnicas de preparación más comunes utilizadas en este ámbito se encuentran las técnicas tradicionales de extracción ó microextracción líquido-líquido (LLE), extracción en fase sólida (SPE), y otras técnicas como la microextracción de fase sólida (SPME), y más recientemente ha aparecido una variante a la SPME, que es la denominada stir-bar sorptive extraction (SBSE), o extracción de barra por desorción térmica.

⁹⁴ Plutowska B., Wardencki W. (2008).

5.2.1. TÉCNICAS TRADICIONALES

La **extracción líquido-líquido** (liquid liquid extraction, LLE), basada en la transferencia de los analitos desde una fase acuosa hacia el disolvente inmiscible en agua, es un técnica empleada habitualmente para la preparación de muestras acuosas. Por sus características, es especialmente adecuada en la extracción de compuestos con carácter más hidrofóbico, similares a los que podríamos encontrar en los destilados, como son los terpenos, y los ésteres, en particular los ésteres de cadena larga, desde el decanoato de etilo, hasta el oleato de etilo. De ahí que esta técnica se haya aplicado en la actualidad en numerosas ocasiones en bebidas espirituosas, estando además recomendada por la Organización Internacional de la Viña y el Vino (**OIV**) en la determinación de los ésteres etílicos⁹⁵. Los disolventes más utilizados para la extracción de compuestos de origen terpénico y ésteres son pentano, hexano, éter dietílico, diclorometano ⁹⁶y mezclas de varios de éstos^{90,97}. No obstante, LLE presenta muchos inconvenientes, ya que se trata de una técnica lenta, laboriosa, y con elevado consumo de disolventes, con problemas adicionales como son la formación de emulsiones y/o la necesidad de etapas de evaporación del disolvente. Además, a menudo, en esta técnica es necesario una dilución previa, la cual puede causar fenómenos de insolubilización en destilados de alto grado alcohólico modificar el equilibrio entre el etanol y otros compuestos reactivos, alterando de esta forma la composición original del aguardiente. Hoy en día, la microextracción líquido-líquido es una opción válida y muy usada^{98,99}. La microextracción líquido-liquido consiste en una extracción liquido-liquido convencional que se realiza con porciones de muestra: disolvente superior a 100. Ésta comparada con la convencional necesita menos volumen de disolvente orgánico, con lo que es

⁹⁵ OIV (1994).

⁹⁶ Silva Ferreira A.C., Barbe J.C., Bertrand A. (2003).

⁹⁷ Orriols I., Bertrand A. (1990).

⁹⁸ Genovese A., Dimaggio R., Lisanti M.T., Piobino P., Moio L. (2005).

⁹⁹ Ortega C., López R., Cacho J., Ferreira V. (2001).



menos contaminante, más barata, y consigue una mayor concentración en la fase orgánica, por ello no necesita fase de concentración. Para la microextracción se ha usado como disolvente en los destilados de sidra el freón 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (Freón 113)¹⁰⁰.

Otro método de preparación de muestra frecuente es la **extracción en fase sólida** (solid-phase extraction, SPE). Es una técnica de preparación y tratamiento de muestras, que está basada en la retención selectiva de los analitos sobre un adsorbente apropiado y en su posterior elución. Se trata de un proceso físico, en el que están implicadas, una fase sólida y un líquido. Los analitos presentan mayor atracción por la fase sólida, que por la matriz líquida de la muestra. Como la muestra pasa a través del lecho del adsorbente, los analitos se concentran en la superficie, mientras que otros componentes de la muestra no retenidos, pasan a través del mismo. Seleccionando adsorbentes adecuados se pueden conseguir extracciones muy selectivas.

Esta técnica se ha aplicado en bebidas, sobre todo en vinos. Octadecilsilica (C18) es con diferencia la fase más utilizada en vino y bebidas espirituosas para el aislamiento de distintos tipos de compuestos, como pesticidas y compuestos fenólicos. También hay autores que la utilizan en la extracción de C13-norisoprenoides, C6-hexenoles, terpenos, y compuestos fermentativos (como ácidos carboxílicos, ésteres etílicos, y alcoholes minoritarios)¹⁰¹.


Existen en bibliografía aplicaciones en fases como Chromosorb P, Amberlite XAD-2¹⁰² y Lichrolut-EN¹⁰³, que son copolímeros de estireno y divinilbenceno. Estas fases son utilizadas en la determinación de ácidos no volátiles orgánicos en muestras de brandy y whiskey, y en la extracción de fenoles volátiles, derivados de la vainillina, lactonas alifáticas, C13-norisoprenoides, y algunos ésteres minoritarios⁹⁸ y terpenoles

¹⁰⁰ Mangas J., Rodríguez R., Moreno J., Blanco D. (1996).

¹⁰¹ Lukic I., Banovic M., Persuric D., Radeka S., Sladonja B. (2006).

¹⁰² Aznar M., López R., Cacho J., Ferreira V. (2001).

¹⁰³ Campo E., Cacho J., Ferreira V. (2007).



en vino¹⁰⁴. Entre los disolventes más usados son pentano, hexano, diclorometano, e isooctano.

También se recogen aplicaciones de la fase Lichrolut-EN¹⁰⁵ en la determinación de algunos aldehídos minoritarios, saturados e insaturados con importancia organoléptica en vinos. En este caso Ferreira et al., propone un método de análisis en el cual la derivatización de los compuestos carbonílicos es en el propio cartucho de fase sólida donde se realiza posteriormente la extracción.

Aunque en esta técnica se necesita menos disolvente que LLE, la cantidad del mismo puede considerarse importante, y normalmente se requieren pasos adicionales de concentración de extractos. Por otro lado, aunque la SPE pueda ser automatizada, esto conlleva una complejidad y un coste adicional.

5.2.2. OTRAS TÉCNICAS

La etapa de preparación de muestra está en continua evolución ya que es la causa más frecuente de pérdida de analitos y contaminaciones, y además origina un elevado consumo de tiempo, muestra y reactivos, en algunos casos tóxicos y/o caros. Por ello, la tendencia actual es eliminar todos o parte de esos problemas, o al menos reducirlos, mediante el desarrollo de nuevas técnicas de preparación de muestra o la modificación de las ya existentes, para hacerlas más rápidas, potentes y versátiles.

Con estas técnicas se minimiza la cantidad de muestra, el consumo de reactivos, y de disolventes, favoreciendo las prácticas medioambientales. Entre ellas, las más utilizadas en el análisis de aromas de bebidas, en los últimos años, sobre todo en vino, son la microextracción en fase sólida (SPME) y la extracción con barras agitadoras (SBSE)...etc.

¹⁰⁴ López R., Aznar M., Cacho, J., Ferreira, V. (2002).

¹⁰⁵ Ferreira V., Culleré L., Loscos N., Cacho J. (2006).



La **microextracción en fase sólida** (solid-phase microextraction, SPME) es una técnica de preparación de muestra desarrollada por Belardi y Pawliszyn en 1989. Se basa en la utilización de una fibra de sílice fundida, recubierta con una fase estacionaria adsorbente de naturaleza polimérica, que es la que se expone a la muestra en tres modos posibles de operación.

El primero, es la inmersión directa de fibra en la muestra líquida (direct-immersion extraction) (DI-SPME) (Tabla II.10.), la segunda opción es la extracción de los volátiles en el espacio de cabeza (headspace extraction) (HS-SPME) (Tabla II.9.), y como tercera, que en alguna ocasión se ha descrito, donde fibra está recubierta de una membrana.

De todos estos modos de operación, la HS-SPME ha sido la más popular con mayor número de aplicaciones, ya que protege la fibra de posibles daños de todas aquellas sustancias de altos pesos moleculares y otras sustancias no volátiles presentes en la matriz de la muestra.

En esta técnica, después de un tiempo de muestreo determinado, la fibra se retrae y la jeringa se retira del vial de muestreo, siendo introducida inmediatamente en el inyector del instrumento analítico, GC o HPLC, donde los analitos son desorbidos térmicamente o por disolución en la fase móvil.

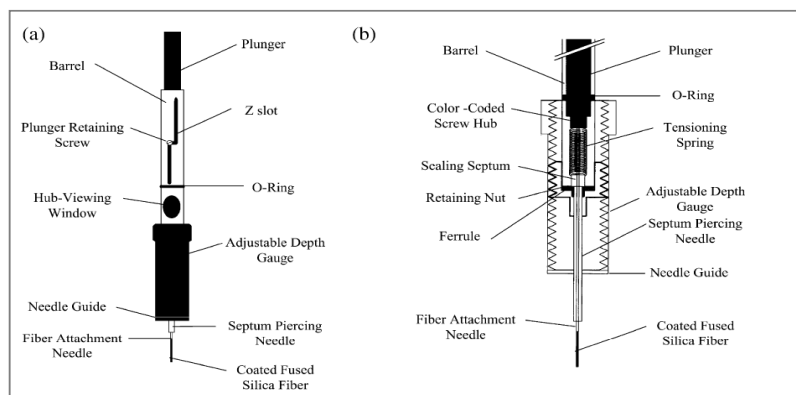



Figura II.10. (a) Montaje manual de SPME. (b) Sección del dispositivo de SPME automático Gerstel.



Se trata de un método portátil (Figura II.10) y simple, que puede ser automatizado y acoplado con instrumentación analítica. Además, la SPME evita el uso de disolventes orgánicos, tiene un elevado poder de concentración y no requiere grandes volúmenes de muestra.

La utilización de esta alternativa en la determinación de compuestos minoritarios, hace necesaria la optimización de parámetros relacionados con la fibra, como son; el recubrimiento polimérico de la fibra (la naturaleza química del analito determina qué tipo de fases deben usarse en la extracción), la temperatura y tiempo de extracción, el efecto salino, pH de la muestra, volumen de muestra, agitación y derivatización.

Por otra parte, son posibles dos modos de operación cuando se lleva a cabo la **derivatización** en SPME. Un modo es en la propia fibra (*On-Fibre Derivatization*), es decir, el agente derivatizante se ancla a la fibra y es éste el que se expone posteriormente a la muestra, o, el segundo lugar, los analitos adsorbidos a la fibra son expuestos después a una solución con el agente derivatizante. El otro modo sería la derivatización previa en solución.

La eficacia de la extracción depende de la constante de distribución (K_{fs}) que es característica de cada pareja analito-fibra y determina las propiedades del recubrimiento de la fibra, y la afinidad del analito respecto a otros componentes de la matriz.

Entre los **principales recubrimientos** de fibras comerciales disponibles están los de compuestos solamente por una fase o por combinación de ambas: PDMS(polidimetilsiloxano),PA(poliacrilato), PDMS/DVB (PDMS/divinilbenceno), CAR/PDMS(carboxen/PDMS), CW/DVB(carbowax/DVB), DVB/CAR/PDMS, y PEG(Polietilenglicol).



PDMS (polidimetilsiloxano): Es una fase no polar que favorece la extracción de compuestos no polares, pero que si se optimizan las condiciones de extracción (pH, sal y temperatura) también se puede usar para compuestos polares. La extracción de los analitos con la fibra PDMS se debe, principalmente, a un fenómeno de absorción, aunque algunos autores han indicado que la extracción de algunas sustancias (sobre todo si son muy apolares) puede realizarse vía adsorción, ya que existe cierta competitividad entre los dos efectos¹⁰⁶¹⁰⁷.

PA (poliacrilato): son fibras adecuadas para analitos polares y aunque su recubrimiento es un polímero sólido, su baja densidad hace que los analitos sean absorbidos igual que en las fibras PDMS.

Y por último, **PEG**, que es un polímero de polietilenglicol, recomendado para extraer compuestos polares.

Fibras en las que se combina más de un polímero: son las más adecuadas para la determinación de un amplio abanico de analitos volátiles. Esto es debido a que a diferencia de las fibras de PDMS y PA, la principal interacción entre la fibra y los analitos es por adsorción, ya que se trata de polímeros sólidos¹⁰⁸. En general, en este tipo de fibras, los coeficientes de distribución de los analitos son mayores que los que presentan para las fibras PDMS, pero presentan algún inconveniente: el intervalo lineal de concentración es menor que en las fibras de absorción y se presentan fenómenos de competencia.


La fibra Carbowax-Divinilbenceno (**Cw/DVB**) es la más polar entre las que tienen más de un polímero y está parcialmente indicada para la determinación de alcoholes y compuestos polares¹⁰⁹. El Carboxen (CAR) es carbón molecular que contiene macro, meso y microporos y se utiliza combinada con PDMS. Las moléculas grandes no

¹⁰⁶ Yang Y., Hawthorne S.B., Miller D.J., Liu Y., Lee M.L. (1998).

¹⁰⁷ Baltussen E., Sandra P., David F., Janssen H-G., Cramers C. (1999).

¹⁰⁸ Pawliszyn J. (1997).

¹⁰⁹ Pillonel L., Bosset J.O., Tabacchi R. (2002).



pueden entrar en los microporos, lo que facilita que las combinaciones **CAR/PDMS** incrementen la extracción de pequeñas moléculas.

La Divinilbenceno (DVB) se combina con PDMS (**PDMS/DVB**). El DVB es un polímero sólido con poros más grandes que la CAR, lo que permite extraer moléculas más grandes que la anterior.

La combinación de **CAR, DVB y PDMS** proporciona una mayor capacidad. En esta fibra, una primera capa de PDMS/CAR se cubre con una segunda capa de PDMS/DVB. Las moléculas pequeñas con mayores coeficientes de difusión llegan a la capa interior más rápido y son adsorbidas por la fibra de Carboxen. Las moléculas más pesadas son retenidas en la capa exterior de DVB. Esta configuración facilita también la desorción.

Las principales desventajas de el uso de esa técnica se centran en que los recubrimientos de la fibra son generalmente caros, al igual que la automatización de la SPME, estas fibras tienen tiempos de vida limitada, la posibilidad de efectos memoria o baja reproducibilidad entre ellas, sin embargo, las aplicaciones en bebidas, cerveza, vino, mosto y bebidas destiladas, de los últimos años, son numerosas y se recogen en las Tablas II.9. y II.10.

Como se observa en las tablas la determinación del perfil volátil es una de las aplicaciones más frecuentemente encontrada en bibliografía.

Tabla II.9. Aplicaciones de HS-SPME en diferentes bebidas.

Análitos	Matriz	Pre-tratamiento	Extracción	Fibra	Quantificación	Detector	LOD	Referencia
(HS-SPME)								
Aldehídos Branched , saturados	Cerveza	Deriv. PFBHA <i>on fibre</i>	50°C 10min	PDMS-DVB (65µm)	No	MS	-	Vesely et al. (2003)
Aldehídos metilcetonas	Cerveza	Deriv. PFBHA <i>on fibre</i> ,3,5g NaCl	45°C 30min	PDMS-DVB (65µm)	p-fluorobenzaldehído Adición Estándar.	MS	> µg/L	Saison et al. (2008)
Aldehídos metilcetonas	Cerveza	Deriv. previa PFBHA (0,75 g/L)	60°C 40min	PDMS-DVB (65µm)	p-fluorobenzaldehído Adición Estándar.	MS	>0,1 µg/L	Saison et al. (2009)
Aldehídos insaturados, Branched)	Vino	Deriv. PFBHA <i>on fibre</i> (1g/L) NaCl	65°C 60min	PDMS-DVB (65µm)	Octan-d16-al No validado	MS/MS	>0,1 µg/L	Scharr et al. (2008)
Carbonílicos Haloaisoles	Vino	Deriv. PFBHA <i>on fibre</i>		PDMS-DVB (65µm)	2-metilpentanal 2, 6-dicloroanisol	NCI/EI-MS	>0,1 µg/L	Zapata et al. (2010)
Diacetilo, acetoina, acetaldehído	Vino	Deriv. PFBHA (1 g/L) in solution		PEG/DVB (65µm)	o-clorobenzaldehído	MS-PICI	-	Flamini et al. (2005a)
Perfil volátil	Vino	3g NaCl	40°C 45min	CAR/PDMS (85µm)	4-metil-2-pentanol	MS	mg/L- µg/L	Castro et al. (2004)

Esteres (32)	Vino	3,5g NaCl	40°C 30min	PDMS (100µm)	Esters deuterados	MS	ng/L- µg/L	Antalick et al. (2010)
Tioles volátiles	Vino	Deriv previa PFBBr	110°C 30min	DVB/CAR/PDMS (50/30µm)(x 2cm)	Tioles deuterados	NCI- MS	> 1 µg/L	Rodríguez- Bencomo et al. (2009)
Sulfuros volátiles	Vino	Mg2SO4. 7H2O	35°C 30min	DVB/CAR/PDMS (50/30µm)(x 2cm)	Deuterados Adición Estándar.	MS	> 1 µg/L	Fedrizzi et al. (2007)
Perfil volátil	Licor	Dilución 14% v/v.	50°C 30min	DVB/CAR/ PDMS (50/30µm)	No	MS		Fan et al.(2005)
Aldehidos (<6C)	Vodkas	Deriv previa PFBHA Dil. 20% v/v.	70°C 30min	PDMS (100µm)	No	ECD	>0,5 µg/L	Sowinski et al. (2005)
Perfil volátil- alcoholes superiores	Cachaça	2,5 g NaCl	60°C 25min	PA (85µm)	1-butil- alcohol	MS		Nonato et al. (2001)
Perfil volátil	Whiskey	-	25°C 30min	DVB/CAR/PDMS PDMS	No	MS	-	Demyttenaere et al. (2003)
Perfil volatili (55)	Whiskey	NaCl (30%) Dil. 13% v/v.	60°C 30min	CAR/PDMS (75µm)	No	MS		Rodrigues et al. (2008)
Perfil volatili	Brandy	NaCl, Dilución 10%	50°C 30min	PDMS (100µm)	No	MS	-	Ebeler et al. (2000)
Perfil volatili (17)	Cognac	Dilución 20%	25°C 30min	PDMS-DVB (65µm)	No	MS		Watts et al. (2003)

Tabla II.10. Aplicaciones de DI-SPME en diferentes bebidas

DI-SPME								
Análitos	Matriz	Pre-tratamiento	Extracción	Fibra	Quantificación	Detector	LOD	Referencia
Esteres etílicos	Tequilas	NaCl (28%) satur.	40°C 60min	PDMS (100µm)	Octanoato de metilo	MS	-	Vallejo-Cordoba et al. (2004).
Perfil aromático	Vino	Na ₂ SO ₄ anh	35°C 90min	DVB/CAR/PDMS (50/30µm)	3-octanol	MS	<1 µg/L	Ferreira et al. (2003)

Recientemente, ha aparecido una variante de la SPME: *stir-bar sorptive extraction* (SBSE), cuya traducción sería “extracción de barra por desorción térmica”.

El fundamento de esta nueva técnica, conocida como *twister*, es similar al de SPME con la excepción de que utiliza una barra de agitación magnética cubierta con una capa de polidimetilsiloxano (PDMS) en lugar de la fibra de SPME.

Las ventajas de SBSE son el uso de una cantidad de fase más de 100 veces mayor, que conduce a un aumento considerable de la sensibilidad sobre SPME. Por ello, mientras que SPME es apropiada para el análisis de rutina y la detección de compuestos volátiles mayoritarios, SBSE es más sensible y puede ser utilizada para el análisis de trazas y ultratrazas.

Sin embargo, una desventaja de la SBSE es que, en la actualidad, la barra de agitación magnética presente una capacidad de enriquecimiento limitada para los compuestos polares, ya que sólo está disponible con recubrimiento de PDMS. SBSE ha sido utilizada para la determinación de compuestos volátiles en vinos y cerveza, como se recoge en la Tabla II.11. En un trabajo Demyttenaere y colaboradores (Tabla II.9), realiza una comparación entre SPME y SBSE, en whiskey concluyéndose que SBSE, como técnica más sensible, resulta más apropiada para el análisis de trazas y ultratrazas, mientras que SPME sería aplicable en la detección de compuestos a concentraciones mayores.

Tabla II.12. Aplicaciones de SBSE en diferentes bebidas.

Análitos	Matriz	Pre-tratamiento	Agitación	Recubrimiento de fase	Desorción	Cuantificación	Detector	LOD	Referencia
SBSE									
Aldehídos	Cerveza	Deriv PFBHA in situ	24°C 60min	PDMS	TD	Adición estándar	MS	ng/L	Ochiai et al. (2003)
Fenóles volátiles	Vino	Dilución 1:4	60min	PDMS	TD	3,4-dimetilfenol SIM	MS	>0,3 µg/L	Díez et al. (2004)
Perfil aromático	Vino	-	20°C 60min	PDMS	TD	Abundancia relativa ión	MS	-	Alves et al. (2005)
Off-flavours	Vino	pH10 , Na ₂ CO ₃		PDMS	TD	Patrones deuterados	MS	ng/L	Franc et al. (2009)
Perfil aromático	Vino	-	20°C 60min	PDMS (24µL)	200 µL pentano, ultrasonidos, 15min,25°C	Extracción de ión (TIC)	qMS	>10µ g/L	Coelho et al. (2009)

5.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases de alta resolución, HRGC es una la técnica utilizada frecuentemente para la separación de los sustancias volátiles en destilados, debido a las características de los compuestos a determinar (polares y de alta volatilidad) y al elevado poder de resolución de esta técnica. La retención y separación del perfil volátil está afectada por el tipo y la cantidad de disolvente, las condiciones de inyección (velocidad, tamaño y forma del liner, y temperatura) y el programa de temperatura.

Actualmente suelen utilizarse columnas capilares por su mayor capacidad de separación y resolución. Estas columnas se utilizan normalmente con un *gap* (pieza de tubo capilar de sílice desactivada y vacío), con diferentes tamaños, dependiendo del diámetro de la columna, y con una longitud habitual de 1 a 5m. La misión de estos *gap* es remover los compuestos no-volátiles, minimizar la contaminación de la columna, reconcentrar analitos, mejorando la forma del pico¹¹⁰. Uno de los aspectos más críticos en el desarrollo de un método de GC, es la selección de una fase estacionaria apropiada. Las fases estacionarias más comunes para la separación de los compuestos volátiles en destilados, son el polietilenglicol (PEG), o polisiloxano, donde la sustitución del polímero proporciona la combinación deseada de polaridad y selectividad.

5.4. SISTEMAS DE DETECCIÓN

La detección por ionización de llama (**FID**) es un método que todavía se sigue utilizando en la actualidad. Una ventaja asociada a este sistema de detección, es que la respuesta es proporcional al número de carbonos, por lo que se pueden cuantificar compuestos dentro del mismo grupo de isómeros, incluso si no se dispone de

¹¹⁰ Lenning W., Mittlefehldt E., Stremple P. (1997).



patrones de calibración de todos ellos. En la literatura, se encuentran numerosas aplicaciones de GC-FID para la determinación compuestos mayoritarios de aguardientes de orujo. No obstante, si se trata de muestras de elevada complejidad, y compuestos minoritarios lo más común es utilizar GC-MS para su determinación, puesto que permite obtener mayor exactitud que los métodos de detección universales. Además de conseguir mayor sensibilidad, la selectividad asociada a la naturaleza del detector (MS) permite minimizar las interferencias de otras sustancias de la matriz.

La detección mediante **espectrometría de masas** de impacto electrónico (EI/MS) con cuadrupolo es una opción ampliamente utilizada, debido a la gran sensibilidad asociada a esta técnica, sobre todo cuando se trabaja en monotorización del ión selectivo (**SIM**). En general, se trata de un sistema fácil de utilizar y de un coste razonable, lo que ha originado que GC-EI/MS se convirtiese en una de las técnicas habituales en la determinación de aromas. La ionización química negativa y positiva (PCI y NCI, respectivamente) son modos de ionización alternativos a EI/MS. Los métodos convencionales de ionización química, utilizan metano como gas reactivo, obteniéndose espectros de masa similares a aquellos producidos mediante GC-EI/MS. Otros gases reactivos son dimetil éter, tetrametilsilano, amonio, dióxido de carbono o mezclas de gases.

Otra alternativa es MS con trampa de iones (**IT / MS**). Esta técnica se ha utilizado en la determinación de compuestos en diversas matrices. Los analizadores de IT son rápidos, ya que un barrido completo del rango habitual de trabajo (10-650 m/z) se obtiene en 1s o menos. No obstante presenta ciertas limitaciones, dados que las trampas de iones almacenan todos los iones producidos en la fragmentación de la muestra y los que van filtrando progresivamente, no es posible la selección de iones discontinuos como en el modo SIM. A pesar de este inconveniente desde el punto de vista de su aplicación en análisis de ultratrazas, las trampas de iones presentan la ventaja frente a los cuadrupolos, de ser muy fácilmente configurables para el trabajo con MS/MS e incluso MSⁿ.

6. BIBLIOGRAFIA

- **Alves R.F., Nascimento, A.M.D., Nogueira, J.M.F. (2005).** Characterization of the aroma profile of Madeira wine by sortive extraction techniques. *Anal. Chim. Acta*, 546, 11-21.
- **Antalick G., Perello, M-C, De Revel G. (2010).** Development, validation and application of a specific method for the quantitative determination of wine esters by headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem*, 121, 1236-1245.
- **Apostolopoulou A.A., Flouros A.I., Demertzis P.G., Akrida-Demertzi K. (2005).** Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. *Food Control*. 16, 157-164.
- **Aznar M., López R., Cacho J., Ferreira V. (2001).** Identificación and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2924-2929.
- **Baltussen E., Sandra P., David F., Janssen H.-G., Cramers C. (1999).** Study into the equilibrium mechanism between water and poly(dimethylsiloxane) for very apolar solutes: adsorption or sorption? *Anal. Chem.*, 71, 5213 - 5216.
- **Baumes R., Wirth J. , Bureau S., Günata Y., Razungles A. A. (2002).** Biogenesis of C13-norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Anal. Chim. Acta*, 458, 3-14.
- **Bertrand A. (1994).** Recueil des Méthodes d'Analyse des Boissons Spiritueuses, des Alcools, de la Fraction Aromatique des Boissons; OIV: Paris, France.
- **Cantagrel R., Lurton L., Vidal J., Galy B. (1990).** "La distillation charentaise pour l'obtention des eaux-de-vie de Cognac". I Symposium International sur les eaux-de-vie d'origine viticole. Bordeaux, 26-30 Junio 1990. A.Bertrand Ed. Lavoisier TEC&DOC. Paris, 60-69.



- **Cantagrel R., Lablanquie O., Snakkers G., Vidal P. (1993).** "Características analíticas d'eaux-de-vie nouvelles de Cognac de différentes récoltes. Relation analyse chimique-analyse sensorielle". *Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins*. Montpellier, 9-10 Febrero. *Rev.Fr.Oenol. Ed.*, 383-391.
- **Campo E., Cacho J., Ferreira V. (2007).** Solid phase extraction gas chromatographic spectrometry determination of four novel aroma powerful esthyl esters. Assesment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages. *J. Chromatogr. A.*, 1140, 180-188.
- **Castro, R., Natera, R., Benítez, P. & Barroso, C.G. (2004).** Comparative analysis of volatile compounds of "fine" sherry wine by rotator and continuous liquid-liquid extraction and solid-phase microextraction in conjunction with gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 513, 141-150.
- **Cortés Diéguez, S., Gil de la Peña a M. L., Fernández Gomez, E. (2003).** Approaches to spirit aroma: contribution of some aromatic compounds to the primary aroma in samples of orujo spirits. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7385–7390.
- **Cortés, S., Gil, M.L., Fernández, E. (2005).** Volatile composition of traditional and industrial Orujo spirits. *Food Control*. 16, 383-388.
- **Da Porto C. (1998).** Grappa and grape-spirit production. *Crit. Rev. Biotechnol.* 18(1):13-24.
- **Da Porto C., Pizzale L., Bravin M., Conte L.S. (2003).** Analyses of orange spirit flavour by direct injection-gas chromatography-mass spectrometry and headspace solid-phase microextraction/GC-MS. *Flavour Frag. J.* 18, 66-72.
- **Demyttenaerea J.C.S., Sánchez Martínez J.I., Verhé R., Sandra P., De Kimpe, N. (2003).** Analysis of volatiles of malt whisky by solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction. *J. Chromatogr. A.*, 985, 221–232
- **De Revel G., Bertrand A. (1993).** A method for the detection of carbonyl compounds in wine: glyoxal and methylglyoxal. *J Sci Food Agric.* 61: 267-271.

-
- **De Rosa T., Castagner R. (1994).** *Tecnologie della grappa e dei distillati d'uva.* Edizioni Edagricole, Bologna.
 - **Di Stefano R., Ciolfi G. (1982)** Produzione di acetaldeide da parte di stipiti di lieviti di specie diverse. *Riv Vitic Enol.* 35: 474-480.
 - **Di Stefano R., Magiorotto G., Gianotti S. (1992).** Trasformazioni di nerolo e geraniolo indotte dai lieviti. *Riv Vitic Enol* 42(1): 43-49.
 - **Di Stefano R., Magiorotto G., Di Bernardi D., Melia V., Sparacio A., Fina B., Sparla S. (1995).** Evoluzione dei composti terpenici durante il processo di appassimento dell'uva. Zibibbo di Pantelleria. *L'Enotecnico* 31(10): 73-84.
 - **Ebeler, S.E., Terrien, M.B., Butzke, C.E. (2000).** Analysis of brandy aroma by solid-phase microextraction and liquid-liquid extraction. *J Sci. Food Agric.* 80, 625-630.
 - **Fan W., Qian M. C. (2005).** Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese 'Yanghe Daqu' liquors. *J. Agric. Food Chem.* 53, 7931-7938.
 - **Fedrizzi B., Versini G., Lavagnini I., Nicolini G. Magno F. (2007).** Gas chromatography-mass spectrometry determination of 3-mercaptohexan-1-ol and 3-mercaptohexyl acetate in wine. A comparison of headspace solid phase microextraction and solid phase extraction methods. *Anal. Chim. Acta*, 596, 291-297.
 - **Fernandez de Bobadilla V., (1990).** "El Brandy de Jerez". CRYSESA Ed. Madrid.
 - **Ferreira A.C.S., Guedes de Pinho, P. (2003).** Analytical method for determination of some aroma compounds on white wines by solidphase microextraction and gas chromatography. *J. Food Sci.* 68, 2817-2820.
 - **Ferreira V., Culleré L., Loscos N., Cacho J. (2006).** Critical aspects of the determination of pentafluorobenzyl derivatives of aldehydes by gas chromatography with electron-capture or mass spectrometric detection:



- Validation of an optimized strategy for the determination of oxygen-related odor-active aldehydes in wine. *J. Chromatogr. A.*, 1122, 255-265.
- **Flamini R., Dalla Vedova A., Panighel A. (2005a).** Study of carbonyl compounds in some Italian marc distillate (grappa) samples by synthesis of O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)- hydroxylamine derivatives. *Riv. Vitic. Enol.* 58(1): 51-63.
 - **Flamini R. (2005b).** Some advances in the knowledge of grape, wine and distillates chemistry as achieved by mass spectrometry. *J Mass Spectrom* 40: 705-713.
 - **Fregoni M. (2005).** *Viticultura di qualità*. Phytoline editore, Rivoli veronese, Verona.
 - **Galy B., Loizeau A., Giraud N., & Lurton L. (2008).** Mécanismes de formation et consequences qualitative de l' isobutanol présent dans les eaux-de-vie de Cognac. *Les eaux-de-vie traditionnelles d' origin viticole*. Paris: Lavoisier. Tec & Doc. p. 112.
 - **García-Martín S., Herrero C., Peña R.M., Barciela, J. (2010).** Solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME-GC–MS) determination of volatile compounds in orujo spirits: Multivariate chemometric characterization. *Food Chem*, 118, 456–46.
 - **Genovese A., Dimaggio R., Lisanti M.T., Piobino P., Moio L. (2005).** Aroma composition of red wines bu different extraction methods and Gas Ghromatography-SIM/Mass spectrometry analysis, *Annali di Chimica*, 95.
 - **Gomez E., Martinez A., Laencina J. (1994).** Localization of free and bound aromatic compounds among skin, juice and pulp fractions of some grape varieties. *Vitis* 33: 1-4.
 - **Gradel L., A. Muller G., Nickel U. (1988).** "Untersuchungen zur anaeroben Lagerung von Appel nasstrestern". *Lebensm.Ind* 1, 39-42.
 - **Guedes de Pinho P., Silva Ferreira A.C., Mendes Pinto M., Gomez Benitez J., Hogg T.A. (2001).** Determination of carotenoid profiles in grapes, musts, and

- fortified wines from Douro varieties of *Vitis vinifera*. *J. Agric Food Chem* 49: 5484-5488.
- **Günata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R.E. (1985a).** The aroma of grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fraction of some grape aroma components. *J of Chromatography* 331:83-90.
 - **Günata Y.Z., Blondeel C., Vallier M.J., Lepoutre J.P., Sapis J.C., Watanabe N. (1998).** An endoglycosidase from grape berry skin of cv M. Alexandrie, hydrolyzing potentially aromatic disaccharide glycosides. *J Agric Food Chem* 46: 2748-2753.
 - **Hernández-Gómez L.F., Úbeda J. & Briones A. (2003).** Melon fruit distillates: comparison of different distillation methods. *Food Chem.* 82, 539-543.
 - **Hitos P., Pons A., Hinojosa M. I. M., Lombardero J., Camacho S. & Dapena P. (1995).** Étude sur la caractérisation analytique du Brandy de Jerez. *Bulletin de LO. I. V.* 775-776,
 - **ISO 11035:1994.** Sensory analysis. Identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach.
 - **ISO 13300:2006.** General guidance for the staff of a sensory evaluation laboratory. Part 1: Staff responsibilities. Part 2: Recruitment and training of panel leader.
 - **ISO 8587:2007.** Sensory analysis. General guidance for the design of the test rooms.
 - **ISO 5492:2008.** Sensory analysis. Vocabulary.
 - **Lablanquie O., Snackers G., Cantagrel R. & Ferrari G. (2002).** Characterisation of young Cognac spirit aromatic quality. *Anal. Chim. Acta* 458, 191-196.
 - **Lamiable D, Hoizey G., Marty H., Vistelle R. (2004).** Acute metanol intoxication. *EMC-Toxicologie Pathologie*, 1, 7-12.
 - **Leauté R. (1990).** Distillation in alembic. *Am. J. Enol. Vitic.* 41, 90-103.
 - **Lenning W., Mittlefehldt E., Stremple P. (1997).** Analytical gas chromatography,



- 2ª ed, Academic Press, San Diego.
- **López R., Aznar M., Cacho, J., Ferreira, V. (2002).** Quantitative determination of minor and trace volatile compounds in wine by solidphase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 966, 166–177.
 - **Lukic I., Banovic M., Persuric D., Radeka S., Sladonja B. (2006).** Determination of volatile compounds in grape distillates by solid-phase extraction and gas chromatography. *J Chromatog A*, 1101, 238-244. **Margalit Y. (2004).** *Concepts in wine chemistry*. 2nd edition, Crum J.D. editor, The Wine Appreciation Guild, San Francisco, CA, USA.
 - **MacNamara K., Leardi R. & Hoffmann A. (1999).** Direct injection of distilled spirits with PTV matrix removal: the perfect splitless injection?. *GIT Lab. J.* **3**, 10-12.
 - **Maicas S., Mateo J.J. (2005).** Hydrolysis of terpenyl glycosides in grape juice and other fruit juices: a review. *App. Microbiol. Biotechnol.* **67**, 322-335.
 - **Mangas J., Rodriguez R., Moreno J., Blanco D. (1996).** Volatiles in distillates of cider aged in American oak Wood. *J. Agric Food Chem.*, **44**, 268-273.
 - **Misselhorn K. (1975).** Formation of acetals in rum: a kinetic study. *Annal Technol Agric* **3-4**, 371-381.
 - **Nonato, E.A., Carazza, F., Silva, F.C., Carvalho, C.R. & Cardeal, Z.L. (2001).** A headspace solid-phase microextraction method for the determination of secondary compounds of Brazilian sugar cane spritis by gas chromatography. *J. Agric Food Chem.*, **49**, 3533-3539.
 - **Nykänen L. (1986).** Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *Am J Enol Vitic.* **37(1)**: 84-96.
 - **Odello L. (1994).** "La Grappa". *Vignevini*, **1-2**, 13-22.
 - **Odello L., Giomo A., Versini G., Zironi R. (1997).** *Grappa. Análisis Sensoriale and Tecnologia*. L'Assagio.nº3. Centro Studi e Formazione Assaggiatori.

- **OIV (1994)**. Compendio de los métodos internacionales de análisis de las bebidas espirituosas, de los alcoholes y de la fracción aromática.
- **Orriols I., Bertrand A. (1990)**. Los aguardientes tradicionales gallegos. Estudio de sus componentes volátiles y de la incidencia del estado de conservación del orujo sobre ellos. *Vitinivicultura*, 3, 52-58.
- **Orriols I. (1991)**. Los aguardientes de orujo gallegos. Diferentes sistemas de elaboración. Componentes volátiles *característicos*. *Vitinivicultura*, 7, 58-63.
- **Orriols I. (1994)**. *Estudio de los diferentes tipos de elaboración de aguardientes de orujo gallegos. Caracterización de los mismos*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago (España).
- **Orriols I., Cortés S., Fornos D. (2007)**. Caractérisation des différents systemes de distillation utilisés dans l'e´laboration "Orujo de Galicia". *Les eaux-de-vie traditionnelles d'origin viticole*; Lavoisier. Paris, France, pp 168- 171.
- **Ortega C., López R., Cacho J., Ferreira V. (2001)**. Fast analysis of important wine volatile compounds development and validation of a new method based on gas chromatographic-flame ionization detection analysis of dicholomethane microextracts. *J. Chromatogr., A*, 92, 3205-3214.
- **Parker I.G., Kelly S.D., Sharman M., Dennis M.J. & Howie D. (1998)**. Investigation into the use of carbon isotope ratios ($^{13}C/^{12}C$) of Scotch whisky congeners to establish brand authenticity using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Food Chem.* 63, 423-428.
- **Pawliszyn J. (1997)**. *Solid Phase Microextraction, theory and practice*. Wiley-VCH, New York.
- **Peinado R.A., Moreno J.A., Muñoz D., Medina M., Moreno J. (2004)**. Gas chromatographic quantification of major volatiles compounds and polyols in wine by direct injection. *J. Agric Food Chem.*, 52, 6389-6393.
- **Pillonel L., Bosset J.O., Tabacchi R. (2002)**. Rapid preconcentration and enrichment techniques for the analysis of food volatile. A Review. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 35, 1-14.



- **Postel W., Adam L. (1990).** "Gaschromatographische Charakterisierung von Cognac und Armagnac-Gehalt an flüchtigen Verbindungen". *Branntweinwirtsch*, 130, 208-213.
- **Putowska, B., Wardencki, W. (2008).** Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages-A review. *Food Chem.*,107, 449-463.
- **Reglamento (CE) n° 110/2008 de 15 de enero de 2008.** *Diario Oficial Europeo*, 13 Febrero 2008. N°. L39 / 16 – 54.
- **Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. (1998).** *Trattato di enologia II*. Edizione Edagricole, Bologna.
- **Rodrigues F., Caldeira M., Camara J.S. (2008).** Development of a dynamic headspace solid/phase microextraction procedure coupled to GC/qMSD for evaluation the chemical profile in alcoholic beverages. *Anal. Chim. Acta* 609, 82-104.
- **Rodríguez R., Blanco D. & Mangas J.J. (2003).** Influence of distillation system, oak wood type, and aging time on volatile compounds of cider brandy. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5709-5714.
- **Rodríguez-Bencomo J.J., Schneider R., Lepoutre, J.P., Rigou P. (2009).** Improved method to quantitatively determine powerful odorant volatile thiols in wine by headspace solid-phase microextraction after derivatization. *J. Chromatogr., A*, 1216, 5640-46.
- **Rodríguez Madrera R., Suarez Vallés B. (2007).** Determination of volatile compounds in cider sprits by gas chromatography with direct injection. *J Chrom Sci.* 45, 428-434.
- **Roget J., Garreau C., (1990).** "Recherches sur l'origine de la distillation et la préparation de l'alcool". I Symposium International sur les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole. Bordeaux, 26-30 Junio 1990. A. Bertrand Ed. Lavoisier TEC&DOC. Paris, 54-59.



- **Ruberto G., Renda A., Amico V., Tringali C. (2008).** Volatile components of grape pomaces from different cultivars of Sicilian *Vitis vinifera* L. *Biores Technol.* 99, 261-268.
- **Saison D., De Shutter, D.P., Delvaux F., Delvaux, F.R. (2008).** Optimisation of a complete method for the analysis of volatiles involved in the flavor stability of beer by solid/phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr., A*, 1190, 342-49.
- **Saison D., De Shutter, D.P., Delvaux F., Delvaux, F.R. (2009).** Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and headspace solid/phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr., A*, 1216, 5061-68.
- **Schmarr H.G., Sang W., Ganß S., Fischer U., Köpp B., Schulz C., Potouridis T. et al. (2008).** Analysis of aldehydes via headspace SPME with on/fiber derivation to their *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oxime derivatives and comprehensive 2D-GC-MS. *J. Sep. Sci.* 31, 3458-3465.
- **Sensidoni A., Da Porto C., Castagner, R. (1992).** "La technologie de distillation sous vide pour la production d'eau-de-vie de raisin". *I Symposium Scientifique International de Cognac*. Cognac, 11-15 Mayo 1992. R.Cantagrel Ed. Lavoisier TEC&DOC. Paris, 300-305.
- **Silva M.L., Malcata F.X., De Revel G. (1996).** Volatile contents of grape marcs in Portugal. *J. Food Compos. Anal.* 9, 72-80.
- **Silva M.L., Malcata F.X. (1998).** Relationships between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtained therefrom. *Am J Enol Vitic* 49(1): 56- 64.
- **Silva Ferreira A.C., Barbe J.C., Bertrand A. (2003).** 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone: A key odorant of the typical aroma of oxidative aged port wine. *J. Agric. Food. Chem.* 51, 4356-4363.
- **Soufleros E., Bertrand A. (1990).** "La production artisanale de "Tsipouro" á Naoussa (Grece)". *I Symposium International sur les eaux-de-vie traditionnelles*



- d'origine viticole*. Bordeaux, 26-30 Junio 1990. A.Bertrand Ed. Lavoisier TEC&DOC. Paris, 19-27.
- **Soufleros, E.H., Mygdalia, A.S., Natskoulis, P. (2004)**. Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate 'Mouro' by flavor compounds and mineral analysis. *Food Chem.* 86, 625-636.
 - **Soufleros, E.H., Mygdalia, A.S. & Natskoulis, P. (2005)**. Production process and characterization of the traditional Greek fruit distillate "Koumaro" by aromatic and mineral composition. *J. Food Comp. Anal.* **18**, 699-716.
 - **Soufleros E. (2008)**. Etude et description mathématique du profil de la distillation à l'aide de colonnes du « Tsipouro », eau-de-vie de marc de raisin grecque. *Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole*. A.Bertrand Ed.Lavoisier-Tec&Doc, 179-188.
 - **Sowinski P., Wardencki W., Partyka M. (2005)**. Developement and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas. *Anal. Chim. Acta*, 539, 17-22.
 - **Usseglio-Tomasset L. (1971a)**. Le caratteristiche della grappa derivanti dall'evoluzione dei costituenti volatili delle vinacce durante il periodo di insilamento e dalle modificazioni apportate dal processo di distillazione. *Vini d'Italia XIII*: 453-462.
 - **Vallejo-Córdoba B., González- Córdoba A.F., Estrada-Montoya, M.C. (2004)**. Tequila volatile characterization and ethyl ester determination by solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry analysis. *J. Agric. Food Chem.* 52:5567-71
 - **Vanderlinde R., Bertrand A., Segur M.C. (1992)**. Determination of aldehydes in brandies. Proceeding of 1er Symposium Scientifique International de Cognac, "Elaboration et connaissance des spiritueux", Cognac 11-15 Mai; Lavoisier TEC&DOC, Paris, 506.
 - **Versini G, Margheri G. (1979)**. Rapporto fra i costituenti volatili della Grappa e le caratteristiche organolettiche. *Vini d'Italia*, XXI: 269-277

-
- **Versini G., Inama S. (1981).** Risultati di una sperimentazione per l'inibizione della formazione del 2-butanolo nella conservazione della vinaccia. *Il Giornale dei Distillatori*. 236: 2-4.
 - **Versini G., Odello L., (1990 a).** "Grappa : Considerations on the Italian traditional distillation". *I Symposium International sur les eaux-de-vie d'origine viticole*. Bordeaux, 26-30 Junio 1990. A.Bertrand Ed. Lavoisier TEC&DOC. Paris, 32-37.
 - **Versini G., Rapp A., Dalla Serra A., Pichler U., Ramponi M. (1994a).** Methyl trans granate and farnesoate as markers for Gewürtztraminer grape skins and related distillates. *Vitis* 33: 139-142.
 - **Versini G., Orriols I. , Dalla Serra A. (1994b).** Aroma components of Galician Albariño, Loureira and Godello wines. *Vitis* 33: 165-170.
 - **Versini G. (1995).** *Problematiche della qualità della grappa e punti critici del processo*. Atti Accademia Italiana Della Vite e del Vino – Siena, Edizioni grafiche Lama, Piacenza 47: 231-236.
 - **Versini G., Franco M. A., Moser S., Barchetti G., & Manca G. (2009).** Characterization of apple distillates from native varieties of Sardinia island and comparison with other Italian products. *Food Chemistry*, 113, 1176–1183.
 - **Vesely P., Lusk L., Basarova G., Seabrooks J., Ryder D. (2003).** Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivation and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 51, 6941-6944.
 - **Villén J., Señorans F.J., Reglero G., Herraiz M. (1995).** Analysis of wine aroma by direct injection in gas chromatography without previous extraction. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 717-722.
 - **Voirin S.G., Baumes R.L., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1992).** Analytical methods for monoterpene glycosides in grape and wine. II. Qualitative and quantitative determination of glycosides in grape. *J Chromatog A* 595: 269-281.



- **Wang, M.L., Wang, J.T. & Choong, Y.M. (2004).** A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography. *J. Food Comp. Anal.* **17**, 187-196.
- **Wilson, B.; Strauss, C.R.; Williams, P.J. (1986).** The distribution of free and glycosidically-bound monoterpenes among skin, juice, and pulp fractions of some grape varieties. *Am J Enol Vitic* **37**(2): 107-111.
- **Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B., Massy-Westropp R.A. (1982a).** Studies on the hydrolysis of *Vitis vinifera* monoterpene precursor compounds and model monoterpene P-D-glucosides rationalizing the monoterpene composition of grapes. *J Agric Food Chem* **30**, 1219-1223.
- **Winterhalter P., Sefton M.A., Williams P.J. (1990).** Volatile C13-norisoprenoid compounds in Riesling wine are generated from multiple precursors. *Am J Enol Vitic.* **41**(4): 277- 283.
- **Yang Y., Hawthorne S.B., Miller D.J., Liu Y., Lee M.L. (1998).** Adsorption versus absorption of polychlorinated biphenyls onto Solid-Phase Microextraction coatings. *Anal. Chem.*, **70**, 1866-1869.
- **Zapata J. Mateo-Vivaracho L., Cacho J., Ferreira V. (2010).** Comparison of extraction techniques and mass spectrometric ionization modes in the analysis of wine volatile carbonyls. *Anal. Chim. Acta*, **660**, 197-205.
- **Zocca F., Lomolino G., Curione A., Spettoli P., Lante A. (2007).** Detection of pectinmethylesterase activity in presence of methanol during grape pomace storage. *Food Chem.* **102**: 59-65.

Capítulo III. PLAN DE TRABAJO Y METODOLOGÍA

En este capítulo se incluyen los medios experimentales empleados para llevar a cabo los diferentes trabajos de investigación recogidos en la tesis.

De manera general, se describen los reactivos, material, disoluciones y las condiciones utilizadas.

De igual forma se describe las muestras analizadas, los aparatos utilizados en la obtención de los aguardientes, y los datos relativos al análisis sensorial.



1. PATRONES COMERCIALES

En la Tabla III.1. se recogen los patrones utilizados en la determinación de compuestos mayoritarios.

Tabla III.1. Patrones comerciales utilizados en la determinación de compuestos mayoritarios en aguardientes.

Nombre	Pureza (%)	Suministrador
Acetaldehído (Etanal)	99	SIGMA ALDRICH REAGENT PLUS
1, 1-dietoxietano (Acetal)	99	SIGMA ALDRICH
Acetato de Etilo	99,5	MERCK
Metanol	99,9	MERCK, LICHORSOLV
Propanol	99	SIGMA ALDRICH
Isobutanol	99	MERCK, PRO ANALISI
1-butanol	99	SIGMA ALDRICH
2-butanol	99	SIGMA ALDRICH
Alcohol alílico	98	MERCK
2-metil-1- butanol	98	MERCK
3-metil-1- butanol	99	FLUKA
Lactato etilo	98	SIGMA ALDRICH
Hexanol	98	MERCK
Isobutiraldehído	99	FLUKA
Formiato de etilo	97	SIGMA ALDRICH
Acetato de metilo	99	FLUKA
<i>2-propenal (Acroleína)</i>	90	SIGMA ALDRICH
<i>4-metil-2-pentanol (Patrón Interno)</i>	99	SIGMA ALDRICH
<i>4-decanol (Patrón interno)</i>	99	SIGMA ALDRICH

Los patrones comerciales utilizados en la cuantificación de compuestos minoritarios en aguardientes de orujo aparecen en la Tabla III.2. Dicho método se describirá más adelante.

Tabla III.2. Patrones comerciales utilizados en la determinación de compuestos minoritarios

Nombre	Pureza (>%)	Suministrador
<i>trans</i> -3- hexenol	98	FLUKA
<i>cis</i> -3-hexenol	98	FLUKA
<i>trans</i> -2-hexenol	97	SIGMA ALDRICH
<i>cis</i> -2-hexenol	92	SIGMA ALDRICH
Alcohol bencílico	99	MERCK
2-feniletanol	99	MERCK
Acetato de n-butilo	99	SIGMA ALDRICH
Acetato de isobutilo	99	SIGMA ALDRICH
Acetato de Isoamilo	98	SIGMA ALDRICH
Acetato de Hexilo	98	MERCK
Acetato de Feniletilo	99	SIGMA ALDRICH
1-Pentanol	99	SIGMA ALDRICH
1-Heptanol	99	SIGMA ALDRICH
1-Octanol	99	SIGMA ALDRICH
1-Nonanol	99	FLUKA
1-Decanol	99	SIGMA ALDRICH
Butirato de etilo	98	MERCK
Hexanoato de etilo	99	FLUKA
Heptanoato de etilo	99	FLUKA
Octanoato de etilo	99	FLUKA
Nonanoato de etilo	99	FLUKA
Decanoato de etilo	99	FLUKA
Dodecanoato de etilo	99	MERCK
Tetradecanoato de etilo	99	SIGMA ALDRICH
Hexadecanoato de etilo	99	SIGMA ALDRICH
Octadecanoato de etilo	99	SIGMA ALDRICH
9-Octadecenoate de etilo	99	FLUKA
9,12-Octadecadienoato de etilo	98	FLUKA
9,12,15-Octadecatrienoato de etilo	99	FLUKA
Benzaldehído	99	SIGMA ALDRICH
Furfuraldehído	99	SIGMA ALDRICH
3-hidroxi-2-butanona (acetoina)	99	SIGMA ALDRICH
3-etoxi-1-propanol	99	SIGMA ALDRICH
Hexanoato de isoamilo	99	SIGMA ALDRICH
Octanoato de isoamilo	99	SIGMA ALDRICH
Decanoato de isoamilo	99	TCI Europe
Dodecanoato de isoamilo	99	SIGMA ALDRICH
1-octen-3-ol	99	SIGMA ALDRICH
Succinato de dietilo	99	SIGMA ALDRICH



<i>trans</i> -furan linalool oxido	97	Muestra IASMA confección propia
<i>cis</i> -furan linalool oxido	97	Muestra IASMA confección propia
Linalol	99	FLUKA
α -terpineol	98	FLUKA
Nerol	99	FLUKA
Geraniol	98	FLUKA
Citronelol	99	FLUKA
<i>2</i> -octanol (<i>Patrón Interno</i>)	99,9	SIGMA ALDRICH

(Continuación Tabla III.2.)

En la Tabla III.3. se recogen las características de los patrones utilizados en la determinación de aldehídos minoritarios.

Tabla III.3. Patrones comerciales utilizados en la determinación de aldehídos.

Nombre	Pureza (>%)	Suministrador
2-metil-1-butanal	95	SIGMA ALDRICH
3-metil-1-butanal	97	SIGMA ALDRICH
Propanal	97	SAFC
Butanal	99	SIGMA ALDRICH
Pentanal	97	SIGMA ALDRICH
Hexanal	99	SIGMA ALDRICH
Heptanal	95	SIGMA ALDRICH
Octanal	99	SIGMA ALDRICH
Nonanal	95	SIGMA ALDRICH
Decanal	95	Acros Organics
Dodecanal	97	SIGMA ALDRICH
(E)-2-pentenal	95	SIGMA ALDRICH
(E)-2-hexenal	98	SIGMA ALDRICH
(E)-2-heptenal	97	SIGMA ALDRICH
(E)-2-octenal	94	SIGMA ALDRICH
(E)-2-nonenal	97	SIGMA ALDRICH
(E,E)-2, 4-heptadienal	95	SIGMA ALDRICH
(E,E)-2, 4-nonadienal	90	SIGMA ALDRICH
(E,Z)-2, 6-nonadienal	95	SIGMA ALDRICH
(E,E)-2, 4-decadienal	99	SIGMA ALDRICH
<i>d16</i> -octanal (<i>Patrón Interno</i>)	99,2% atom %D	CIL Cluzeau

2. REACTIVOS, GASES Y DISOLVENTES

Agua: Agua ultrapura (Mili-Q).(Millipore, Bedford, MA, USA)

Disolventes: Etanol, Metanol, de grado gradiente HPLC (Merck).

Gases: Aire sintético, Hidrógeno, Helio, Nitrogeno de 99,999% (Air Liquide).

Sales: sulfato sódico anhidro 99% (Panreac).

3. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL DE LABORATORIO

3.1. MATERIAL GENERAL

- Balanza analítica de precisión *Sartorius BP211D*.
- Balanza granatario *Sartorius B310S*.
- Agitador magnético *Vortex*.
- Baño ultrasonidos 3000513 (P-Selecta).
- Baño termostatzado (P-Selecta).
- Material de vidrio de uso general en el laboratorio: vasos de precipitados, matraces aforados, probetas, pipetas, etc.
- Microjeringas Hamilton (Supelco) de vidrio de varios volúmenes; 50 μ L, 100 μ L, 250 μ L.
- Viales de gases (1,7 mL) con tapas de plástico de rosca, y septo recubiertos de PTFE/silicona (Agilent Technologies).
- Cartuchos SPE: Isolute (IST Ltd., Mid Glamorgan, U.K.) ENV+, de 1g de fase enlazada de estireno-divinilbenzeno, de 6 mL de volumen.
- Material de vidrio utilizado para concentración de extractos: columnas pequeñas Vigreux, refrigerantes, balones (100mL) corazón, tubos de ensayo (10 mL).



3.2. ANÁLISIS QUÍMICOS CLÁSICOS.

Los parámetros químicos clásicos como son grado alcohólico bruto, acidez total, acidez volátil y pH, fueron realizados teniendo en cuenta las directrices de la Organización Internacional de la Vid y del Vino (OIV): Compendio de los métodos internacionales de análisis de las bebidas espirituosas, de los alcoholes y de la fracción aromática de las bebidas (1994), y las correspondientes actualizaciones de dichos métodos de análisis. (Resolución OIV/ENO 379/2009, y 380/2009 en el caso de la acidez total, y volátil).

La acidez total se determina mediante valoración directa de la bebida espirituosa. La acidez volátil se calcula por diferencia de la acidez fija de la acidez total. Para el grado alcohólico se utiliza la densimetría, y para el pH, la potenciometría. Para ello se ha utilizado:

- Densímetros electrónicos *Anton Paar. (DMA 5000/DMA 35)*.
- pHmetro pH 2000 (CRISON).
- Titrador automático microTT 2050 (CRISON).

3.3. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS.

Las condiciones de análisis cuantitativo en compuestos volátiles mayoritarios, minoritarios, y los aldehídos minoritarios se exponen a continuación.

Las concentraciones de los compuestos volátiles, excepto en el análisis semicuantitativo, de los capítulos sucesivos se expresan en g de soluto en 100 hL de alcohol absoluto (g/hL a.a.), ó lo que es lo mismo, mg en 100% de etanol (mg% mL p.a.) tal como establece el **Reglamento CE 2870/2000**, de la Comisión, de 19 de diciembre de 2000, que establece métodos comunitarios de referencia para el análisis de las bebidas espirituosas.

3.3.1. ANÁLISIS DE COMPUESTOS MAYORITARIOS.

Se determinan los compuestos volátiles mayoritarios, tales como metanol, acetaldehído, acetal, acetato de etilo, alcoholes superiores, lactato de etilo, hexanol, entre otros. Este método de análisis se explicará en el Capítulo VII.

Para la determinación de los compuestos mayoritarios se ha utilizado un cromatógrafo de gases *Agilent 6890* (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany), con inyector split/splitless, con control electrónico de flujo (EFC), y detector de ionización de llama (FID). Se miden 5 mL de destilado y se le añaden los patrones internos (50 μ L) 4-metil-2-pentanol (50g/L) y 4-decanol (1,3 g/L) ambas disoluciones están preparadas en matriz hidroalcohólica: etanol: agua (1:1). Se mezclan por agitación y se inyecta 1 μ L en el cromatógrafo. Las condiciones de análisis se resumen en la Tabla III.4. Todos los análisis se han realizado por triplicado.

Tabla III.4. Condiciones utilizadas en el análisis de compuestos mayoritarios.

Columna	Rampa de T ^a	T ^a inyector	T ^a detector	Gas portador	Split ratio
CP-WAX-57 CB (Varian) (50 mx0.32 mm i.d. x 0.2 μ m e.f.), 1m de columna desactivada.	40 °C (3min), 6 °C/min 75 °C. 9 °C/min 210 °C. <i>Tiempo run: 24min</i>	220°C	240°C	H ₂	1:20 (130kPa)

3.3.2. ANÁLISIS DE COMPUESTOS MINORITARIOS.

Los ésteres de cadena corta, ésteres pesados, terpenoles, acetatos de alcoholes superiores, entre otros, son determinados por inyección directa.

Se utilizó para su determinación un cromatógrafo *Varian CP3900*, con inyector CP-1177 Split/Splitless, autosampler CP-8400, EFC, y detector de llama (FID). En la



preparación de la muestra son necesarios 5mL de destilado, a los que se les añade 250 μ L de patrón interno, 2-octanol (112 mg/L). Se inyectan 2 μ L en el cromatógrafo. Las condiciones de análisis se resumen en la Tabla III.5. Todos los análisis se han realizado por triplicado.

Tabla III.5. Condiciones utilizadas en el análisis de compuestos minoritarios: GC-FID.

Columna	Rampa de T ^a	T ^a Inyector	T ^a Detector	Gas portador	Split ratio
SUPELCOWAX 10, (30 mx 0.32 mm i.d.x 0.25 μ m e.f.) Supelco Inc., Bellefonte, PA	55 °C, 2.5°C/min hasta 190 °C (6 min). <i>Tiempo run:69min</i>	270°C	250°C	H ₂	1:12 2, 3 mL/min

Además se han llevado a cabo determinaciones semiquantitativas del perfil aromático de los aguardientes de orujo. Para ello se han realizado extracciones en fase sólida en los cartuchos ENV+ (1g) Insolute (IST Ltd., Mid Glamorgan, U.K.). Esta fase es un copolímero hidroxilado de poliestireno-divinilbenceno, adecuada para la extracción de matrices acuosas como este caso. El extracto final (2 μ L) se han inyectado en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con un espectrómetro de masas con cuadrupolo, modelo 5973N inert (Agilent Technologies Waldbronn, Germany). Las condiciones utilizadas fueron las siguientes (Tabla III.6). En la identificación de los compuestos en los que no fue posible disponer de un reactivo original, fueron identificados por medio de los índices de Kovats y además se consultaron las siguientes librerías:

- Registry of Mass Spectral Data with Structures, Wiley 6.I (NewYork).
- NIST Mass (rev 05) Spectral Database (Hewlett-Packard Co., Palo Alto).

Tabla III.6. Resumen de las condiciones de análisis de compuestos minoritarios: GC-MS.

Columna	Rampa de T°	T° inyector	MS-q	Gas portador	Split ratio
SUPELCOWAX 10 (30 mx 0.32 mm i.d..x 0.25 µm e.f.) Supelco Inc., Bellefonte, PA	45 °C, 0,8°C/min 170°C (0,5min), 1 °C/min 190°C (6min). Run:49min	250°C	70e.v. 230°C(fuente) 150°C (quad.) 220°C (tr.line)	He	27.0 mL/min (t=0,5min) 1.15 mL/min

3.3.3. ANÁLISIS DE ALDEHÍDOS MINORITARIOS.

Como aldehídos minoritarios se consideran a los aldehídos saturados, desde el propanal hasta el dodecanal, los aldehídos insaturado (desde el *trans-2*-pentenal hasta *trans-2*-nonenal), aldehídos doblemente saturados (como son el *trans-2, cis-4-heptadienal*, el *trans-2, cis-6-nonadienal*, y el *trans-2, cis-4-decadienal*), y los aldehídos Strecker o ramificados, como son el 2-metilpropanal, 2-metilbutanal y 3-metilbutanal.

Para su determinación se ha utilizado la SPME, acoplada a la cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas (HS-SPME-GC-MS). En dicho método se hace una derivatización previa de los aldehídos con hidrocloreuro de o-2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzilhidroxilamina (PFBHA) (cas 57981-02-9; Sigma Aldrich, 99,9%), obteniéndose en esta reacción las consiguientes dos oximas (*cis, trans*).

Así, 10 mL de destilado previamente diluido a 20% de etanol (v/v), es introducido en un vial de espacio de cabeza, y se le añaden 10 µl del patrón interno, octanal-d₁₆-al, (106 mg/L) y 300 µl del agente derivatizante PFBHA (50 g/L).

En esta determinación se ha utilizado un cromatógrafo de gases de Agilent Technologies 6890N, Network GC system, acoplado a un detector selectivo de iones (Agilent Technologies, modelo 5973 inert, y un sistema de SPME integrado, Gerstel MPS autosampler (Baltimore, MD, USA). El tipo de fibra utilizada en la



microextracción fue la de polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB) de 65 μm de espesor de fase. Las condiciones utilizadas en la extracción se recogen en la Tabla III.7., y las condiciones cromatográficas en la Tabla III.8. Todos los análisis se han realizado por triplicado.

Tabla III.7. Condiciones utilizadas en la extracción de aldehídos minoritarios (HS-SPME).


Fibra	Programa de extracción	T ^a inyector
PDMS-DVB 65 μm , Supelco, Bellefonte, PA, USA.	Agitación: 250 rpm durante 2min (55°C) Extracción en HS: 40 min (55°C) Desorción: 250°C (300seg).	250°C

Tabla III.8. Condiciones en el análisis de aldehídos minoritarios por GC-MS-SIM.

Columna	Rampa de T ^a	T ^a inyector	MS-q	Gas portador	Flujo gas
HP-5 (30 m x 0.25 mm i.d., x 0.25 μm e.f.)	50 °C (5min) 15°C/min 105°C 2 °C/min 185°C 20 °C/min 240°C Run: 49min	250°C	70e.v. 230°C (fuente) 150°C (quad.) 280°C (tr.line)	He	1.4 mL/min , solvent delay (6,5min)

3.4. ANÁLISIS SENSORIAL

El análisis sensorial realizado en esta tesis (Capítulo VIII) se ha realizado siempre en una sala de cata, tal como la que se establece en la **ISO 8587: 2007**. Se han realizado distintas sesiones con los medios que aparecen a continuación:

-
- 
- **Panel sensorial:** 9 catadores, entre los que se encontraban enólogos, y participantes habituales en las catas organizadas por el consejo regulador Orujo de Galicia.
 - **Copas:** las copas utilizadas fueron copas Riedel (especial Grappa) con 204mm de altura y 100 cl. de capacidad catavinos.
 - **Ficha de cata:** fueron las que aparecen en los Anexos 2 (ficha de cata recomendada por la OIV en bebidas espirituosas) y Anexo 3 (ficha descriptiva (PDS) realizada en EVEGA).

En el tratamiento de los resultados se han utilizado y el programa de análisis sensorial Big Sensory Soft (B.S.S).

3.5. PROGRAMAS INFORMATICOS

En la realización de esta tesis se han utilizado los siguientes programas informáticos:

- Enhanced Chemstation versión D.01.02.16 software (utilizado en la determinación de aldehídos). *Agilent Technologies*.
- MSD chemstation D.02.00275 software. (utilizado en la determinación del perfil volátil). *Agilent Technologies*.
- Galaxie Chromatography Data System version 1.9.301.220. *Varian*.
- Chemstation Rev.A.10.02 [1757] utilizado en la determinación de compuestos mayoritarios). *Agilent Technologies*.
- Paquete estadístico SPSS 14.0 (SPSS Inc., Chicago, IL).
- XLSTAT-Pro. *Addinsoft*.
- Big Sensory Soft (*B.S.S®*), en análisis sensorial.



4. MUESTRAS ANALIZADAS

En este apartado se recogen de forma resumida todas las muestras que han sido analizadas.

4.1. AGUARDIENTES EXPERIMENTALES: ESTUDIO DE VARIEDADES.

Estos aguardientes fueron obtenidos mediante fermentación espontánea de los orujos o bagazos. En el caso de las experiencias realizadas en EVEGA, los orujos eran resultado de la microvinificaciones de diversas variedades de uvas obtenidos en los campos experimentales del centro.

Entre las variedades blancas estudiadas (*Vitis vinífera* L.); Loureira, Dona Branca, Albariño, Godello y Treixadura. Entre las variedades tintas, Mencía, Brancellao, y Sousón

En el caso de los orujos destilados en instalaciones industriales, además de estas variedades también aparece las variedades híbridas, Catalán Roxo, Catalán Blanco y Tintilla.

4.2. AGUARDIENTES EXPERIMENTALES. ESTUDIO DE SISTEMAS.

En el estudio de los diferentes sistemas de destilación utilizados hoy en día en Galicia, se recogen en diferentes ensayos realizados en el Capítulo IV.

4.3. AGUARDIENTES COMERCIALES

Entre los aguardientes comerciales en este estudio, se recogen 66 aguardientes de orujo de distintos orígenes, durante los años 2005-2009. Todos ellos presentaban

etiqueta y precinto de Aduanas, garantizando que sea la muestra esté en mercado.

Entre ellos existen 5 grupos:

- Aguardientes de orujo (D.G) (39)
- Aguardientes Galicia fuera D.G. (5)
- Orujo de picos (11)
- Grappas (4)
- Bagaçeirias (7)

Además se han analizado 126 muestras comerciales, recogidas durante los años 2001-2008, pertenecientes a la D.G. "Orujo de Galicia".

5. APARATOS DE DESTILACIÓN

Los aparatos de destilación utilizados a lo largo de esta tesis se resumen en la Figura III.1.

En esta figura se dividen los aparatos utilizados de forma experimental (EVEGA) y de forma industrial. En la mayoría de los casos, la etiqueta experimental no quiere decir a pequeña escala, ya que en EVEGA, se dispone tanto de alambiques pequeños (50kg), como de alambiques y equipos de arrastre de vapor de tamaño mediano (250kg), que son los utilizados, sobre todo estos últimos, en destilerías pequeñas y medianas.

Una importante novedad en el AV "sistema portugués", es la introducción, a continuación del deflector, de una columna de 5 platos de rectificación realizada íntegramente en cobre (Figura III.2). Por lo tanto, se necesario evaluar la productividad y calidad del destilado.

En Galicia solo existen dos columnas desmetilantes. La Figura III.3. muestra sus características. Ambas están construidas en acero inoxidable, aunque los platos interiores de rectificación de la columna son de **cobre**.



El desalcolizador, Figura III.4. es un sistema en el que se puede obtener en continuo una flema (con una graduación alcohólica que oscila entre 20-40% de alcohol), a partir del bagazo original, que posteriormente se redestilará por los sistemas tradicionales anteriormente descritos. Éste será evaluado como una alternativa en caso de grandes destilerías debido su eficacia.

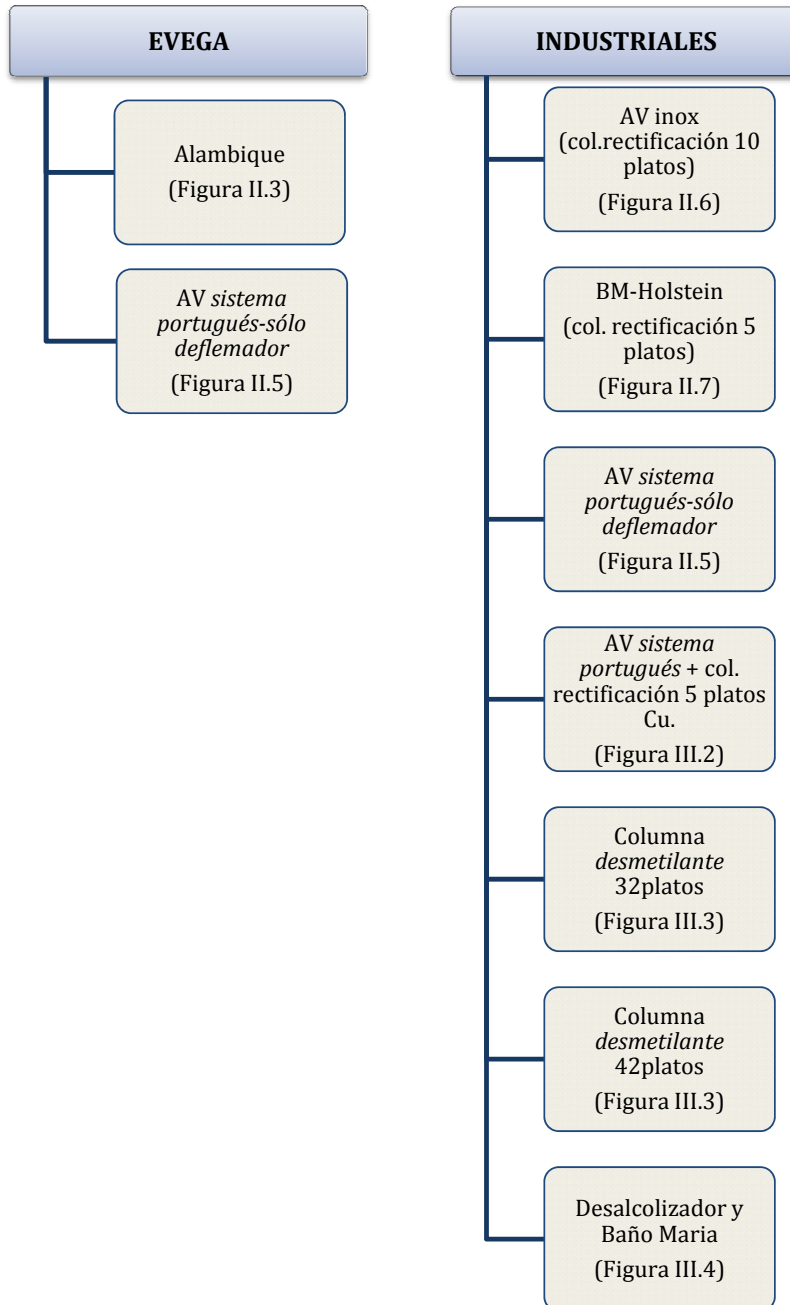


Figura III.1. Sistemas de destilación: experimentales e industriales utilizados en la tesis.



Figura III.2. AV *sistema portugués*, con columna de rectificación de 5 platos. Izquierda: calderines con el tradicional deflektor lenticular. Derecha: columna (Cu) y refrigerantes.



Figura III.3. Columna desmetilante 32 platos (izquierda) y de 42 platos (derecha).



Figura III.4. Desalcolizador (izquierda). Baño María (derecha).

Capítulo IV. ESTUDIO DE AGUARDIENTES GALLEGOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN DISTINTOS SISTEMAS DE DESTILACIÓN INDUSTRIALES.

En este capítulo se recogen todos los estudios realizados para la obtención de aguardientes de orujos experimentales e industriales y así poder evaluar los diferentes sistemas de destilación utilizados en Galicia.

Una parte de las experiencias han sido realizadas con el apoyo de destilerías industriales (medianas y grandes), con sistemas de destilación más innovadores, y otra parte se ha realizado en la destilería experimental del EVEGA.

Hay que tener en cuenta que la toma de muestra es complicada debido a que todas las salidas del destilado de los alambiques están precintadas por Aduanas, lo que hace que los estudios realizados en las destilerías industriales sean en varios casos estudios únicos sin posibilidad de repeticiones.

Además, en los sistemas industriales son necesarias grandes cantidades de orujo para su correcto funcionamiento, así que para garantizar en mayor medida la representatividad de la masa a destilar, han sido utilizados silos de cemento como



sistemas de almacenamiento, a pesar de todos los inconvenientes que este sistema supone, sobre todo en lo referido a la conservación del orujo, y a la calidad final del aguardiente.

En primer lugar, se comparan los sistemas más tradicionales como son el alambique y el arrastre de vapor (AV), llamado “*sistema portugués*” (**apartado 1**), en la destilería experimental de EVEGA.

Posteriormente, en una destilería industrial, se evaluará un sistema AV frente a uno que consta de una columna de rectificación de 10 platos (**apartado 2**), y a uno que posee una columna de rectificación de 5 platos realizada en cobre (**apartado 3**).

En el **apartado 4**, con la colaboración de otra destilería industrial, se comparará el AV “*sistema portugués*” frente a un Baño María (BM)-Holstein con cinco platos de rectificación.

En el **apartado 5** se estudiarán los destilados obtenidos en dos destilerías con columnas desmetilantes distintas.

Finalmente, en el **apartado 6**, se exponen los resultados obtenidos en un estudio previo al utilizar un desalcolizador a escala industrial.

1. COMPARACIÓN DE AGUARDIENTES OBTENIDOS POR ALAMBIQUE Y POR ARRASTRE DE VAPOR “sistema portugués”.

SISTEMAS UTILIZADOS

En este estudio, realizado en EVEGA, se han utilizado dos sistemas de destilación; el alambique, y el arrastre vapor “sistema portugués” (sólo con deflemador- Figura II.5.).

MUESTRAS

Para ello, se han destilado orujos de dos tipos que fueron conservados hasta el momento de la destilación en un silo de cemento: un orujo blanco (prensado) y un orujo tinto con mayor cantidad de mosto (más húmedo). Los resultados que se muestran son sólo de la fracción central, la de “corazones”, que es la que se considera como la mejor. Las destilaciones con los dos sistemas se realizan simultáneamente, siendo realizados 3 ciclos por sistema de destilación.

RESULTADOS

La Tabla IV.1 muestra el grado, la acidez total y el pH de los destilados obtenidos. A continuación se exponen las conclusiones principales en este estudio:

Tabla IV.1. Análisis elemental de aguardientes de orujo obtenidos en alambique y AV.

	CORAZONES Orujo blanco y prensado		CORAZONES Orujo tinto	
	ALAMBIQUE	AV sistema portugués"	ALAMBIQUE	AV "sistema portugués"
Grado (%)	63,20	62,40	53,20	51,10
Acidez total (ac.acético, g/hL a.a.)	55,40	49,80	45,20	79,60
pH	4,69	4,46	4,69	4,05



1. En ambos casos, dependiendo el orujo de partida, se observa que el grado alcohólico es mayor en el caso del alambique. Además, en el AV se obtienen destilados con pH menores, más ácidos.
2. Los resultados, expresados como g de soluto por hL de alcohol absoluto (g/hL a.a.), de los compuestos volátiles principales se muestran en la Tabla IV.2. Los destilados obtenidos en AV, muestran concentraciones inferiores de compuestos típicos de "cabezas", que los destilados obtenidos en alambique. Es decir, los compuestos más volátiles, como son el acetaldehído, acetal y acetato de etilo, y negativos desde el punto de vista organoléptico, disminuyen su concentración. Esto es debido a la rectificación, que aunque mínima (un único plato deflemador), hace que estos compuestos se enriquezcan en la fracción inicial.

Tabla IV.2. Compuestos volátiles principales de los aguardientes de orujo obtenidos en Alambique y en Arrastre vapor (AV).

g/hL a.a.	CORAZONES (orujo blanco y prensado)		CORAZONES (orujo tinto)	
	ALAMBIQUE	AV "sistema portugués"	ALAMBIQUE	AV "sistema portugués"
Acetaldehído	132,59	87,34	72,86	54,55
Acetal	215,00	137,98	64,50	47,45
Aldehídos totales (etanal + 0,373xacetal)	212,80	138,81	96,92	72,25
Acetato de etilo	212,03	210,90	1543,14	869,61
Metanol	1117,25	1135,74	489,47	555,69
Alcoholes superiores	338,00	328,34	245,00	201,77
1-hexanol	19,42	19,26	7,38	7,32
Lactato de etilo	58,40	107,73	65,88	93,14
Succinato de etilo	0,46	0,76	0,19	0,49
Benzaldehído	0,49	0,64	0,23	0,27
Alcohol bencílico	0,19	0,50	0,22	0,38
2-feniletanol	1,00	1,45	1,37	1,97
Acetatos de alcoholes superiores (Σ Acetato de isoamilo;hexilo;feniletilo)	0,81	0,82	2,41	1,41
Esteres de cadena corta (Σ C4C2-C12C2)	8,02	7,85	2,60	2,00

3. De igual forma, la concentración de alcoholes superiores, expresada como suma, es también ligeramente inferior en AV.
4. El metanol, compuesto clasificado como de "*colas*", es decir, su concentración es mayor al final de la destilación, aumenta ligeramente en AV. Esto concuerda con los resultados de la tabla ya que otros compuestos también de *colas*, como lactato de etilo, succinato de etilo, 2-feniletanol y alcohol bencílico, aumentan enormemente al utilizar el AV.
5. En el caso de la suma de acetatos de alcoholes superiores, en el ensayo realizado con orujo blanco, los resultados son comparables, no observándose variaciones importantes al utilizar uno u otro sistema, aunque si se observan los orujos tintos, existen diferencias más notables ya que las concentraciones de acetatos, independiente del sistema, son mayores, característica intrínseca de este tipo de materia prima. Los esterés de cadena corta, disminuyen ligeramente en AV, independientemente del orujo de partida.



2. COMPARACIÓN DE AGUARDIENTES OBTENIDOS EN ARRASTRE DE VAPOR “*sistema portugués*” Y ARRASTRE DE VAPOR “*columna rectificación de 10 platos*”.

SISTEMAS UTILIZADOS

Se estudian los distintos aguardientes obtenidos en dos tipos diferentes de Arrastre de vapor (AV); el “sistema portugués” con un único plato-deflector lenticular (similar al que aparece en la Figura II.5) (Capítulo II), y AV con una columna de rectificación (Figura II.6) (Capítulo II) realizada en acero inoxidable, con 10 platos realizados en cobre y deflector tubular a continuación.

MUESTRAS

En la realización de la experiencia se han utilizado silos en el almacenamiento del orujo (blanco plurivarietal), para garantizar la homogeneidad máxima de la muestra a destilar. El ensayo se ha repetido dos años (2007 y 2008), y el muestreo en este caso se ha realizado por tiempo. Se han recogido 6 fracciones en cada ciclo de destilación (en torno a 10 minutos entre cada una, ya que el ciclo dura en torno a 60 min) en cada uno de los sistemas de estudio.

RESULTADOS

Los perfiles de destilación de los compuestos más importantes, los podemos clasificar según la fracción de destilado en la que predominan y el tipo de comportamiento que tienen:

1. El **acetaldehído** oscila a lo largo de la destilación, aumentando su concentración al final de la destilación. Al contrario sucede con el 1,1-dietoxietano (**acetal**) que disminuye su concentración al final de la destilación (disminución del grado alcohólico) (Figura IV.1). Se observa que la variabilidad



entre los ciclos es mayor en el caso del AV “sistema portugués”. Esto es debido a que el primero está constituido por un plato deflector, sin embargo, el segundo consta de una columna de rectificación de 10 platos, haciendo de la destilación un proceso más sistemático.

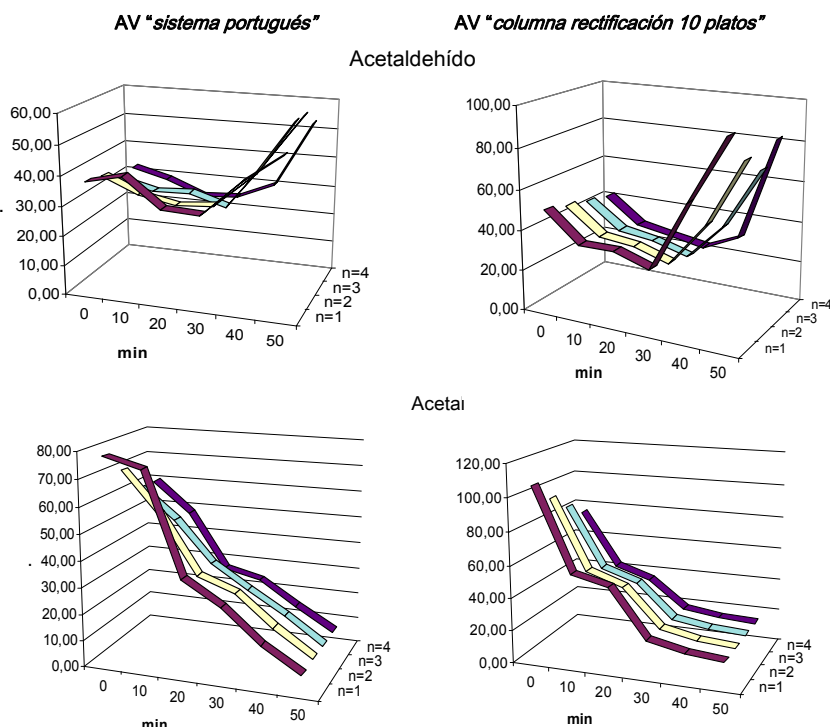


Figura IV.1. Evolución del acetaldehído y 1,1-dietoxietano (Acetal) en el transcurso de la destilación (g/hL a.a.)

2. En la Figura IV.2. muestra la evolución de la **suma de los ésteres etílicos de cadena corta**. Como se dijo en el capítulo II., estos ésteres sobretodo el hexanoato, octanoato y decanoato de etilo se caracterizan por aromas frutales agradables, y tal como muestra la Figura IV.2. predominan al inicio de destilación. Ambos sistemas se diferencian en el perfil que se obtiene en el transcurso de la destilación, teniendo caídas más bruscas en el AV con *columna de rectificación*. El **acetato de etilo** se comporta de una forma similar



que la suma de ésteres etílicos: disminuye progresivamente durante la destilación.

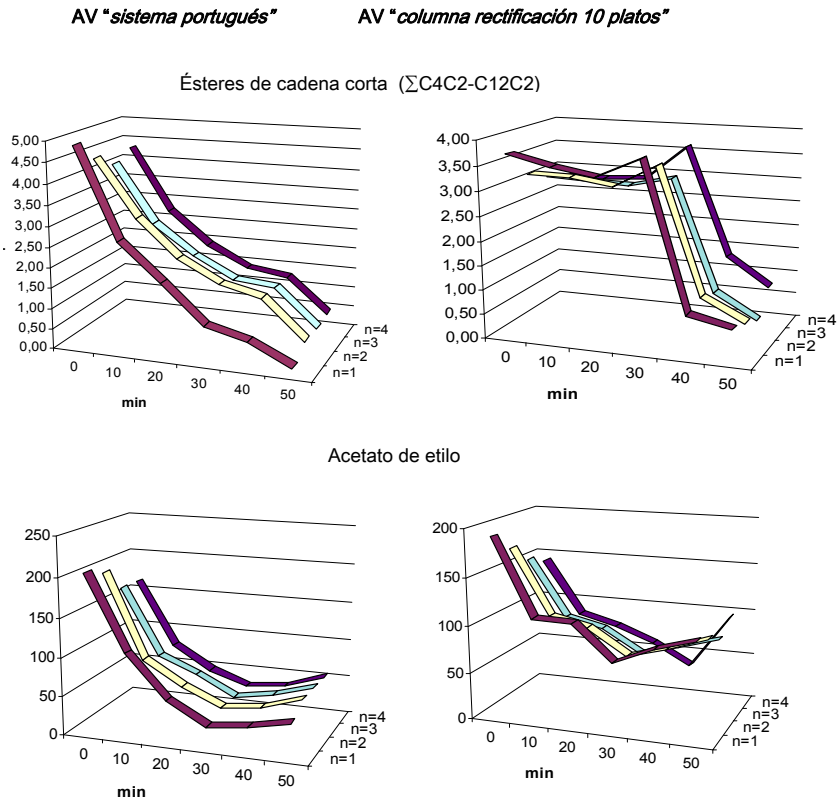


Figura IV.2. Evolución de algunos compuestos típicos de "cabezas" (g/hL a.a.).

3. **Metanol, y 2-feniletanol**, son compuestos con un comportamiento de "colas", es decir, su concentración aumenta ligeramente al final de la destilación. De nuevo, la aparente repetición entre los perfiles de los diferentes ciclos de destilación pone de manifiesto el mayor control en el AV con *columna de rectificación*. No existen diferencias significativas en las fracciones intermedias ("corazones"), sin embargo el AV con *columna de rectificación*, hace que se incrementen de forma significativa las concentraciones de dichos compuestos en el final de la destilación (Figura IV.3.)

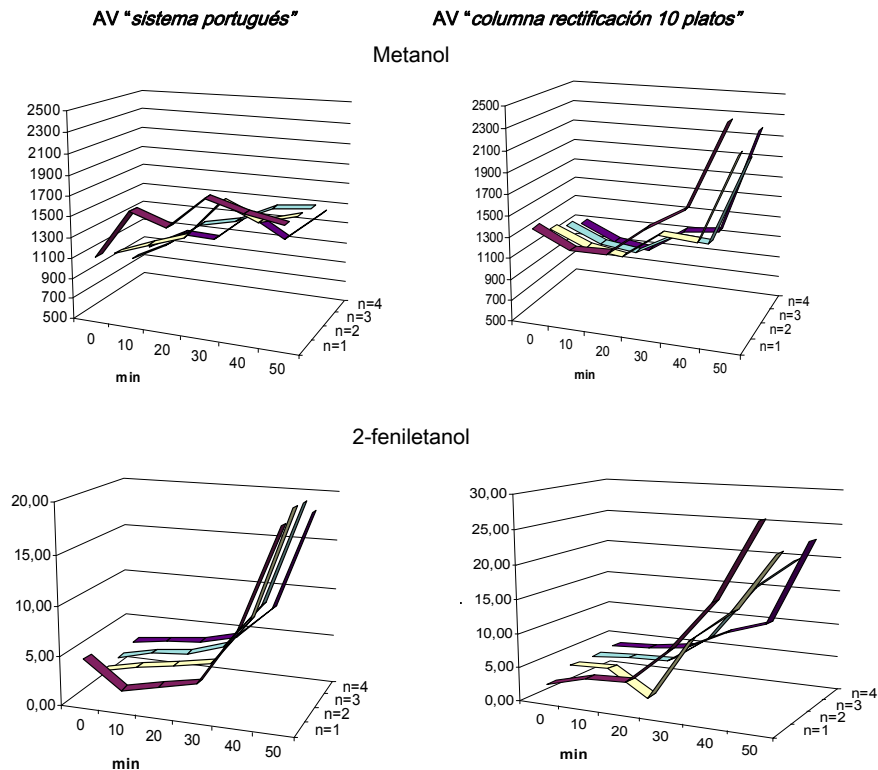


Figura IV.3. Evolución de algunos compuestos típicos de “colas” (g/hL a.a.)

- Entre el resto de compuestos analizados, se han encontrado diferencias significativas ($P < 0,05$) en aquellos más volátiles y negativos desde el punto de vista organoléptico. El sistema de AV con columna de rectificación que consta de 10 platos es capaz de separar mejor las fracciones de “cabezas” y “corazones”. En la Tabla IV.3. se compara la misma fracción recogida a los 20 minutos, que podría clasificar como “corazones”, en cada ciclo de destilación diferente por ambos sistemas de AV. Se observa por el grado que el rendimiento alcohólico es menor en el AV “sistema portugués” que el AV con columna. Además, las concentraciones, expresadas en alcohol absoluto del isobutanal, el formiato de etilo, como el 2-propenal (acroleína) que son



compuestos de cabezas, son inferiores en el caso del AV con columna de rectificación (inox).

Esto se ratifica en el ensayo realizado un año después (2008).

Tabla IV.3. Comparación de isobutanol, formiato de etilo, y acroleína en aguardientes destilados en ambos sistemas de AV. Inox: muestras destiladas en el AV con columna de rectificación de 10 platos. Cu: muestras destiladas en AV “sistema portugués”

2007								
%	65	60,1	64,3	60	64,1	60	63,5	59,9
minuto	20		20		20		20	
ciclo	1		2		3		4	
g/hL a.a.	inox07_1.3	cu07_1.3	inox07_2.3	cu07_2.3	inox 07_3.3	cu07_3.3	inox07_4.3	cu07_3.4
Isobutanol	0,79	1,02	0,80	1,02	0,75	0,95	0,70	0,90
Formiato de etilo	1,37	1,48	1,00	1,48	1,11	1,36	0,91	1,22
Acroleina	2,57	3,13	1,95	2,13	1,85	1,94	1,53	1,81
2008								
%	62,5	59,1	63,1	58,4	62,6	57,8	61,9	57,7
minuto	20		20		20		20	
ciclo	1		2		3		4	
g/hL a.a.	inox08_1.3	cu08_1.3	inox08_2.3	cu08_1.3	inox08_3.3	cu08_1.3	inox08_4.3	cu08_1.3
Isobutanol	1,62	2,55	1,69	4,94	1,70	3,26	1,59	3,25
Formiato de etilo	2,47	5,52	2,41	9,75	2,43	5,86	2,26	5,53
Acroleina	4,78	5,48	4,78	8,27	4,83	7,20	4,48	6,51

3. COMPARACIÓN DE AGUARDIENTES OBTENIDAS EN ARRASTRE DE VAPOR “sistema portugués” y ARRASTRE DE VAPOR con columna de rectificación de 5 platos.

SISTEMAS UTILIZADOS

En este estudio se han comparado dos Arrastres de vapor (AV), el primero es el “*sistema portugués*”, es decir, que consta de un único deflector (lenticular), tal como aparece en la Figura II.5. (Capítulo II), y el segundo se trata de una innovación realizada en este sistema, que añade después del deflector una *columna de 5 platos*, realizada en cobre (Figura III.2) (Capítulo III).

MUESTRAS

Se ha utilizado orujo tinto (variedad Mencia), destilándose simultáneamente en los dos sistemas. Se han realizado 4 ciclos de destilación, y se han recogido muestras cada 15 minutos.

La duración de los ciclos es diferente (debido a que la cantidad de orujo a destilar); el tiempo del ciclo de destilación utilizando un AV “sistema portugués” es de aproximadamente 70-90 minutos, mientras que el tiempo en el ciclo de AV con columna de rectificación, es de 90-120 minutos.

RESULTADOS

Los perfiles de destilación de algunos compuestos indicativos de la eficacia de dicha columna se muestran en las Figuras IV.4-6, de lo cual se puede concluir que:

1. Si se comparan los perfiles de destilación obtenidos en el ensayo comparativo de los AV “sistema portugués” y AV con columna de destilación de 10 platos (apartado 2 de este capítulo), con los obtenidos en este ensayo realizado en



otra destilería y con la columna de 5 platos (Figura IV.4.), se observa que la tendencia de ambos compuestos es similar. A alto grado predomina el acetal, y a grado alcohólico bajo, es decir, al final de la destilación es el acetaldehído la especie mayoritaria. Esto es debido al propio equilibrio que existe en estas dos especies (etanol y acetal). Este tipo de columna es menos repetitiva, que la anteriormente estudiada.

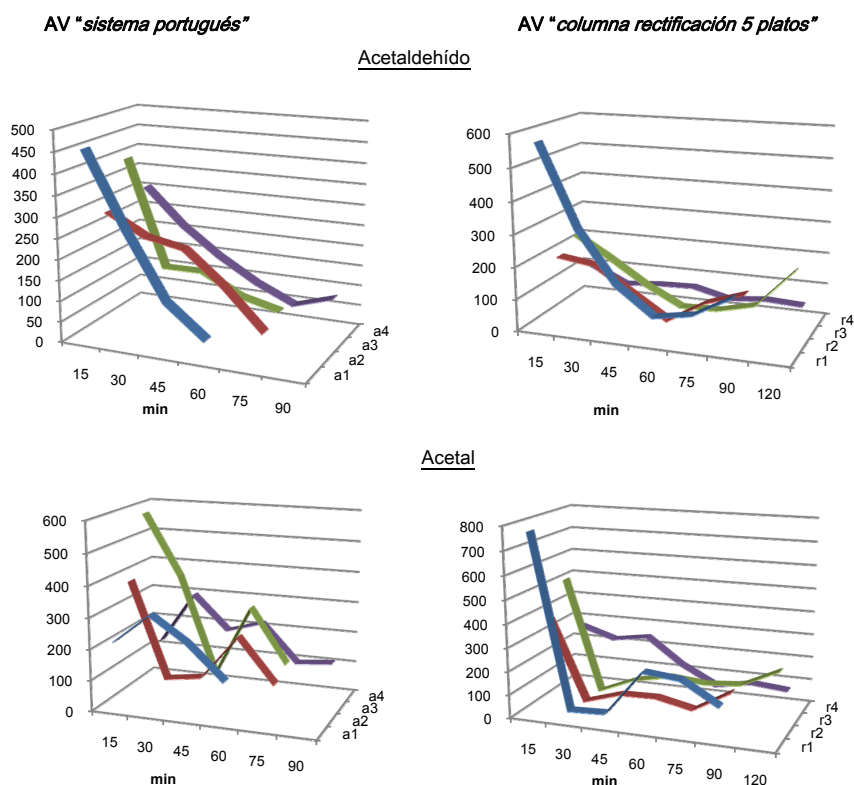


Figura IV.4. Evolución del acetaldehído y el acetal utilizando los dos sistemas de AV: “sistema portugués” y columna de rectificación de 5 platos. (g/hL a.a.)

- La Figura IV.5. muestra la evolución de compuestos típicos de “cabezas”, como los ésteres de cadena corta (hasta dodecanoato de etilo) y sobre todo el acetato de etilo. La suma de esterés pone de manifiesto que en esta destilería



se utiliza la cruceta de vapor, es decir, que como tienen dos calderines, cuando uno de ellos está terminando pasan las colas al calderín siguiente que comienza la destilación, enriqueciendo a las cabezas con productos de colas. Esto se refleja en la Figura IV.5. ya que la suma de ésteres aumenta progresivamente y después tiene el comportamiento esperado. Los destilados obtenidos en la columna tienen concentraciones medias en “*corazones*” menores de acetato de etilo que los que provienen del AV “sistema portugués” tradicional ya que la curva tiene una pendiente más pronunciada, favoreciendo su separación.

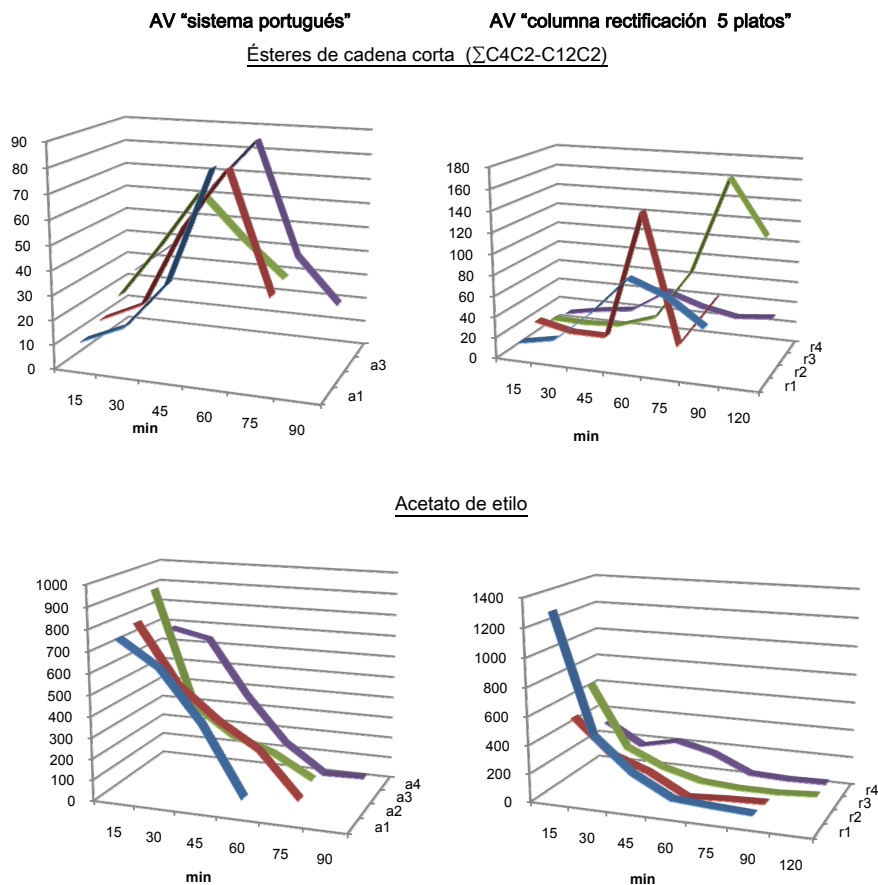


Figura IV.5. Evolución de los ésteres (suma) y acetato de etilo utilizando los dos sistemas de AV: “sistema portugués” y columna de rectificación de 5 platos. (g/hL a.a.)



3. La Figura IV.6. muestra la evolución de dos compuestos de “colas”. Si los comparamos con los perfiles de evolución de la columna de 10 platos (apartado 2 de este capítulo), vemos que el uso de esta columna no muestra ciclos tan repetitivos. La columna de rectificación ofrece destilados con mayor contenido en metanol.

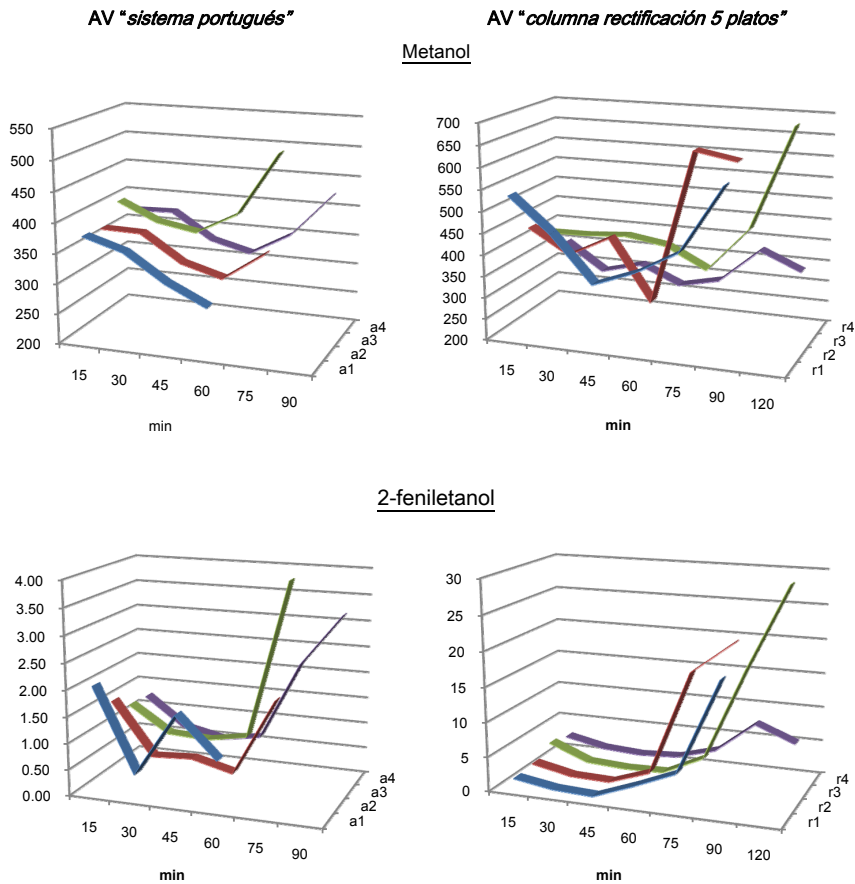


Figura IV.6. Evolución de el metanol y 2-feniletanol utilizando los dos sistemas de AV: “sistema portugués” y columna de rectificación de 5 platos.(g/hL a.a.)

4. El rendimiento alcohólico es mayor: mayor extracción de alcohol, obteniéndose grados de destilación mayores en todos los ciclos. Tal como se aprecia en la Tabla IV.4. el grado alcohólico siempre es mayor en todas las fracciones cuando se usa la columna como sistema de destilación, excepto en el inicio de las colas,



donde existe un descenso brusco del grado, lo que permite una mejor separación de esta última fracción.

Tabla IV.4. Grados alcohólicos obtenidos en ambos sistemas AV.

	Fracción	1	2	3	4	5	6	7
Rectificación	media	84,6	87,9	88,0	82,7	69,3	60,6	55,8
	sd	0,73	1,01	1,73	4,09	17,56	8,56	1,34
Arrastre	media	82,3	85,1	83,7	81,2	71,8	62,1	-
	sd	1,0	1,6	1,0	2,2	1,2	0,8	-



4. COMPARACIÓN DE AGUARDIENTES OBTENIDOS POR ARRASTRE

VAPOR “sistema portugués” (AV) Y BAÑO MARÍA “Holstein” (BM).

SISTEMAS UTILIZADOS

Se han comparado el anteriormente comentado AV (Figura II.5.), y el Baño María que consta de una columna de rectificación de 5 platos (BM-Holstein (Figura II.7.)).

EXPERIENCIAS REALIZADAS Y MUESTRAS

Se han realizado tres experiencias (Figura IV.7.) para comparar el aguardiente obtenido en dichos aparatos de destilación, y optimizar las condiciones de destilación utilizando el BM.

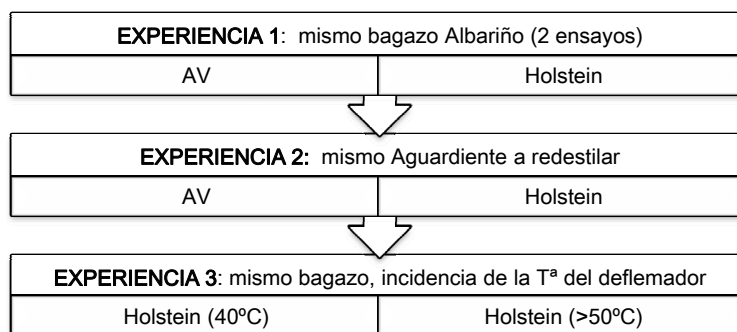


Figura IV.7. Resumen de experiencias realizadas utilizando Arrastre vapor (AV) y Baño María (BM).

RESULTADOS

Experiencia 1: La Tabla IV.5 recoge los resultados de los compuestos volátiles principales obtenidos al utilizar ambos sistemas de destilación.

En ella aparecen dos ensayos diferentes en BM-Holstein y AV, denominadas respectivamente (H1, H2; A1, A2), realizados de modo sucesivo y utilizando un mismo orujo (variedad Albariño), que ha sido almacenado hasta su destilación en un



siló. Las muestras Holstein mezcla y AV mezcla se refieren a la mezcla final de ambas fracciones corazones obtenidas en los dos ensayos previos.

Tabla IV.5. Compuestos volátiles principales (g/hL a.a.) de destilados obtenidos por BM (Holstein) y AV.

	Ensayo1				Ensayo2				Hostein mezcla		AV mezcla	
	H1		A1		H2		A2					
Grado	67,20		61,43		73,03		63,50		70,63		62,92	
pH	4,70		4,87		4,90		4,91		4,87		4,92	
Acidez total	11,64		27,04		7,19		29,22		12,61		30,01	
		sd		sd		sd		sd		sd		sd
Etanal	61,26	0,341	63,97	0,296	54,18	0,296	55,07	0,139	59,18	0,207	56,17	0,125
Isobutanol	0,22	0,015	0,21	0,033	0,11	0,027	0,23	0,007	0,18	0,034	0,27	0,000
Formiato de etilo	1,20	0,013	2,28	0,091	1,24	0,053	1,93	0,002	1,19	0,051	1,95	0,001
Acetato de metilo	0,55	0,005	1,58	0,002	0,49	0,012	1,99	0,001	0,53	0,048	1,83	0,003
Acroleína	3,02	0,013	2,54	0,002	3,03	0,031	2,22	0,002	3,01	0,023	2,24	0,003
Acetato de etilo	20,26	0,037	81,75	0,371	20,36	0,120	111,24	0,192	21,39	1,247	104,92	0,037
Acetal	73,33	0,398	60,10	0,285	83,82	1,023	56,40	0,068	81,23	0,640	56,73	0,066
Metanol	895,6	0,734	931,9	1,118	754,7	4,970	863,7	0,239	800,4	3,465	869,6	0,152
2- butanol	0,65	0,002	0,25	0,004	0,21	0,006	0,31	0,007	0,27	0,002	0,27	0,000
1-propanol	54,34	0,001	61,82	0,102	56,91	0,140	58,44	0,102	58,06	0,101	58,49	0,014
Isobutanol	42,19	0,006	70,84	0,188	56,02	0,098	66,72	0,052	55,95	0,128	66,24	0,035
Alcohol alílico	0,08	0,003	0,09	0,007	0,10	0,002	0,05	0,001	0,10	0,001	0,09	0,000
1- butanol	2,01	0,003	2,38	0,009	2,32	0,001	2,69	0,003	2,34	0,002	2,67	0,001
2-metil -1-butanol	24,94	0,002	41,61	0,181	31,48	0,073	39,95	0,006	31,40	0,107	40,17	0,007
3- metil-1- butanol	92,81	0,003	134,01	0,709	106,56	0,400	131,26	0,007	107,16	0,398	132,05	0,057
Lactato de etilo	13,50	0,002	27,00	0,143	15,82	0,451	39,10	0,125	16,21	0,111	36,19	0,028
Hexanol	13,35	0,019	16,95	0,114	16,16	0,192	18,31	0,012	16,20	0,048	18,31	0,028
Suma alc sup.	217,01		311,00		253,60		299,42		255,28		299,98	

La Tabla IV.5. muestran que compuestos típicos de cabezas, es decir, en el inicio de la destilación, por tanto desechables, como acetato de etilo, etanal, formiato de etilo, acetato de metilo, son más elevados en el caso de la destilación con AV. Igualmente sucede con la suma de alcoholes superiores, pero en este caso el incremento no afecta de forma negativa a la calidad organoléptica y química del aguardiente. El metanol compuesto característico de “colas” es superior en el AV.



Un ensayo similar es repetido, pero en este caso el orujo a destilar se encontraba en peores condiciones de almacenamiento y por tanto era de peor calidad. En la Figura IV.8. se aprecia que el aumento de los compuestos indeseables (acetato de etilo, etanal y aldehídos totales) utilizando el AV en la fracción “corazón” es todavía mayor que los resultados mostrados en la Tabla IV.5. Igualmente se refleja en el contenido en metanol (Figura IV.9.), donde la reducción y fraccionamiento de este compuesto al utilizar el BM, es todavía mayor cuando el orujo a destilar estuvo almacenado en condiciones no adecuadas.

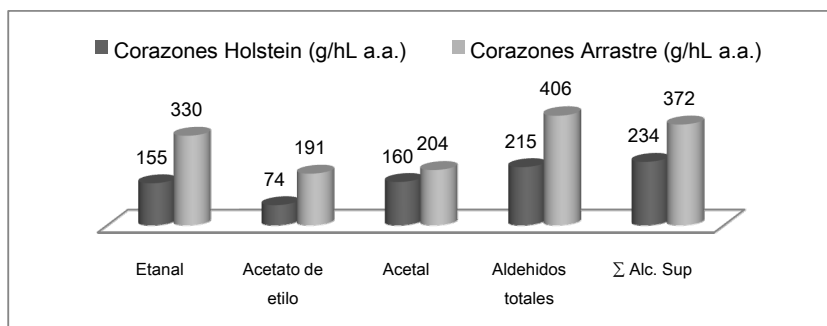


Figura IV.8. Comparativa de los compuestos volátiles mayoritarios en la fracción “*corazón*” obtenidos en la Experiencia 1 (orujo en malas condiciones de ensilamiento).

ΣAlc.sup: 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol (isoamílicos) y 1-butanol. Aldehídos totales: etanal +0,373 x Acetal.

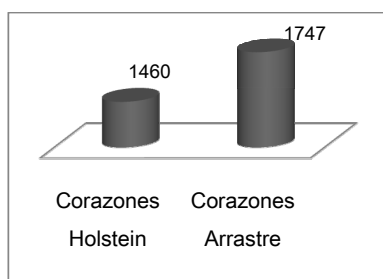


Figura IV.9. Metanol en la fracción “*corazón*” de los destilados obtenidos en la Experiencia 1 (orujo en malas condiciones de ensilamiento).



La Tabla IV.6., muestra los resultados de los compuestos volátiles minoritarios. Como se observa el sistema de Baño María (Holstein), enriquece la fracción “corazón”, en ésteres tanto los de cadena corta (hasta dodecanoato de etilo), como los ésteres de ácidos grasos, o pesados.

En cuanto a la suma de acetatos de alcoholes superiores, el AV proporciona destilados con mayor contenido, sobre todo en el caso del acetato de isoamilo, esto puede ser debido a que durante el transcurso de la destilación en AV existe un mayor contenido en acetato de etilo y de alcoholes isoamílicos (menor rectificación), lo que favorece la formación de acetato de isoamilo.

Tabla IV.6. Ésteres obtenidos en destilados de orujo obtenidos en Baño María (H) y AV.

	Ensayo1		Ensayo2		Mezcla Holstein	Mezcla AV
	H1	A1	H2	A2		
Butirato de etilo	nd	0,13	0,06	0,20	nd	0,22
Hexanoato de etilo	0,54	1,08	0,52	1,29	0,56	1,62
Octanoato de etilo	1,88	1,89	2,60	2,50	2,46	2,91
Decanoato de etilo	4,26	2,49	0,02	3,03	4,96	3,34
Dodecanoato de etilo	2,40	1,30	2,43	1,42	2,46	1,56
Tetradecanoato de etilo	0,57	0,32	0,54	0,36	0,52	0,34
Hexadecanoato de etilo	3,22	3,58	5,06	3,53	5,11	3,01
9-Hexadecanoato de etilo	0,17	0,10	0,15	0,10	0,16	0,09
Octadecanoato de etilo	0,15	0,04	0,10	0,09	0,10	0,08
9-Octadecenoate de etilo	1,09	1,10	0,62	0,56	0,67	0,52
9,12-Octadecadienoato de etilo	4,18	3,74	3,13	3,08	3,39	2,48
9,12,15-Octadecatrienoato de etilo	2,33	2,18	1,66	1,86	1,78	1,41
Suma ésteres	20,84	18,01	16,99	18,06	22,24	17,62
Acetato de n-butilo	0,00	0,04	0,02	0,06	0,00	0,06
Acetato de isobutilo	0,31	0,31	0,45	0,45	0,58	0,46
Acetato de Isoamilo	0,12	0,33	0,15	0,40	0,17	0,45
Acetato de Hexilo	0,04	0,12	0,02	0,11	0,04	0,11
Acetato de Feniletilo	0,20	0,19	0,21	0,16	0,19	0,13
Suma acetatos alc sup.	0,68	0,99	0,85	1,18	0,98	1,21



El 2-feniletanol, compuesto característico de colas, al igual que el metanol, comentado anteriormente, aumenta considerablemente si se usa el AV.

Igualmente sucede con la acetoina, y el alcohol bencílico. (Tabla IV.7.)

Tabla IV.7. Compuestos volátiles minoritarios obtenidos en destilados obtenidos en BM y AV.

	Ensayo1		Ensayo2			
	H1	A1	H2	A2	Mezcla Holstein	Mezcla AV
Succinato dietilo	0,32	0,24	0,35	0,68	0,34	0,48
Furfural	0,77	1,02	0,51	0,82	0,70	0,56
Benzaldehído	0,22	0,25	0,08	0,26	0,10	0,25
Acetoina	2,28	5,38	0,15	2,67	0,71	2,15
Bencílico	0,42	1,72	0,37	1,73	0,61	1,25
2-Feniletanol	3,16	9,87	1,81	6,62	2,04	4,79
<i>trans</i> -3- hexenol	0,24	0,30	0,25	0,28	0,23	0,26
<i>cis</i> -3-hexenol	0,74	0,74	0,80	0,74	0,82	0,66
<i>trans</i> -2-hexenol	1,69	1,82	3,75	2,64	3,63	2,35
Hexanoato de isoamilo	0,05	nd	nd	nd	0,01	nd
Octanoato de isoamilo	0,06	0,03	0,04	0,03	0,08	0,03
Dodecanoato de etilo	nd	0,01	nd	nd	0,01	0,01
<i>Suma CxiC5</i>	0,10	0,04	0,04	0,03	0,10	0,04
1-octen-3-ol	0,02	0,05	0,03	0,04	0,02	0,04
1-Pentanol	0,61	0,81	0,68	0,79	0,66	0,76
1-Heptanol	0,08	0,14	0,08	0,12	0,09	0,11
1-Octanol	0,13	0,19	0,57	0,18	0,14	0,17
1-Nonanol	0,19	0,21	0,22	0,21	0,24	0,19
1-Decanol	0,08	0,05	0,07	0,06	0,08	0,04
<i>trans</i> -furan linalool oxido	0,25	0,43	0,36	0,42	0,37	0,42
<i>cis</i> -furan linalool oxido	0,03	0,10	0,09	0,05	0,05	0,10
Linalol	0,49	0,59	0,13	0,62	0,57	0,66
Hotrienol	0,34	0,36	0,10	0,29	0,34	0,27
α -terpineol	0,41	0,38	0,31	0,24	0,36	0,24
Citronelol	0,18	0,20	0,17	0,17	0,18	0,15
Nerol	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Geraniol	0,49	0,42	0,48	0,42	0,51	0,38
<i>Suma terpenoles</i>	2,23	2,48	1,65	2,21	2,41	2,21

El contenido de terpenoles (expresado como suma), es ligeramente superior en el caso de la utilización del AV, aunque depende del compuesto a tratar. Los

terpenoles más favorables al inicio de la destilación aumentan su contenido en el AV, ya que la rectificación es menor.

En resumen, el utilizar el BM proporciona destilados con menor contenido de compuestos mayoritarios típicos asociados a defectos, acetato de etilo, etanal, metanol, sin embargo, también disminuye ligeramente el contenido en compuestos positivos desde el punto de vista sensorial, como terpenoles.

Experiencia 2. En esta experiencia en la que se aparte de un aguardiente (fracción líquida a destilar), se ratifica los resultados obtenidos en la Experiencia 1. Los resultados de compuestos mayoritarios (Figura IV.10.) obtenidos por GC-FID, muestran que compuestos típicos de cabezas, en la fracción “*corazón*”, como acetato de etilo, etanal, acetal, y aldehídos totales son más elevados en el caso de la destilación con AV. Igualmente sucede con la suma de alcoholes superiores, pero en este caso el incremento no afecta de forma negativa a la calidad sensorial y química del aguardiente.

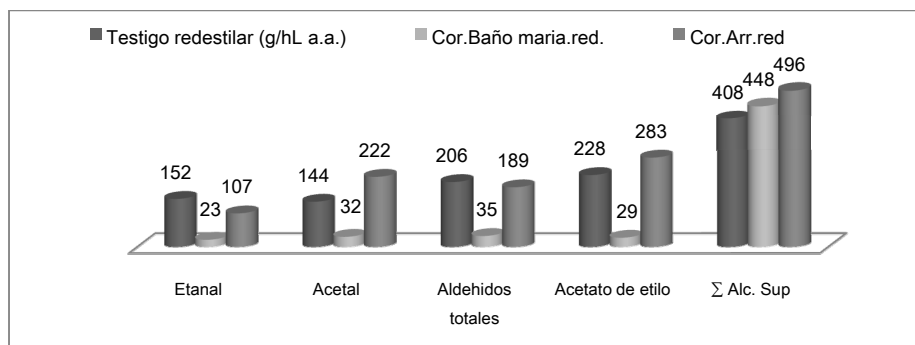


Figura IV.10. Comparativa de compuestos volátiles mayoritarios en la fracción “*corazón*” obtenidos en la Experiencia 2.

Σ Alc.sup: 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol (isoamílicos) y 1-butanol. Aldehidos totales: Etanal + 0,373 x Acetal.



En la Figura IV.11, se observa que el metanol, compuesto característico de “colas” disminuye ligeramente si se redestila el aguardiente (menor del 10%) en ambos casos, sin embargo dicha disminución es ligeramente mayor en el AV.

Con los resultados obtenidos en la Experiencia 2 también se concluye que el redestilar un aguardiente para disminuir su concentración de metanol, compuesto legislado, no es una técnica adecuada, ya que la reducción no es apreciable.

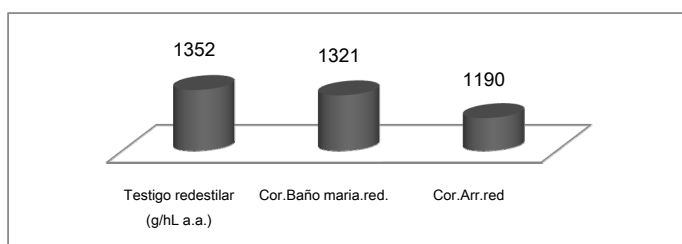


Figura IV.11. Metanol en la fracción “corazón” de los destilados obtenidos en la Experiencia 2.

Los resultados de la Figura IV.12. muestra que redestilar un aguardiente, ofrece un destilado con diferentes perfiles en función del sistema utilizado.

En el caso de la suma de acetatos de alcoholes superiores, como el acetato de isoamilo, compuestos positivos, ambos sistemas disminuyen su concentración, siendo esta disminución más pronunciada en el caso del BM.

Los ésteres, tanto los esteres de cadena corta como los pesados (cadena larga 18C), el BM proporciona destilados con concentraciones similares, sin embargo el AV, aumenta considerablemente la concentración de dichos compuestos. Los terpenoles, de importancia organoléptica positiva, disminuyen independientemente del sistema utilizado, al igual que sucede con el 2-feniletanol.

De forma general, el redestilar un aguardiente, es una alternativa recomendable a utilizar cuando la separación de la fracción “*cabezas*” no ha sido correcta en una primera destilación. Esta segunda destilación afecta principalmente a los compuestos mayoritarios indicados (Figura IV.10), siendo el BM el sistema que mejor separa, debido a sus 5 platos de rectificación.

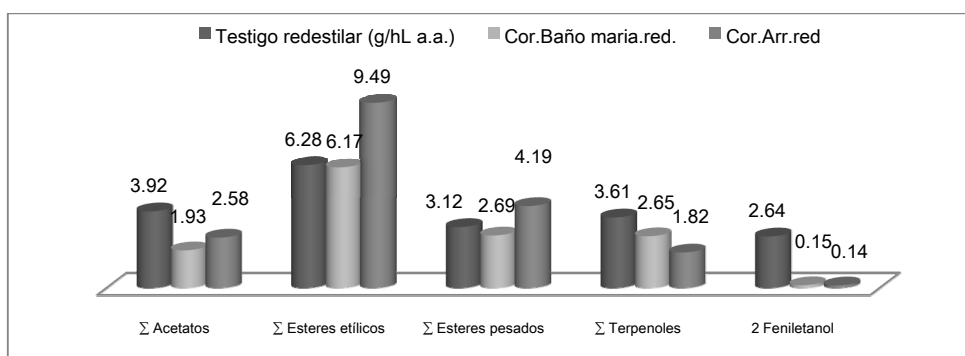


Figura IV.12. Comparativa de la concentración de compuestos volátiles minoritarios en la fracción “corazón” obtenidos en la Experiencia 2 (redestilación).

ΣAcetatos: acetatos de isobutilo, butilo, isoamilo, hexilo, feniletilo. ΣEsteres etílicos: hexanoato, octanoato, decanoato, dodecanoato de etilo. ΣEsteres pesados: del miristato de etilo (tetradecanoico) al linolenato de etilo (octadecatrienoico), ΣTerpenoles: Linalool, α-Terpineol, Nerol, Geraniol, Hotrienol, Ox A, OxB.



Experiencia 3. En esta experiencia, se evaluará la incidencia de la T^a del deflemador de BM, utilizando para ello un mismo orujo de partida. Tal como se aprecia en la Figura IV.13. , el utilizar T^a superiores a 50°C, influye negativamente en la calidad del aguardiente, porque aumenta los aldehídos, y el acetato de etilo, y además disminuye la concentración de alcoholes superiores.

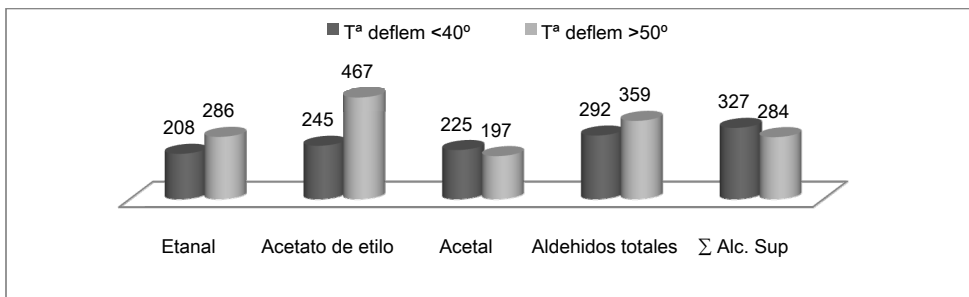
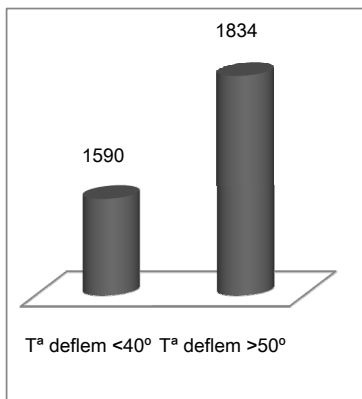


Figura IV.13. Compuestos volátiles mayoritarios en la fracción “corazón” obtenidos en la Experiencia 3.

ΣAlc.sup: 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol (isoamílicos) y 1-butanol. Aldehidos totales: Etanal + 0,373 x Acetal.



El metanol, compuesto tóxico legislado (<1000 g/hL a.a.) aumenta claramente (Figura IV.14.), al utilizar la T^a de deflemador superior a 50°C.

Con respecto al resto de compuestos (Figura IV.15.), la T^a superior a 50°C, ofrece destilados con concentraciones similares en casi todos los casos, excepto en el caso de los ésteres pesados, que disminuyen enormemente.

Figura IV.14. Metanol (fracción “corazón”) obtenido en la Experiencia

Esta disminución en compuestos negativos como los ésteres pesados, también se podría conseguir en la elaboración (refrigeración y filtración).

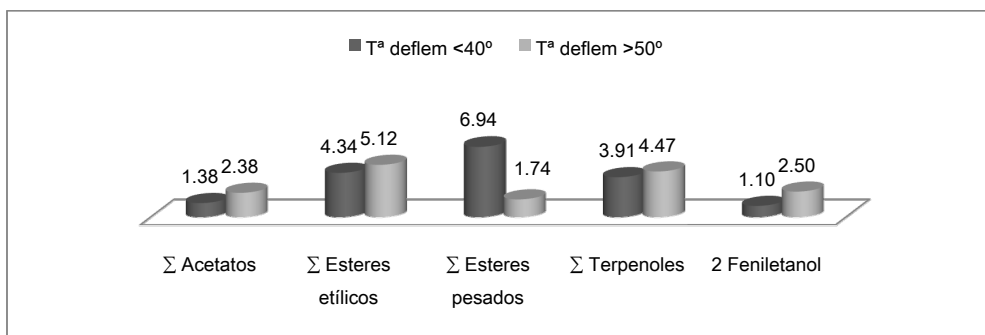


Figura IV.15. Comparativa de los compuestos volátiles minoritarios en la fracción “corazón” obtenidos en la Experiencia 3.

Σ Acetatos: acetatos de isobutilo, butilo, isoamilo, hexilo, feniletilo. Σ Esteres etílicos: hexanoato, octanoato, decanoato, dodecanoato de etilo. Σ Esteres pesados: del miristato de etilo (tetradecanoico) al linolenato de etilo (octadecatrienoico), Σ Terpenoles: Linalool, α-Terpineol, Citronelol, Nerol, Hotrienol, Ox A y Ox B.

En definitiva, el uso de la temperatura del deflemador inferior a 50°C se consigue destilados, con menor contenido en compuestos típicos de *cabezas*, y menor contenido en metanol.



5. REDESTILACIÓN UTILIZANDO UNA COLUMNA DESMETILANTE: UNA ALTERNATIVA A LA PROBLEMÁTICA DEL METANOL.

Una columna “desmetilante”, no es más que un sistema de destilación que consta de una columna de gran altura, debido al número de platos que tiene, y que nace con el objetivo de reducir el contenido de metanol, compuesto legislado con un límite máximo de 1000 g/hL a.a.

SISTEMAS UTILIZADOS

En este apartado dos columnas de este tipo son evaluadas, concretamente las expuestas en la Figura III.3. (Capítulo III).

EXPERIENCIAS REALIZADAS Y MUESTRAS

La obtención de muestras en este tipo de aparatos es complicada debido que para su funcionamiento son requeridas grandes cantidades de aguardiente a redestilar. Aquí se muestran los resultados y conclusiones de eficacia de desmetilización, es decir, la concentración máxima de metanol que es capaz de extraer, y el cambio de otros aromas importantes. En el Capítulo VI, se aplicará la determinación de aldehídos minoritarios a los destilados obtenidos con estas columnas.

Se han realizado 4 ensayos, utilizándolas dos columnas mencionadas anteriormente.

En el primer ensayo (I), realizado en la columna de 42 platos de rectificación, se ha destilado una mezcla de cabezas y colas de aguardiente. En los ensayos II y III se han destilado aguardientes provenientes de orujo blanco (variedad Albariño), con concentraciones superiores de metanol a lo que marca la ley (>1000g/hL a.a.). En el ensayo IV son de nuevo cabezas y colas de aguardientes las que son destiladas, pero en dos condiciones de desmetilización diferentes: flujo de

aguardiente de 200 ó 150 L/h, y manteniendo constante el volumen de metanol que se quiere eliminar (4 L/h).

RESULTADOS

La Tabla IV.8. resume los resultados de los ensayos realizados, y se concluye que:

1. Siempre existe una disminución del grado alcohólico, que varía del 2% al 7%.
2. El objetivo principal de este tipo de columnas es la disminución del contenido de metanol, así la Tabla IV.8. muestra que la disminución del metanol cuando se usa la columna de 42 platos de rectificación es en torno a 88 %. Sin embargo, esta disminución es mucho menor en el caso de utilizar la columna de 32 platos, donde los porcentajes de reducción varían de 7-39%, en función de las condiciones de operación: flujo de destilado que pasa a través de la columna, y cantidad de metanol a extraer.
3. Respecto al comportamiento de compuestos volátiles mayoritarios (Tabla IV.8.), se aprecia que estas columnas producen la disminución casi total de los productos más volátiles componentes de la parte inicial del destilado “*cabezas*”, como son el acetato de etilo, acetato de metilo, formiato de etilo, acroleína, isobutanal, acetaldehído y 1,1-dietoxietano (acetal), independientemente del número de platos y condiciones. Comparando las dos columnas, esta disminución en la columna de 45 platos de rectificación es del 100%, sin embargo, este porcentaje en la columna de 32 platos varía entre 75% (acroleína) al 100%.
4. Por otra parte, el butirato de etilo, éster de cadena corta negativo desde el punto de vista organoléptico, con aroma a manzana pasada o mantequilla, disminuye en todos los casos, siendo esta disminución mayor en la columna de 32 platos.



5. El contenido expresado como suma de ésteres de cadena corta, desde el hexanoato al dodecanoato de etilo, en algunos casos aumenta ligeramente, como es en el *ensayo II*, ó se mantiene prácticamente constante.
6. En cuanto al contenido de alcoholes superiores, expresado como suma, no se encuentran grandes diferencias, la disminución mayor (30%) se encuentra en el *ensayo III*, donde la extracción del metanol es mayor (39% de disminución de metanol).
7. La suma de acetatos de los alcoholes superiores aumenta en todos los casos, excepto en el *ensayo III*, al igual, que los alcoholes superiores, en condiciones de extracción máxima de etanol.
8. Los compuestos lactato de etilo, hexanol, acetoína, alcohol bencílico, hexenoles, succinato de etilo y 2-feniletanol, aumentan su concentración en la fracción desmetilada. En general, este aumento es función del flujo de destilado a desmetilar, como se observa en el ensayo IV, con (150 L/h), donde la concentración de dichos compuestos aumenta notablemente. En el caso de la columna de 42 platos, no se observan grandes cambios en este tipo de compuestos analizados. Por tanto, el uso de la columna de 32 platos ha desvelado que en función del poder de extracción de metanol, ciertos compuestos aumentan ligeramente.
9. Con respecto, a otros compuestos aromáticamente importantes, como los terpenoles con aromas frutales y florales (linalol, α -terpineol, nerol, geraniol, citronelol, óxido A y óxido B); alcoholes minoritarios, tales como el pentanol, heptanol, octanol, nonanol, y decanol, y los ésteres de cadena larga con aromas a cera, su aumento es más representativo en el *ensayo IV*, con baja extracción de metanol (150 L/h), tal como se indica en la (Tabla IV.9).

Tabla IV.8. Compuestos volátiles principales en distintos ensayos con columnas desmetilantes.

ΣAlc.sup.: 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol (isoamílicos) y 1-butanol. *ΣEsteres etílicos*: hexanoato, octanoato, decanoato, dodecanoato de etilo.

Ensayo	42 platos						32 platos								
	I			II			III			IV (4 L/h MeOH)					
	T	D	%D	T	D	%D	T	D	%D	T	D (200 L/h)		%D	D (150 L/h)	
Etanal	144,1	nd	100	105,07	2,13	98	150,46	19,73	87	189,76	13,99	93	2,24	99	
Isobutanol	0,96	nd	100	1,01	nd	100	2,33	0,22	91	1,77	0,11	94	nd	100	
Formiato de etilo	14,57	nd	100	2,16	0,15	94	4,79	0,52	89	8,88	0,83	91	0,35	96	
Acetato metilo	9,33	nd	100	4,81	0,12	98	9,26	0,41	96	15,49	0,68	96	0,03	100	
Acroleína	38,08	nd	100	5,60	0,03	99	17,62	1,20	93	14,53	3,69	75	0,18	99	
Acetato etilo	257,3	nd	100	172,6	11,63	93	212,4	19,67	91	456,0	33,23	93	4,09	99	
Acetal	121,9	nd	100	84,6	1,38	98	200,2	22,36	89	266,1	20,42	92	2,81	99	
Metanol	6397	749	88	1392	1008	28	1496	914	39	872	612	30	813	7	
Butirato etilo	1,29	1,23	4	0,07	nd		0,74	0,45	38	1,63	1,20	26	0,44	73	
2-butanol	3,84	4,25	-11	0,98	1,37	-40	5,66	4,19	26	4,38	4,63	-6	5,71	-30	
Propanol	43,30	46,0	-6	47,95	54,57	-14	68,66	63,61	7	60,77	68,09	-12	75,60	-24	
Isobutanol	38,25	41,1	-8	57,78	67,64	-17	95,89	88,59	8	111,09	126,97	-14	105,63	5	
Acetato isoamilo	0,28	0,36	-32	0,63	1,00	-58	1,51	1,07	29	3,70	3,72	-1	3,98	-7	
Alcohol alílico	0,49	0,73	-49	0,28	0,25	9	0,11	0,30	-166	0,55	0,38	30	0,13	76	
1-butanol	2,14	2,29	-7	3,72	4,33	-16	6,08	5,80	5	4,18	5,04	-21	6,71	-61	
2-metil-1-butanol	25,90	26,9	-4	32,75	38,21	-17	41,82	38,04	9	59,33	63,22	-7	46,17	22	
3-metil-1-butanol	89,75	97,4	-9	115,44	134,50	-17	100,85	94,46	6	171,24	172,68	-1	111,28	35	
Hexanoato etilo	0,35	0,29	16	1,93	2,07	-7	1,39	1,17	15	3,78	3,81	-1	4,11	-8	
Acetato de hexilo	0,07	0,08	-10	0,19	0,24	-28	0,68	0,62	-9	0,36	0,46	-25	0,51	-29	
Acetoina	4,91	5,29	-8	1,74	2,21	-27	1,55	1,50	3	1,23	1,52	-24	1,66	-35	
Lactato etilo	48,50	49,93	-3	96,00	111,71	-16	70,00	68,52	2	22,73	32,61	-43	77,80	-242	
Hexanol	7,90	8,10	-2	22,38	25,83	-15	16,70	16,38	2	14,38	18,04	-25	18,52	-29	
trans-3-hexanol	0,10	0,14	-40	0,47	0,55	-18	0,44	0,41	6	0,21	0,28	-32	0,44	-107	
cis-3-hexanol	0,42	0,46	-11	1,01	1,22	-21	0,99	0,93	7	0,67	0,67	0	0,98	-46	
trans-2-hexanol	0,20	0,27	-36	3,34	3,89	-16	0,59	0,54	9	0,45	0,64	-43	0,66	-47	
cis-2-hexanol	nd	nd		0,14	0,20	-40	0,08	0,14	-68	0,09	0,08	8	0,15	-69	
Octanoato etilo	0,19	0,21	-10	3,02	3,35	-11	1,63	1,44	11	5,23	4,58	12	4,71	11	
Decanoato etilo	0,50	0,57	-15	3,68	4,14	-13	1,39	1,44	-4	2,57	2,62	-2	2,44	5	
Succinato etilo	3,16	3,53	-12	0,51	0,63	-23	0,30	0,50	-68	0,33	0,31	8	0,53	-58	
Dodecanoato etilo	0,15	0,10	34	0,15	0,16	-6	0,14	0,14	-6	0,09	0,07	21	0,13	-39	
Acetato feniletilo	0,36	0,37	-3	0,37	0,41	-9	nd	nd		nd	nd		nd		
Alcohol bencílico	0,83	1,10	-33	1,21	0,89	26	1,20	1,03	14	1,02	1,13	-11	1,21	-19	
2-feniletanol	3,39	3,35	1	2,55	2,69	-6	2,69	2,21	18	1,69	1,86	-10	2,27	-34	
<i>Suma esterés cadena corta</i>	1,18	1,16	1	8,77	9,71	-11	4,54	4,21	7	11,67	11,09	5	11,39	2	
<i>Suma alc. sup.</i>	203,1	218,1	-7	258,6	218,1	16	318,9	218,1	32	410,9	440,6	-7	351,1	15	
<i>Suma acet. alc. sup.</i>	0,70	0,81	-46	1,19	1,64	-95	2,19	1,29	96	4,06	4,18	-26	4,49	-48	

**Tabla IV.9.** Otros compuestos estudiados en columnas desmetilantes.

T: Testigo; D: fracción desmetilada

Ensayo IV (150 L/h)	T	D
Suma Terpenoles ($\Sigma\alpha$ -terpineol, hotrienol, linalol, nerol, citronelol, geraniol, Ox A y Ox B)	2,70	2,98
Suma Ésteres pesados (Σ tetradecanoato de etilo+hexadecanoato de etilo+ octadecanoato de etilo+ 9-octadecenoato de etilo+ 9,12-octadecadienoato de etilo+ 9,12,15-octadecatrienoato de etilo)	7,48	12,06
Suma de Alcoholes minoritarios (Σ 1-pentanol+1-heptanol+1-octanol+1-nonanol+1-decanol)	1,26	1,46

6. ESTUDIO PREVIO DE AGUARDIENTES OBTENIDOS EN UN DESALCOHIZADOR.

SISTEMAS UTILIZADOS

Se han evaluado un desalcolizador y un Baño María (METALINOX S.N.C. di BARISON. Gardolo/TN), como aparecen en la Figura III.4.

EXPERIENCIAS REALIZADAS Y MUESTRAS

Para evaluar la eficacia y calidad del aguardiente obtenido utilizando esta tecnología se han realizado dos ensayos:

1º. Ensayo. Desalcolizar el orujo en continuo, donde se procesan entre 1500-2000 kg/h para la obtención de una flema, de graduación alcohólica aproximada de 20-40%. Posteriormente esta flema se redestila en un alambique baño maría, con aprovechamiento de los corazones, obteniéndose un rendimiento alcohólico de 4-4,5 % de alcohol puro por cada 100kg de orujo en la fracción "*corazones*".

2º. Ensayo. Destilación directa en el mismo baño María utilizado en el experimento 1º, separando las fracciones de "*cabezas*", "*corazones*" y "*colas*". En este sistema se destilan en torno a 600-800kg de orujos en 2,5-3h, con rendimientos variables (2,5% de alcohol puro/100 Kg de orujo en la fracción "*corazones*").

Como en ensayos realizados anteriormente dentro de éste capítulo, el cierre y precintado de éstos equipos, hace difícil la obtención de muestra en cada del proceso. Así en este ensayo se han estudiado las siguientes muestras, que se recogen en la Tabla IV.10.



Tabla IV.10. Muestras disponibles en los ensayos realizados en un desalcolizador.

TIPO DE DESTILADO	CLAVE
FLEMA	FLEMA
REDESTILADO	REDEST
DESALCOLIZADOR + REDESTILADO BAÑO MARÍA	MUESTRA 1
DESTILADO BAGAZO DIRECTO BAÑO MARÍA	MUESTRA 2

Se hizo un ensayo (1º), utilizando orujo blanco procedente de un silo (sistema de almacenamiento de aproximadamente 40Tm), obteniéndose una muestra FLEMA, en el desalcolizador, que posteriormente se redestila obteniéndose la REDESTILADO.

Por otro lado, ensayo (2º), a partir de un mismo tipo de orujo banco almacenado en condiciones similares, una parte de este silo se destila utilizando el desalcolizador y la redestilación en baño maria, (siendo imposible la obtención de una muestra intermedia de flema como en el caso anterior), y la otra parte del silo, destilado el mismo día, se destila directamente en el baño maria.

RESULTADOS

Los resultados de los compuestos volátiles principales se muestran en la Tabla IV.11.

1. Se observa que en la flema se concentran muchos productos de colas (acidez total muy elevada y pH muy bajo). Con la redestilación de la flema se corige esta situación. En el ensayo (2º), se obtienen “*corazones*” (flema) (muestra 1), con elevada graduación alcohólica y baja acidez total. Estos resultados son coincidentes con los del ensayo anterior. Los resultados de la muestra 2, destilación directa del orujo en el baño maría, son similares a otros obtenidos, aparentemente con aprovechamiento de “*colas*”.



2. Puede verse que en la flema (desalcolización), se produce un arrastre de compuestos volátiles de cabezas, pero principalmente de “colas”, valores altos de metanol, acetoína, lactato de etilo, succinato de etilo, benzaldehído, furfuraldeído (furfural), alcohol bencílico, 2-feniletanol, que coincide con el observado con la acidez total y pH.

Tabla IV.11. Compuestos volátiles principales en los distintos ensayos utilizando un desalcolizador.

	FLEMA	REDEST	MUESTRA1	MUESTRA2
Grado	25,4	85,50	83,4	56,40
Acidez total (g/HL a.a.)	150,4	17,50	14,17	71,45
pH	3,19	5,03	4,76	4,13
	g/HL a.a.			
Isobutanol	0,15	0,06	0,05	0,17
Formiato de etilo	1,20	2,38	1,39	0,84
Acroleína	0,65	13,22	5,97	0,87
Etanal	125,46	78,74	24,60	20,61
Acetal	10,92	256,86	88,28	19,57
Aldehídos totales	129,53	174,55	57,53	27,91
Acetato de metilo	5,83	12,89	4,73	0,85
Acetato de etilo	238,94	324,41	138,84	42,86
Metanol	1230,40	1153,48	1423,47	993,07
1-butanol	3,77	0,75	9,12	7,34
2-butanol	2,21	3,22	5,89	15,31
1-propanol	62,19	68,82	59,49	75,00
Isobutanol	62,87	0,86	79,26	101,22
Alcohol alílico	0,20	1,39	0,18	0,91
2-metil-1-butanol	32,91	43,13	32,31	46,58
3-metil-1-butanol	126,22	158,72	85,90	123,03
Suma alc. sup.	290,37	276,88	272,16	369,38
Hexanol	12,37	15,22	14,75	25,78
<i>trans</i> -3-hexenol	0,49	0,28	0,31	0,49
<i>cis</i> -3-hexenol	1,01	0,52	0,69	1,30
<i>trans</i> -2-hexenol	0,23	0,22	0,51	1,02
Acetoína	106,16	0,04	1,71	10,69
Lactato de etilo	114,32	70,98	141,17	101,34
Succinato de dietilo	3,77	2,09	2,36	3,85
Benzaldehído	1,03	0,87	0,93	1,67
Furfural	0,54	0,33	0,33	2,07
3-etoxi-1-propanol	3,56	0,11	0,22	1,26
1-Octen 3-ol	0,17	0,27	0,12	0,14
Alcohol bencílico	3,80	0,16	0,40	2,29
2-Feniletanol	25,46	0,95	1,39	12,16



3. Otros compuestos minoritarios se muestran en la Tabla IV.12. Los resultados muestran que el contenido en ésteres, tanto los de cadena corta como los pesados, como los terpenoles son mayores si se utiliza directamente el Baño maría como sistema de destilación. Sin embargo, estos resultados deberían verificarse con un nuevo estudio para descartar una mala separación de “cabezas”.

Tabla IV.12. Compuestos volátiles minoritarios obtenidos con y sin desalcolizador.

	FLEMA	REDEST	MUESTRA1	MUESTRA2
	g/HL a.a.			
Acetato de isoamilo	0,84	2,95	0,50	0,34
Acetato de hexilo	nd	nd	0,01	0,03
Acetato de feniletilo	0,97	1,00	0,33	0,57
Suma de acetatos	1,81	3,95	0,84	0,94
Butirato de etilo	0,79	0,04	0,29	0,83
Hexanoato de etilo	nd	2,32	0,96	0,52
Octanoato de etilo	nd	2,17	1,06	1,90
Decanoato de etilo	0,70	3,35	2,55	4,04
Dodecanoato de etilo	0,03	1,42	1,51	2,34
Suma de ésteres (C6-C12)	0,72	9,25	6,08	8,79
Miristato de etilo	0,03	0,38	0,58	0,93
Palmitato de etilo	0,31	2,04	4,18	21,10
Estearato de etilo	nd	nd	nd	0,45
Oleato de etilo	nd	0,08	0,16	2,81
Linoleato de etilo	nd	0,48	0,87	14,24
Linolenato de etilo	nd	0,17	0,35	5,37
Suma ésteres pesados (C14-C18)	0,34	3,14	6,15	44,91
<i>trans</i> -furan linalool oxido	0,54	0,50	1,23	2,83
<i>cis</i> -furan linalool oxido	0,29	0,22	0,48	0,72
Linalool	5,55	0,23	0,60	0,51
α -Terpineol	0,04	0,10	0,22	0,22
Citronelol	0,15	0,11	0,15	0,19
Nerol	nd	0,03	0,04	0,11
Geraniol	0,01	0,11	0,19	0,44
Ho-trienol	0,40	0,06	0,13	0,52
Suma de terpenoles	6,99	1,36	3,02	5,53

7. CONCLUSIONES GENERALES.

La Tabla IV.13. muestra los sistemas de destilación evaluados en la presente tesis, encontrados en Galicia, así como las ventajas e inconvenientes para cada caso.

Tabla IV.13. Resumen de los sistemas de destilación utilizados en Galicia

SISTEMA DE DESTILACIÓN	DESTILERIA	DURACIÓN	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Alquitara	Pequeña No habitual	7-8h/ciclo	Económico. No necesario vapor.	Duración larga destilación. No control.
Alambique	Pequeña. Habitual.	3-4h/ ciclo	Económico. No necesario vapor.	Poca rectificación..Duración media la destilación.
AV "sistema portugués", deflemador lenticular.	Mediana / Grande. Habitual.	60-90min/ ciclo	Económico. Fácil control de la destilación y separación de las fracciones .	> Proporción de productos de "colas":metanol, succinato de dietilo y 2-feniletanol.
AV columna rectificación (Inox) (10 platos), deflemador tubular.	Mediana /Grande Habitual.	60min/ ciclo	< Proporción de productos de"cabeczas" >rendimiento alcohólico. Fácil control. Repetitivo	> Proporción de productos "colas".
AV columna rectificación (Cu) (5 platos), deflemador lenticular	Mediana y Grande. No habitual.	90-120 min/ ciclo	Económico. >rendimiento alcohólico. Mejor separación de las "cabeczas". Fácil control	> Proporción productos "colas". Menos repetitivo que el anterior.
Baño María	Mediana y Grande. No habitual.	2-3h/ ciclo	<Proporción de "cabeczas" >rendimiento alcohólico <MeOH > Presencia de compuestos favorables	Necesita un correcto control de la Tª deflemador (40°C-60°C). <Proporción de alc sup.. Coste elevado inicial para pequeñas destilerías
Columnas Desmetilantes	Grande. No habitual.	200L/h, 150 L/h	Disminución del MeOH hasta un 90% (depende nº de platos). >Hasta 95% de disminución aldehídos y acetato de etilo Se puede automatizar	Coste elevado inicial para pequeñas destilerías. Se necesita una buena formación para optimizar su empleo
Desalcolizador	Grande. No habitual.	1500-2000Kg/h	Procesado de orujo rápido Se puede automatizar	Elevado coste. Se necesita una buena formación para optimizar su empleo. Puede cambiar el perfil tradicional del aroma

CAPÍTULO V. DETERMINACIÓN DEL PERFIL AROMÁTICO DE AGUARDIENTES DE ORUJO MONOVARIETALES EXPERIMENTALES.

En este capítulo se estudia el perfil aromático de los aguardientes experimentales obtenidos a partir de las principales variedades de uva gallegas.

En el mercado español, y concretamente en el gallego, no es habitual encontrar aguardientes monovarietales 100%, y son pocos los ejemplos, siendo la variedad Albariño la más habitual, por la gran cantidad de hectáreas de viñedo platadas. También existe algún ejemplo en el caso de Treixadura (Zona del Ribeiro) y de Godello (Valdeorras). En este capítulo se estudiarán analíticamente aguardientes de estas variedades.

Entre otras variedades de *Vitis vinífera L.*, Dona Branca, Torrontés, Loureira, son de uso minoritario, y en algunos casos en fases de recuperación. Normalmente se utilizan en conjunto con las variedades mayoritarias anteriormente mencionadas, en la elaboración de vinos para obtener perfiles diferentes. Por ello, la separación de estos *bagazos* en origen es una tarea difícil.

Los aguardientes experimentales monovarietales estudiados en este capítulo, fueron obtenidos en la destilación de los orujos o *bagazos* previamente fermentados de forma espontánea, de cada una de las variedades estudiadas.



Entre la variedades blancas son estudiadas el Albariño, Godello, Treixadura, Torrontés, Loureira, Dona Branca, mientras las variedades tintas son Mencía, Sousón y Brancellao.

En esta tesis, las uvas objeto de estudio, se han vinificado, fermentado y destilado separadamente a lo largo del periodo 2003-2009 en EVEGA, garantizando la destilación de orujos monovarietales.

Parte de este estudio está resumido en un artículo publicado (**apartado 1**), donde se diferencian algunas de las variedades de *Vitis vinífera L.* estudiadas, concretamente las más aromáticas.

A continuación, en el **apartado 2**, se expone la caracterización analítica de los componentes volátiles de aguardientes obtenidos de las principales variedades tintas; Mencía, Brancellao, y Sousón.

1. **CARACTERIZACIÓN DE AGUARDIENTES DE ORUJO MONOVARIETALES DE LAS PRINCIPALES VARIEDADES DE *VITIS VINIFERA L.* AUTÓCTONAS DE GALICIA: LOUREIRA, ALBARIÑO, GODELLO, TREIXADURA, DONA BRANCA Y TORRONTÉS.**

Los resultados referentes a esta parte del capítulo se recogen en el artículo que aparece a continuación:

**CHARACTERISATION AND DIFFERENTIATION OF MONOVARIETAL
GRAPE POMACE DISTILLATE FROM NATIVE VARIETIES OF GALICIA**

J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 9657–9665

DOI:10.1021/jf101480m

CHARACTERISATION AND DIFFERENTIATION OF MONOVARIETAL GRAPE POMACE DISTILLATE FROM NATIVE VARIETIES OF GALICIA

CRISTINA LÓPEZ-VÁZQUEZ[†], MARÍA HERMINIA BOLLAÍN[‡], SERGIO MOSER[§], IGNACIO ORRIOLS[†]

[†] Estación de Viticultura y Enología de Galicia-INGACAL, Ponte San Clodio, 32427 Leiro, Spain, [‡] Analytical Chemistry, Nutrition and Bromatology Department. Faculty of Chemistry, University of Santiago de Compostela 15782 Santiago de Compostela, Spain, and [§] Agricultural Institute of San Michele all'Adige (IASMA), Research Centre, Agro-Food Department, Via Mach 1, 38010 San Michele all'Adige (Trento), Italy.

Abstract

Monovarietal grape pomace distillates (orujo) of six native varieties of *Vitis vinifera* L. from Galicia (Albariño, Treixadura, Godello, Loureira, Dona Branca, Torrontés) have been thoroughly analyzed considering esters, alcohols, mayoritary aldehydes, monoterpenes, sesquiterpenes, norisoprenoids and diterpenes.

Albariño and Loureira distillates showed similar profiles of the terpenic compounds resulting the Loureira products having higher contents of monoterpenols. Native Torrontés distillate from Galicia is principally characterized by marked levels of some sesquiterpenes like cadinene isomers and epizonarene. On the other hand, Treixadura, Godello, and Dona branca grape pomace distillates seem not to have any marked terpenic content and their single separation is difficult. PCA data treatments showed a good separation among the terpenic rich varieties. Also, the p-menthen-9-al isomers, typical flavour in honey citrus and dill herb (derived from 8-hydroxylinool), is reported for the first time in grape pomace distillate.

KEYWORDS: GC-MS; grape pomace distillate; variety; sesquiterpenes.



1. INTRODUCTION

The name “Orujo” identifies the spirit, produced in Galicia (Spain), by the distillation of fermented grape pomace, yielding a distillate with ethanol contents of less than 86% (v/v) (Regulation EEC N.110/2008). Attachment II describes the denomination of origin “Orujo de Galicia”, the only one in Spain. Similar spirits have equivalent appellations, such as Italian “grappa”, French “eau-de-vie de marc”, Portuguese “bagaçeira” and Greek “tsipouro”.

Volatile compounds of grape pomace distillate vary according to yeast and bacteria metabolites, the conditions and duration of storage and grape variety. Several variety markers as monoterpenes, norisoprenoids and benzenoids can be naturally present in the berry both as free and bound forms, these latter being more or less hydrolyzed into free forms during yeast fermentation and storage period by enzymatic and chemical processes, or chemically by distillation process itself. Macrocomponents like higher alcohols, acetaldehyde, ethyl acetate, 1,1-dioxyethane, methanol, fatty acids ethyl esters and ethyl esters originate during fermentation (1-3).

Particular attention has been devoted in the last years to the analytical characterization of the varietal aroma of grape pomace distillate (orujo) from white grapes like Albariño, Godello and Treixadura. (4-6), but in most of these cases the number of samples was insufficient to classify the varieties.

In this work the aroma fraction of the spirits obtained from six grape varieties native to Galicia (Spain) was characterized by gas chromatography (GC) coupled either with flame induction detector (FID) or mass spectrometry (MS). The grape pomace distillates of *Vitis vinifera* L., Albariño, Treixadura, Godello, Loureira, Dona Branca, Torrontés varieties were cultivated in Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA) over 7 years, keeping constant both process of preparation and fermentation of the mash. The autochthonous grape varieties Loureira, Dona Branca,

and Torrontés are not frequently used in industrial wineries for the elaboration of monovarietal grape pomace distillate. We focused our attention principally on compounds potentially linked to varietal peculiarities, extending our investigations to the others compounds that are being reported for the first time.

Therefore, the aims of the present work are twofold: (1) to develop and validate a simple method for direct determination of aromatic compounds (monoterpenols, minority alcohols, ethyl esters and other compounds present in Galician orujo), and (2) to characterize more deeply the orujo distillate profiles of 6 varieties of autochthonous (*Vitis vinifera* L.) grapes from Galicia.

2. MATERIALS AND METHODS

Orujo Samples. White Grapes of the Albariño, Treixadura, Godello, Loureira, Dona Branca, Torrontés varieties were harvested at ripeness over the years 2003 to 2008. The vintages are not referred to all the quoted varieties in reason of not availability of grape pomaces in each vintage. So, 25 samples were selected to this research; Albariño samples: vintages 2003, 2004 and 2007 (two samples from different systems of distillation); Dona Branca samples: vintages 2004, 2007, 2008; Loureira samples: vintages 2003, 2006, 2007, 2008; Godello samples: vintages 2003, 2004, 2005 (two samples), 2006, 2007, 2008; Treixadura samples: vintage 2003, 2004, 2005, 2007 and Torrontés samples: vintages 2007, 2008. The mash was fermented at a controlled temperature in two types of plastic recipients of approx. 50-120 kg. The mash conserved under the residual CO₂ was distilled 4-8 weeks after fermentation in a copper pot still or steam pressure system carrying out the same head and tail cuts. All samples were distilled in experimental distillery and these were stored without dilution to the moment of performance of analysis. Whereas Albariño and Godello, major grape varieties cultivated in Galicia, are usually elaborate separately for industrial distilleries and their distillates are available commercialy,



distillates from Treixadura, Loureira, Dona Branca and Torrontés grape pomace are not available.

Reagents. *trans* 2-hexen-2-ol, isobutyl acetate butyl acetate, isoamyl acetate, 3-hydroxy-2-butanone, ethyl heptanoate, 3-ethoxy-1-propanol, ethyl octadecanoate, isoamyl hexanoate, isoamyl octanoate, ethyl hexadecanoate, ethyl tetradecanoate, 1-octen-3-ol, 1-heptanol, furfuraldehyde, benzaldehyde, 1-octanol, isoamyl dodecanoate, β -damascone, α -ionone, β -ionone were purchased from *Sigma Aldrich (Madrid, Spain)* with the highest purity available. Isoamyl lactate, Isoamyl decanoate were supplied from *TCI Europe N V (Belgium)*. Hexanol, ethyl lactate, benzyl alcohol, ethyl butyrate, hexyl acetate, ethyl dodecanoate diethyl succinate, 2-phenylethyl acetate, and 2-phenylethanol supplied either by *Merck (Darmstadt, Germany)*. *Trans* 3-hexen-1-ol, *cis* 3-hexen-1-ol, ethyl hexanoate, 1-pentanol, ethyl octanoate, ethyl 9-octadecenoate, ethyl 9,12-octadecadienoate, ethyl 9,12,15-octadecatrienoate, linalol, geraniol, citronellol, nerol, α -terpineol, ethyl octadecanoate, ethyl decanoate, 1-nonanol, 1-decanol, 5-methylfurfural and eugenol was purchased from *Fluka, (Madrid, Spain)*. *trans* furan linalool oxide *cis* furan linalool oxide (preparation of mixture isomers) was provided from Instituto Agrario de San Michelle all'Adige. (IASMA, Trento-Italy).

Chemical Analysis. *Classical parameters.* The most usual parameters were determined according to the Office International de la Vigne et du Vin (OIV). Ethanol (% v/v), and total acidity were determined according to the methods given by (7).

GC-FID and GC-MS conditions. The distillates were submitted to analysis of the volatile compounds with GC-FID, with direct injection of the rough distillate and GC-MS with solid phase extraction.

Analyses were carried out using two different columns. A capillary column CP-WAX-57 CB (Varian) (50 m x 0,32 mm I.D. x 0,2 μ m film thickness) on a Agilent 6890



(Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) equipped with split/splitless injector and FID, was used for evaluation of the macroconstituents according (8).

Separations of the rest of compounds was done using a Supelcowax 10 capillary column (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm film thickness; Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA) in a Varian CP3900. The carrier gas used was hydrogen at a constant flow rate of 2.3 mL/min. The injector and detector temperatures were 270°C and 250°C respectively. The temperature program was from 55°C to 190°C (held for 6 min) at 2.5°C/min using split injection mode (split ratio 1:12). All measurements were made in triplicate.

With the aim of verifying the FID dosage of some compounds and determining that of other compounds present in low quantities after a solid phase extraction an Agilent 6890 gas chromatograph equipped with a mass spectrometric detector (MSD) model 5973N *inert* was employed (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn, Germany). The column used was a Supelcowax 10, the same column previously described. The mass spectrometer was operated in the electron ionization mode at a voltage of 70 eV. The source temperature was 230°C; the quadrupole temperature selected was 150°C.

Peak identification was carried out by comparing two spectral libraries; Registry of Mass Spectral Data with Structures, Wiley 6.I, (NY, USA) and Nist Mass (rev 05) Spectral Database, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA. MS identifications were confirmed by comparing GC retention times with pure standards when available, in the other cases, the compounds were tentatively identified. We also used the injection of retention index standards (Sigma, St. Louis, MO, USA) of C8 to C32 aliphatic hydrocarbons dissolved in methanol to calculate the Kovats-type gas chromatographic retention indices in Carbowax phase (PEG).

Isolation of microconstituents. The extraction of some monoterpenes, sesquiterpenes, diterpenes, norisoprenoides and other compounds was carried out with a solid extraction procedure. The extraction was performed according to (9), with



some modifications to the distillate. Isolute (IST Ltd., Mid Glamorgan, U.K.) ENV+ cartridge packed with 1g of highly cross-linked-styrene-divinyl benzene (SDVB) polymer was sequentially conditioned with methanol (15 mL) and distilled water (20 mL). Then, a sample of 10 mL diluted with 50 mL of distilled water and containing 0,25 mL of internal standard (2-octanol at 112 mg/L in 50% hydroalcoholic solution) was passed through the SPE cartridge at around 2 mL/min. The sample was washed first with 20 mL of a methanol-water mixture (15% v/v) and 20 mL of water. The analytes were recovered by elution with 30 mL of dichloromethane. At the solution was added 60 mL of pentane, was dried Na_2SO_4 and concentrated to 1, 0 mL on a small Vigreux column and further reduced to 200 μL prior to GC analysis. All samples were carried out in duplicate.

Quantitation. Quantitative evaluation was carried out by the internal standard method (4-methyl-2-pentanol for macroconstituents and 2-octanol for the rest of compounds) with appropriate calibration curves based on pure compounds. In the case of absence of pure products, the compounds were quantified as 2-octanol equivalents (Response Factor=1), with target ions selected for each compound identified. The concentrations of volatile compounds were calculated as milligrams in 100 % ethanol (mg% mL p.a.) following the CE Regulation 2870/2000.

Statistical analyses. Univariate statistical analysis (one-way ANOVA) was applied to the data to determine significant differences between the orujo samples depending on variety; the model was statistically significant with a value of $P \leq 0, 01$, and post hoc multiple-comparison tests using Duncan's test. The variables that showed high significance were used in the Principal Component Analysis (PCA). PCA were applied to obtain visualization in a reduced dimension of the structure of the data. All statistical analyses were performed with the software package SPSS 14.0 (SPSS Inc., Chicago, IL).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Validation of the analytical method. Triplicate calibration graphs at seven concentrations levels were constructed by least square linear regression using the results for a standard solution of minor compounds. Concentration ranges, slopes, correlation coefficients of calibration curves and detection limits (LOD) and reproducibility are shown in **Table 1**. The values correlations coefficients (r) obtained were from 0,9930 for *cis* furan linalool oxide to 0,9999 for *trans* furan linalool oxide, 1-octen-3-ol, ethyl nonanoate and ethyl dodecanoate. LOD showed values below 0,25 mg/L in all cases. Method reproducibility (intralaboratory) (RSD %) was assayed by the repeated analysis of one distillate three different days during 1 month: 10 analyses (1distillates x 2 injections x 5 days). Results showed that the method is satisfactory in terms of reproducibility. The highest RSDs are for nerol (24,8%), and 1-octen-3-ol (12,2%). The rest of compounds are below 10, 5% (RSD %).

Major volatile compounds in orujo distillate. As regards to the macroconstituents in **Table 2**, we observed the methanol mean content of each variety varied from 403, 4 mg%_{mL} p.a. for Torrontés to 635,0 mg%_{mL} p.a. for Albariño distillate, and never exceeds the legal limit of 1000 mg%_{mL} p.a. (Council Regulation (EEC) N° 110/2008).

Acetaldehyde is a direct alcoholic fermentation by-product and neither the grape cultivar nor the presence of wine in the orujo to be distilled affects its content. The sum of acetaldehyde and 1, 1-diethoxyethane (acetal) shows rather low values. This means that, generally, the spirits have been fermented, distilled and aged under favorable conditions and without intervention of unwanted bacteria.

Mean concentration of ethyl acetate in the studied samples ranged between 135, 5 and 83, 3 mg%_{mL} p.a. These values are similar to others (4, 8, 10, and 11).



The sum of higher alcohols ranged from 236, 2 mg%_{mL} p.a. for Godello distillate to 329,6 mg%_{mL} p.a. for Loureira distillate.

The amount of 2-butanol increase by means of bacterial spoilage in the ensiled pomace when pomace pH value is quite high and below 2,0 mg%_{mL} p.a. is considered marc without bacterial events. In this case, 2-butanol, ranged from 0,10 mg%_{mL} p.a. for Dona Branca distillate to 0,82 mg%_{mL} p.a. for Albariño distillate.

The compound 1-hexanol is partially an alcoholic fermentation product (it mostly derives from 1-hexanal and *trans* 2-hexen-1-al/ *trans* 2-hexen-1-ol by yeast reduction activity) and its origin may be linked to grape variety for the lipoxygenase activity which can be connected also to the grape maturity, according to (12) as well as to the type of skin contact-pressing technology. In our case, Dona Branca and Loureira distillates have shown the lowest concentrations of 1-hexanol, but differences were not significant ($P \leq 0,01$).

Ethyl lactate concentrations ranged between 21,3 and 51,7 mg/mL a.a. Lactic acid bacteria spoilage increases its concentration and contributes negatively to the distillate organoleptic quality (13), but not in studied cases.

Esters. The results are summarised in **Table 3**. The content of ethyl esters of fatty acids from hexanoate to ethyl dodecanoate, with a ripe fruit aroma, is lower for Godello and Treixadura. Esters of higher molecular weight from ethyl tetradecanoate to 9,12,15-octadecatrienoate, with a waxy-rancid hint, are depending on yeast level in the fermented pomaces by working on raw distillates (14). They derived from the yeast which they are extracted by distillation. Higher levels are in products with more yeasts. The C18 acids ethyl esters profile depends also on the yeast type and relevant nutrition. Treixadura and Loureira are the distillates with the lowest values.



Table 1. Concentrations Interval, Absolute Reponse Factors of Standards, Correlation Coefficients of Calibration Curves, Detection Limits (LOD) and Relative Standard Deviations.

^aCompounds are listed in order of elution from Supelcowax 10 capillary column. ^bRSD%: reproducibility per 10 analysis.

Compounds ^a	Range mg/L (n=7)	Slope	r	LOD (mg/L)	%RSD ^b
Ethyl butyrate	0,11-11,3	0,179	0,9951	0,201	4,55
Isobutyl acetate	0,056-5,65	0,634	0,9975	0,026	7,80
Butyl acetate	0,093-4,65	0,597	0,9955	0,036	10,27
Isoamyl acetate	0,1525-15,25	0,404	0,9976	0,058	4,18
Ethyl hexanoate	0,5015-50,15	0,437	0,9982	0,074	2,98
1-Pentanol	0,072-7,15	0,828	0,9953	0,035	2,83
Hexyl acetate	0,058-5,80	0,575	0,9982	0,042	9,28
3-Hydroxy-2-butanone	0,1935-19,30	0,272	0,9968	0,085	10,44
Ethyl heptanoate	0,076-7,65	0,733	0,9983	0,040	3,39
<i>trans</i> 3-hexen-1-ol	0,083-8,25	0,879	0,9998	0,019	5,15
3-Ethoxy-1-propanol	0,103-10,40	0,313	0,9974	0,107	7,27
<i>cis</i> 3-hexen-1-ol	0,077-7,70	0,859	0,9993	0,046	6,11
<i>trans</i> 2-hexen-1-ol	0,1093-10,95	0,776	0,9992	0,107	1,13
Ethyl octanoate	1,0623-106,23	0,633	0,9989	0,116	3,65
<i>trans</i> Furan linalool oxide	0,1078-10,78	0,562	0,9999	0,123	3,49
Isoamyl hexanoate	0,0917-9,16	0,686	0,9990	0,078	7,71
1-Octen-3-ol	0,055-5,50	0,975	0,9999	0,068	12,23
1-Heptanol	0,108-10,88	0,932	0,9996	0,043	2,71
<i>cis</i> Furan linalool oxide	0,088-8,884	0,696	0,9930	0,043	7,40
Furfural	0,147-14,73	0,736	0,9980	0,072	3,40
Ethyl nonanoate	0,11-11,08	0,795	0,9999	0,046	3,15
Linalol	0,086-8,63	1,012	0,9990	0,054	5,62
Benzaldehyde	0,102-10,24	0,871	0,9998	0,047	4,56
1-Octanol	0,108-10,79	0,919	0,9983	0,031	1,15
Ethyl decanoate	1,051-105,1	0,741	0,9996	0,079	3,05
Isoamyl octanoate	0,051-5,1	0,956	0,9988	0,114	4,71
1-Nonanol	0,088-8,8	1,079	0,9991	0,019	5,29
Diethyl succinate	0,1845-18,45	0,329	0,9953	0,152	4,17
α -terpineol	0,1945-19,45	0,709	0,9969	0,065	4,31
1-Decanol	0,095-9,5	1,107	0,9993	0,127	9,19
Citronellol	0,1855-18,55	0,859	0,9966	0,051	1,24
Nerol	0,0695-6,95	1,430	0,9979	0,029	24,85
2-Phenylethyl acetate	0,1215-12,15	0,552	0,9953	0,033	1,70
Ethyl dodecanoate	0,4415-44,15	0,831	0,9999	0,063	2,21
Geraniol	0,095-9,49	0,856	0,9946	0,055	6,72
Benzyl alcohol	0,1451-14,51	0,542	0,9960	0,075	5,94
2-Phenylethanol	0,670-67	0,468	0,9983	0,091	8,63
Ethyl tetradecanoate	0,076-7,63	0,993	0,9998	0,026	3,99
Isoamyl dodecanoate	0,074-7,35	1,004	0,9998	0,232	8,19
Ethyl hexadecanoate	0,08-8,100	0,712	0,9997	0,025	5,73
Ethyl octadecanoate	0,114-11,40	0,669	0,9991	0,052	4,93
Ethyl 9-octadecenoate	0,0585-5,85	0,599	0,9986	0,113	8,54
Ethyl 9,12-octadecadienoate	0,085-8,54	0,768	0,9987	0,041	7,17
Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate	0,076-7,64	0,733	0,9984	0,029	6,45



Isoamyl esters are compounds previously identified in others beverage with fruit aroma such as sparkling wine-cava (15) and also in grappa from *Moscato* (16). The results are not significantly different. Diethyl succinate ranged from 1,73 to 4,82 mg/mL a.a. The amount of this compound can increase by means of bacterial spoilage in the ensiled pomace when pomace pH value is quite high (13) although it may be linked to the intensity of the tail cut at the distillation.

Minoritary alcohols, monoterpenols and others compounds. The ratio of *trans* 3-hexen-1-ol and *cis* 3-hexen-1-ol (the last one with results different significant) is marker of the variety. This fact is showed in **Table 4**, where R (ratio isomers *trans/cis* 3-hexen-1-ol), is higher in Loureira and Godello varieties. This fact was also found in wines (17). Loureira and Albariño distillates have in common higher contents of *trans* 2-hexen-1-ol. The minor alcohols, 1-pentanol, 1-octanol and 1-nonanol showed significantly higher values in Albariño distillates. We can also observe very high values of benzylic alcohol in Torrontés distillates, which may be linked to the variety (typical of a hybrid variety (18)).

Varietal flavor contributions (sum of monoterpenols) were highest for the Albariño, and even more markedly, for the Loureira grape pomaces, as can be deducted from the high values shown in **Table 4**. The sum of monoterpenols in Loureira distillate is double that of Albariño distillate. We recall the small content of geraniol, nerol and citronellol, the so-called “skin monoterpenols”, with respect to linalool, and the dominance of *trans* furan linalool oxide on the *cis* isomer, according to the work on Albariño and Loureira wines by Versini et al. (17) and Loureira, Dona Branca and Treixadura wines by Falqué et al. (19).

Benzaldehyde values shown differences in Albariño and Godello distillates. It could come of microbiologic problems, but on the other hand, bound benzaldehyde of Godello wines reported (17) can be a marker of this variety.

Table 2. Content of Macroconstituents Present in Distillates Obtained from Grape Pomace from Various Galician Varieties.

	Albariño		Dona Branca		Loureira		Godello		Treixadura		Torrontés	
	Mean ^a	SD	Mean ^a	SD	Mean ^a	SD	Mean ^a	SD	Mean ^a	SD	Mean ^a	SD
Ethanol/ % v/v	62,88	13,33	64,87	7,49	52,00	13,40	55,90	10,36	51,53	11,15	57,90	4,60
Total acidity/g acetic-ac./hL.a.a	19,85	4,10	33,32	30,44	47,39	46,11	75,30	60,72	25,14	5,37	18,74	7,05
pH	4,96	0,40	4,81	0,28	4,42	0,33	4,56	0,39	4,50	0,27	4,76	0,14
Methanol	635,01	206,91	590,60	298,63	484,81	122,53	423,6	81,36	458,46	142,01	403,38	104,17
Ethyl acetate	100,02	51,09	121,65	124,56	55,40	37,91	135,50	107,74	115,04	74,36	83,25	34,61
Acetaldehyde	52,48	27,53	46,89	32,64	43,54	44,98	53,45	34,73	48,05	13,55	26,60	11,93
1,1-Diethoxyethane	47,43	27,33	38,65	30,72	23,41	16,42	52,14	38,87	42,48	16,96	12,34	10,14
Σ Acetaldehyde+1,1-diehoxyethane	99,91	45,71	85,55	37,19	66,95	59,39	105,50	70,12	90,53	19,12	38,94	1,79
<i>Higher alcohols</i>												
1-propanol	58,97	5,25	42,58	10,666	46,27	13,735	43,39	9,253	57,17	13,937	35,39	9,223
2-methyl-1-propanol	70,93	6,51	53,67	13,758	67,30	28,124	40,87	9,241	53,82	20,609	43,99	5,942
1-butanol	3,11	0,50	2,02	0,277	1,51	0,718	2,40	0,368	3,19	0,566	2,36	0,284
2-butanol	0,82	0,58	0,10	0,023	0,22	0,102	0,33	0,272	0,26	0,058	0,15	0,061
Allylic alcohol	0,61	0,44	0,14	0,164	0,15	0,165	0,22	0,122	0,36	0,425	0,22	0,136
2-methyl-1-butanol	52,34	10,15	36,42	3,183	49,82	11,164	31,27	9,546	33,77	7,303	35,78	6,964
3-methyl-1-butanol	139,13	21,68	119,63	14,732	164,71	16,742	118,22	18,800	131,18	13,062	133,24	26,781
Σ total higher alcohol ^c	324,48		254,32		329,61		236,16		279,13		250,76	
Ethyl lactate	21,30	10,37	41,12	17,90	26,86	12,22	44,89	19,51	51,70	26,35	49,81	8,23
1-Hexanol	7,42	3,66	3,49	0,56	3,08	2,22	4,63	1,73	6,94	3,95	5,17	1,53
Isobutyraldehyde	1,84	2,02	2,11	1,19	0,52	0,32	1,35	1,82	0,49	0,21	0,85	0,41
Ethyl formiate	4,25	4,12	3,49	1,53	1,69	0,65	2,34	2,35	1,95	0,91	2,20	0,10
Methyl acetate	7,53	6,33	3,63	2,59	1,21	0,56	7,14	7,63	7,45	9,14	1,31	0,20
2-Propenal	6,99	8,40	2,87	2,04	0,79	0,48	3,37	3,66	2,76	1,34	0,32	0,29

^a Average of each sample of this variety made in triplicate (mg/mL p.a.), ^b Σ 1-butanol, 2-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, allylic alcohol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol.

^c *R*: Acetaldehyde + 1,1-diehoxyethane.

Table 3. Content of Microconstituents (esters) Present in the Aromatic Fraction of Distillates Obtained from Grape Pomace from Various Galician Varieties.

	Albariño		Dona Branca		Loureira		Godello		Treixadura		Torrontés	
	n=5 ^b	SD	n=3 ^b	SD	n=4 ^b	SD	n=7 ^a	SD	n=4 ^b	SD	n=2 ^a	SD
<i>Acetates higher alcohols</i>												
Isobutyl acetate	0,10	0,09	0,05	0,02	0,06	0,05	0,05	0,02	0,05	0,03	0,16	0,11
Butyl acetate	0,40	0,36	0,20	0,15	0,11	0,11	0,43	0,55	0,13	0,08	0,08	0,07
Isoamyl acetate	0,67	0,42	0,50	0,29	0,26	0,11	0,45	0,31	0,37	0,20	0,31	0,12
Hexyl acetate	0,05	0,03	0,05	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
2-Phenylethyl acetate	0,16	0,17	0,06	0,03	0,20	0,16	0,03	0,02	0,06	0,05	0,07	0,03
Σ acetates higher alcohols	1,36		0,82		0,52		0,99		0,64		0,63	
<i>Esters</i>												
Ethyl butyrate	0,17	0,13	0,19	0,13	0,10	0,10	0,16	0,10	0,14	0,10	0,09	0,03
Ethyl hexanoate	1,23	0,48	0,88	0,38	0,81	0,53	0,68	0,22	0,68	0,17	1,96	1,30
Ethyl heptanoate	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ethyl octanoate	2,96	1,51	1,61	0,21	2,81	1,83	0,92	0,34	1,08	0,59	3,02	1,66
Ethyl nonanoate	0,05	0,01	0,03	0,01	0,06	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02	0,06	0,01
Ethyl decanoate	3,75	1,67	3,62	1,06	4,66	3,14	2,01	0,72	1,98	1,21	3,76	1,73
Ethyl dodecanoate	1,50	0,47	1,87	0,63	1,90	1,23	1,21	0,53	0,88	0,52	1,39	0,60
Σ ethyl esters C6-C12 ^a	7,94		6,12		8,28		3,61		3,73		8,75	
Ethyl tetradecanoate	0,42	0,14	0,43	0,07	0,32	0,17	0,35	0,17	0,21	0,14	0,25	0,08
Ethyl hexadecanoate	4,50	2,39	5,95	1,71	2,52	1,45	4,59	2,85	2,56	2,53	5,09	1,41
Ethyl octadecanoate	0,07	0,05	0,11	0,07	0,06	0,04	0,11	0,07	0,06	0,06	0,15	0,01
Ethyl 9-octadecenoate	0,46	0,28	0,55	0,16	0,34	0,18	0,40	0,24	0,32	0,30	0,76	0,22
Ethyl 9,12-octadecadienonate	2,20	1,15	3,48	1,10	1,35	0,74	2,89	1,66	1,74	1,35	4,07	0,99
Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate	1,07	0,57	1,74	0,56	0,81	0,43	1,38	0,74	0,76	0,48	1,70	0,32
Σ ethyl esters C14-C18	10,24		14,13		7,29		10,92		6,54		13,40	
Isoamyl hexanoate	0,03	0,01	<LOD		0,02	0,01	<LOD		0,03	0,01	0,01	0,01
Isoamyl octanoate	0,06	0,04	0,04	0,02	0,11	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,06	0,05
Isoamyl dodecanoate	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	<LOD		0,01	0,01
Σ isoamyl esters	0,07		0,07		0,10		0,02		0,02		0,08	
Diethyl succinate	1,94	0,40	3,27	2,01	1,73	1,36	4,76	3,34	4,82	4,00	2,24	0,15

^aAverage of each sample of this variety made in triplicate mg/mL p.a. ^b Σ ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate.

Table 4. Content of Microconstituents Present in the Aromatic Fraction of Distillates Obtained From Grape Pomace from Various Varieties.

	Albariño		Dona Branca		Loureira		Godello		Treixadura		Torrontés	
	n=5 ^a	SD	n=3 ^a	SD	n=4 ^a	SD	n=7 ^a	SD	n=4 ^a	SD	n=2 ^a	SD
<i>Alcohols</i>												
<i>trans</i> 3-Hexen-1-ol	0,17	0,05	0,15	0,03	0,14	0,11	0,21	0,04	0,17	0,06	0,22	0,05
<i>cis</i> 3-Hexen-1-ol	0,35a	0,03	0,25b	0,03	0,11c	0,08	0,16c	0,05	0,32ab	0,11	0,28b	0,08
<i>trans</i> 2-Hexen-1-ol	0,95	0,78	0,15	0,08	0,20	0,21	0,09	0,05	0,11	0,06	0,04	0,01
<i>R</i> ¹	0,48		0,59		1,28		1,33		0,53		0,79	
1-Pentanol	0,82a	0,12	0,37b	0,07	0,38b	0,23	0,43b	0,06	0,53ab	0,15	0,41b	0,03
1-Heptanol	0,15	0,05	0,10	0,02	0,12	0,08	0,13	0,05	0,13	0,06	0,12	0,01
1-Octanol	0,24a	0,09	0,13b	0,02	0,14b	0,02	0,13b	0,03	0,13b	0,02	0,15b	0,02
1-Nonanol	0,15a	0,03	0,09b	0,01	0,08b	0,03	0,09ab	0,02	0,11a	0,03	0,09ab	0,01
1-Decanol	0,09	0,06	0,05	0,03	0,05	0,01	0,05	0,02	0,06	0,04	0,04	0,01
Benzyl alcohol	0,53a	0,24	0,26a	0,18	0,38a	0,18	0,35a	0,12	0,38a	0,13	2,32b	0,20
2-Phenethanol	5,14ab	1,82	4,27a	1,28	7,77bc	4,33	3,24a	0,90	3,66a	1,24	9,74c	0,67
<i>Other compounds</i>												
Benzaldehyde	0,52	0,24	0,26	0,06	0,11	0,06	0,45	0,25	0,28	0,14	0,15	0,01
Furfural	0,42	0,29	0,89	0,19	0,59	0,24	0,75	0,61	0,31	0,13	0,80	0,35
3-Ethoxy-1-propanol	0,48	0,19	0,39	0,28	0,33	0,15	0,29	0,11	0,46	0,23	0,31	0,03
1-Octen-3-ol	0,09a	0,04	0,04b	0,02bc	0,01	0,01c	0,06	0,02bc	0,05b	0,03	0,03b	0,01
3-Hydroxy-2-butanone	0,96	0,93	0,81	0,97	0,68	0,87	2,62	4,99	0,79	0,64	0,16	0,03
<i>Monoterpenols</i>												
<i>trans</i> -Furan linalool oxide	0,41a	0,21	0,09b	0,05	0,79a	1,10	0,08b	0,07	0,07b	0,04	0,04b	0,02
<i>cis</i> -Furan linalool oxide	0,36a	0,34	0,02b	0,01	0,28a	0,33	0,03b	0,03	0,03b	0,01	<LOD	
Linalol	0,81a	0,30	0,24b	0,01	2,22c	1,13	0,11a	0,06	0,09a	0,02	0,05a	0,02
α -Terpineol	0,18a	0,07	0,11b	0,03	0,82c	0,32	0,05b	0,02	0,06b	0,01	0,09b	0,04
Citronellol	0,21a	0,06	0,07b	0,03	0,13b	0,04	0,05b	0,02	0,11b	0,04	0,12b	0,05
Nerol	0,06a	0,01	0,02b	0,01	0,05a	0,01	<LOD		0,02b	0,01	0,02b	0,01
Geraniol	0,33a	0,08	0,16b	0,07	0,35a	0,07	0,08b	0,04	0,14b	0,04	0,14b	0,03
Hoptrienol ^b	0,47a	0,07	0,01b	0,01	0,63c	0,16	0,05b	0,03	0,02b	0,01	<LOD	
Σ Monoterpenols	2,79		0,70		5,22		0,42		0,49		0,45	

^aAverage of each sample of this variety made in triplicate mg%/mL p.a. ^bQuantification as Linalol (RF=1,02). ^cAnova: significance depending on variety ($P \leq 0,01$). Different letters in a row represent significantly different means. (Duncan test's). *R*¹: *trans* 3-Hexen-1-ol / *cis* 3-Hexen-1-ol.




Table 5 are showed compounds identified by SPE-GC-MS and semi quantified that showed differences significant among the six varieties studied. In **Table 6** are summarised others compounds identified without differences ($P \leq 0,01$).

Other microconstituents of grape pomace distillate: analytical profile peculiarities. GC-MS analysis allowed the identification of 65 compounds. We could find compounds as monoterpenes, sesquiterpenes, diterpenes, norisoprenoids, volatile phenols, minority esters, and alcohols.

Also, as far as we know, most of the compounds we report here had not yet been found in these varieties, although they had been previously reported in Baga grapes (20), in grape pomace (21), and in Shiraz grapes (22). The major sesquiterpenoids isolated were α -ylangene, γ -cadinene (both of them a wood aroma), epizonarene, δ -cadinene and α -calacorene.

Beyond the observed differences between the six varieties, Torrontés is the variety with mayor presence of these sesquiterpenoids and one diterpene (β -cadinene, δ -selinene, α -humulene and aromandrene, nerolidol, manoyl oxide), which show that their presence and their relative proportion may be a varietal marker for this variety, although only two samples have been studied. Due to the lack of availability of all commercial standards of theses

Regarding norisoprenoid compounds, two vitispirane isomers are present (**Table 5**), with the first one (vitispirane A) dominating the second one (vitispirane B) in most varieties, with the exception of Albariño and Loureira distillates. The compounds 1,2-dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene, TDN, show significant differences across the six varieties. Torrontés and Dona Branca have shown the highest amount of TDN. Within the norisoprenoid compounds, theaspirane isomers, α -ionone, and β -ionone are only identified in trace amount (around 20 $\mu\text{g/L}$ for β -ionone, and 10 $\mu\text{g/L}$ for α -ionone), in disagreement with (5), who have found 10 times this value. Focusing on the monoterpenoids, Loureira and Albariño show differences with respect to the rest of



varieties (α -terpinene, linalyl ethyl ether, α -terpenyl ethyl ether, *trans* pyran linalool oxide, 2, 6-dimethyl-3, 7-octadiene-2, 6-diol).

The p-menthen-9-al isomers (**Table 5**) are compounds described from citrus honey (23-25), and from dill (26) but this is the first time that have been reported in grape pomace distillate and berries (**Figure 1**). These compounds, derived of linalool, may be derived from 8-hydroxylinalool (2,6-dimethyl-2,7-octadiene-1,6-diol) via the allylic rearranged 8-hydroxygeraniol under reaction conditions of acid pH (3-4) and high temperature (>100°C). These compounds, 8-hydroxylinalool and 8-hydroxygeraniol, were not detected in this research. Albariño distillate, and even more markedly Loureira distillate, show lower values of p-menthen-9-al according to (20), who found high concentration of bound 8-hidroxylnalool (both *trans* and *cis* isomer) in Loureira and Albariño wines.

Table 5. Identification of Minor Volatile Compounds in Distillates Obtained from Grape Pomace.

Compound	Albariño		Dona Branca		Loureira		Godello		Treixadura		Torrontés			
	KI ^b	(n=5) ^a	SD	(n=3) ^a	SD	(n=4) ^a	SD	(n=7) ^a	SD	(n=4) ^a	SD	(n=2) ^b	SD	
Styrene	1257	141,4a	141,5	50,5b	50,4	17,2b	34,4		15,0b	11,7	59,5b	31,6	*	
α-terpinene	1278	4,8a	4,4		49,7b	42,5	0,2a	0,6			1,7a	0,1	*	
<i>trans</i> -2-Penten-1-ol	1307	32,8a	18,3	10,8b	18,7	tr	16,2ab	15,1	16,6ab	19,2			*	
<i>cis</i> -2-Penten-1-ol	1314	369,8a	250,4	153,3b	22,5	tr	1032b	252,2	76,5b	105,6	67,4b	95,4	*	
Linyl ethyl ether	1319	22,9a	14,4		209,6b	160,0	5,2a	8,2	3,0a	6,0			*	
α-terpenyl ethyl ether	1433	7,2a	4,3	3,3a	3,0	65,3b	52,0	3,3a	6,46	1,09			*	
α-copaene	1476	1,5a	3,6		10,9a	21,7	1,7a	3,5	6,3a	11,2	39,2b	17,7	*	
Vitispirane A	1504	68,4bc	39,4	77,4bc	46,4	126,5c	61,4	29,5ab	16,3	13,2ab	8,7	73,7bc	50,7	*
Vitispirane B	1506	93,8bc	50,5	67,2bc	39,5	154,3c	67,1	26,4a	16,9	13,6a	6,7	44,7ab	26,4	*
Isobutyl octanoate	1551	36,4b	30,3	20,4ab	16,2	44,0b	14,7	9,2a	4,9	7,1a	9,7	25,6ab	17,6	*
p-menthen-9-al (1er isomer) ^d	1593	134bc	104,1	78,6ab	28,2	174,1c	172,5	24,1ab	25,5	7,5a	15,0	86,3ab	74,9	*
p-menthen-9-al (2 ^o isomer) ^d	1596	126ab	108,5	75,1ab	22,0	182,8b	185,8	22,2a	23,8	6,9a	13,9	87,4ab	78,7	*
Ethyl benzoate ^c	1651	59,8a	62,3	112,9b	100,5	72,3a	88,6	75,4a	64,1	52,3a	38,5	100,3b	21,9	*
Epizonarene	1703	17,5a	33,0	29,2a	26,4	88,7a	31,9	16,9a	25,3	8,1a	12,4	252,5b	189,1	*
β-cadinene	1706	0,5a	1,4	5,6a	5,1	19,3b	5,3	2,5a	4,1	1,3a	2,5	39,8c	21,4	*
2,6-dimethyl-3,7-octadiene-2,6-diol	1714	63,9b	41,8		49,7ab	51,1	4,5a	12,8					*	
TDN	1724	21,4ab	19,8	84,8c	39,5	66,2bc	23,2	30,4ab	19,7	10,0a	8,2	84,9c	77,7	*
<i>trans</i> pyran linalool oxide	1740	263,9a	141,5	37,9b	26,7	116,0c	100,4	25,0b	22,7			7,2b	4,5	*
γ-cadinene	1746	38,4a	47,6	65,8a	57,1	97,4a	52,7	42,1a	34,9	18,0a	33,0	378,8b	317,0	*
δ-cadinene	1752	22,7ab	30,4	32,9ab	28,8	74,6b	24,9	29,6ab	21,6	8,2a	12,6	146,9c	86,1	*
<i>cis</i> pyran linalool oxide	1764	43,9a	22,6	7,8b	11,6	75,7a	107,3	9,8b	10,5	1,6b	3,2	1,9b	2,7	*
Methyl dodecanoate ^c	1815	123bc	79,6	86,1ab	87,3	197,5c	81,9	52,8ab	31,9	16,8a	33,6	75,0ab	39,7	*
unknown ^c 2001 (<i>m/z</i> 85, 126)	2001	78,0ab	67,4	168,5ab	52,5	61,7a	67,9	139a	71,6	73,8a	91,9	202,0b	74,6	*
Eugenol ^f	2138	75,0b	40,7	18,0a	11,3	40,4a	34,8	20,4a	20,7	14,3a	17,1	84,2b	36,7	*
Nerolidol	2043	tr		33,8ab	25,0	14,9ab	22,5	33,5ab	48,6			64,7b	70,3	*
Manoyl oxide	2278	50,9a	39,0	56,7a	45,8	29,9a	11,7	52,4a	42,1	92,8a	60,4	390,2b	185,4	*

^a The values represent averages of samples of each variety made in duplicate. ^b Retention indexes relative to C8 to C32 n-alkanes on Carbowax. ^c Co-elution with pure component. ^d Correct isomer not identified. * Anova: significance depending on variety ($P \leq 0, 01$). Different letters in a row represent significantly different means. (Duncan test^s).



Table 6. Identification of Other Minor Volatile Compounds in Grape Pomace Distillates.

Compound	KI ^b	Albariño		Dona Branca		Loureira		Godello		Treixadura		Torrontés	
		(n=5) ^a	SD	(n=3) ^a	SD	(n=4) ^a	SD	(n=7) ^a	SD	(n=4) ^a	SD	(n=2) ^a	SD
m-xylene	1207	14,8	6,3	3,1	5,3			6,9	5,3	10	10,7	17,8	12,1
2-pentylfuran ^c	1247	45,3	52,6	125,6	154,2			27,1	17,6	9,3	6,7	85,6	1,4
p-cymene	1269	14,8	10,3	8,1	14,1	13,8	17,3	2,2	2,5	7,6	8,9	8	1,2
Methyl octanoate	1378	169,7	163,0	74,4	28,2	175,8	90,1	37,9	14,8	45,2	31,1	98,9	79,2
α-ylangene	1467	28,2	34,9	43,3	24,0	164	254,6	19,7	23,2	9	18,1	242,6	274,1
Theaspirane A ^c	1478	5,1	4,5					tr		tr		tr	
Theaspirane B ^c	1519	2,5	2,1									tr	
Ethyl dl-2-hydroxyhexanoate	1538	453,2	361,0	355,9	99,3	656,9	742,2	414,4	224,7	378,9	326,5	486,8	202,3
5-methylfurfural ^c	1557	108,8	109,4	153,6	95,5	107,4	132,2	125,3	138,7	35,2	29,3	69,7	92,1
Isoamyl lactate ^c	1564	626,5	419,5	786,7	429,1	1153	736,5	671,2	403,8	744,2	485,1	902	53,8
Diethyl malonate	1578	29	10,4	26,4	4,7	19	6,3	27,3	19,3	9,5	11,0	36,7	10,6
4-terpineol	1590	78,4	47,5	73,3	73,3	104,6	72,3	16,1	27,5	84,1	114,2		
Methyl decanoate	1593	235,3	205,7	154,7	74,8	231	245,8	73,1	33,4	78,7	49,4	134,7	98,7
β-cyclocitral	1593	9,6	10,7	8,4	14,6	2,1	4,2	tr					
Aromandrene	1607			14,3	8,9	48,5	68,6	8,6	7,9	3,7	5,6	77	52,2
Acetophenone	1629	13,3	10,5	tr				39,3	82,2	1,6	3,1	13,2	9,8
Butanedioic acid ethyl methyl ester	1634	111,8	79,4	221,6	254,7	247,1	305,3	210	118,3	162,9	191,8	86,4	40,7
2-hydroxybenzaldehyde	1658	26	20,4	23,9	20,9	87,7	159,1	8,9	7,9	6,7	1,9	5,7	0,1
α-humulene	1661	9,8	15,2									10,4	5,9
Ethyl 4-decanoate ^d	1668	3,8	3,4			3,5	2,6	4	4,0	3,6	1,2	3,6	5,0
δ-selinene	1683	3,2	6,7			28	36,7	4,3	5,9			36,9	22,7
Ethyl 9-decanoate ^d	1696	95,5	76,2	22,1	21,8	90,1	60,3	27,5	14,3	17	12,9	9,5	4,9
β-damascone	1711	6,8	4,0	3,2	5,6	8,1	10,7	11	5,5	6,7	7,1		
α-murolene	1717	13,6	15,7	11,5	19,9	55,5	59,5	12,9	13,4	2,9	4,1	54,9	41,2
Benzyl acetate	1720	43,5	41,1	16,6	0,7	23,4	46,0	20	17,0	15	4,8	26,5	16,2
Propyl decanoate	1732	6,2	8,2	9,3	10,4			9,5	12,4	2,2	3,1	6,6	5,0
Ethyl undecanoate	1750	37,5	32,8	49,9	16,0	51,7	17,7	52,4	37,1	26,1	28,5	18	25,4
Methyl salicylate ^c	1754	433,3	276,9	279,7	233,8	380,3	358,9	63,9	30,5	99,3	139,5	422	467,0
E,E-alpha.-Farnesene	1757	8,5	20,8			57,6	78,8	12,9	24,0			17,2	9,8
Isobutyl decanoate	1767	29,5	31,1	36,9	23,5	54,6	13,7	9,4	10,7	8,1	16,2	32	27,8
Ethyl phenylacetate	1781	188,2	53,3	188,3	75,7	128,9	152,4	228,2	227,7	838,7	1403	129,7	24,1
Ethyl salicylate ^c	1791	1349	1449	218,2	111,7	442,4	446,0	59	36,3	132,3	112,5	325,3	363,3
β-damascenone	1806	tr						24,4	61,1			22,3	31,6
α-ionone ^e	1839							0,7	1,3			3,3	4,7
Guajacol	1850	16,4	12,1					14,4	20,4			3,7	5,2
α-calacorene	1896	38,8	29,1	47,5	26,0	135,5	108,1	35,2	23,7	69	123,0	144,8	84,3
β-ionone ^e	1921			28,4	25,8			21,5	17,1	11,6	14,6	17,9	6,3
3,7-dimethyl-1,7-octadiene-3,6-diol	1959	71,6	116,5			44,4	65,9						
4-ethylguajacol	2016	410,9	500,9	344,3	526,3	163,2	185,8	363,9	487,4	29,8	41,0	10,8	1,8
Ethyl cinnamate	2098	491,2	715,3	44,7	17,1	50,3	64,5	17,7	18,0	41,2	19,3	28,4	40,1
4-ethylphenol	2152			247,6	407,6	72,4	63,5	215,3	527,0			44,4	62,7
Ethyl 9-hexadecenoate	2255	164,7	189,9	126,2	77,9	146,9	89,2	230,9	213,9	15,5	31,0	54,7	77,4

^a The values represent averages of samples of each variety made in duplicate. ^b Retention indexes relative to C8 to C32 n-alkanes on Carbowax phase (PEG). ^c Co-elution with pure component. ^d Correct isomer not identified.

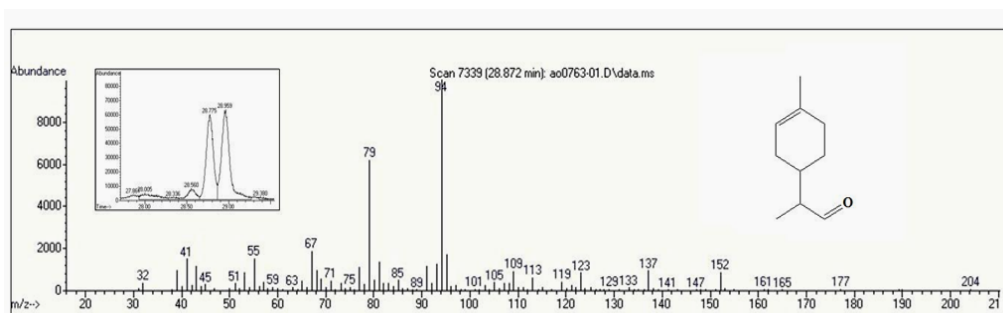



Figure 1. MS Spectra of 1-p-menthen-9-al.

Multivariate statistical analysis. As it was shown in previous paragraphs, investigated distillates produced from different grape varieties generally differ in varietal aroma composition. Cross-validated (leave-one-out) PCA was performed excluding Torrontés samples (only two samples were available of this class). Raw data were autoscaled to avoid the effect of different size variables, and only 20 variables (compounds analysed in each sample) were chosen as markers of grape pomace distillate varieties. Finally, Torrontés samples were projected with the remaining samples in PCA space for a better visualisation of the results.

The loadings plot (**Figure 2A**) shows that *trans*-furan linalool oxide, *cis*-furan linalool oxide, linalool, α -terpineol, p-menthen-9-al isomers, vitispirane isomers, hotrienol, *trans* and *cis*-pyran linalool oxide were the dominant features in the first principal component, which represented 41,5% of the variance. The second principal component, which accounted for 24,7% of total data variance, is represented by sesquiterpenes, epizonarene, β -cadinene, γ -cadinene, δ -cadinene, and manoyl oxide. The third principal component (17,9%) is dominated by *cis* 3-hexen-1-ol, 1-pentanol, 1-heptanol and 1-nonanol. When the score analysis of grape pomace distillate on the space formed by the three principal components (84,1 %) was carried out (**Figure 2B**). The first axis was highly responsible for the separation between varieties more aromatic.



The results showed that marc distillate from Loureira and Albariño are characterized by high content of monoterpenols (linalool, α -terpineol, hotrienol), furanic and piranic oxides, C₁₃-norisoprenoids (vitispirane isomers), and p-menthen-9-al isomers being in Loureira distillate this content higher, in contrast to the rest of varieties which exhibited poorer monoterpenols profile.

Treixadura, Godello and Dona Branca appear as three groups partially overlapped. Among them, Treixadura is separated lightly by a high concentration of minority alcohols (PC3), and Dona Branca seems show a contribution higher in PC1 than Treixadura and Godello. Torrontés distillates were positioned in PC2, contained elevated sesquiterpenes concentrations.

Finally, on the basis of all volatiles investigated, it was possible to discriminate different distillates from different Galician varieties produced in several years extracting several sesquiterpenes, C₁₃-norisoprenoids, monoterpenols and some minor alcohol.

ACKNOWLEDGEMENTS

The reported research has been funded by FEDER and INIA (Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria) (RTA2005-00074-00-00). C. López-Vázquez acknowledges the PhD fellowship from INIA. We would like to thank Dr. B.Guerra Pestonit for his collaboration editing this manuscript.

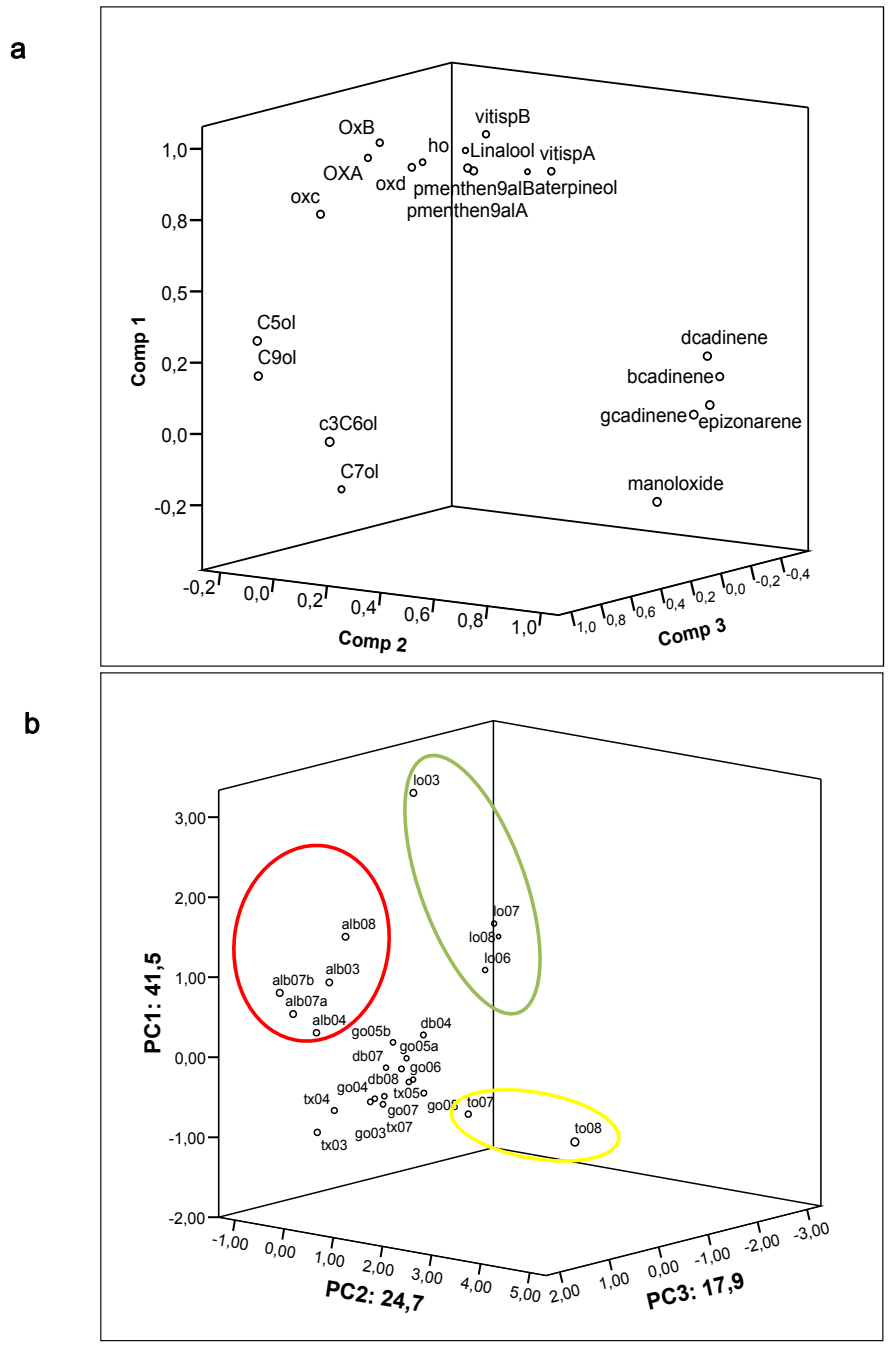


Figure 2. Principal Component Analysis of the Volatile Composition of Monovarietal Grape Pomace Distillates. a) PCA Loadings of Some Analysed Compounds. b) PCA Scores of Torrontés, Albariño, Loureira, Dona Branca, Treixadura, and Godello Distillates.



LITERATURE CITED

- (1) Silva, M. L.; Malcata, F. X.; De Revel, G. Volatile contents of grape marcs in Portugal. *J. Food Compos. Anal.* **1996**, *9*, 72-80.
- (2) Usseglio-Tomasset L. Le caratteristiche della grappa derivanti dall'evoluzione dei costituenti volatili delle vinacce durante il periodo di insilamento e dalle modificazioni apportate dal processo di distillazione. *Vini d'Italia XIII.* **1971**. 453-462.
- (3) Usseglio-Tomasset L. Aggiornamento sulla conoscenza dei componenti della grappa ed osservazioni sull'affidabilità dei metodi di analisi relativi. *Annali dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia di Asti.* **1973**. 3-19.
- (4) Orriols, I. Los aguardientes de orujo gallegos. *VitiVinicultura.* **1991**, *7*, 58-63.
- (5) Cortés Diéguez, S.; Gil de la Peña, M.L.; Fernández Gomez, E. Approaches to spirit aroma: Contribution of some aromatic compounds to the primary aroma in samples of orujo spirits. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 7385-7390.
- (6) Versini, G.; Orriols, I. ; Dalla Serra, A. ; Barchetti, P. Varietals characteristics of the commercial marc distillates « Orujo de Galicia » of Spain. *Symposium In Vino Analytica Scientia: Analytical Chemistry for Wine, Brandy and Spirits.* Montpellier (France). Abstracts Book 174, 2005.
- (7) Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses. Des alcools et de la fraction aromatique des boissons. *O.I.V.* Edition officielle Juin 1994.
- (8) López-Vázquez, C.; Bollaín M.H., Bertsch, K., Orriols, I. Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits. *Food Cont.* **2010**, *21*, 1436-1441.
- (9) Boido, E.; Lloret, A.; Medina, K.; Fariña, L.; Carrau, F.; Versini, G.; Dellacasa, E. Aroma composition of *Vitis vinifera* cv. Tannat: the typical red wine from Uruguay. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 5408-5413.
- (10) Cole, V.C.; Noble, A. C. Flavour chemistry and assessment. In A.G.H. Lea & J.R. Piggot (Eds), *Fermented beverage production.* London: Blackie Academic & Professional. 1st ed., 361-385, 1997.



- (11) Orriols, I. Caractérisation des différents systemes de distillation utilisés dans l'élaboration "Orujo de Galicia". *Les eaux-de-vie traditionnelles d'origin viticole*. Lavoisier, 168-171, 2007.
- (12) Cantagrel, R.; Lurton, L.; Vidal, J. P.; Galy, B. From vine to cognac. In A. G. H. Lea & J. R. Piggott (Eds.), *Fermented beverage production* (1st ed., pp. 208–228). London: Blackie Academic & Professional. 1997.
- (13) Silva, M.L.; Malcata, X. Relationships between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtain therefrom. *Am. J. of Enol. Vitic.* **1998**, *49*, 56-64.
- (14) Versini, G.; Franco, M.A.; Moser, S.; Barchetti, P.; Manca, G. Characterization of apple distillates from native varieties of Sardinia island and comparison with others Italian products. *Food Chem.* **2009**, *113*, 1176-1183.
- (15) Riu-Aumatell, M.; Bosch-Fusté, J.; López-Tamanes, E.; & Buxaderas, S. Developed of volatile compounds of cava (Spanish sparkling wine) during long ageing time in contact with lees. *Food Chem.* **2006**, *95*, 237-242.
- (16) Di Stefano, R I costituenti della grappa di Moscato. *Vini d'Italia.* **1986**, *28*, 41-48.
- (17) Versini, G.; Orriols, I.; Dalla Serra, A. Aroma components of Galician Albariño, Loureira and Godello wines. *Vitis.* **1994**, *33*, 165-170.
- (18) Versini, G.; Serra, A. D.; Orriols, I; Inama, S.; Inama, S.; Marchio, M. Barlett pear unsaturated ethyl decanoates and C9 compounds among components characterizing cv. Catalán Roxo grape marc distillates. *Vitis.* **1995**, *34*, 57-62.
- (19) Falqué, E.; Fernández, E.; Dubordieu, D. Volatile components of Loureira, Dona branca and Treixadura Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 538-543.
- (20) Coelho, E.; Rocha, S.M.; Delgadillo, I.; Coimbra, M.A. Headspace-SPME applied to varietal volatile componets evolution during *Vitis vinífera* L. cv. "Baga" ripening. *Anal. Chim. Acta.* **2006**, *563*, 204-214.



- (21) Ruberto, G.; Renda, A.; Amico, V.; Tringali, C. Volatile Components of grape pomaces from different cultivars of Sicilian *Vitis vinífera* L. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 260-268.
- (22) Parker, M.; Pollnitz, A.P.; Cozzolino, C.; Francis, I.L.; Herderich, J. M. Identification and quantification of a marker compound for “pepper” aroma and flavor in shiraz grape berries by combination of chemometrics and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 5948-5955.
- (23) Alissandrakis, E.; Tarantilis, P.A.; Harizanis, P, C.; Polissious, M. Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Food Chem.* **2007**, *100*, 396-404.
- (24) Castro-Vázquez, L.; Díaz-Maroto, M.C.; González-Viñas, M.A.; Pérez-Coello, M.S. Differentiation of monofloral citrus, Rosemary, eucaliptus, lavender, thyme and heather honey base on volatile composition and sensory descriptive analysis. *Food Chem.* **2009**, *112*, 1022-1030.
- (25) Shimoda, M.; Wu Y.; Osajima, Y. Aroma compounds from aqueous solution of Haze (*Rhus succedanea*) honey determined by adsorptive column chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 3913-3918.
- (26) Bonnländer, B.; Winterhalter, P. 9-Hydroxypiperitone β -D-glucopyranoside and other polar constituents from dill (*Anethum graveolens* L.) herb. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 4821-4825.

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUARDIENTES DE ORUJO MONOVARIETALES DE LAS PRINCIPALES VARIEDADES TINTAS DE GALICIA: MENCIA, SOUSÓN Y BRANCELLAO.

En este apartado se han estudiado los aguardientes obtenidos de algunas de las variedades tintas: Mencía, Sousón y Brancellao.

Los resultados de los compuestos volátiles principales se resumen en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Compuestos volátiles principales en aguardientes de orujo experimentales en las variedades Mencía, Sousón y Brancellao.

	MENCIA		SOUSÓN		BRANCELLAO	
Sistema destilación: AV y Alambique	g/hL a. a.					
	Media (x=5)	sd	Media (x=2)	sd	Media (x=4)	sd
grado/ % v/v	56,12	16,88	51,65	12,45	59,87	15,58
acidez total/g a acético/hL a. a.	97,13	117,79	32,59	0,54	16,24	5,96
pH	5,14	1,19	4,17	0,05	4,57	0,39
Metanol	266,45	76,95	395,63	105,82	267,53	79,52
Acetato de etilo	168,38	70,45	124,10	89,57	81,53	37,52
Etanal	41,59	23,11	29,12	11,16	46,86	23,11
Acetal	31,53	25,68	22,27	5,14	38,34	8,72
<i>Suma aldehídos totales</i>	73,12		51,39		85,20	
Propanol	48,70	15,87	40,70	5,82	30,32	10,61
Isobutanol	57,74	15,11	68,62	0,06	72,42	17,43
1-butanol	2,27	0,87	2,68	1,17	1,27	0,69
2-butanol	0,09	0,05	0,06	0,00	3,22	3,20
Alcohol alílico	0,10	0,04	0,16	0,06	0,40	0,32
2-metil-1-butanol	51,20	14,52	75,68	15,92	61,82	0,78
3-metil-1-butanol	195,60	65,83	262,57	52,36	201,45	36,16
<i>Suma alc sup.</i>	355,51		450,24		367,27	

Como se observa en la Tabla V.1., la concentración de metanol es mucho menor en las variedades tintas que en los aguardientes obtenidos a partir de



variedades autóctonas blancas (*apartado 1, Publicación 1*). Esto es debido al propio proceso de vinificación de cada tipo de variedad. El contenido de metanol en los orujos que han fermentado en contacto con el mosto es menor, como generalmente sucede en las variedades tintas, incluso durante el periodo de ensilamiento posterior, ya que los enzimas responsables de la desmetilización en las pectinas, PME, están fuerte inactivadas (pH ácido).

Tabla V.2. Compuestos volátiles minoritarios en aguardientes de orujo experimentales en las variedades Mencía, Sousón y Brancellao.

	MENCIA		SOUSÓN		BRANCELLAO	
Sistemas destilación: AV y Ala	g/hL a.a.					
	Media (x=5)	sd	Media (x=2)	sd	Media (x=4)	sd
Acetato de isobutilo	0,12	0,08	0,04	0,001	0,29	0,30
Acetato de butilo	0,25	0,27	1,08	0,91	0,89	0,71
Acetato de isoamilo	1,14	0,63	1,12	0,65	2,30	1,95
Acetato de hexilo	0,02	0,02	0,05	0,03	0,08	0,08
Acetato de 2-feniletilo	0,08	0,06	0,07	0,03	0,07	0,03
<i>suma acetatos alc sup</i>	1,61		2,37		3,63	
Butirato de etilo	0,37	0,22	0,25	0,15	0,84	0,82
Hexanoato de etilo (C6C2)	1,50	1,17	1,06	0,16	1,75	0,90
Heptanoato de etilo	0,05	0,07	0,01	0,00	0,02	0,01
Octanoato de etilo	6,85	4,90	2,59	0,02	5,04	2,96
Nonanoato de etilo	0,13	0,13	0,05	0,04	0,06	0,03
Decanoato de etilo	13,03	10,40	4,95	1,52	8,12	4,39
Dodecanoato de etilo (C12C2)	4,58	3,83	2,55	1,67	3,20	1,55
<i>suma C6C2-C12C2</i>	25,96		11,15		18,11	
Tetradecanoato de etilo (C14C2)	0,38	0,38	0,54	0,44	0,56	0,31
Hexadecanoato de etilo	4,96	3,83	5,45	5,33	4,79	3,13
Octadecanoato de etilo	0,12	0,09	0,17	0,16	0,12	0,08
9-Octadecenoate de etilo	0,46	0,35	0,82	0,80	0,56	0,35
9,12-Octadecadienoato de etilo	2,15	1,62	2,32	2,14	1,80	0,73
9,12,15-Octadecatrienoato de etilo (C18C2--)	0,69	0,56	0,70	0,57	0,47	0,14
<i>suma C14C2-C18C2(---)</i>	8,76		10,00		8,30	
Hexanoato de isoamilo	0,16	0,15	0,01	0,00	0,08	0,08
Octanoato de isoamilo	0,28	0,07	0,04	0,01	0,12	0,08
Decanoato de isoamilo	0,08	0,02	0,04	0,00	0,06	0,05
<i>suma esteres de isoamilo (CxiC5)</i>	0,52		0,10		0,26	
Succinato de dietilo	7,66	4,87	11,91	10,44	4,37	3,34



En el caso de los ésteres de cadena corta en todos los casos (*Publicación 1*), se han obtenido valores superiores que en variedades blancas, aunque hay que tener en cuenta que estos compuestos también pueden variar dependiendo del sistema de destilación utilizado.

La concentración de los acetatos de alcoholes superiores (*suma*) es notablemente superior en las variedades tintas, especialmente el acetato de isoamilo, que en las variedades de uvas blancas. Esto se explica por la alta concentración de ácido acético, que existe en los mostos (picados) que están con los orujos tintos, y que reacciona con los alcoholes isoamílicos (compuesto volátil fermentativo). Sin embargo, este compuesto aporta aromas a banana, muy agradables.

También, estas variedades tintas estudiadas muestran valores de los ésteres de isoamilo (Cx_iC₅), con notas afrutadas, ligeramente superiores que las variedades blancas estudiadas. De nuevo, puede ser debido a la propia diferencia en la etapa de vinificación de las uvas. Igualmente que en el caso anterior, estos compuestos, pueden ser formados, por reacción en condiciones ligeramente ácidas, de los ácidos hexanoico, octanoico, decanoico y dodecanoico con los correspondientes alcoholes isoamílicos durante la fermentación principalmente.

Tal como se observa en la Tabla V.3., las variedades tintas estudiadas no muestran diferencias significativas ($P < 0,05$), especialmente en el contenido de los terpenoles con lo que es difícil su separación. De todas ellas, parece que los aguardientes procedentes de la variedad Brancellao, muestran mayor contenido térpenico, y los aguardientes de Mencía el menor. Sin embargo, estas concentraciones serían demasiado bajas como para que fueran notas predominantes.

Con respecto a otros compuestos, que pueden ser considerados como varietales, como los hexenoles (relación *trans* y *cis* hexenol), los alcoholes minoritarios (pentanol, heptanol, nonanol), y 1-octen-3-ol, que son compuestos que han servido para separar los aguardientes procedentes de las variedades blancas, no se han encontrado diferencias significativas en este caso.



Tabla V.3. Compuestos varietales de los aguardientes experimentales obtenidos en las variedades Mencía, Sousón y Brancellao.

	MENCIA		SOUSON		BRANCELLAO	
Sistema: AV y Alambique	<i>g/hL a.a.</i>					
	Media (x=5)	sd	Media (x=2)	sd	Media (x=4)	sd
<i>trans</i> -3-hexenol	0,14	0,05	0,22	0,05	0,09	0,05
<i>cis</i> -3-hexenol	0,26	0,10	0,23	0,09	0,12	0,07
<i>trans</i> -2-hexenol	0,16	0,10	0,09	0,02	0,05	0,03
R(t3/c3)	0,54		0,96		0,73	
1-Pentanol	0,49	0,10	0,52	0,10	0,44	0,16
1-Heptanol	0,12	0,04	0,21	0,08	0,18	0,08
1-Octanol	0,21	0,04	0,27	0,12	0,19	0,10
1-Nonanol	0,15	0,04	0,12	0,05	0,14	0,07
1-Decanol	0,09	0,03	0,10	0,05	0,06	0,05
<i>Suma alc. minoritarios</i>	1,06		1,22		1,01	
Alcohol bencílico	0,28	0,17	0,14	0,07	0,16	0,13
2-feniletanol	5,44	1,41	10,45	0,13	8,32	6,98
Benzaldehído	0,27	0,07	1,11	0,82	1,88	2,62
Furfural	0,30	0,18	0,35	0,08	0,37	0,18
3-etoxi-1-propanol	0,46	0,20	0,34	0,10	0,24	0,08
1-octen-3-ol	0,03	0,01	0,05	0,01	0,03	0,02
Acetoina	3,43	6,08	0,54	0,39	0,76	0,68
<i>trans</i> -furan linalool oxido	0,03	0,01	0,06	0,04	0,04	0,02
<i>cis</i> -furan linalool oxido	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01
Linalool	0,09	0,06	0,16	0,07	0,30	0,28
α -terpineol	0,06	0,04	0,08	0,01	0,10	0,05
Citronelol	0,09	0,03	0,09	0,04	0,06	0,03
Nerol	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Geraniol	0,03	0,04	0,04	0,01	0,01	0,08
Hotrienol	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
<i>Suma terpenoles</i>	0,33		0,46		0,56	

3. CONCLUSIONES GENERALES

Los aguardientes de orujo monovarietales con mayor contenido en monoterpenoles, y por tanto más aromáticas se pueden separar de aquellas que no lo son.

Se puede establecer un índice de aromaticidad en función del contenido en terpenoles, así se obtiene:

**LOUREIRA>ALBARIÑO>DONA BRANCA>
>BRANCELLAO=TORRONTÉS=TREIXADURA=GODELLO=SOUSÓN=MENCIA**

Un contenido muy alto de terpenoles, isómeros de vitispiranos (A y B), y isómeros de p-methen-al, son encontrados en los aguardientes procedentes de la variedad Loureira.

Una concentración elevada de los alcoholes minoritarios, 1-pentanol, 1-heptanol, y 1-nonanol, y un alto contenido en terpenoles (pero menor que el encontrado en Loureira), son característicos de los aguardientes monovarietales de Albariño.

Por otra parte, el aguardiente obtenido con la variedad Torrontés mostró un alto contenido en sesquiterpenoides (isómeros (β , δ , γ) cadinene, epizonarene y manol óxido).

Las variedades tintas, en general, mostraron concentraciones menores de metanol, y mayor contenido de compuestos con aromas afrutados como son los ésteres de cadena corta (hexanoato de etilo hasta el dodecanoato de etilo), el acetato de isoamilo (aroma a banana), y los ésteres de isoamilo (hexanoato, octanoato y dodecanoato de isoamilo), que los aguardientes obtenidos de variedades blancas.

CAPÍTULO VI. DETERMINACIÓN DE ALDEHÍDOS MINORITARIOS EN AGUARDIENTES DE ORUJO.

La mayor parte de esta tesis está enfocada a la búsqueda de nuevos compuestos odorantes, que puedan tener importancia sensorial en los aguardientes de orujo. Para ello, en este capítulo se ha desarrollado una metodología analítica para la determinación de aldehídos minoritarios.

El método analítico propuesto se basa en la determinación de dichos aldehídos, entre los que se encuentran los aldehídos ramificados ó Branched tales como el 2-metil-butanal, y 3-metil-butanal, los aldehídos alifáticos saturados como propanal, butanal...etc hasta el dodecanal, los aldehídos insaturados como los E2-hexenal, E2-heptenal...etc, y los dialdehídos doblemente saturados (E2,E4-heptadienal, E2,E4-decadienal), entre otros. La mayoría de estos compuestos son potentes odorantes, y muchos de ellos son utilizados habitualmente como aromatizantes.

En la bibliografía, no se ha encontrado ningún trabajo referido a la determinación de algunos de estos compuestos en aguardientes. Si es cierto, que existe algún ejemplo de determinaciones de este tipo en Grappas ó destilados pero la cuantificación realizada era semicuantitativa (referidos a un patrón interno (rf=1)).



En los últimos años ha habido un gran interés de estos compuestos en bebidas alcohólicas tales como la cerveza y, sobretodo el vino. Pero en muchos casos, aunque la determinación se haya realizado con mayor o menor éxito, los estudios relativos a su importancia organoléptica aún plantean ciertas dudas.

Por tanto, la finalidad de este trabajo es la optimización de un método, lo más rápido y sencillo posible, reduciendo el tiempo de análisis y gasto de disolventes, de manera que se pueda utilizar como método rutinario en este tipo de muestras.

Así, los aldehídos fueron derivatizados y microextraídos con HSSPME, y determinados con GC y detección de espectrometría de masas (MS), de impacto electrónico (EI) con cuadrupolo. El agente derivatizante utilizado fue el O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl hydroxylamine (PFBHA) (ya que es el más frecuentemente utilizado) y la monitorización del ión selectivo (SIM) en GC/EI/MS, ha permitido obtener límites de detección verdaderamente bajos.



1. DETERMINATION OF ALDEHYDES AS PENTAFLUOROENZYL DERIVATIVES IN GRAPE POMACE DISTILLATES BY HSSPME-GC-MS.

1. Introduction

Carbonyl compounds, particularly aldehydes are considered to play an important role in the aroma of many alcoholic beverages. As a result, interest in their analysis has increased significantly in recent years. Although some aldehydes, such as acetaldehyde, have well known contributions to grape pomace distillate aroma, most of them are present at levels below their individual perception thresholds. Nevertheless, recent studies have shown that differences in wine aroma caused by small concentration changes within a mixture of aldehydes: (E)-2-alkenals and branched aldehydes (2-methyl-1-butanal and 3-methyl-1-butanal) in model wine solutions can be easily detected (Culleré, Cacho & Ferreira, 2007). This clear example of synergism between flavours emphasizes the importance of quantifying these compounds with an accurate and precise analytical method.

Various methods have been employed to quantify some aldehydes in beverages. In all cases, derivatized reagents are required in order to detect and quantify minor aldehydes at trace levels. O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl hydroxylamine (PFBHA) is the most used derivatization reagent. In wine, several options have been used; first, liquid-liquid extraction of the oxime derivatives was chosen by De Revel & Bertrand (1994) and Flamini (2005). Also, the derivate was prepared directly on a solid phase extraction (SPE) in conjunction with GC-ECD or GC-MS (Culleré, Cacho, & Ferreira, 2004; Ferreira, Culleré, López, & Cacho, 2004; Ferreira, Culleré, Loscos & Cacho, 2006). Wang, O'Reilly & Pawliszyn (2004) determined, for the first time, some short chain aldehydes by automated headspace solid-phase microextraction (SPME) (derivation on fibre) using GC-FID, but in this case aldehydes in wine were not detected. Later, Schmarr et al. (2008) used SPME-2-D GC coupled to quadrupole MS.



Recently, different extraction techniques (SPE and SPME) and ionization modes were compared in the analysis of some aldehydes (Zapata, Mateo-Vivaracho, Cacho & Ferreira, 2010).

In addition, aldehydes in beer were determined by SPME-GC-MS (derivatization on fibre) (Vesely, Lusk, Basarova, Seabrooks & Ryder, 2003) and different strategies of derivatization (on fibre and in headspace solution) were tested by Saison, De Schutter, Delvaux & Delvaux (2009). Ochiai, Sasamoto, Daishima, Heidin & Hoffmann, (2003) applied Stir Bar Sorptive Extration (SBSE) in the determination of stale-flavor carbonyl compounds in beer.

In spirits, only a few studies reported quantifications of aldehydes; 3-methylbenzothiazolin-2-one was chosen in calvados distilled like derivatization reagent in the determination of aliphatic and branched aldehydes (2-methyl-1-butanal and 3-methyl-1-butanal) using GC-MS (Ledauphin, Barillier & Beljean-Leymarie, 2006). Nascimiento, Marques, Lima Neto, De Keukeleire & Franco (1997) used 2,4-dinitrophenylhydrazone in conjunction with HPLC-UV-VIS for detection in Brazilian spirits, while Wardencki, Sowinski & Curylo (2003) and Sowinski, Wardencki & Partyka (2005) determined small chained aliphatic aldehydes (until pentanal) in spirits and vodkas using headspace analysis (HS) coupled with GC-ECD. Finally, in grappa, Italian grape pomace distillate, Flamini, Dalla Vedova & Panighel (2005), and in brandies from Armagnac, Vanderlinde, Bertrand & Segur (1992), some aliphatic and unsaturated aldehydes were quantified by liquid-liquid extraction coupled with GC-MS analysis of pentafluorobenzyl derivatives. However, all the methods used are not specific for these target compounds.

Grape pomace distillates from Galicia (Orujo) have been distinguished from other similar spirits (Versini, G., Monetti, Dalla Serra & Inama, 1991; Bertrand, 1995; Silva, Malcata & De Revel, 1996; Cantagrel, 1997; Soufleros, Mygdalia, Natskoulis, 2004; Gerogiannaki-Christopoulou, 2009; Versini et al., 2009), by the presence of characteristic volatile compounds either from the grape variety (López-Vázquez, Bollain, Moser & Orriols, 2010), or those generated during fermentation and



distillation. Among them, several carbonyl compounds are transferred to the product. Their amounts in the distillate are influenced by the grape pomace storage time and conditions. In spite of their very low thresholds, many of them make important contributions to the distillate aroma. In Orujo, it is common to find relatively high concentrations of carbonyl compounds such as acetaldehyde (the main constituent), and isobutyraldehyde, 2-propenal (acrolein), and 3-hydroxy-2-butanone (acetoin). (López-Vázquez, Bollain, Berstsch, & Orriols, 2010).

Recently, an innovative *demetilant* column has been introduced to reduce methanol in distillates, particularly white grape distillates whose methanol content is above or near allowed levels. This type of drink is defined and regulated (EC Regulation No. 110/2008) to restrict methanol below 1000 g/hL of alcohol 100 % vol (1000 g/hL a.a). This mechanical reduction of methanol gives rise to the need for a study of the changes of compounds that influence the aroma and quality of distillates as a consequence of this process. These include, besides methanol, principal major aldehydes (acetaldehyde and isobutyraldehyde) and particularly short chain aldehydes, (propanal, butanal, pentanal, E2-pentenal, 2-methyl-1-butanal and 3-methyl-1-butanal) with piquant notes, and long chain (E2,E4-heptadienal, E2,E4-nonadienal and E2,E4-decadienal) characterized by rancid and fatty odors. Therefore, the aims of the present work are twofold: (1) To develop and validate a single run method for the determination of aldehydes (branched or Strecker aldehydes, aliphatic, trans-E-2-alkenals and alkadienals) by HS-SPME-GC-MS and (2) to analyze the changes in aldehydes profile of grape pomace distillates using a demetilant column.



2. Material and methods

2.1. Reagents

Standard compounds (whose numbers appear in **Table 1**) were obtained from commercial sources as follows: 1–9, 11–20 and PFBHA (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine clorure) (Sigma–Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France); 10 (Acros Organic).

Table 1. Aldehydes studied with their characteristic odours and the selected ions of the oxime derivatives used to quantify them.

Compounds	Abbreviation	Smell	Selected Ions
1 2-methyl-1-butanal	2M1B (branched aldehydes)	vegetal, butyric	239,222,181
2 3-methyl-1-butanal	3M1B (branched aldehydes)	herbaceous, acrid at higher levels	239,222,181
3 propanal	C3al	oxidized apple	236,253,181
4 butyraldehyde	C4al	pungent	239,222,181
5 pentanal	C5al	fruity, pungent at higher levels	239,222,181
6 hexanal	C6al	green, grassy, fruity	239,222,181
7 heptanal	C7al	vegetal	239,222,181
8 octanal	C8al	sharp, fatty fruity	239,222,181
9 nonanal	C9al	orange, roseline, citruslike, soapy	239,222,181
10 decanal	C10al	orange peel	239,222,184
11 dodecanal	C12al	rancid	239,181,198
12 (E)-2-pentenal	E2C5al	pungent	250,181,279
13 (E)-2-hexenal	E2C6al	herbaceous	250,181,293
14 (E)-2-heptenal	E2C7al	fatty, green	250,181,269
15 (E)-2-octenal	E2C8al	earth notes, green walnut	250,181,307
16 (E)-2-nonenal	E2C9al	papery, rancid, nutty	250,181,321
17 (E,E)-2, 4-heptadienal	E2E4C7 ² al	nuts, fatty	276,181,277
18 (E,E)-2, 4-nonadienal	E2E4C9 ² al	cucumber, rancid	276,181,277
19 (E,Z)-2, 6-nonadienal	E2Z6C9 ² al	green, cucumber, fresh	250,265,181
20 (E,E)-2, 4-decadienal	E2E4C10 ² al	rancid, fatty	276,181,333
d16-octanal			243,181

^aIons used for quantification are given in bold. The two other ions are for identification, except to (E,Z)-2, 6-nonadienal (two ions for quantification, one of each oxime isomer).



All chemicals were purchased with the highest purity available. Octan-d16-al (99,2% atom %D) was supplied by CIL Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France). All solvents were HPLC grade. Absolute ethanol (purity > 99.8%) Milli-Q water was obtained from a Milli-Q Plus water system (Millipore, Saint-Quentin-en- Yvelines, France).

2.2. Samples

Two groups of samples of grape pomace distillates were provided by the industrial distilleries from an apparatus of steam distillation with a *demetilant* column with 32 plates made in copper (also known as a “vertical metho extractor” Supplier: Metalinox, di Barison A. & C., Loc. Spini 112/a, 38014 Gardolo, Trento, Italy). We assigned the name *demetilant* column to this apparatus of distillation through out the text. By law, sampling from this type of equipment is very restricted and so only a few cases have been studied.

In the first experiment, three samples were analyzed: grape pomace distillate with off-flavours (t1), grape pomace distillate from the *demetilant* column under conditions of high extraction of methanol (dm1_200), and of low extraction of methanol (dm1_150). In the second experiment, a grape pomace distillate with methanol above legal limits(> 1000 g/hL a.a.) (t2) and sample of distillate obtained by column (dm2) were analysed by the method proposed. The changes produced by this column are summarized in Table 2: first, the ethanol content (% v/v) decreases in samples obtained by *demetilant* column and second, a decrease of 20-25 % of methanol depending of the conditions used. In addition, acetaldehyde and isobutyraldehyde, aldehydes major in grape pomace distillate from Galicia, decreased in all samples obtained after column, independently of the conditions used (**Table 2**).



Table 2. Samples of grape pomace distillate provided by *demetilant column*.

	t1 ^a	dm1_200 ^b	dm1_150 ^b	t2 ^a	dm2 ^b
Ethanol (% v/v)	62.6	59.7	58.5	59.6	58.8
	g/hL a.a				
Methanol	872.4	612.4	813.2	1496.0	913.9
% decrease		30	20		38
Acetaldehyde	189.7	13.9	2.2	150.4	19.7
% decrease		93	98		87
Isobutyraldehyde	1.77	0.11	0.01	2.3	0.22
% decrease		94	99		91

2.3. Sample and standards preparation

The distillate was diluted at 20 % ethanol (v/v). Ten mL of distilled were added to a 20 mL standard headspace vial, then 10 µl of a solution of octanal-d₁₆-al (106 mg/L) and 300 µl of PFBHA (50 g/L). The solution was homogenized with a vortex shaker and then loaded onto a Gerstel autosampler device. All standards solutions were prepared in ethanol 100 % (v/v), except PFBHA which was prepared daily in Milli-Q water. Octanal-d₁₆-al was chosen as internal standard, since its physical and chemical properties are exhibit similar sorption/desorption behavior as well as chromatographic and mass spectrometry characteristics compared to the target solutes.

2.4. Solid phase microextraction

The fibres used (Supelco, Bellefonte, PA, USA) were coated with two stationary phases and film thicknesses: polydimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB) 65 µm and polyethyleneglycol (PEG) 60 µm. The first phase is widely used in carbonyl compound determination. Both fibres were conditioned at the first time as recommended by the manufacturer.



The program consisted of swirling ten mL of distillate in a 20 mL vial at 250 rpm for 2 min at 55 °C, then inserting the fibre into the headspace for 40 min at 55 °C as the solution was swirled again, then transferring the fibre to the injector for desorption at 250 °C for 300 sec.

2.5. Instrumentation

GC-MS analysis was carried out on a gas chromatograph (Agilent Technologies 6890N) coupled to a mass selective detector (Agilent Technologies, model 5973 inert) with enhanced Chemstation version D.01.02.16 software. The GC was fitted with a Gerstel MPS 2 autosampler (Müllheim/Ruhr, Germany) was used in SPME injection. The separation was performed on a HP-5 column (30 m x 0.25 mm, 0.25 µm). The carrier gas was helium with a constant flow of 1.4 mL/min. The oven temperature was programmed at 50 °C for 5 min then raised to 105 °C at 15 °C/min, 2 °C/min to 185, and then 20 °C/min to 240 for 3 min. The extended solvent delay (6.45 min.) was applied to leave the filament off during elution of some highly abundant solutes especially oximes derivate of acetaldehyde, isobutyraldehyde, 2-butanone, and excess of PFBHA. The mass spectrometer was operated in electron ionization mode at 70 eV with selected-ion-monitoring (SIM) mode. Monitored ions are listed in Table 1. The identification of aldehydes in grape pomace distillate was performed by comparing retention times and mass spectra with those of pure aldehyde standards. Methanol, acetaldehyde and isobutyraldehyde were analysed by direct injection under the conditions previously described (López-Vázquez et al. 2010).

3. Results and discussion

The two peaks expected for the oxime derivatives were observed for most of the analytes except for nonanal, decanal and dodecanal (Culleré et al. 2004; Zapata et al. 2010) (**Fig.1**). In all cases, the sums of the split peak integrals or the integral for the



single peak for the selected ions (**Table 1**) are reported below. For (E,Z)-2,6-nonadienal two different selected ions, m/z 250 and 265 were chosen for each different isomer due to grand difference increase of sensitivity for m/z 265.

3.1. Preliminary work

The first step was to check the effect of alcohol concentration on extraction efficiency of the different compounds studied. Measured amounts of the analytes dissolved in three solvents containing 12, 20 and 40 % v/v alcohol were analyzed. The 20% solution showed the best quantitative agreement with the authentic mixture (data not shown). This was suggested earlier for aliphatic shorter aldehydes in PDMS fibre (Wardencki et al., 2003). Peaks from the 40 % solution were much smaller than those from the other solutions. This could be explained by the fibre's decreased extraction efficiency with this level of alcohol.

Different fibres and mode of extraction (in headspace of solution and on fibre) were tested to find a compromise that would best fit the entire set of aldehydes. PDMS-DVB fibre showed better results than PEG fibre for all aldehydes studied. Extraction on fibre, based on the simultaneous headspace extraction-derivatization on a SPME fibre was compared with extraction in headspace of solution, based on previous derivatization in vial. Extraction in headspace of solution showed much higher ratio areas (area analyte / area internal standard) than extraction on fibre, according to Saison et al. (2009).

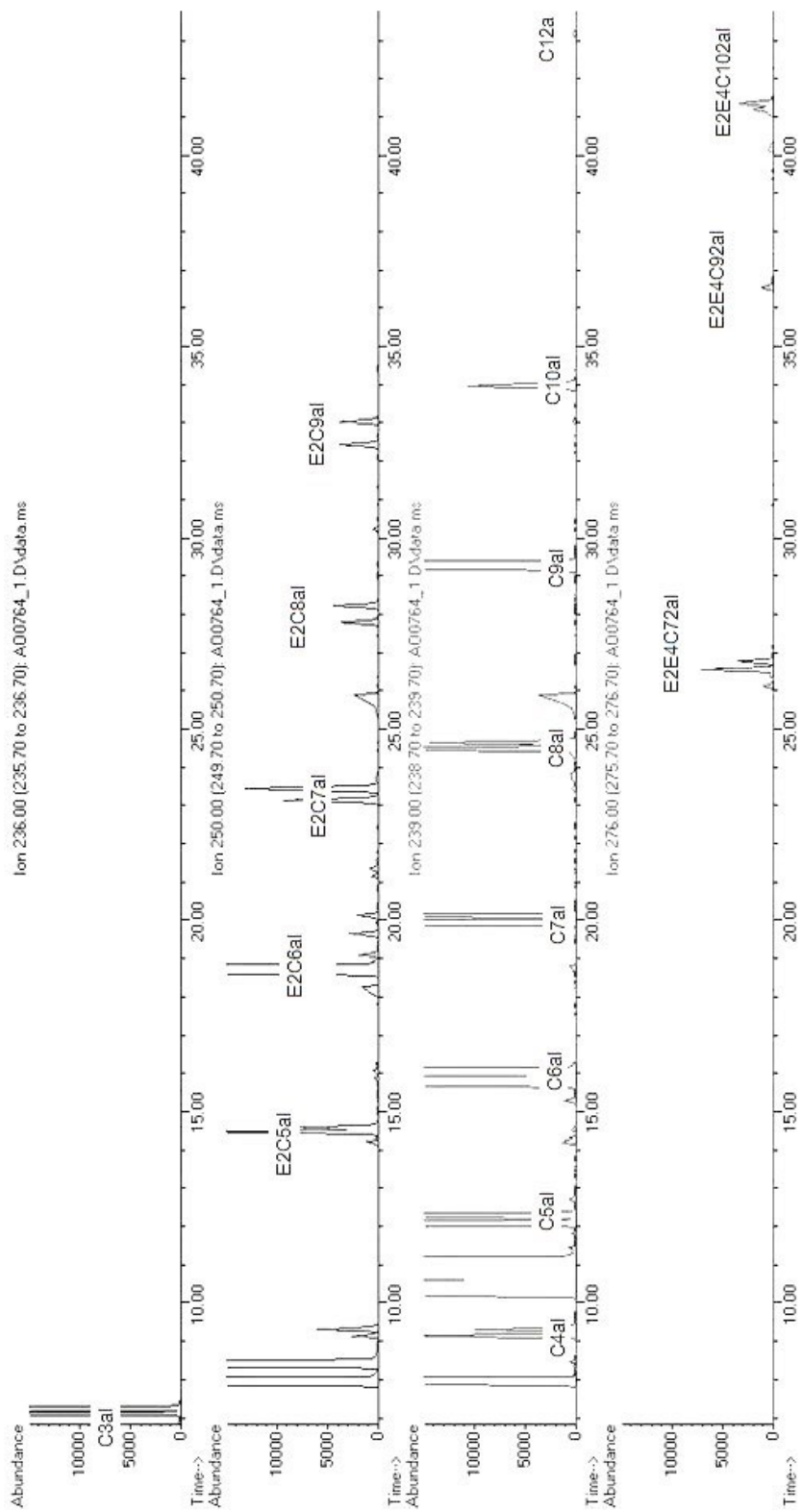


Fig.1. HS-SPME-GC-MS of homologous series of PFBHA derivatives of aldehydes.

Extracted ions chromatograms of alkanals; (m/z 236) propanal, and m/z 239: (C4al-C12al), extracted ions chromatograms of (E)-2-alkenals (E2C6al-E2C9al) and (E,Z)-2, 6-nonadienal; (m/z) 250 and extracted ions chromatograms of (E,E)-2,4-alkadienals (E2E4C7al, E2E4C9al,E2E4C10al); (m/z) 276.



Once the SPME fibre, extraction mode, and optimal concentration of alcohol were chosen, the extraction conditions: concentration of PFBHA in the sample, extraction time, temperature (adsorption), desorption times and temperatures, and salt addition were optimized.

3.2. Concentration of PFBHA in the sample

An important aspect when considering derivatization in headspace of solution is the amount of PBFHA to be added, although reagent concentration is not critical as long as it is in sufficient excess throughout the extraction process.

The derivatization reaction takes place in one step, during sample thermostating. Different concentrations of PFBHA were tested: 0.5, 1.0, 1.5, 1.75 g/L in 10 mL of sample. Each experiment was carried out three times and results were averaged.

The results are shown in **Fig. 2 (a)** and are expressed as the relative peak area compared to the highest area. In order to improve the understanding of the figure, the compounds were grouped according to similar structure and behavior extraction.

For aldehydes having fewer than 8 carbon atoms, the extraction efficiency increased with the PFBHA concentration. However, concentrations of 1.75g/L gave decreased extraction yield for octanal (C8al), nonanal (C9al), (E)-2-nonenal (E2C9al), and especially for (E,E)-2,4-decadienal (E2E4C10₂al) and decanal (C10al). This can be explained by the steric effect of pentafluorobenzyl group on reaction progress. As a consequence, 1.5 g/L of PFBHA was chosen to maximize the extraction efficiency for the remainder of this work.

3.3. Extraction temperature and time

In theory, an increase in the extraction temperature causes an increase in the extraction rate, but it also decreases sorption onto the fibre in a headspace (HS). The



extraction temperature was tested at temperatures ranging from 40 °C to 70 °C and results are presented in **Fig 2(b)**.

Highly volatile compounds as branched aldehydes (2M1B, 3M1B), propanal (C3al) and butanal (C4al) markedly decreased with an increase of temperature. For higher aldehydes octanal (C8al), nonanal (C9al), decanal (C10al), (E)-2-octenal (E2C8al), (E)-2-nonenal (E2C9al), and doubly unsaturated aldehydes (E,E)-2,4-nonadienal (E2E4C9₂al), (E,E)-2,4-decadienal (E2E4C10₂al), temperature did not have this effect. As a compromise for all aldehydes studied, 55 °C was chosen as the extraction temperature.

A range of extraction times (20-50 min) were tested at 55 °C (Fig 2 (c)). For the most volatile oxime of aldehydes, equilibrium between the fibre and the vapor phase was reached after 30 min. However for unsaturated aldehydes and higher aliphatic aldehydes, extraction efficiency increased up to 40 min, and then gradually from 40 min to 50 min. An optimized extraction time at 40 min was observed.

3.4. Other conditions

Other parameters such as preincubation time, salt addition, and desorption time were studied. The preincubation time was examined at 2, 5, 10, 15 min. This time allows the aldehydes to react with PFBHA and the oximes formed migrate to the HS. The results show that this parameter was not negligible, and finally 2 min was chosen. The addition of a salting-out agent usually improves extraction efficiency; however, in this case the response of oximes decreased as increased amounts of salt (1 g, 2 g or 3 g) were added. This is probably due to increased ionic interactions of oximes formed. Also, different desorption times were tested: 3, 4, and 5 min followed by blanks of the fibre. In the end, 5 min was adopted as the desorption time to remove compounds from the fibre.

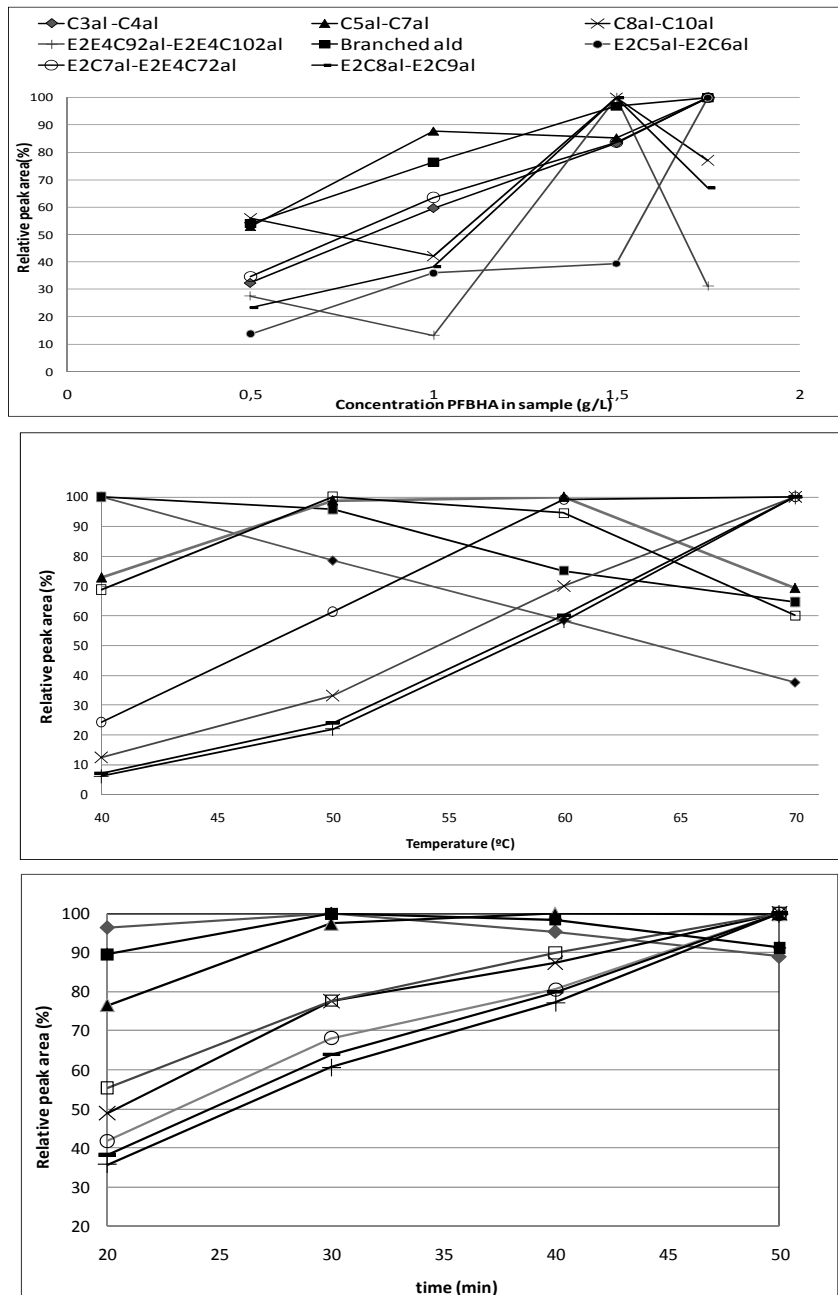


Fig. 2. a) PFBHA amount added in the sample on the extraction efficiency of the derivatised aldehydes. b) Influence of the extraction temperature on the extraction efficiency of the derivatised aldehydes. c) Influence of the extraction time on the extraction efficiency of the derivatised aldehydes.

3.5. Performance of analytical method

3.5.1. Linearity

The linearity of the calibration graphs was tested with at least 7 points over a grape pomace distillate which was diluted and spiked with each of the compounds listed in **Table 3**. Each solution was run in triplicate. Concentration ranges are summarized in **Table 3**. Isobutyraldehyde results were not quantitative. The concentration range utilized in calibration was that for carbonyl species in typical spirits since ranges were not known for grape pomace distillates. Good linearity was obtained for all compounds, showing a correlation coefficient higher than 0.992 (2-methyl-1-butanol) (data not shown).

3.5.2. Limits of detection

The limits of detection (LODs) (concentration for signal/noise = 3) were calculated using the Chemstation software (see Materials and Methods, above) and are listed in **Table 3**.

3.5.3. Precision

Precision was carried out on spiked samples of spirits processed on the same day (repeatability), and on subsequent days (reproducibility). The repeatability is satisfactory: the variation coefficient is lower than 10 % for all and even lower than 5% for most compounds (**Table 3**). In addition, a study of reproducibility was tested over 5 days using the same spiked sample as for the repeatability study. The results are shown in **Table 3** and the values are lower than 15 % for most compounds.



3.5.4. Recovery and matrix effects

The analytes were spiked at two different concentration levels (**Table 3**). The recoveries of the method were assessed about 100 % for both concentrations for the most of the analytes, except for nonanal, decanal, and low levels of (E,E)-2, 4-heptadienal.

Also, calibration graphs were plotted for different samples (n=5) of distilled grape pomace spiked. The results (data not shown) suggest that calibration must be applied to (E)-alkenals ((E)-2-pentenal, (E)-2-hexenal, (E)-2-heptenal, (E)-2-octenal, (E)-2-nonenal) and (E,E)-2,4-alkadienals (RSD% of the slopes below 10 % in all cases).

However, aliphatic aldehydes, except octanal with RSD% below 10 %, the rest of analytes showed RSD% superior to 15 %. It is worth noting that in spiked samples with wider ranging slopes came from samples with ester content (sum of ethyl esters and ethyl ester of fatty acids) superior to 20 g/hL a.a. A possible strategy would be to use different slopes for this case.

3.6. Application in aldehydes profile in spirit from *demetilant* column

This method was successfully applied to quantified branched or Strecker aldehydes (2M1B and 3M1B), aliphatic aldehydes (C3al to C12al), alkenals and alkadienals in grape pomace distillates samples. The quantification was done on samples spiked with the analytes to verify the absence of matrix effects. For twenty compounds, average concentrations were obtained from three SPME extractions-GC-MS analyses of samples from two distillation studies. In the first, the different conditions were used to remove methanol (compare samples t1 with dm1-200 and dm-150 in **Table 4**); and in the second study, a grape pomace distillate was examined that

Table 3. Linearity, precision, LODs and recovery of the proposed method.^a Precision. ^b Recovery (%R): determined on a grape pomace distillate spiked with two levels of concentration.

Compounds	Concentration range in solution ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Slope	LOD (ng L^{-1})	RSDs ^a (%)		Spiking low level ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Spiking high level ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
				Intra-day (n=10)	Inter-day (n=7)	% R ^b	% R ^b	% R ^b	% R ^b
2-methyl-1-butanal	25-5000	0.59	4.2	10.0	18.0	17	80	70	84
3-methyl-1-butanal	17-3490	0.33	3.0	9.0	18.9	25	98	101	78
propanal	7-1500	1.98	1.1	10.0	17.0	37	81	148	93
butyraldehyde	6-1200	2.72	1.7	5.4	15.0	28	100	112	99
pentanal	19-3000	1.48	0.5	3.4	13.7	13	102	51	97
hexanal	9-1857	0.59	1.1	3.7	13.9	25	103	99	103
heptanal	15-793	2.19	0.7	4.7	14.1	18	84	72	94
octanal	3-618	0.51	0.2	9.4	12.9	19	87	74	100
nonanal	4-855	1.56	0.2	8.1	12.1	14	76	55	109
decanal	3-598	0.93	0.6	9.1	9.7	16	69	81	78
dodecanal	1-298	6.65	1.0	3.7	29.0	6	88	24	90
(E)-2-pentenal	1-305	1.98	2.6	3.2	14.3	9	88	35	94
(E)-2-hexenal	7-1400	0.41	1.4	6.0	12.7	19	88	74	93
(E)-2-heptenal	1.8-372	0.48	2.2	3.7	14.3	14	79	57	82
(E)-2-octenal	1.9-394	0.87	1.1	3.2	11.9	11	88	43	90
(E)-2-nonenal	1.4-283	1.73	4.0	9.4	11.2	20	101	80	110
(E,E)-2, 4-heptadienal	1.2-256	0.54	1.0	4.0	10.8	10	73	51	86
(E,E)-2, 4-nonadienal	1.8-370	34.1	20.5	5.8	16.3	17	83	87	102
(E,Z)-2, 6-nonadienal	2-430	2.63	2.4	5.7	17.8	15	80	74	102
(E,E)-2, 4-decadienal	1.8-370	4.38	5.4	6.8	12.9	28	78	112	94

With regard to the aldehydes measured by the method developed, branched aldehydes, and aliphatic aldehydes (C3al to C12al) behaved similarly a decrease of these compounds was observed as a result of the use of the demetilant column and equally, that major aldehydes (acetaldehyde and isobutyraldehyde) (see **Table 2**). The exception to this trend was hexanal and alkenals, that increase his concentration after column. The increase of these compounds was less from the distillation that extracted more methanol. It is possible that the *demetilant* column with 32 copper-made copper causes more or less thiols to be present to form thioacetal type products with aldehydes. These products are likely to be less volatile, and therefore less likely to



appear in the final distillate. This process is likely to be an equilibrium that is influenced by the aldehyde structure. Also kinetics (ph, temperature, time) may be a factor that discriminates one aldehyde from another. On the other hand, the total (E,E)-2,4-alkadienals increased independently of the conditions of extraction of methanol. These aldehydes, especially E2,E4-decadienal, are characterized by a rancid smell, and as other studies reported (Poisson & Schieberle, 2008). In sum, use of the demetilant column has caused dramatic changes in the aldehyde profile of the distillate. In fact, adjustments of this column to control the amount of methanol distilled also can further affect the mixture of aldehydes that are codistilled. The aldehyde mixtures that result are critical in the quality of the distillate since many of them are important aroma components.

4. Conclusion

This study shows that HS-SPME-GC-MS-SIM, based on previous derivatization in vial, has good analytical proprieties (good linearity, detection limits and precision) to samples of distillates from grape pomace. The scope is very large as compounds with concentration from $\mu\text{g/L}$ to mg/L in spirits can be determined. Optimal extraction was obtained by addition of PFBHA (1,5 g/L is required in sample), 2 min pre-incubation time and subsequent extraction with PDMS-DVB for 40 min at 55 °C were chosen as compromise conditions. In a single run (50 min) twenty aldehydes are quantified; branched or Strecker aldehydes, aliphatic aldehydes (C3al to C12al), E-2-alkenals and alkadienals, with organoleptic importance.

Using an innovative column demetilant for reducing methanol content in distillates, the profile in content of aldehydes varied depending on the conditions of use. In this way, changes of the quality profile (above all defects associated to rancid and piquant smell) can be amended with this new process.

**Table 4.** Samples of grape pomace distillate by HS-SPME-GC-MS.

	t1 ^a	dm1_200 ^b	dm1_150 ^b	t2 ^a	dm2 ^b
	µg/L				
2-methyl-1-butanol	7991.65	4010.34	1174.67	3077.51	2623.30
3-methyl-1-butanol	25117.21	11958.38	3155.74	9104.97	4795.20
Σ branched aldehydes	33108.5	15968.7	4330.4	12182.4	7418.5
Propanal	2925.38	262.36	78.89	709.18	217.44
butyraldehyde	1328.13	323.58	68.74	229.81	101.15
pentanal	3880.36	4328.36	1512.14	975.74	1165.45
hexanal	1212.65	8774.78	6447.55	3369.39	4190.84
heptanal	3420.58	459.31	1756.83	970.65	1195.97
octanal	381.71	456.66	232.09	171.05	159.42
nonanal	2043.63	1321.61	1127.04	1070.15	822.90
decanal	363.05	279.69	295.88	360.76	240.39
dodecanal	43.23	24.17	35.19	82.79	47.46
Σ alifatic aldehydes (except hexanal)	14386.1	7455.7	5106.8	4570.1	3950.2
(E)-2-pentenal	28.11	751.86	453.53	7.99	297.19
(E)-2-hexenal	121.13	2985.14	979.27	28.24	621.31
(E)-2-heptenal	5.24	132.50	64.32	2.78	48.55
(E)-2-octenal	6.92	66.43	56.11	5.40	50.38
(E)-2-nonenal	14.79	87.17	191.63	34.74	178.40
Σ alkenals	176.1	4023.1	1744.8	79.1	1195.8
(E.E)-2, 4-heptadienal	1.59	55.27	74.11	2.45	63.08
(E.E)-2, 4-nonadienal	1.00	41.39	48.40	13.41	114.10
(E.Z)-2, 6-nonadienal	1.22	9.10	17.98	2.20	29.80
(E.E)-2, 4-decadienal	33.50	85.21	140.26	46.46	159.58
Σ alkadienals	37.3	190.9	280.7	64.5	366.5



5. References

- **Bertrand, A. (1995).** Armagnac and wine-spirits. In A. G. H. Lea & J. R. Piggott (Eds.), *Fermented beverage production* (1st ed., pp. 229–246). London: Blackie Academic & Professional.
- **Cantagrel, R., Lurton, L., Vidal, J. P., Galy, B. (1997).** From vine to Cognac. In A. G. H. Lea & J. R. Piggott (Eds.), *Fermented beverage production* (1st ed., pp. 208–228). London: Blackie Academic & Professional.
- **Culleré, L., Cacho, J., Ferreira, V (2004).** Analysis for wine C5–C8 aldehydes through the determination of their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oximes formed directly in the solid phase extraction cartridge. *Analytica Chimica Acta* 524, 201-206.
- **Culleré, L., Cacho J., & Ferreira, V. (2007).** An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 876-881.
- **De Revel G, Bertrand A. (1994).** Dicarbonyl compounds and their reduction products in wine. Identification of wine aldehydes. In *Trends in flavour research* (pp. 353-361). Maarse H, van der Heij DG (eds). Elsevier: Science BV.
- **Flamini, R. (2005).** Some advances in the knowledge of grape, wine and distillates chemistry as achieved by mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 40, 705-713.
- **Flamini, R., Dalla Vedova, A., Panighel, A. (2005).** Study of carbonyl compounds in some Italian marc distillates (grappa) as O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine derivatives. *Rivista di Viticoltura e di Enologia*, 58(1), 51-63.
- **Ferreira, V., Culleré, L., López, R., Cacho, J. (2004).** Determination of important odor-active aldehydes of wine through gas chromatography–mass spectrometry of their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oximes formed directly in the solid phase



- extraction cartridge used for selective isolation. *Journal of Chromatography A*, 1028, 339-345.
- **Ferreira, V., Culleré, L., Loscos, J., Cacho, J. (2006).** Critical aspects of the determination of pentafluorobenzyl derivatives of aldehydes by gas chromatography with electron-capture or mass spectrometric detection. Validation of an optimized strategy for the determination of oxygen-related odor-active aldehydes in wine. *Journal of Chromatography A*, 1122, 255-265.
 - **Gerogiannaki-Christopoulou, M. (2009).** Development for a procedure for the determination of 2-phenylethanol in Hellenic wine distillates (*Vitis vinifera* L.) and their changes during distillation. *Journal International des Sciences de la Vigne et du du Vin*, 43, 171-178.
 - **Ledauphin, J., Barillier, D., Beljean-Leymarie, M.. (2006).** Gas chromatographic quantification of aliphatic aldehydes in freshly distilled Calvados and Cognac using 3-methylbenzothiazolin-2-one hydrazone as derivative agent. *Journal of Chromatography A*, 1115, 225-232.
 - **López-Vázquez, C., Bollaín, M. H., Bertsch, K., Orriols, I. (2010).** Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits. *Food Control*, 21, 1436–1441.
 - **López-Vázquez, C., Bollaín, M., H, Moser, S. & Orriols, I. (2010).** Characterization and differentiation of monovarietal grape pomace distillate from native varieties of Galicia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 9657–9665.
 - **Nascimento, R.F., Marques, J.C., Lima Neto, B.S., De Keukeleire, D., Franco, D.W. (1997).** Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane sprits and other distilled alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A*, 782, 13-23.
 - **Ochiai, N., Sasamoto, K., Daishima, S., Heidin, A. C., Hoffmann, A. (2003).** Determination of stale-flavor carbonyl compounds in beer by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas



- chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 986, 101-110.
- **Poisson, L., Schieberle, P. (2008).** Characterization of the key aroma compounds in an american Bourbon Whisky by quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5820-5826.
 - **Saison, D., De Schutter, D.P., Delvaux, F., Delvaux, F.R.. (2009).** Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5061-5068.
 - **Schmarr, H.G., Sang, W., Gang, S., Fischer, U., Köpp, B., Schulz, C., Poutouridis, T. (2008).** Analysis of aldehydes via headspace SPME with on-fiber derivatization to their o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oxime derivatives and comprehensive 2D-GC-MS. *Journal of Separation Science*, 31, 3458-3465.
 - **Silva, M. L., Malcata, F. X., De Revel, G. (1996).** Volatile contents of grape marcs in Portugal. *Journal of Food Composition and Analysis*, 9, 72–80.
 - **Sowinski, P., Wardencki, W., Partyka, M. (2005).** Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas. *Analytica Chimica Acta*, 539, 17-22.
 - **Soufleros , E. H, Mygdalia, A. S., Natskoulis, P. (2004).** Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate “Mouro” by flavor compounds and mineral analysis. *Food Chemistry*, 86, 625-636.
 - **Vanderlinde, R., Bertrand, A., Segur, M.C.** Determination of aldehydes in brandies. *Proceeding of 1er Symposium Scientifique International de Cognac, “Elaboration et connaissance des spiritueux”*, 1992, Cognac 11–15 Mai; Lavoiser TEC&DOC, Paris, 506.
 - **Versini, G., Monetti, A., Dalla Serra, A., & Inama, S. (1991).** Analytical and statistical characterization of grappa from different italian regions. *1er.*



- Symposium international sur les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole (pp 137–150). Bordeaux, France
- **Versini, G., Franco, M. A., Moser, S., Barchetti, P. & Manca, G. (2009).** Characterization of apple distillates from native varieties of Sardinia island and comparison with others Italian products. *Food Chemistry*, 113, 1176–1183.
 - **Vesely, P., Lusk, L., Basarova, G., Seabrooks, J., Ryder, D. (2003).** Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on fibre derivatization and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6941-6944.
 - **Wang, Q., O'Reilly, J., Pawliszyn, J. (2004).** Determination of low-molecular mass aldehydes by automated headspace solid-phase microextraction with in-fibre derivatisation. *Journal of Chromatography A*, 1071, 147-154.
 - **Wardencki, W., Sowinski, P., Curylo, J. (2003).** Evaluation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile carbonyl compounds in spirits and alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A*, 984, 89-96.
 - **Zapata J., Mateo-Vivaracho, L., Cacho, J., Ferreira, V. (2010).** Comparison of extraction techniques and mass spectrometric ionization modes in the analysis of wine volatile carbonyls. *Analytica Chimica Acta*, 660, 197-205.



2. CONSIDERACIONES ADICIONALES Y CONCLUSIONES

El método analítico de GC-MS-SIM propuesto para la determinación de los aldehídos en concentraciones traza en aguardientes de orujo, está basado en la derivatización de los aldehídos por reacción con el PFBHA (1,5 g/L en la muestra) en el propio vial de SPME, donde se introducen 10 mL de aguardiente de orujo previamente diluida a 20% de alcohol, formándose las oximas correspondientes (mezcla de isómeros *cis* /*trans*).

El rango de concentración en que se encuentran estos compuestos es bastante amplio, ya que para algunos (aldehídos Strecker ó ramificados) dependiendo de la muestra, varían desde los mgL^{-1} y sin embargo otros, como los insaturados (E2-nonenal) están por debajo de los pocos μgL^{-1} . Así el método mostró, un amplio rango lineal, precisión y límites de detección de entorno al ngL^{-1}). En tan sólo, 40 min de extracción y un *run* de 50 min se llegan a determinar los 20 aldehídos propuestos. Todos estos aldehídos son importantes organolépticamente.

Este método se aplicó satisfactoriamente a varios de los ensayos referidos en el Capítulo IV, donde se utilizaban las innovadoras columnas desmetilantes, como una alternativa de redestilación en aguardientes con un contenido de metanol por encima de la legislación (1000g /hL a.a.).

En el estudio expuesto anteriormente se concluye que esta columna, que tiene 32 platos de rectificación hechos en cobre, cambia el perfil volátil de los aguardientes, no sólo por la disminución de compuestos volátiles principales, clasificados como defectos (acetaldehído e isobutanol), sino que además modifica las concentraciones de los aldehídos minoritarios determinados. El hecho de que sus concentraciones se modifiquen puede ser debido a que los tioles que están presente al destilar reaccionen con los algunos de estos aldehídos formando especies del tipo tioacetal. Este tipo de productos son mucho menos volátiles apareciendo al final de destilación, y disminuyendo su concentración en la fracción central que es la que se recoge.

Capítulo VII. ESTUDIO ANALÍTICO DE AGUARDIENTES COMERCIALES GALLEGOS Y DE SUS COMPETIDORES MÁS DIRECTOS.

En este capítulo se estudian diversos aguardientes comerciales producidos y elaborados en Galicia, así como sus competidores más directos dentro de la Península Ibérica.

El **apartado 1** de este capítulo se centra en el desarrollo y validación de un método analítico, para la determinación de los principales compuestos volátiles mayoritarios. Los resultados son resumidos en la *Publicación 2*.

En el **apartado 2** se diferenciarán analíticamente los aguardientes comerciales de diferentes orígenes, entre los que destacan los aguardientes “Orujo de Galicia” y los aguardientes gallegos comercializados fuera de esta Indicación Geográfica (I.G.). Además, son estudiados los orujos procedentes de Liébana ó también denominados *Orujos de Picos* (Cantabria), las Bagaçeirras portuguesas, y algunos ejemplos de Grappas italianas.



Por último, en el **apartado 3**, se centra en las consideraciones adicionales y conclusiones finales encontradas en el estudio de los aguardientes comerciales estudiados.

1. **DESARROLLO DE UN MÉTODO ANÁLITICO RÁPIDO EN LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN AGAUDIENTES DE ORUJO**

Los resultados referentes a esta parte del capítulo se recogen en el artículo que aparece a continuación:

FAST DETERMINATION OF PRINCIPAL VOLATILE COMPOUNDS IN DISTILLED SPIRITS

Food Control 21 (2010) 1436–1441



FAST DETERMINATION OF PRINCIPAL VOLATILE COMPOUNDS IN DISTILLED SPIRITS

Cristina López-Vázquez^{1*}; Ignacio Orriols^{1*}; María Herminia Bollaín²; Klaus Berstsch³

¹INGACAL-Estación de Viticultura y Enología de Galicia, Ponte San Clodio, 32427 Leiro, Spain

²Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

³Destilação Vinícola Torrejana, S.A: Rua de Santo Antonio. 2350-559 Torres Novas. Portugal

Abstract

A fast determination of principal volatile compounds (acetaldehyde, ethyl acetate, acetal, methanol, butan-2-ol, butan-1-ol and higher alcohols) by direct inject of the spirit drink has been developed. At a total analysis time of 23 minutes were quantified others 23 additional volatile compounds like ethyl esters, acetates higher alcohols, 1-hexanol, carbonyl compounds and others, responsible for the quality evaluation of the distillate. These compounds are very important for analysis of fermentation conditions, storage techniques and the quality control of the distillation process. The proposed method has been validated with r^2 values from 0,9988 to 0,9999 with limits of detection varied between 0.003 mg/L for isobutyraldehyde and 0.076mg/L for diethyl succinate and acceptable reproducibility. The developed method was successfully applied to different samples of grape pomace protected by Specific Denomination "Orujo de Galicia".

Keywords: Gas chromatography; grape pomace distillate; volatiles compounds analysis; spirits.



1. Introduction

The alcoholic beverage “orujo” is produced in Galicia by distillation from fermented grape pomace. Similar spirits have equivalent appellations, for example as Italian “grappa”, French “eau-de-vie de marc”, Portuguese “bagaçeira” and Greek “tsipouro”.

However, distilleries in Galicia (north of Spain) often store such pomace in closed containers for several days so as to promote spontaneous fermentation of the sugar residues. Such fermentations are affected by the native micro flora on the grape pomace and lead to the production of a variety of volatiles which play an important role in flavour generation (Diéguez, De la Peña & Gómez, 2005; De la Rosa & Castañer, 1994; Geroyiannani, Komaitis, Stavrakas & Spanos, 2007; Orriols, Rodriguez Bollaín, Perez Fernandez, 1991; Silva & Malcata, 1999; Soufleros & Bertrand, 1991; Versini, 1993).

Following this storage period, the grape pomace is distilled in copper stills (small distilleries) or drag steam with or without rectification columns (medium distilleries) to release the volatiles.

This type of drink is defined and regulated (EC Regulation No. 110/2008) with restriction of methanol below 1000g/hL of alcohol 100%vol (1000 g/hL a.a). The Specific Denomination Galician Orujo fixes maximum and minimum values for parameters such as; ethanol (50-37, 5% (v/v)), methanol (1000-200 g/hL a.a.), acetaldehyde (150 g/hL a.a.), ethyl acetate (250 g/hL a.a.) total higher alcohols (600-225 g/hL a.a.), copper (maximum 10 mg/L) and total acidity (in acetic acid) (maximum 150 g/hL a.a.).

Grape pomace have been distinguished by the presence of characteristic volatile compounds coming from the raw material, volatile compounds generated during fermentation and volatile compounds during maturation of distillates. Among them, acetaldehyde, ethyl acetate, 1,1-diethoxyethane, methanol, 1-propanol, isoamyl alcohols, 1-butanol are present in relative large amounts, generally between 50 and 2000 mg/L of grape distillate (Silva, Malcata & De Revel, 1996). However, it is very



important for the quality control during alcoholic fermentation and final product, basically for distilleries, to know in fast and efficient way additional volatile compounds responsible for the *off-flavour* of the distillate like ethyl formiate and ethyl butyrate, 2-butanol (Silva & Malcata, 1999), aldehydes (isobutyraldehyde, 2-propenal (acrolein) (Ledauphin, Guichard, Saint-Clair, Picoche, & Barillier, 2003) , and carbonyl compounds (3-hydroxy-2-butanone (acetoin). Also, a correct separation of the three distillation fractions (heads, hearts, and tails) is necessary, as the center (hearts) is the fraction used for producing Orujo. That's why is important a rapid method to know the distilling process.

The EC Regulation 2870/2000 proposes a method for the determination of volatile congeners by means of injecting the spirit drink directly into a gas chromatographic system (GC with detection by flame ionization (FID). The capillary columns, recommended by OIV (Off.Int.Vigne Vin.), are made with polyethyleneglicol (PEG). This stationary phase exhibit a high chemical inertness, thermal stability, and endurance over repeated injections of aqueous samples. These columns are for separation of alcohols, aroma compounds, fatty acids methyl esters and essential oils in distillates from alcoholic beverages. This innovative column, CP-WAX-57 CB, which allowed a very good separation mostly of the low boiling compounds without any overlapping with ethanol and methanol, has been however applied by Orriols et al., (1991) in studies of grape pomace from Galicia (orujo), according to the method suggested by Cantagrel in 1988. In that case, some most abundant compounds (methanol, higher alcohols, and ethanal) have been however quantified with a Carbowax 400, (50 m) capillary column. A column very similar in the separation capability of compounds, a CP-WAX-52-CB; 50 m x 0.32 mm x 0.4 μ m df , has been used for an unique injection by Sensidoni, Bortolomeazzi, Da Porto, Domenis, Amati (1991), but in this case 1,1-diethoxyethane, 1-hexanol, ethyl lactate, and isoamyl alcohols have not an optimal separation. Also, the internal standard (1-pentanol) used not is proper due to his existence in grape pomace.



The use of an isolation and preconcentration technique for determination ethyl esters, higher alcohols, acetate derivatives, like liquid-liquid extraction, solid-phase microextraction (SPME) (Peña, Barciela, Herrero & García –Martín, 2008), and solid-phase extraction (SPE) (Lukic, Banovic, Persuric, Radeka & Sladonja, 2006) are rather complex, labor-intensive and only are necessary considering the analysis of products aged in barrels or with sugar which can limit the use of the direct injection of the distillate.


The main aim of the present work is, therefore, to develop and validate a simple method for direct determination of 33 compounds presents in grape pomace (Galician Orujo) at a total analysis time of 23 minutes. Therefore, it possible obtains with this method for an unique and direct injection allowing the quantification of largest compounds and extending the application to evaluate the distillate quality.

2. Materials and methods

2.1. Reagents, standards and samples.

Ethanol absolute (quality ACS-ISO) were supplied by Merck (Darmstadt, Germany) pure deionised water was obtained from an Elix 3 purification system (Millipore, Bedford, USA). Chemical standards were purchased from Merck (Darmstadt, Germany), Fluka and Sigma Aldrich (Alcobendas, Madrid, Spain) with the highest purity available.

All standard solutions were prepared in ethanolic solution (45%, v/v), except acetaldehyde solution was prepared in water. Eight model solutions were prepared by adding different amounts of the global family's standards in ethanolic solutions (45% v/v). Internal standard solution prepared to be added in sample were 4-methyl-2-pentanol (50g/L) and 4-decanol (1,3 g/L) in ethanol:water (1:1).



Four samples have been analyzed by the developed and validated method. All samples were providing by the Regulating Council of the Specific Denomination “Galician Orujo”.

These marcs were Albariño (A1), Godello (A2), Mencía (A3), some principal varieties of *Vitis* cultivated and consumed in Galicia. In addition, a spirit produced by the hybrid Catalán Roxo (A4) (*likely a cross with Vitis labrusca.*). These marcs are the only ones commercialized like monovarietal marcs and were chosen to know exactly the type of grape (red or white). Albariño and Godello are grapes white and the others are red.

2.2. Gas chromatography

Gas chromatographic analyses were performed on an Agilent 6890 (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) equipped with split/splitless injector, EFC and a flame ionization detector (FID).

Separations of 33 compounds of interest were done using a 50 m x 0,32 mm I.D. x 0,2 μm df capillary column CP-WAX-57 CB (Varian) linked to a capillary column deactivate (1 m x 0,32 mm I.D.) with the following parameters: initial oven temperature was 40°C during 3 minutes, then raised at 6 °C/min to 75 °C and 9 °C/min to 210°C. The injector and the detector temperatures were 220 °C and 240 C, respectively. The gas carrier was hydrogen at a pressure of 130 kPa. The injection mode was split with split ratio 1:20.

Calibration graphs used for the calculations and quantifications were prepared by GC analysis of solutions contain known amounts of standards and of the two internal standards (4-methyl-2-pentanol, 4-decanol). The 4-methyl 2-pentanol was used to quantify major volatile compounds in grape distillate (acetaldehyde, ethyl acetate, 1, 1 dietoxyethane, methanol, 2-butanol, 1-propanol, isoamyl alcohols, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol, ethyl lactate, and 1-hexanol). Rest of compounds were quantified with 4-decanol. Calibration curves (relative peak area versus concentration ratio of volatile



compound/ internal standard) and all quantifications were performed by the internal Standard method using Chemstation Rev.A.10.02 [1757] Agilent Technologies.

The analytes were identified by comparing their retention times to those of the pure standards. With the aim of verifying the FID dosage of some compounds an Agilent 6890 gas chromatograph equipped with a mass spectrometric detector (MSD) model 5973N was employed (Agilent Technologies Waldbronn, Germany).

2.3. Procedure


A 5 mL of standard solution or the real sample of grape distillate was added with 50 μ L of internal standards solution (4-methyl-2-pentanol and 4-decanol). The tube was then shaken for 15 s and 1 μ L was injected in gas chromatograph.

3. Results and discussion

3.1. Method validation

Mass concentration ranges were chosen by considering the expected quantities of analytes in the real samples (**Table 1**).

Linear regression analysis of relative peak area versus concentration ratio of volatile compound/internal standard in the standards solutions was used, and the linearity of the calibration curves was very good. The values correlations coefficients (r^2) obtained were from 0,9988 to 0,9999 for all analytes (**Table 1**). The figures of merit of method proposed slope and intercept were summarised in **Table 1**. The slope a straight calibration curve is a measure of method sensitivity for each compound and is dependent on the response of the flame ionization detector for each compound, which is related to carbon /oxygen ratio in hydrocarbon compounds.



The lowest sensitive quantification was ethyl lactate and diethyl succinate for us. The detection limit were estimated as three times the baseline noise and ranged from 0.003 mg/L for isobutanol to 0.076mg/L for diethyl succinate (**Table 1**).

The existence of matrix effects was checked by the analysis of two distillates spiked with different but known amount of analytes. Each sample was analyzed five times after the addition of analytes, and the corresponding recoveries have been estimated as the quotients between the amounts the analytes added calculated from the calibration curves and the real amount added to the sample, multiplied by 100. **Table 2** shows the average recoveries with their standards deviations (RSDs).

The agreement between real amount added and that determined was satisfactory for all analytes and recoveries were high.

Method intralaboratory reproducibility was essayed by the repeated analysis of 4 samples of grape pomace. Distillates were analyzed in triplicate on three different days during 1 month: 24 analyses (4 distillates x 2 injections x 3 days). Also, our laboratory takes part in a test interlaboratory of higher alcohols, methanol, 1, 1-diethoxyethane and acetaldehyde. In spite of, the not correct separation of the 2-methyl- and 3-methyl-1-butanol isomers (**Fig. 1**) the results are satisfactory.

Results, reported in Table 3, showed that the method precision is satisfactory in terms of reproducibility. The highest RSDs are for isoamyl acetate, hexyl acetate, and 2-phenylethyl acetate and ethyl dodecanoate. For these compounds the RSD (%) is extremely dependent on the concentration, incrementing at the lowest part of calibrated range like phenylethyl acetate concentration in Godello is 0,05 g/Hl a.a. with RSD of 16% while phenylethyl acetate concentration in Albariño is 0,23 g/Hl a.a. with RSD of 13%.



Table 1. Figures de merit, correlation coefficients of calibration curves, analytical recoveries, relative standard deviations and detection limits of 33 volatile compounds for standards solutions^a.

Compound	Slope	Intercept	r ² (n=8)	Range (mg/L)	LOD (mg/L)
Acetaldehyde	0,526	3,60E-03	0,9999	1,64-1643	0,032
Isobutyraldehyde	1,037	6,40E-02	0,9994	0,16-155	0,003
Ethyl formiate	0,585	1,40E-02	0,9996	0,09-92	0,006
Methyl acetate	0,864	2,50E-02	0,9995	0,10-100	0,008
2-propenal	1,125	2,90E-02	0,9998	0,15-151	0,004
Ethyl acetate	0,613	5,10E-03	0,9998	2,19-2186	0,006
1,1-diethoxyethane	0,781	3,40E-03	0,9998	0,91-909	0,011
Methanol	0,508	1,20E-02	0,9998	5,08-5083	0,006
Ethyl butyrate	0,97	8,30E-02	0,9997	0,12-204	0,004
2-butanol	1,053	4,00E-02	0,9996	0,12-124	0,005
1-propanol	0,877	2,10E-03	0,9998	0,47-470	0,003
2-methyl-1-propanol	1,004	1,30E-03	0,9998	0,42-417	0,021
Isoamyl acetate	1,078	2,50E-02	0,9995	0,08-80	0,004
Allylic alcohol	1,105	1,10E-02	0,9996	0,21-43	0,004
1-butanol	0,919	3,70E-04	0,9998	0,18-180	0,014
2-methyl-1-butanol	0,929	1,20E-03	0,9998	0,65-647	0,011
3-methyl-1-butanol	0,983	3,70E-03	0,9998	1,29-1293	0,014
Ethyl hexanoate	1,121	5,39E-02	0,9996	0,19-189	0,012
Hexyl acetate	1,188	8,56E-03	0,9998	0,03-32	0,018
3-hydroxy-2-butanone (acetoin)	0,585	1,32E-02	0,9998	0,15-151	0,018
Ethyl lactate	0,411	2,89E-04	0,9998	0,39-392	0,024
1-Hexanol	1,011	7,22E-04	0,9997	0,15-147	0,016
<i>trans</i> 3-hexen-1-ol	1,178	3,06E-02	0,9994	0,07-66	0,021
<i>cis</i> 3-hexen-1-ol	1,024	1,66E-02	0,9961	0,07-46	0,025
<i>trans</i> 2-hexen-1-ol	0,958	2,44E-04	0,9998	0,07-73	0,017
<i>cis</i> 2-hexen-1-ol	1,141	2,22E-02	0,9992	0,09-43	0,034
Ethyl octanoate	1,054	1,15E-01	0,9988	0,18-182	0,025
Ethyl decanoate	0,986	-2,03E-02	0,9996	0,24-144	0,026
Diethyl succinate	0,437	-1,49E-02	0,9996	0,38-76	0,076
Ethyl dodecanoate	0,745	-1,48E-02	0,9998	0,36-71	0,018
2-phenylethyl acetate	0,977	-1,07E-01	0,9961	2,06-52	0,063
Benzyl alcohol	0,817	-3,22E-02	0,9992	0,97-193	0,028
2-phenylethanol	0,765	-1,34E-01	0,9988	1,66-166	0,022

^a Compounds are listed in order of elution from the CP-WAX-57CB capillary column.

Table 2. Analytical recoveries and RSDs of two samples spiked.

	Distilled A1 (Mencia)			Distilled A2 (Albariño)		
	mg/L		Recovery (%) (RSD)	mg/L		Recovery (%) (RSD)
	Spiked concentration	Determined concentration		Spiked concentration	Determined concentration	
Acetaldehyde	25,90	23,98	93(5)	30,57	30,49	100(8)
Isobutyraldehyde	1,01	0,99	98(7)	0,50	0,43	85(5)
Ethyl formiate	5,90	5,75	97(9)	2,57	2,20	86(4)
Methyl acetate	2,36	2,39	101(10)	1,57	1,39	88(7)
2-propenal	3,26	2,90	89(8)	1,22	1,07	87(8)
Ethyl acetate	26,60	24,50	92(6)	40,26	35,70	89(5)
1,1-diethoxyethane	39,90	34,57	87(5)	20,57	18,96	92(6)
Methanol	300,35	289,33	96(4)	502,69	536,26	107(6)
Ethyl butyrate	0,89	0,76	85(6)	1,59	1,49	94(3)
2-butanol	10,24	9,06	88(8)	4,57	4,24	93(6)
1-propanol	30,57	27,12	89(4)	15,27	16,33	107(10)
2-methyl-1-propanol	42,24	44,57	106(10)	20,57	21,57	105(7)
Isoamyl acetate	2,57	2,36	92(10)	1,52	1,46	96(8)
Allylic alcohol	1,14	1,00	88(4)	0,76	0,70	93(5)
1-butanol	4,24	4,37	103(3)	2,26	1,90	84(6)
2-methyl-1-butanol	40,57	40,21	99(6)	20,26	18,06	89(5)
3-methyl-1-butanol	90,70	94,23	104(8)	50,24	50,36	100(9)
Ethyl hexanoate	1,99	1,97	99(10)	4,01	3,90	97(4)
Hexyl acetate	1,01	0,99	98(9)	0,58	0,49	84(4)
3-hydroxy-2-butanone	2,37	1,92	81(8)	6,52	5,99	92(6)
Ethyl lactate	21,37	19,86	93(7)	40,27	41,27	102(2)
1-Hexanol	20,57	18,56	90(5)	10,24	9,51	93(7)
<i>trans</i> 3-hexen-1-ol	0,80	0,74	93(5)	0,52	0,43	82(4)
<i>cis</i> 3-hexen-1-ol	2,36	2,15	91(5)	1,00	1,05	105(7)
<i>trans</i> 2-hexen-1-ol	1,24	1,01	82(6)	2,54	2,46	97(2)
<i>cis</i> 2-hexen-1-ol	0,87	0,75	87(8)	0,53	0,43	81(7)
Ethyl octanoate	2,37	2,12	90(2)	1,00	0,98	98(5)
Ethyl decanoate	6,93	6,56	95(3)	3,57	3,42	96(3)
Diethyl succinate	5,69	4,56	80(15)	1,00	0,80	80(9)
Ethyl dodecanoate	3,26	2,89	89(10)	0,50	0,45	90(7)
2-phenylethyl acetate	2,36	1,99	84(9)	0,52	0,46	88(4)
Benzyl alcohol	0,90	0,76	84(6)	2,06	1,99	97(3)
2-phenylethanol	4,57	4,24	93(5)	2,16	2,01	93(9)

3.2. Volatile profile in Orujo of Galicia.

The developed method was applied for determination of volatile compounds in real samples. The typical distillate chromatogram obtained (Fig. 1.) reveal that the 33 analytes can be efficiently separately within 23 minutes.

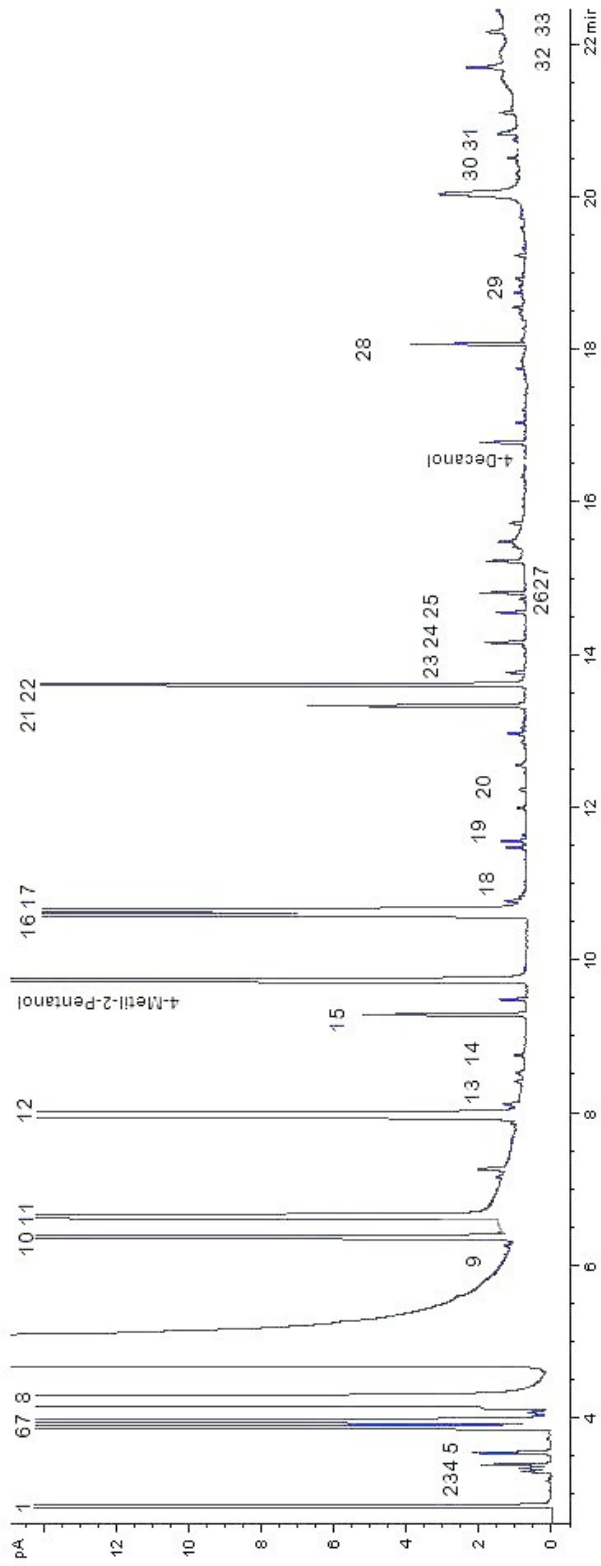


Fig. 1. Chromatogram of grape typical distillate (40% (v/v)) obtained by the developed method.

Peak Identification: 1, acetaldehyde; 2, isobutyraldehyde; 3, ethyl formiate, 4, methyl acetate; 5, 2-propenal; 6, ethyl acetate; 7, 1,1-diethoxyethane; 8, methanol; 9, ethyl butyrate; 10, 2-butanol; 11, 1-propanol; 12, 2-methyl-1-propanol; 13, isoamyl acetate; 14, allylic alcohol; 15, 1-butanol; 16, 2-methyl-1-butanol; 17, 3-methyl-1-butanol; 18, ethyl hexanoate; 19, hexyl acetate; 20, 3-hydroxy-2-butanone (acetoin); 21, ethyl lactate; 22, 1-hexanol; 23, *trans* 3-hexen-1-ol; 24, *cis* 3-hexen-1-ol; 25, *trans* 2-hexen-1-ol; 26, *cis* 2-hexen-1-ol; 27, ethyl octanoate; 28, ethyl decanoate; 29, diethyl succinate; 30, ethyl dodecanoate; 31, phenylethyl acetate; 32, benzyl alcohol; 33, 2-phenylethanol.

Table 3 shows the mean, standards deviation values and RSDs of volatile compounds concentrations in four samples of spirits produced by the distillation of different grape pomaces. The results are shown like g/hL a.a. following the CE Regulation 2870/2000.

As can be seen, in all cases concentration ranges for which the method was validated. Certain differences in volatile compound composition between four distillates analyzed are obvious. . All samples (commercial) comply with the fixes maximum and minimum values of The Specific Denomination Galician Orujo.

Methanol content in the analyzed samples is similar to that of others orujo distillates reported by others (Diéguez et al., 2005; Orriols et al., 1991), bagaceira (Silva et al., 1996), grappa (Versini , 1993) and significantly higher compared to that of tsipouro (Apostolopoulou, Flouros, Demertzis, & Akrida-Demertzi, 2005; Soufleros et al, 1991 and Geroyiannaki et al, 2007) and never exceeds the legal limit of 1000 g/hL a.a. established by EC Regulation No. 110/2008. The values of methanol obtained from Mencia and Catalán Roxo are lower than the values from Albariño and Godello. The reason of this is due to the vinification process, which in red wine includes the must alcoholic fermentation with the skins of the grape.

Aldehydes concentrations and *carbonyl compounds* like 3-hydroxy-2-butanone and 2-propenal are significant higher for Albariño. It confirms an irregular fermentation with oxidative events. According Galy, B, Loizeau, A., Lurton, L. if *Isobutanal* (isoburyraldehyde) concentrations exceeds of 25 mg/L are associated with herbaceous and rancid aroma and it decreases along the aging. In our case, isobutanal values are enough below, a fact that could be because samples are stored a lot of time before being consumed.

Ethyl formiate, methyl acetate and 2-propenal are typical head products so his concentration may be affected by the intensity of the head cut at the distillation.

Acetal (1, 1 dietoxyethane), ranged from 27,7 and 43,2 g/hL a.a. These values is similar to others (Silva et al., 1996) for bagaçeira and (Versini et al., 1993) for Italian grappa, but significantly higher compared to Diéguez et al. (2005). Acetaldehyde and



acetal are related to equilibrium by ethanol content, although also acetaldehyde increase during ageing due to chemical oxidation of ethanol (Cole and Noble (1997)). The results showed that relation of them (**Table 3**).

The sum of *higher alcohols* and the sum of *ethyl esters* shown values lower in Godello distillates. The sum of *ethyl esters*, with a ripe fruit aroma (from ethyl hexanoate to ethyl dodecanoate), is significantly the highest for Catalán Roxo similar to values reported by Versini, G., Serra, A.D., Orriols, I., Inama, S., Marchio, M., (1995). Its content may be affected by grape pomace was fermented with bottoms or lees, which is very rich in esters.


With regard to the sum of *acetates of higher alcohols*, responsible for banana and apple scents of origin fermentative (Versini, Franco, Moser, Barchetti & Manca, 2009) we observe that distilled of Mencia are found higher values.

Rapp and Versini (1991) put in evidence that the *isoamylic alcohols* in wines are significantly correlated with the yeast assailable nitrogen level in the matrix. We can also observe that the two isomers, the *2-methyl and 3-methyl-butanol* are linearly highly correlated.

2-Butanol and *diethyl succinate*, are significantly higher in Mencia. The amount of both can increase by means of bacterial spoilage in the ensiled pomace when pomace pH value is quite high (Silva & Malcata, 1998), although diethyl succinate may linked to the intensity of the tail cut at the distillation.

1-hexanol is only partially a non-alcoholic fermentation product. It derived from the enzymatic degradation of C18 unsaturated acids of the marc by lipoxygenase, mostly obtaining C6-aldehydes which are reduced by yeasts to alcohols including the reduction of the double bond in 2-3 position. The 1-hexanol concentrations in our samples are similar to grappa and bagaçeira and this content is significant lower for Godello.

According to Versini, G., Monetti A., Dalla Serra, A., Inama, S., (1991), 1-hexanol and hexenols depending on the characteristics of the raw material of distillation. Its may be linked to the grape variety.



2-phenyletanol, quite exclusive of fermentative origin (Versini et al., 2009), is significantly higher in case of Catalán Roxo. Its content may be affected by the dominant yeast type during the mash fermentation, but mostly by the intensity of the tail cut at the distillation.

4. Conclusions

The proposed method allows the quantitative determination quite rapid of 33 volatile compounds. The method is simple, without preparation sample. Its good analytical performance in terms of linearity, precision and accuracy make the method useful for routine distillate quality control. Also, it determines a wide range of compounds in a single chromatographic run offering an extended profile of quality of the distillate.

Acknowledgements

The reported research has been funded by FEDER and INIA (Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria) (RTA2005-00074-00-00). C. López-Vázquez acknowledges the PhD fellowship from INIA



Table 3. Concentrations of volatile compounds and standard deviations (g/hL A.A.) found in different grape pomace (Orujo) of Galicia.

Compound	Concentration \pm SD (g/hL A.A.) (RSDs) ^a			
	A1 (Mencia)	A2 (Godello)	A3 (Albariño)	A4 (CatalánRoxo)
Ethanol (%)	45,7	42,2	44,0	44,9
Acetaldehyde	62,61 \pm 1,266 (2,1)	54,21 \pm 3,877 (7,5)	76,71 \pm 1,37 (2,6)	51,70 \pm 0,651 (1,0)
Isobutyraldehyde	0,18 \pm 0,022 (12,0)	0,29 \pm 0,016 (5,5)	0,49 \pm 0,020 (4,0)	0,40 \pm 0,030 (7,1)
Ethyl formiate	7,70 \pm 0,731 (9,3)	0,85 \pm 0,036 (4,4)	0,87 \pm 0,029 (3,6)	2,35 \pm 0,100 (4,2)
Methyl acetate	0,94 \pm 0,065 (7,2)	2,71 \pm 0,173 (6,7)	1,61 \pm 0,044 (3,5)	1,18 \pm 0,043 (3,5)
2-propenal	1,03 \pm 0,023 (2,2)	0,88 \pm 0,015 (2,0)	1,50 \pm 0,085 (6,2)	0,77 \pm 0,022 (3,9)
Ethyl acetate	76,40 \pm 1,236 (1,3)	166,91 \pm 8,460 (5,0)	84,10 \pm 1,682 (2,1)	73,8 \pm 0,819 (1,8)
1,1-diethoxyethane	38,71 \pm 0,739 (2,2)	27,71 \pm 0,330 (4,5)	43,21 \pm 3,072 (7,6)	30,70 \pm 1,178 (4,3)
Methanol	635,8 \pm 7,16 (1,3)	709,4 \pm 18,14 (3,3)	791,7 \pm 21,87(3,1)	576,9 \pm 24,73(4,2)
Ethyl butyrate	0,26 \pm 0,028 (10,8)	0,31 \pm 0,023 (7,2)	0,17 \pm 0,011 (7,2)	0,95 \pm 0,116 (12,2)
2-butanol	6,90 \pm 0,391 (5,0)	0,36 \pm 0,013 (3,1)	0,41 \pm 0,032 (8,9)	0,68 \pm 0,061 (9,2)
1-propanol	57,01 \pm 1,051 (2,5)	43,91 \pm 0,493 (1,1)	54,20 \pm 1,556 (3,2)	69,71 \pm 2,387 (3,5)
2-methyl-1-propanol	71,90 \pm 0,996 (1,5)	62,61 \pm 2,165 (2,8)	72,80 \pm 6,201 (8,0)	87,79 \pm 1,642 (1,9)
Isoamyl acetate	1,19 \pm 0,051 (13,5)	0,59 \pm 0,028 (5,4)	0,75 \pm 0,028 (4,2)	0,92 \pm 0,049 (8,4)
Allylic alcohol	0,55 \pm 0,049 (9,2)	n.d	0,08 \pm 0,007 (8,4)	0,17 \pm 0,012 (7,3)
1-butanol	3,13 \pm 0,028 (1,6)	1,55 \pm 0,149 (9,1)	2,68 \pm 0,024 (1,9)	1,94 \pm 0,031 (2,2)
2-methyl-1-butanol	57,9 \pm 0,29 (1,5)	42,7 \pm 2,24 (1,1)	53,9 \pm 5,42 (10,2)	51,6 \pm 4,50 (8,3)
3-methyl-1-butanol	200,7 \pm 1,33(1,5)	118,5 \pm 5,48 (5,0)	181,8 \pm 5,89 (3,2)	194,6 \pm 1,92 (1,3)
Ethyl hexanoate	0,47 \pm 0,041 (8,8)	0,91 \pm 0,071 (8,1)	1,40 \pm 0,125 (9,3)	1,36 \pm 0,048 (6,2)
Hexyl acetate	0,10 \pm 0,025(5,3)	0,06 \pm 0,009 (15,4)	0,12 \pm 0,014 (12,3)	0,05 \pm 0,006 (12,1)
3-hydroxy-2-butanone (acetoin)	1,12 \pm 0,064 (6,3)	0,43 \pm 0,010 (2,1)	2,70 \pm 0,049 (2,9)	0,94 \pm 0,050 (5,3)
Ethyl lactate	17,10 \pm 0,407 (2,4)	23,50 \pm 0,535 (4,1)	25,70 \pm 0,617 (2,4)	25,72 \pm 0,378 (4,3)
1-Hexanol	12,41 \pm 0,250 (2,3)	6,81 \pm 0,660 (9,8)	13,30 \pm 0,306 (2,5)	13,4 \pm 0,102 (1,3)
<i>trans</i> 3-hexen-1-ol	0,13 \pm 0,011 (8,3)	0,24 \pm 0,010 (4,1)	0,22 \pm 0,027 (12)	0,15 \pm 0,033 (5,3)
<i>cis</i> 3-hexen-1-ol	1,72 \pm 0,154 (9,3)	0,16 \pm 0,012 (8,4)	0,49 \pm 0,039 (8,2)	0,65 \pm 0,111 (4,5)
<i>trans</i> 2-hexen-1-ol	0,71 \pm 0,070 (10,3)	0,08 \pm 0,009 (11,3)	0,82 \pm 0,014 (2,2)	0,78 \pm 0,027 (1,5)
<i>cis</i> 2-hexen-1-ol	0,01 \pm 0,001 (10,3)	0,02 \pm 0,002 (5,0)	0,04 \pm 0,004 (10,0)	0,18 \pm 0,004 (2,0)
Ethyl octanoate	1,85 \pm 0,109 (6,2)	1,00 \pm 0,070 (7,3)	2,73 \pm 0,245 (9,2)	5,61 \pm 0,068 (1,4)
Ethyl decanoate	3,57 \pm 0,344 (9,2)	1,65 \pm 0,095 (6,3)	3,80 \pm 0,375 (10,8)	6,92 \pm 0,200 (3,5)
Diethyl succinate	2,30 \pm 0,191(8,8)	0,86 \pm 0,062 (7,2)	0,51 \pm 0,040 (8,0)	0,98 \pm 0,131 (13,0)
Ethyl dodecanoate	0,20 \pm 0,016 (8,4)	0,14 \pm 0,020 (14,5)	0,23 \pm 0,032 (14,8)	8,41 \pm 0,497 (6,0)
2-phenylethyl acetate	0,12 \pm 0,027 (12,9)	0,05 \pm 0,008 (16,0)	0,23 \pm 0,018 (13,8)	0,11 \pm 0,013 (11,3)
Benzyl alcohol	0,15 \pm 0,010 (7,4)	0,54 \pm 0,020 (4,7)	0,69 \pm 0,055 (8,0)	0,40 \pm 0,023 (6,7)
2-phenylethylethanol	2,00 \pm 0,164 (8,4)	1,68 \pm 0,121 (7,3)	2,61 \pm 0,093 (4,5)	4,57 \pm 0,368 (8,8)
Σ total higher alcohols ^b	398,08	269,61	365,90	406,48
Σ acetates higher alcohols ^c	1,41	0,70	1,11	1,08
Σ ethyl esters ^d	6,35	3,91	8,33	17,55

^amean of six determinations (3 days x 2 replicates/day).

^b Σ 1-butanol, 2-butanol, 1- propanol, 2-methyl-1-propanol, allylic alcohol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol.

^c Σ isoamyl acetate, hexyl acetate, phenylethyl acetate.


^d Σ ethyl butyrate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate.

5. References

- Apostolopoulou, A. A., Flouros, A. I., Demertzis, P. G. & Akrida-Demertzi, K. (2005). Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. *Food Control*, 16, 157-164.
- Diéguez, S. C., De La Peña, M. L., F. Gómez, E. (2005). Volatile composition and sensory characters of commercial Galician orujo spirits. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 6759-6765.
- De Rosa, T., Castañer, R. (1994). La vinaccia. *Tecnologia Delle Grappe e Dei Distillati D'uva*. Edagricole. Bologna. Italia. 27-83.
- Cantagrel R., 1988, L'Analyse chimique et son interprétation statistique au service de la qualité: application aux eaux-de-vie de Cognac, IV^o Symposium International d'Oenologie. Bordeaux.
- Cole, V.C., Noble, A. C. (1997). Flavour chemistry and assessment. In A.G.H. Lea & J.R. Piggot (Eds), *Fermented beverage production*. London: Blackie Academic & Professional. 1st ed., pp.361-385.
- Galy, B, Loizeau, A, Giraud, N, Lurton, L. (2008). Mécanismes de formation et conséquences qualitative de l' isobutanal présent dans les eaux-de-vie de Cognac. *Les eaux-de-vie traditionnelles d' origin viticole*. Lavoisier. Tec & Doc. Paris. p. 112.
- Geroyiannani, M., Komaitis, M. E., Stravrakas, D. E., Polysiou, M., Athanasopoulos, P. E., Spanos, M. (2007). Evaluation of acetaldehyde and methanol in greek tradicional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomace (*Vitis vinifera* L.). *Food Control*, 18, 988-995.
- Ledauphin, J., Guichard, H., Saint-Clair, J-F., Picoche, B., Barillier, D. (2003). Chemical and sensorial aroma characterization of freshly distilled Calvados. 2. Identification of volatile compound and key odorants. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51 (2), 433-442.



- **Lukic, I., Banovic, M. Persuric, D., Radeka, S., Sladonja, B. (2006).** Determination of volatile compounds in grape distillates by solid-phase extraction and gas chromatography. *Journal of Chromatographia A*, 1101 (1-2), 238-244.
- **Orriols, I., Rodriguez Bollaín, M. H., Perez Fernandez, J. F. (1991).** L'eau-de-vie de marc ("aguardente") d'albariño: Influence de trois systemes de sistillation sur les teneurs en composés volátiles. *Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole*. Lavoisier. Tec & Doc. Paris. p. 43.
- **Peña, R. M., Barciela, J., Herrero, C., García-Martín, S. (2008).** Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry analysis in orujo spirits from a defined geographical origin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56, 2788-2794.
- **Rapp, A, Versini, G. (1991).** Influence of nitrogen compounds in grape on aroma compounds of wines. In J. N. Rantz (Ed.), *Proceeding international symposium on nitrogen in grapes and wine*. Seattle, WA, USA, 18–19 June (pp. 156–164). Davis: American Society of Enology and Viticulture.
- **Sensidoni A., Bortolomeazzi R., Da Porto C., Domenis C., Amati A. (1991).** Etude d'une methode pour la caracterisation de la grappa. *Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole*. Lavoisier. Tec & Doc. Paris. p. 151.
- **Silva, M. L., & Malcata, X. (1998).** Relationships between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtained therefrom. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49(1), 56-64.
- **Silva, M. L., & Malcata, X. (1999).** Effects of time of grape pomace fermentation and distillation cuts on the chemical composition of grape marcs. *Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*, 208, 134–143.
- **Silva, M. L., Malcata, F. X., De Revel, G. (1996).** Volatile contents of grape marcs in Portugal. *Journal of Food Composition and Analysis*, 9, 72-80.

-
- 
- **Soufleros, E., & Bertrand, A. (1991).** La production artisanale du Tsipouro a Naoussa (Greece). In A. Bertrand (Ed.), *Les eaux-de-vi traditionnelles d'origin viticole*, Lavoisier. Tec & Doc. Paris, p.290.
 - **Versini, G., Monetti A., Dalla Serra, A., Inama, S., (1991).** Analytical and statistical characterization of grappa from different italian regions. *1^o symposium internacional sur Les eaux-de-vi traditionnelles d'origin viticole*. Bordeaux, France ; pp 137-150.
 - **Versini, G. (1993).** Volatile compounds of spirits. In Doneche, B. (Ed.), *Les Acquisitions Récentes en Chromatographie du Vin Cours Européen de Formation Continue*; 31 Mars, 1, 2 et 3 Avril 1992; Porto (pp. 189–213). Paris: Tec & Doc-Lavoisier.
 - **Versini, G., Serra, A. D., Orriols, I., Inama, S., Marchio, M. (1995).** Barlett pear unsaturated ethyl decanoates and C9 compounds among components characterizing cv. Catalán Roxo grape marc distillates. *Vitis*, 34, 57-62.
 - **Versini, G., Franco, M. A., Moser, S., Barchetti, G., Manca, G. (2009).** Characterization of apple distillates from native varieties of Sardinia island and comparison with other Italian products, *Food Chemistry*, 113, 1176-1183.

2. DIFERENCIACIÓN ANALÍTICA DE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO GALLEGOS FRENTE A SUS COMPETIDORES MÁS DIRECTOS.

En este apartado del capítulo se estudian los principales aguardientes de orujo gallegos comerciales frente a otros competidores directos de distintos orígenes.

En primer lugar, se estudian los aguardientes gallegos “Orujo de Galicia” frente al resto aguardientes de orujo del estudio (**apartado 2.1**), y en segundo lugar (**apartado 2.2**.) se realiza una diferenciación de aguardientes gallegos comerciales “Orujo de Galicia” según los sistemas de destilación utilizados.

2.1. DIFERENCIACIÓN DE AGUARDIENTES GALLEGOS FRENTE A OTROS AGUARDIENTES DE ORUJO DE DIVERSOS ORÍGENES.

MUESTRAS

En el estudio se han recogido un total de 66 muestras comerciales (con precinta de Hacienda) durante los años 2006-2009, que se han agrupado en 5 grupos:

- **Orujo de España (11)**. En la Tabla VII.1. se enumeran las muestras comerciales disponibles en el estudio. La mayoría de estos orujos son procedentes de Liébana (Cantabria).
- **Grappas (4)**. En la Tabla VII.1. aparecen las muestras disponibles para el estudio. Las grappas seleccionadas son de zonas diversas de Italia.
- **Bagaçeirias (7)**. La Tabla VII.1. recoge las Bagaçeirias analizadas.
- **Aguardientes Galicia fuera I.G. (5)**. En la Tabla VII.2. se enumeran los aguardientes comerciales gallegos sin D.G.
- **Aguardientes de orujo (I.G) (39)**. En la Tabla VII.3. se recogen las muestras del estudio que están acogidas bajo denominación geográfica. Existen las mismas muestras de aguardientes recogidas varios años distintos. Solamente en el caso



de los aguardientes de “Orujo de Galicia” (D.G.), se conoce el sistema de destilación utilizado, y el año de recogida. Los sistemas de destilación utilizados fueron: Alambique, Alquitara, Arrastre de vapor “sistema portugués”, Arrastre de vapor con columna de rectificación, y Baño María-Holstein. Algunas destilerías disponen de varios sistemas para la destilación simultánea de los bagazos, lo que hace más complicada su separación.

Tabla VII.1. Lista de aguardientes comerciales de distintos orígenes (Orujo España, Bagaçeirias y Grappas) disponibles en el estudio.

NOMBRE	LUGAR DE ORIGEN	GRUPO DE CLASIFICACIÓN
La Magallonesa	Zaragoza	Orujo España
Sierra del oso	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Fernando Renobarés	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Santiago	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Valle de Bedoya	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Picos	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Muriedas	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Orujo de los Picos	Liébana (Cantabria)	Orujo España
Destilakina	Bizkaia	Orujo España
Doniene	Bakío	Orujo España
marc de Gramona	España	Orujo España
Quinta de Alderiz	Bagaceira	Bagaceira
Sao Domingos	Bagaceira	Bagaceira
Pedras Negras	Bagaceira	Bagaceira
Rochedo	Bagaceira	Bagaceira
Altoviso	Bagaceira	Bagaceira
Palacio de Brejoeira	Bagaceira	Bagaceira
Casa da Tapada	Bagaceira	Bagaceira
Grappa d' Lambic	Italia	Grappa
Grappa Vernaccia di san Gimignano	Italia	Grappa
Traminer Pilsner	Italia	Grappa
Grappa Nonino	Italia	Grappa

Tabla VII.2. Lista de aguardientes comerciales gallegos fuera de D.G.

NOMBRE	LUGAR DE ORIGEN	GRUPO DE CLASIFICACIÓN
Ruavieja	Santiago	Galicia_fuera D.O
Pazo de Coruxo	Pontevedra	Galicia_fuera D.O
El Afilador	Orense	Galicia_fuera D.O
Xantiamen	Orense	Galicia_fuera D.O
Zirall	Allariz	Galicia_fuera D.O

Tabla VII.3. Lista de aguardientes comerciales con Denominación geográfica (D.G.)
utilizados en el estudio.

NOMBRE	LUGAR DE ORIGEN	SISTEMA DE DESTILACIÓN	GRUPO DE CLASIFICACIÓN	Año recogida
La Val	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2006
Destilerías del Condado	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2006
Lagar de Cervera	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2006
Monasterio de Xagoaza	Ourense	ARVP	Galicia_D.O	2006
Pazo Casanova	Ourense	ARVP	Galicia_D.O	2006
Viña Blanca Salnés	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2006
Alargo	Teo-Coruña	ARVP	Galicia_D.O	2006
Martín Codax	Pontevedra	ARV-Columna	Galicia_D.O	2006
Zarate	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2007
Vedra Ulla	Santiago (Ulla)	ARVP	Galicia_D.O	2007
Ximonde	Santiago (Ulla)	ARVP	Galicia_D.O	2007
Abadía da cova	Lugo	ARVP	Galicia_D.O	2007
Pazo de Señorans	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2007
Pazo de Valdomiño	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2007
Pazo de señorans	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2008
Lauro de Nobleza	Ourense	ARVP	Galicia_D.O	2008
Pazo Casanova	Ourense	ARVP	Galicia_D.O	2008
Pazo de Valdomiño	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2008
Zarate	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2008
D Fefinanes	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2008
Pazo Pondal	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2008
Laxas	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2008
Nanclares	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2008
Pazo	Ourense	ARV-Columna	Galicia_D.O	2008
Quenza	Lugo	ARVP	Galicia_D.O	2008
Lua	Ourense	ARV-Columna	Galicia_D.O	2008
Gota a Gota	Lugo	Alquitara	Galicia_D.O	2008
La Val	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2008
Ximonde	A Coruña	ARVP-Hostein (B.M)	Galicia_D.O	2008
Pazo de galegos	A Coruña	ARVP	Galicia_D.O	2008
Terras Celtas	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2008
Fillaboa	Pontevedra	ARVP	Galicia_D.O	2008
Mar de frades	Pontevedra	ARVP+ ARV-Columna	Galicia_D.O	2008
Abadía da Cova	Lugo	ARVP	Galicia_D.O	2008
Martin Codax	Pontevedra	ARV-Columna	Galicia_D.O	2008
Caña de Baladiña	Pontevedra	Alambique+ARVP	Galicia_D.O	2008
Felipe Saavedra	Ourense	Alambique	Galicia_D.O	2008
Quinta Couselo	Pontevedra	Alambique	Galicia_D.O	2008
Mosteiro de Xagoaza	Ourense	ARVP	Galicia_D.O	2008

ARVP: Arrastre de vapor "sistema portugués". ARV-Columna: Arrastre de vapor con columna de rectificación (10 platos).



RESULTADOS

Los análisis elementales en los aguardientes fueron llevados a cabo tal como se expuso en el Capítulo II. Las concentraciones de compuestos volátiles mayoritarios analizados por GC-FID, donde cada muestra fue analizada por triplicado, se recogen en la Tabla VII.4.

Tabla VII.4. Análisis elemental y análisis de compuestos volátiles mayoritarios.

Compuestos marcados con * muestran diferencias significativas entre los grupos analizados ($p < 0,01$).
Resultados expresados en g/hL a.a.).

	Orujo España		DOGalicia		Fuera_DOGalicia		Bagaçeira		Grappa	
nº muestras	10		39		5		7		5	
	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd
pH	3,99	0,41	4,07	0,39	3,97	0,64	4,41	0,65	4,91	1,46
Acidez Total (g de ac.acético/hL a.a.)	83,71	51,96	55,71	29,49	57,43	29,23	95,60	55,66	46,97	47,90
Grado (%)	45,97	5,50	42,68	2,79	42,33	3,72	41,15	3,39	43,56	7,78
Etanol*	80,97	48,76	81,16	39,57	75,53	68,19	152,01	73,86	125,23	68,12
Acetal	48,47	42,087	34,55	17,154	28,84	23,47	62,36	37,25	73,10	49,98
Acetato de etilo	97,78	73,25	100,57	49,12	60,02	44,20	119,19	65,12	100,55	66,10
Metanol*	349,98	298,58	749,80	165,66	265,55	148,35	614,31	249,25	456,41	297,33
2-butanol	1,04	1,90	9,41	22,13	2,75	2,35	4,06	4,10	0,84	0,81
1-propanol*	32,97	13,69	53,81	12,44	34,55	8,65	49,16	9,19	48,14	20,90
Isobutanol	58,18	21,95	64,27	15,63	38,07	14,26	68,76	12,02	62,82	21,42
Alcohol alílico	0,53	1,39	1,79	9,64	0,28	0,22	0,37	0,33	0,30	0,51
1-butanol*	1,68	0,66	2,95	0,98	1,78	0,53	4,58	3,45	3,05	0,92
2-metil-1-butanol	47,83	22,09	98,33	339,54	32,72	12,65	53,44	8,02	51,68	16,06
3-metil-1-butanol	164,03	76,64	142,87	48,08	129,67	52,14	167,86	30,82	179,76	43,81
Suma alc. sup.	305,72		371,64		239,54		347,85		346,30	
Lactato de etilo	21,57	18,96	29,63	14,09	20,01	12,23	26,18	31,50	25,71	18,60
1-hexanol*	7,47	8,62	11,46	5,62	5,61	3,21	10,65	3,22	8,22	5,34

La media y desviación estándar (sd) de los ésteres y acetatos de alcoholes superiores, analizados por GC-FID, de cada grupo de aguardientes comerciales analizados se recogen en la Tabla VII.5. Los compuestos volátiles como alcoholes minoritarios, terpenoles, y compuestos carbonílicos se muestran en las Tabla VII.6.

Tabla VII.5. Ésteres y acetatos de alcoholes de los aguardientes comerciales analizados.

Compuestos marcados con *, muestran diferencias significativas entre los grupos analizados ($p < 0,01$).

	Orujo España		DOGalicia		Fuera_DOGalicia		Bagaçeira		Grappa	
nº muestras	10		39		5		7		5	
	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd
Ésteres										
Formiato de etilo	1,43	0,86	1,29	0,62	0,82	0,61	1,45	0,68	1,02	0,63
Acetato de metilo	0,71	0,58	1,42	0,79	0,54	0,50	1,40	0,79	1,25	1,50
Succinato de dietilo	1,62	1,90	1,62	1,90	2,92	3,40	2,13	2,90	2,26	1,99
Butirato de etilo	0,22	0,11	0,34	0,32	0,30	0,26	2,14	3,35	0,53	0,60
Hexanoato de etilo	0,82	0,69	0,99	0,62	0,78	0,45	0,97	0,48	1,62	0,87
Octanoato de etilo	1,88	1,79	2,12	1,58	1,54	0,93	2,18	1,81	3,48	1,68
Decanoato de etilo	2,24	2,16	3,40	2,82	1,99	1,44	3,76	3,28	4,37	2,71
Dodecanoato de etilo	0,91	0,90	1,55	2,67	0,74	0,55	1,52	1,28	1,53	0,80
Suma esterés cadena corta	5,86		8,07		5,05		8,44		11,00	
Tetradecanoato de etilo*	0,12	0,15	0,18	0,14	0,10	0,06	0,26	0,22	0,61	0,51
Hexadecanoato de etilo	0,56	0,90	0,44	0,57	0,61	0,56	0,61	0,60	0,33	0,61
9-Hexadecanoato de etilo	0,03	0,02	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,07	0,06
Octadecanoato de etilo	0,05	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9-Octadecenoate de etilo	0,05	0,08	0,04	0,07	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04	0,09
9,12-Octadecadienoato de etilo	0,33	0,36	0,29	0,29	0,20	0,15	0,21	0,24	0,14	0,31
9,12,15-Octadecatrienoato de etilo	0,12	0,11	0,17	0,16	0,08	0,06	0,16	0,14	0,13	0,17
Suma ésteres pesados	1,26		1,16		1,04		1,29		1,32	
Hexanoato de isoamilo	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,51	1,31	0,03	0,02
Octanoato de isoamilo	0,03	0,03	0,03	0,03	0,08	0,12	0,57	1,43	0,07	0,04
Dodecanoato de etilo	0,10	0,33	0,02	0,04	0,01	0,03	2,36	6,24	0,02	0,04
Lactato de isoamilo	0,04	0,04	0,06	0,05	0,07	0,11	0,23	0,44	0,10	0,12
Acetatos de alcoholes superiores										
Acetato de n-butilo	0,07	0,05	0,12	0,15	0,13	0,16	0,96	1,62	0,12	0,07
Acetato de isobutilo	0,28	0,21	0,20	0,16	0,20	0,17	0,27	0,16	0,35	0,30
Acetato de Isoamilo	0,47	0,27	0,43	0,31	0,40	0,27	0,55	0,34	0,84	0,58
Acetato de Hexilo	0,22	0,55	0,13	0,52	0,01	0,01	0,05	0,02	0,15	0,08
Acetato de Feniletilo	0,47	1,13	0,17	0,09	0,14	0,10	0,20	0,14	0,27	0,19
Suma acetatos alc sup	1,51		1,05		0,89		2,03		1,72	



Tabla VII.6. Alcoholes, terpenoles y compuestos carbonílicos de los aguardientes comerciales analizados.

Compuestos marcados con *, muestran diferencias significativas entre los grupos analizados ($p < 0,01$).

	Orujo España		DOG Galicia		Fuera_DOG Galicia		Bagaçeira		Grappa	
nº muestras	10		39		5		7		5	
	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd
Alcoholes										
<i>trans</i> -3-hexenol*	0,12	0,14	0,21	0,09	0,11	0,08	1,32	2,88	0,29	0,16
<i>cis</i> -3-hexenol	0,43	0,37	0,50	0,26	0,41	0,37	0,53	0,27	0,39	0,14
<i>trans</i> -2-hexenol	0,46	0,71	0,63	0,58	0,08	0,07	0,32	0,31	0,12	0,12
1-Pentanol*	0,38	0,28	0,70	0,24	0,39	0,20	0,96	0,20	0,95	0,41
1-Heptanol	0,07	0,04	0,12	0,06	0,09	0,08	0,20	0,11	0,17	0,13
1-Octanol	0,10	0,05	0,14	0,06	0,11	0,07	0,23	0,07	0,24	0,12
1-Nonanol	0,11	0,13	0,16	0,16	0,08	0,12	0,33	0,12	0,19	0,10
1-Decanol	0,03	0,02	0,11	0,38	0,03	0,03	0,08	0,05	0,11	0,10
Alcohol bencílico*	2,51	4,41	0,42	0,28	0,18	0,17	0,20	0,10	0,64	0,25
2-feniletanol	4,64	4,12	2,72	1,94	2,76	1,73	5,11	5,67	4,47	3,35
Miscelánea										
Isobutanol	0,28	0,21	0,32	0,16	0,22	0,20	0,26	0,17	0,28	0,27
Acroleína*	0,69	0,63	1,18	0,68	0,43	0,55	1,53	0,65	1,99	2,48
1-octen-3-ol	0,02	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,06	0,03	0,04	0,03
3-hidroxi-2-butanona (acetoina)*	3,00	3,72	1,32	1,34	2,93	2,45	10,09	10,79	5,08	1,84
Furfuraldehído	0,49	0,38	1,02	2,84	0,18	0,20	0,43	0,26	0,76	0,27
Benzaldehído*	0,13	0,09	0,38	0,33	0,28	0,19	0,82	0,74	0,20	0,10
Terpenoles										
<i>trans</i> -furan linalool oxido*	0,08	0,13	0,55	0,35	0,06	0,10	0,43	0,58	0,29	0,36
<i>cis</i> -furan linalool oxido	0,12	0,25	0,12	0,12	0,01	0,02	0,26	0,41	0,01	0,02
Linalol*	0,13	0,34	0,33	0,21	0,03	0,04	0,80	0,46	0,50	0,78
Hotrienol	0,94	2,71	0,14	0,14	nd		0,12	0,14	0,04	0,04
α -terpineol*	0,10	0,12	0,34	0,32	0,15	0,20	0,15	0,12	0,76	0,36
Citronelol	0,07	0,05	0,16	0,12	0,05	0,04	0,14	0,05	0,47	0,67
Nerol*	0,01	0,01	0,05	0,05	nd		0,07	0,07	0,21	0,35
Geraniol	0,06	0,05	0,20	0,12	0,10	0,08	0,32	0,23	0,61	1,02
Suma terpenoles	1,51		1,89		0,42		2,30		2,90	

DISCUSIÓN

Los compuestos que mostraron diferencias significativas en el análisis de varianza (ANOVA one way) ($P < 0,01$) fueron: etanal, metanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-hexanol, tetradecanoato de etilo, *trans*-3-hexenol, pentanol, alcohol bencílico, acroleína, 1-octen-3ol, acetoína, benzaldehído, *trans*-furan linalol oxido, linalol, α -terpineol y nerol.

Variables a elegir:

- En primer lugar, el metanol, y el 1-hexanol están relacionados con el tipo de orujo; virgen ó fermentado y la cantidad de mosto (humedad), que tenga (mayor ó menor prensado de los orujos en las etapas de vinificación). Así variedades tintas y blancas podrán ser diferenciadas con estos parámetros.
- El etanal, 1-propanol, benzaldehído, 1-butanol son de origen fermentativo, por lo tanto, sus concentraciones están influenciadas por los procesos de metabolismo y oxidación durante el ensilamiento. La concentración de acetoína, y alcohol bencílico también puede tener un carácter fermentativo, aunque está influenciada por el corte en la “cola” de destilación.
- Entre ellos, algunos presentan diferencias significativas presumiblemente debido a la variedad de orujo (uva) utilizado, como son los terpenoles. El *trans* furan linalol oxido, linalol, α -terpineol, nerol, que muestran concentraciones mayores en el caso de las variedades más aromáticas.
- Además tal como se constató en el Capítulo V, 1-octen-3ol, pentanol, y la relación *trans*-3-hexenol/*cis*-3-hexenol también son característicos de la variedad de orujo utilizado, así en la variedad Albariño se presentaban valores elevados en dichos compuestos.



Para la diferenciación de los distintos grupos se ha realizado el análisis de componentes principales (PCA).


La Tabla VII.7. muestra los resultados del análisis, cuando se eligen como variables **metanol, 2-feniletanol, acetoina, *trans*-3-hexenol, 1-propanol, y 1-hexanol.**

La componente 1 junto con la componente 2 explica el 79% de la varianza. La componente 1 está representada por el metanol, 1-propanol, 1-hexanol, y *trans*-3-hexenol, representando el 57% de la varianza. La componente 2, está representada por el 2-feniletanol, y acetoina.

Tabla VII.7. Análisis de componentes principales de los aguardientes de orujo analizados de distintos orígenes (66 muestras).

	F1	F2	F3
Valor propio	3,430	1,318	0,464
% varianza	57,161	21,974	7,735
% acumulado	57,161	79,134	86,870
Metanol	0,857	0,082	0,321
1-propanol	0,841	0,244	0,293
1-hexanol	0,865	0,257	-0,205
<i>trans</i> -3-hexenol	0,814	0,338	-0,309
2-Feniletanol	-0,588	0,674	0,315
Acetoina	-0,481	0,785	-0,195

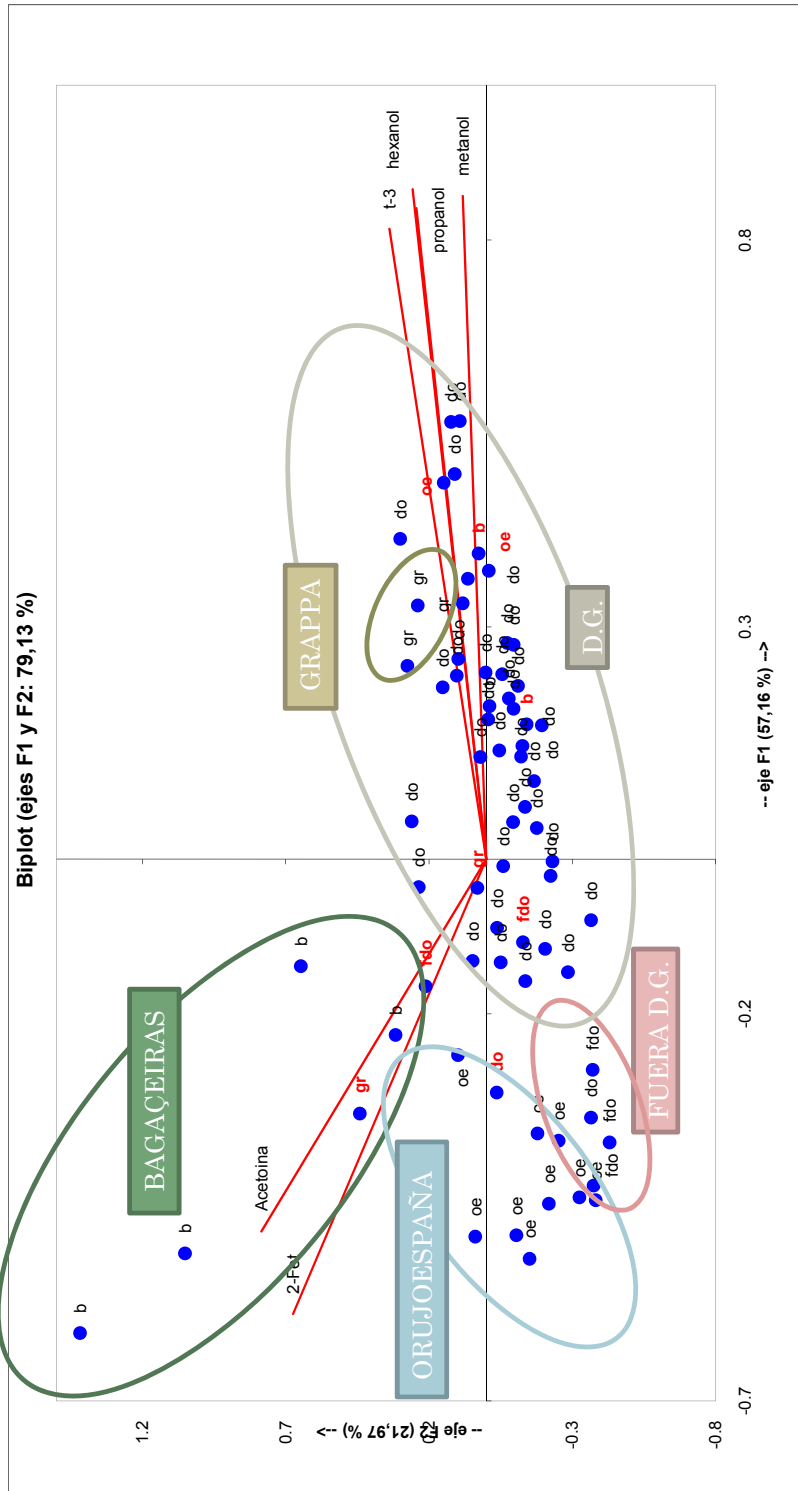
El biplot (loadings y scores) (Figura VII.1), muestra la separación completa de los grupos estudiados. Las Bagaçeirás se encuentran caracterizadas por altas concentraciones de 2-feniletanol, y acetoina (compuestos del final de la destilación ó típicos de “colas”), aunque existe algún ejemplo que no es diferenciable por este factor, y se encuentra clasificado con el resto de los orujos gallegos DO. Esto puede ser debido al efecto de la variedad, ya que la mayoría de los orujos destilados son orujos procedentes de orujos blancos prensados con alto contenido en metanol.



Los orujos clasificados como Orujo de España y los orujos gallegos fuera de D.G (fdo) son diferenciados de los aguardientes de orujo con denominación. Estos destilados mostraron concentraciones bajas de la mayoría de los compuestos característicos de los aguardientes de orujo, como metanol, trans-3-hexenol, 1-propanol, y 1-hexanol, este hecho presumiblemente puede ser debido a la adición de otros alcoholes, como los de origen agrícola.

La mayoría de los casos estudiados correspondientes al grupo de aguardientes “Orujo de Galicia”, son aparecen agrupados, excepto algún caso que se incluye en los grupos de Orujo de España ó los orujos gallegos fuera de D.G (fdo).

Figura VII.1. Biplot de análisis de componentes principales realizado con algunos compuestos volátiles mayoritarios de los aguardientes de orujo.



2.2. DIFERENCIACIÓN DE LOS AGUARDIENTES GALLEGOS “ORUJO DE GALICIA” SEGÚN EL SISTEMA DE DESTILACIÓN UTILIZADO.

MUESTRAS

Se han recogido un total de **126 aguardientes de orujo gallegos** acogidos a la denominación geográfica “Orujo de Galicia” durante los años 2001 al 2008.

La lista (Tabla VII.8), muestra los aguardientes utilizadas en este estudio, con el nombre de la marca de comercialización, destilería, y sistemas de destilación utilizados (en algunos casos disponen de varios).

El año que se indica en la Tabla es orientativo, porque muchas de ellas sacan a la venta un aguardiente final (aguardiente embotellada), un año después de ser destilada.

La diferenciación de los distintos aguardientes no es tarea sencilla, ya que existen destilerías que utilizan varios sistemas de destilación y que a lo largo de estos años los han modernizando. Además, la destreza del destilador a la hora de la separación de las fracciones: *cabezas*, *corazones* y *colas*, hacen que en ocasiones, los productos procedentes de un mismo sistema de destilación sean desde el punto de vista químico ligeramente distintos.



Tabla VII.8. Lista de muestras de aguardientes comerciales con denominación geográfica
(D.G) Orujo de Galicia disponibles en el estudio.

Arrastre Vapor Columna: C; Arrastre Vapor Portugués: V; Alambique: A; Alquitara:ALQ

EMBOTELLADOR	MARCA	2001	2002	2003	2004	2006	2007	2008	SISTEMA
ADEGAS MOURE	Abadía da Cova	15406/01	14279	1365	2334-P		CO-36	CO-60	V
ADEGAS VALMIÑOR	Valmiñor	15407	14291						C
AGRO DE BAZÁN	Marcdebazán	15408	14303						V
AGUARDIENTES DE GALICIA	Vedra del Ulla	15409	14306	1361	2336-P		CO-33		V
AGUARDIENTES DE GALICIA	Ximonde	15410/11					CO-34	CO-55	V+C
ALARGO	Alargo					CO-27			V
CAMPANTE	Lauro de Nobleza	15412	14286	1360	2337-P			CO-42	V
CASA TORREIRO	Casa Torreiro			1376					V
COOP.VIT. DEL RIBEIRO	Lúa	15421	14283	1362	2332-P			CO-52	C
COOP.VIT. DEL RIBEIRO	Pazo	15422	14284	1366	2330-P			CO-50	C
CUNQUEIRO	Cunqueiro	15413	14285						C
DESTILERÍAS CANDAMIO	Ruliña	15423	14304	1370	2331-P				C
DESTILERÍAS DEL CONDADO	Gran Doa	15424	14288	1371		CO-22			V
DESTILERIAS DE GALICIA	Chisqueta				2339-P				V
NOR IBERICA DE BEBIDAS	Felipe Saavedra							CO-63	V
GODEVAL	Mosteiro de Xagoaza	15414	14280	1367	2333-P	CO-24		CO-65	V
GRANJA FILLABOA	Fillaboa	15425	14289	1373	2328-P			CO-58	V
JOAQUÍN GIL ARMADA	Joaquín Gil Armada	15415	14294						A
JOAQUÍN REBOLLEDO	Joaquín Rebollo	15416	14281						C
LA VAL	La Val	15417	14293	1369	2323-P	CO-21		CO-54	A
LAGAR DE FORNELOS	Viña Armenteira	15426	14292	1358	2325-P	CO-23			A
LAGAR DE BESADA	Caña de Baladiña							CO-62	V+A
LAXAS	Laxas							CO-48	V
LICORES RIVAS	Bregán	15427	14305	1374	2338-P				C
MAR DE FRADES	Mar de Frades							CO-59	V+C
MARTÍN CODAX	Martín Codax	15418	14300	1364		CO-31		CO-61	C
NANCLARES	Nanclares							CO-49	V
O VENTOSELA	Juán Míguez	15419		1363	2335-P				C
PALACIO DE FEFIÑANES	Fefiñanes	15420	14297	1357				CO-46	V
PAZO CASANOVA	Pazo Casanova					CO-25		CO-43	V
PAZO DE SEÑORÁNS	Pazo de Señoráns	15428	14301	1372	2324-P		CO-38	CO-41	A
PAZO DE GALEGOS	Pazo de Galegos							CO-56	V
PAZO PONDAL	Pazo Pondal							CO-47	V
PAZO VALDOMIÑO	Pazo Valdomiño						CO-39	CO-44	V
CUSTOMDRINKS	Quenza							CO-51	V
QUINTA COUSELO	Pazo do demo							CO-64	A
RECTORAL DE AMANDI	Rectoral de Amandi	15429	14287						C
SALNESUR	Condes de Albarei	15430	14299						C
PAZO VALDOMIÑO	Terras Celtas							CO-57	V
TERRAS GAUDAS	Porta do Miño	15431	14290						C
TIEMPO Y PACIENCIA	Gota a Gota							CO-53	ALQ
TOLLADOURO	Tolladouros			1356					V
VAL DE QUIROGA	Val de Quiroga	15432	14282						C
VALDAMOR	Valdamor	15433	14302						V
VEIGADARES	Ada				2329-P				V
VIÑA BLANCA DEL SALNÉS	Viña Blanca	15434	14298	1377	2326-P	CO-26			V
ZARATE	Zarate				2327-P		CO-32	CO-45	A

RESULTADOS

Se han analizado las muestras determinando los componentes volátiles mayoritarios; alcoholes superiores, metanol, acetato de etilo, acetal, y etanal, entre otros. También se han determinado los compuestos volátiles minoritarios tal como se expuso en el Capítulo III.

Para la separación de los agardientes en función del sistema de destilación utilizado se ha realizado un Análisis de Componentes Principales, eligiendo los factores que influyen mayoritariamente en la destilación según lo visto en el capítulo de la tesis dedicado a los sistemas de destilación, y no llegar a conclusiones erróneas.

La Tabla VII.9. muestra los resultados del PCA, cuando se eligen como variables el isobutanol, etanal, acetal, los ésteres octanoato y decanoato de etilo, acetato de isoamilo (AiC5), succinato de dietilo (SDE) y lactato de etilo.

Tabla VII.7. Analisis de componentes principales de los agardientes de orujo comerciales “Orujo de Galicia”

	F1	F2	F3
Valor propio	3,974	1,778	0,939
% varianza	49,680	22,221	11,741
% acumulado	49,680	71,901	83,642
Isobutanol	0,355	-0,333	0,836
Etanal	-0,416	0,798	0,302
Decanoatoetilo	0,913	-0,004	-0,041
AiC5	0,849	0,155	0,184
SDE	0,784	0,309	-0,186
Lactatoetilo	0,819	0,176	-0,245
Octanoato etilo	0,909	0,033	0,075
Acetal	-0,101	0,937	0,114

La componente 1 del análisis está correlacionada de forma positiva con los ésteres (decanoato de etilo y octanoato de etilo), lactato de etilo, y succinato de etilo. La componente 2 formada por el acetal y el etanal, se encuentra en el 2ºcuadrante. Por último, la componente 3, con poco peso, que sería el isobutanol, aparece representada en el cuarto cuadrante.



El biplot (loadings y scores) (Figura VII.2), muestra una separación completa de los aguardientes destilados en los sistemas de arrastre vapor con *columnas de destilación*, en la mayoría de los casos construidos con 10 platos de rectificación. En este biplot se han prescindido de las muestras destiladas en Alquitara y algunos casos en que el sistema de destilación no fue verificado.

Como se expuso en el capítulo IV, la utilización de sistemas de destilación con columnas, sobre todo las de 10 platos, proporcionaba destilados con menor contenido en “cabezas”, por la mayor separación que ejercen los platos de rectificación. Así son diferenciables los destilados de alambique (A) y arrastre de vapor “sistema portugués” (V), frente a los de columna.

Los destilados de Alambique (A) y los de arrastre de vapor “sistema portugués” (con un único plato deflector (V), son ligeramente separados, y se confirma de este modo, los resultados mostrados en el capítulo IV, donde los aguardientes destilados en alambique mostraron concentraciones mayores de acetal y etanal (“cabezas”).

Los destilados obtenidos en arrastre de vapor con *columna de rectificación de 10 platos*, que es el caso más común, se caracterizan por concentraciones mayores de los ésteres, decanoato de etilo, octanoato de etilo, lactato de etilo, succinato de etilo, e isobutanol. Esto también esto también confirma los resultados obtenidos en el capítulo IV.

En el biplot de la Figura VII.3., se muestran todas las muestras disponibles en el estudio, con los códigos correspondientes de cada una (Tabla VII.8.).

Biplot (ejes F1 y F2: 71,90 %)

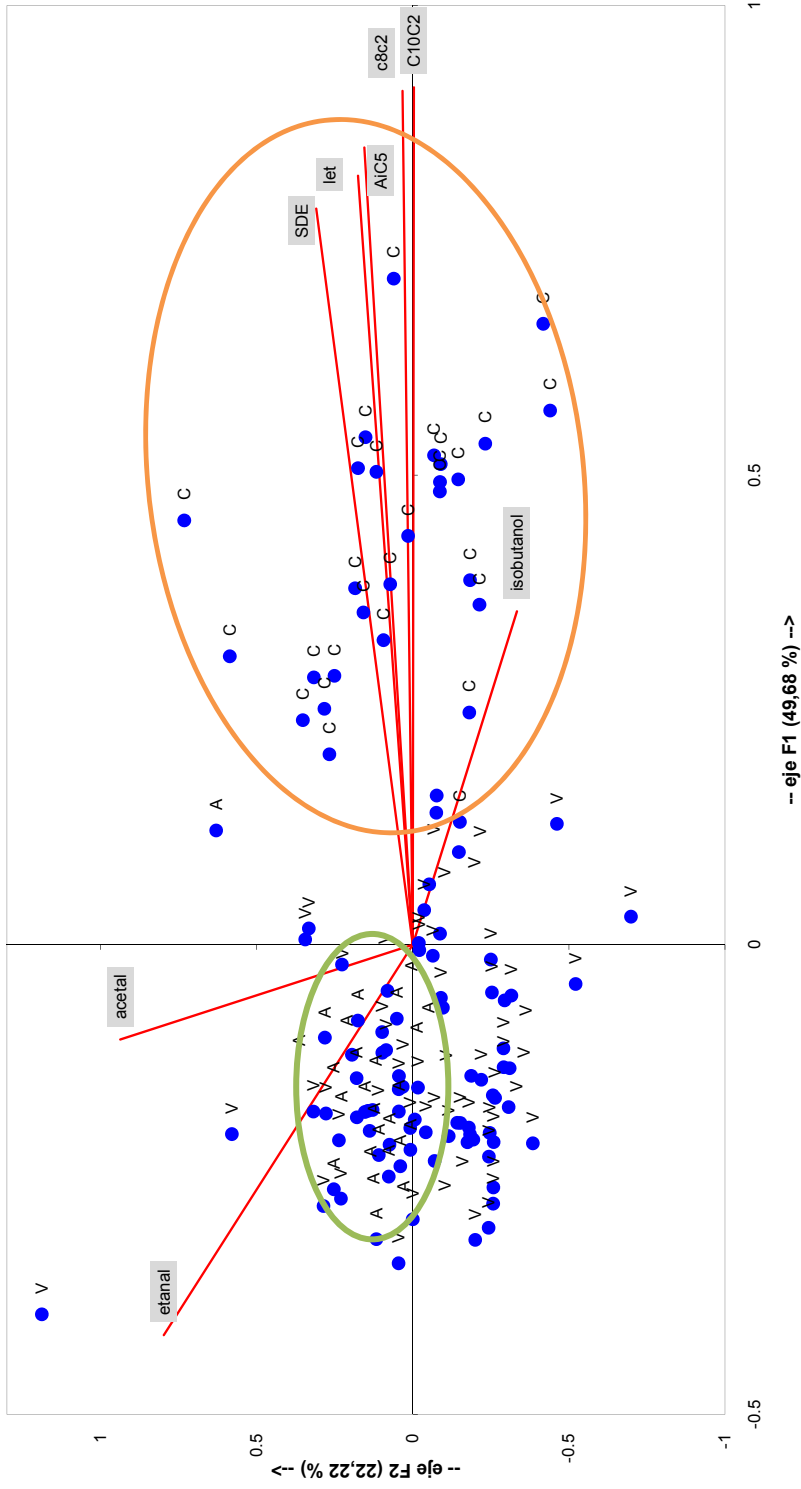


Figura VII.2. Análisis de componentes principales realizado en los aguardientes comerciales con denominación “Orujo de Galicia”).

Arrastre Vapor Columna: C; Arrastre Vapor Portugués: V; Alambique: A.

3. CONCLUSIONES

En la primer apartado de este capítulo se muestra la validación de un método sencillo y rápido para la determinación de los compuestos principales en aguardientes de orujo, entre los que se encuentran los compuestos volátiles regulados en la denominación de “Orujo de Galicia”; alcoholes superiores, metanol, acetaldehído y acetato de etilo. Además de estos compuestos mayoritarios, con el método propuesto se cuantifican un total de 33 sustancias importantes a tener en cuenta en la obtención de un aguardiente de orujo de calidad.

En el segundo apartado se hace un estudio analítico de los aguardientes comerciales gallegos.

En el primer estudio, se han analizado 66 aguardientes de orujo de diferentes orígenes: Grappas italianas, Bagaçeirias portuguesas, Orujos de España, aguardientes gallegos fuera de denominación, y aguardientes con denominación “Orujo de Galicia”. La separación de los aguardientes “Orujo de Galicia” fue completa y son caracterizados por su contenido en metanol, 1-hexanol, *trans*-3-hexen-1ol, y propanol.

En el segundo estudio de aguardientes comerciales, son analizadas 126 muestras de aguardientes “Orujo de Galicia”. Se ha obtenido una buena separación de los aguardientes obtenidos en Arrastre de vapor (AV) con *columnas de rectificación*, caracterizados por un mayor contenido en ésteres y algunos alcoholes.

Existe una clara diferenciación de los destilados obtenidos por Alambique y Arrastre de vapor (AV) “*sistema portugués*”, caracterizándose ambos tipos de destilados por un contenido mayor en productos de “cabezas” (acetaldehído, acetal).

CAPÍTULO VIII. ANÁLISIS SENSORIAL EN AGUARDIENTES DE ORUJO.

En este capítulo se recogen las evaluaciones sensoriales realizadas en distintas muestras de aguardientes de orujo, intentando de esta forma, caracterizar organolépticamente estos destilados.

En el **apartado 1**, se describe el método de análisis sensorial descriptivo que posteriormente será utilizado.

El **apartado 2** recoge los resultados del análisis sensorial de cuatro aguardientes comerciales gallegos “Orujo de Galicia”. Este estudio es la base para la confección de una ficha de cata propuesta en EVEGA (Anexo 3).

En el **apartado 3**, son expuestos los resultados de las evaluaciones sensoriales correspondientes a los 66 aguardientes de orujo de diferentes procedencias. Las muestras aquí estudiadas fueron discutidas por sus características químicas en el Capítulo VII (apartado 2.1.).

1. INTRODUCCIÓN

El análisis sensorial descriptivo es una técnica utilizada para caracterizar cuantitativamente los atributos sensoriales de un producto.

La descripción sensorial es una de las herramientas más útiles de que disponen la comunidad científica dedicada al estudio del aroma, pues implica la detección y la descripción de los componentes sensoriales de un producto por un panel de catadores.

El uso y aplicación del análisis descriptivo se ha incrementado en los últimos años, y esta tendencia sigue en aumento. Este fenómeno también se observa en la industria vitivinícola, sector en el que, según los expertos, un programa de evaluación sensorial puede proveer, tanto enólogos o catadores, de las herramientas necesarias para poder medir y cuantificar algo tan subjetivo como el olor, aroma, sabor, apariencia y textura del vino, de una forma objetiva y válida a nivel estadístico.

Una de las mayores aplicaciones del análisis descriptivo es establecer relaciones entre los datos instrumentales y los datos sensoriales del producto con el fin de dilucidar qué elementos son los responsables de las características sensoriales más destacadas del mismo. Sin embargo, el análisis sensorial no se limita únicamente a pruebas de análisis descriptivo, ya que las pruebas hedónicas o afectivas cobran cada vez más importancia. Éstas pretenden evaluar el grado de aceptación o preferencia de un vino por parte del consumidor de forma más fiable que siguiendo los criterios de selección de un enólogo. Conocer la “composición deseada” de un producto permite la optimización de éste, y en ese sentido el sector vitivinícola se sirve cada vez más de modelos que relacionen atributos sensoriales y mediciones de preferencia para identificar diferentes sectores del mercado. Conscientes de la importancia y potencial de esta disciplina científica en la investigación sobre el aroma, en el presente capítulo se han evaluado sensorialmente diferentes aguardientes.



La elección del protocolo experimental a seguir, consiste en primer lugar, en la **selección del método de análisis descriptivo**. Son varios los métodos que se han desarrollado para evaluar sensorialmente un producto, y cada uno puede ser utilizado dependiendo el objetivo a alcanzar.

Los métodos más habituales son los que se describen a continuación:

- **Perfil clásico ó análisis descriptivo genérico (DA):** el principio fundamental en que se basa el análisis descriptivo es la búsqueda y selección de un conjunto de descriptores pertinentes que permitan dar al máximo de información sobre las propiedades sensoriales del producto a analizar. Tras un periodo breve de entrenamiento específico, los panelistas deben cuantificar la intensidad percibida de cada atributo sobre una escala continua. Con el método clásico todos los sujetos utilizan el mismo vocabulario para describir el aroma o sabor de los aguardientes que les son presentados ya que la lista de descriptores es elaborada por ellos mismos de modo consensuado. De esta forma el entrenamiento del panel es una etapa decisiva, que consiste en unas sesiones previas de familiarización con la escala de intensidad, y los estándares de referencia para cada atributo.

- **Perfil libre:**

El perfil libre se define como un método que permite la descripción de las propiedades sensoriales de una muestra en el que cada sujeto escoge y después cuantifica sus propios descriptores para caracterizar un grupo de productos.

Contrariamente al perfil clásico, este método no busca el consenso y asume que los panelistas no difieren en como perciben un producto, sino el modo en que lo describen.

La mayor ventaja de esta técnica es que no es preciso recurrir al entrenamiento de los catadores, por lo que los análisis se pueden llevar en un corto período de tiempo. Sin embargo, la interpretación de los

resultados no es siempre es evidente que algunos panelistas utilizan muchos términos, mientras otros pueden utilizar un número reducido.

El perfil libre se ha utilizado en algunas bebidas alcohólicas como el whiskey y la cerveza. También existen trabajos en la evaluación sensorial de los vinos de Oporto. Existen estudios con vinos de Oporto, donde se comparan la eficacia del perfil libre y el clásico, y la diferenciación fue equivalente.

En definitiva, el perfil libre permite poner de manifiesto diferencias importantes entre muestras, pero no resulta fácil caracterizar dichas diferencias.

o **Método de elección entre atributos:**

El método de elección entre atributos permite la descripción de las características sensoriales de un producto a partir de una lista de términos que le es propuesta a los panelistas. Esta lista suele contener un número elevado de descriptores y puede elaborarse a partir de estudios preliminares, de la literatura científica, de libros de normas de análisis sensorial, etc. Esta metodología se desarrolla en dos etapas. En la primera de ellas los jueces se familiarizan con los términos presentados en la lista. A continuación los panelistas eliminan los términos de la lista que no les parecen pertinentes o que no conocen y añaden aquellos que consideran adecuados a las características sensoriales de los productos objeto de estudio. En la segunda etapa los jueces efectúan la evaluación sensorial de los productos seleccionando sobre la lista aquellos descriptores que mejor lo describen. Este método es frecuentemente utilizado en los estudios de vinos.

Entre los distintos métodos de evaluación sensorial aquí descritos en este capítulo dedicado al análisis sensorial de aguardiente, se ha seleccionado el método del perfil clásico ó análisis descriptivo genérico.



Para la selección de los principales descriptores, y el vocabulario que comparten los catadores se ha realizado unas sesiones previas para la elaboración de la ficha que al final se ha utilizado (perfil libre).

Es importante señalar la diferencia ente los parámetros de olor y aroma ya que, aunque ambas sensaciones se perciben por el órgano olfativo, el olor se percibe por vía directa (ortonasal), y el aroma por vía directa indirecta o retronasal. Sea cual sea la metodología utilizada en el análisis sensorial de un producto por un panel implica una gran inversión de tiempo y recursos, además de ser una tarea ardua y difícil para los sujetos por la gran cantidad de atributos a evaluar.

En el presente trabajo la evaluación de los aguardientes se ha realizado por ambas vías, ya que en los estudios que se exponen a continuación también existía una fase gustativa.

2. EL ANÁLISIS ORGANOLÉPTICO DE DESTILADOS DE ORUJO DE GALICIA

Este trabajo fue presentado en el **31° CONGRESO MUNDIAL DE LA VIÑA y DEL**

VINO (OIV), el 15-20 Junio 2008 en Verona (Italia)

EL ANÁLISIS ORGANOLÉPTICO DE DESTILADOS DE ORUJO DE GALICIA

Cristina López ¹, Ignacio Orriols ¹, Daniel Fornos ¹, Alberto Ugolini ², Luigi Odello ²

¹Estación de Viticultura e Enología de Galicia (EVEGA). Ponte San Clodio s/n,
32427 Leiro, Ourense, (España).

²Centro Studi Assaggiatori. Galeria V. Veneto 9.
25128 Brescia, (Italia)

RESUMEN

Galicia es la única región de la España reconocida en el Reglamento CE 110/2008 con derecho a la Denominación Específica "*Orujo de Galicia*". Se han estudiado 4 aguardientes institucionales comerciales suministrados por "*Orujo de Galicia*" elaborados a partir de las variedades *Mencía*, *Godello*, *Albariño* y *Catalán Roxo*. Para conocer sus características los aguardientes fueron sometidos a un "*test de consumidor*" por 25 consumidores. Estos mismos destilados fueron analizados organolépticamente por un panel de 19 catadores expertos, realizándose un análisis cuantitativo con 18 descriptores y un análisis cualitativo con 5 descriptores. Además se ha realizado un tratamiento de los resultados obtenidos con el software Big Sensory Soft (BSS). Estas mismas muestras fueron analizadas por CG determinando los principales compuestos responsables de la calidad y aroma. Los resultados finales muestran que el destilado mejor aceptado por los degustadores es el elaborado con *Catalán Roxo*, destacando por sus mayores notas florales, persistencia gustativa y olores globales positivos.

RIASSUNTO

La Galicia è l'unica regione della Spagna riconosciuta dal regolamento CE 110/2008 con diritto alla denominazione "*Orujo de Galicia*". Nel presente lavoro si



presenta lo studio di 4 acqueviti istituzionali del Consello Regulador elaborate da vinaccia delle varietà *Mencía*, *Godello*, *Albariño* e *Catalán Roxo* qui sono state sottoposte a un “test sui consumatori” e sono state valutate da 25 giudici. Successivamente gli stessi distillati sono stati analizzati sensorialmente da un panel di 19 assaggiatori esperti attraverso una scheda che riporta 18 descrittori oggettivi e 5 descrittori edonici, facendo quindi l’elaborazione dei dati attraverso il software Big Sensory Soft (BSS). Quindi, gli stessi campioni, son stati analizzati per CG determinando i principali composti responsabili della qualità e dell’aroma. I risultati finali dimostrano che il distillato migliore accettato dai degustatori è quello elaborato dal *Catalán Roxo* che si caratterizza per le sue maggiori note florali, persistenza gustativa e odori globali positivi.

1. INTRODUCCIÓN

La elaboración de destilados de orujo en Galicia cuenta con una gran tradición que se remonta hasta el Siglo XVI. Es la única región de España reconocida entre las 39 de Europa, con derecho a una Indicación Geográfica para proteger sus aguardientes de orujo bajo la Denominación « *Orujo de Galicia* » (Reglamento CE 110/2008). En el año 2008 operan 29 destilerías y la producción media estimada de estos últimos años es entorno a los 1.000 hL a.a.

Los aguardientes de orujo gallegos son reconocidos por su elevada calidad aromática. Galicia es una región en donde se cultivan principalmente variedades blancas aromáticas (Albariño, Godello, Treixadura, Loureira, Caiño Blanco) y una *Vitis Labrusca* (Catalán Roxo) que permiten elaborar destilados de orujo de características singulares, si la materia prima (orujo) se fermenta y almacena posteriormente en condiciones óptimas.

Trabajos anteriores en los últimos años ha estudiado las características de estos destilados bajo el punto de vista de los sistemas de destilación, origen de la materia prima a destilar y las características varietales y aromáticas de los

aguardientes (BOLLAIN RODRÍGUEZ, M.H. *et all* 1991 ; ORRIOLS, I., 1994; VERSINI, G., *et all.*,1995; ORRIOLS, I., *et all.*1997 a) b); CORTÉS, S., 2003 a) b) ; CORTES,S., *et all.* 2005; VERSINI, G., *et all.* 2005; CORTÉS, S. y ORRIOLS, I., 2006; VERSINI, G., *et all.*, 2007; ORRIOLS, I., *et all.*2008 a) b) c).

En el presente trabajo se estudian cuatro aguardientes comerciales institucionales suministrados por “Orujo de Galicia”, de una variedad tinta (*Mencía*), dos blancas (*Albariño y Godello*) y *Catalán Roxo* para determinar sus características químicas y organolépticas.

2. MATERIAL Y METODOS

Se parte de 4 aguardientes comerciales seleccionados por el Consejo Regulador “Orujo de Galicia” que han sido elaborados durante el año 2006, de las variedades *Mencía, Godello, Albariño y Catalán Roxo*. Estos aguardientes son analizados por Cromatografía en fase gaseosa y posteriormente son sometidos a un análisis organoléptico por parte de consumidores y 19 expertos entrenados pertenecientes a diferentes comités de clasificación de vinos y destilados de Galicia.

Análisis de los destilados: Los principales compuestos volátiles (acetaldehído, acetal, isobutanal, acroleína, acetato de metilo, formiato de etilo acetato de etilo, metanol, butan-2-ol, propan-1-ol, 2-metilpropan1-ol, butan-1-ol, propen-2ol, 2-metilbutan1-ol, 3metilbutan1-ol, butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, decanoato de etilo, dodecanoato de etilo, acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de feniletilo, acetoína, lactato de etilo, hexan-1-ol, t-3 hexen-1-ol, c-3 hexen-1-ol, t-2 hexen-1-ol, alcohol bencílico, 2-feniletanol, succinato de dietilo) se cuantifican por inyección directa de 1µL de destilado al que previamente se le añadió un patrón interno (4-metil-2-pentanol), en un cromatógrafo de gases con una columna capilar CP WAX 57 CB de 50 m x 0.32 mm x 0,20 µm (Varian), con división ("split" 1:20), según las condiciones descritas en otros trabajos (LÓPEZ VÁZQUEZ, C. *et all.* 2008).



Los demás compuestos volátiles minoritarios estudiados se determinan por inyección directa de 1 μ L de destilado, previamente adicionado de un patrón interno (2-octanol), en un cromatógrafo de gases con una columna capilar Supelcowax-10 de 30m x 0.32 mm x 0.25 μ m (Supelco Inc., Bellafonte;) con división (“split” 1:10) según las condiciones descritas por VERSINI, G. *et al.* 1989.

Los análisis de grado alcohólico, acidez total y pH fueron efectuados según los métodos propuestos por la OIV (Recueil de 1994).

El análisis organoléptico por parte de los 19 expertos se hizo utilizando las ficha descriptivas cualitativas y cuantitativas (fichas PDS y Trial test) propuestas por ODELLO *et al.*, 2007, repitiendo aleatoriamente la muestra A3 para conocer el grado de eficacia del panel de degustadores. El tratamiento de los datos obtenidos se ha hecho con el software Big Sensory Soft (BSS).

Para el test consumidor se utilizó una ficha descriptiva para conocer el perfil de los degustadores y el grado de aceptación del producto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) Análisis de los destilados

Respecto al contenido en compuestos volátiles mayoritarios (**Cuadro 1**) observamos que el destilado de Albariño es que tiene mayor contenido es aldehídos totales (expresados como la suma de etanal y acetal) aunque sin alcanzar valores a partir de los cuales se puedan considerar como negativos a la calidad organoléptica (150-200 g/hL a.a. sensaciones picantes y de manzana pasada). Sobre el contenido en acetato de etilo (sensaciones a disolvente-pegamento), es el destilado de Godello quien tiene los valores más elevados, superando los límites a partir de los cuales este compuesto se puede considerar como influyente desde el punto de vista organoléptico (120-150 g/hL a.a.).

Cuadro 1: Componentes volátiles mayoritarios (g/hL a.a.)

	A1(Mencia)	A2 (Godello)	A3 (Albariño)	A4 (C.Roxo)
Grado alcohólico	45,7	42,2	44,0	44,9
Acidez Total	46,8	41,8	39,3	26,8
pH	4,1	4,1	4,3	4,4
Isobutanol	0,18	0,29	0,49	0,40
Formiato de etilo	7,70	0,85	0,87	2,35
Acroleína	1,07	0,88	1,50	0,77
Acetato de metilo	0,94	2,70	1,60	1,18
Etanal	62,60	54,20	76,70	51,70
Acetal	38,70	27,70	43,20	30,70
Aldehídos totales	77,04	64,53	92,81	63,15
Acetato etilo	36,40	166,90	84,10	73,80
Metanol	614,80	709,40	791,60	576,90
1-butanol	3,13	1,55	2,68	1,94
2-butanol	6,90	0,36	0,41	0,68
Propanol	57,00	43,90	54,20	69,70
Isobutanol	71,11	60,68	72,14	87,23
Alílico	0,48	<LOD	0,08	0,17
2Me 1But	57,90	42,70	53,93	51,60
3Me 1But	200,70	118,50	181,80	194,60
3 Me/2Me	3,47	2,78	3,37	3,77
Suma alc.sup.	397,23	267,69	365,24	405,92
Lact.etilo	17,10	23,50	25,70	25,78
Hexanol	12,40	6,80	13,30	13,40
trans-3-hexenol	0,09	0,31	0,32	0,09
cis-3-hexenol	1,65	0,20	0,58	0,61
trans-2-hexenol	0,75	0,10	0,80	0,76
1-heptanol	0,14	0,12	0,10	0,14
1-octanol	0,19	0,10	0,16	0,19
1-nonanol	0,13	0,07	0,13	0,14
Acetoína	1,12	0,43	2,70	0,94
Furfural	0,91	0,31	1,13	0,92
Benzaldehído	0,61	0,21	0,35	0,36
SDE	2,30	0,86	0,51	0,98

Sobre el contenido en alcoholes superiores, son los destilados elaborados a partir de orujos que han fermentado en contacto con el mosto (Mencia y Catalán Roxo-vinificación como tinto) los que tienen un contenido más elevado, respecto a los elaborados con materia prima fermentada separadamente del mosto (Godello y Albariño-vinificación como blanco). Respecto al contenido en 2-butanol y succinato de dietilo, es el aguardiente de Mencia el que tiene valores superiores, lo cual es indicativo de que durante la fermentación y almacenamiento de la materia prima hasta



el momento de la destilación han actuado las bacterias alterando minimamente al orujo, pero sin llegar a valores que se puedan considerar como negativos en la calidad final.

Resulta importante observar (**Cuadro 2**) que el contenido en acetatos de alcoholes superiores (isoamilo, hexilo, feniletilo) y ésteres etílicos (hexanoato, octanoato, decanoato y dodecanoato) responsables de las sensaciones florales y afrutadas es superior en los destilados de Catalán Roxo frente a los demás, siendo el destilado de Godello el que tiene un menor contenido en estos compuestos.

Cuadro 2: Contenido en acetatos y ésteres etílicos (g/hL a.a.)

	A1(Mencia)	A2 (Godello)	A3 (Albariño)	A4 (C.Roxo)
Acetato butilo	0,19	0,09	0,23	0,29
Acetato isoamilo	0,39	0,59	0,75	0,62
Acetato hexilo	0,51	0,06	0,12	0,05
Acetato feniletilo	1,15	0,61	0,94	1,70
<i>suma de acetatos alc.sup.</i>	2,24	1,34	2,04	2,66
Butirato de etilo	0,26	0,30	0,17	0,95
Hexanoato de etilo	0,47	0,81	1,40	1,36
Octanoato de etilo	1,85	1,00	2,73	6,50
Decanoato de etilo	3,57	1,65	3,80	8,40
Dodecanoato de etilo	1,45	0,49	0,88	2,00
<i>suma esterres cadena corta</i>	7,60	4,25	8,98	19,21

Otra circunstancia interesante es que el destilado de Catalán Roxo tiene una importante presencia de acetato de feniletilo sobre los demás destilados, lo cual puede influir en la calidad aromática por una mayor intensidad floral (aroma a rosa).

Sobre el contenido en compuestos de naturaleza terpénica (**Cuadro 3**), es el Albariño el que tiene mayor contenido en terpenoles (principalmente de linalol, α -terpineol, citronelol y hotrienol) lo cual le puede dar al destilado un aroma con notas cítricas, mientras que es el destilado de Godello el que tienen un contenido menor, pudiendo considerarse a este destilado como más neutro respecto a los otros destilados.

Cuadro 3: Compuestos de naturaleza terpénica (g/hL a.a.)

	A1(Mencia)	A2 (Godello)	A3 (Albariño)	A4 (C.Roxo)
Ox A	0,21	<0,05	0,29	0,20
Ox B	0,21	0,05	0,08	0,10
Linalol	0,17	0,12	0,56	0,17
a-terpineol	0,29	<0,05	0,35	0,29
Citronelol	0,10	<0,05	0,22	0,11
Nerol	0,19	<0,05	0,07	0,18
Geraniol	0,12	0,05	0,17	0,11
Hotrienol	0,06	<0,05	0,42	0,09
Suma de monoterpenoles (L+T+C+N+G)	0,87	<0,32	1,37	0,86
Alcohol bencílico	0,15	0,22	0,36	0,15
2-feniletanol	2,00	1,68	2,70	4,57

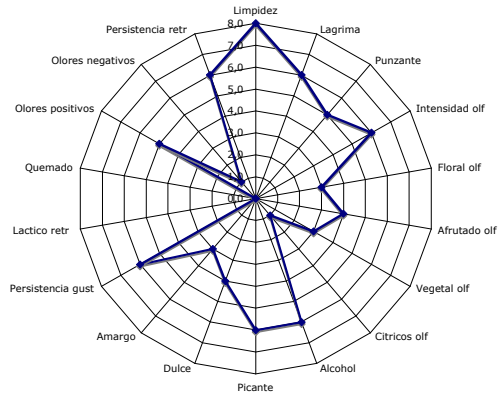
Un aspecto muy interesante es que el destilado de Catalán Roxo tiene una concentración importante de 2-feniletanol, lo cual hace pensar que este destilado va a tener una característica floral que recuerde al olor de la rosa.

b) Análisis organoléptico cuantitativo

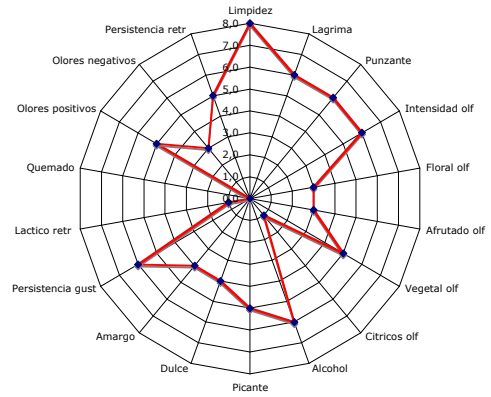
Es realizado en cata ciega por un panel de 19 expertos catadores (enólogos, técnicos, investigadores) que forman parte de los diferentes paneles de cata de las DO de vinos y destilados de Galicia. Se utilizan las fichas de cata PDS y Trial test (BRENTARI, E., y ODELLO, L., 2004) realizándose un tratamiento estadístico con el software Big Sensory Soft (BSS).

Se utilizan 18 descriptores (visuales, olfativos y gustativos) cuantitativos de los destilados (limpiez, lagrima, punzante, intensidad olfativa, floral olfativa, afrutado olfativa, vegetal olfativa, cítricos olfativa, alcohol, picante, dulce, amargo, persistencia gustativa, láctico retrolfativa, quemado, olores positivos, olores negativos, persistencia retrolfativa) que son valorados de 0 a 9. Para ver la fiabilidad (o repetibilidad) de los catadores se repite aleatoriamente la muestra C03 (Albariño).

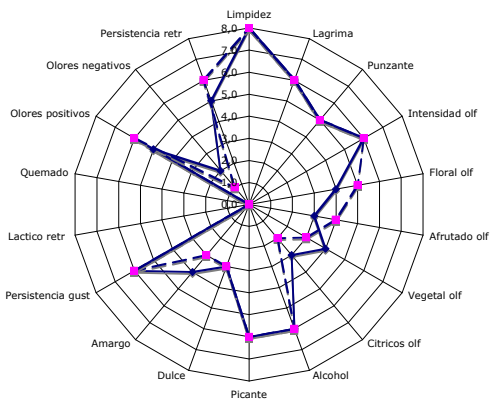
Los resultados muestran (**Gráfico 1**) las diferencias apreciadas en los destilados.



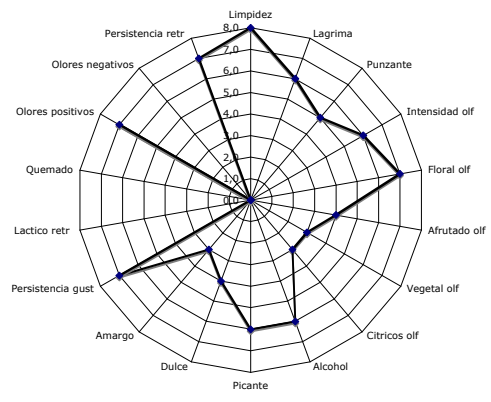
MENCIA



GODELLO



ALBARIÑO



CATALÁN ROXO

Gráfico 1: Análisis organoléptico cuantitativo

La *Mencia* es de intensidad olfativa media, es ligeramente afrutada, picante y tiene una buena persistencia gustativa y retrolfativa. El *Godello* tiene una intensidad olfativa media, con notas vegetales y buena persistencia gustativa. El *Albariño* es de intensidad olfativa media, ligeramente afrutado, con notas cítricas medias, picante y con buena persistencia gustativa y olores positivos. El *Catalán Roxo* tiene una buena

intensidad olfativa, fuerte carácter floral, gran persistencia gustativa y retroolfativa y olores globales positivos.

c) Análisis organoléptico cualitativo

Se utilizan 5 descriptores (atractivo, finura olfativa, franqueza retroolfativa, armonía, complejidad) cualitativos que nos indican el grado aceptación (apetecibilidad) del producto y que son valorados de 0 a 9. Para ver la fiabilidad de los catadores se repite aleatoriamente la muestra C03 (Albariño).

Los gráficos muestran (**Gráfico 2**) las diferencias entre los destilados.

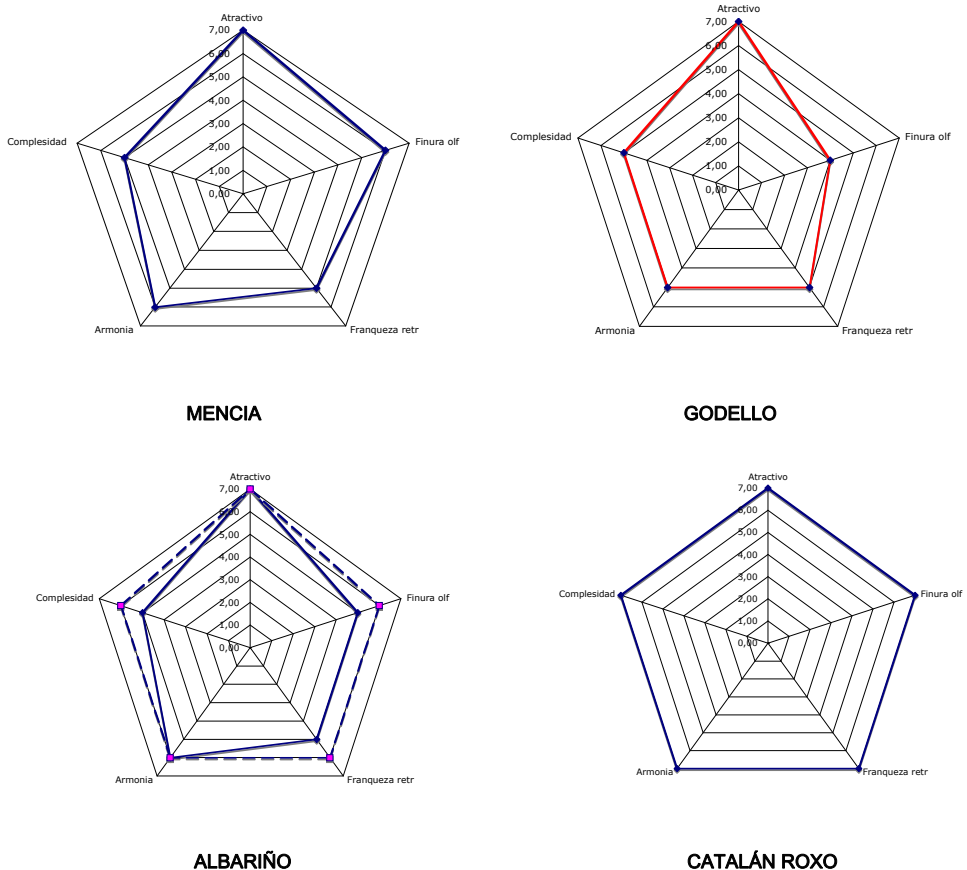


Gráfico 2: Análisis organoléptico cualitativo



El destilado de *Mencia* es atractivo, con buena finura olfativa y armonía, es poco complejo con una mediana franqueza retrofativa. El de *Godello* también es atractivo pero menos armónico y complejo, con menor franqueza retrofativa que la *Mencia*. El de *Albariño* se caracteriza por ser atractivo y ligeramente más fino olfativamente y complejo que la *Mencia*, con una buena franqueza retrofativa. El de *Catalán Roxo* es el que tiene mayor finura olfativa, franqueza retrofativa, armonía y complejidad de los 4 destilados.

Con el conjunto de resultados obtenidos se puede hacer un juicio complejo sobre el tipo destilados analizados. Un modo para medir este juicio final individualizado para cada muestra es el Índice Hedónico (representa el grado de placer que produce el destilado entre los catadores) y se calcula mediante una media de las valoraciones cualitativas de cada catador para cada muestra; la media calculada es sucesivamente transformada en una escala para así poder comparar globalmente a las muestras.

Los resultados (**Gráfico 3**) muestran que el *Catalán Roxo* es el destilado con mayor Índice Hedónico, seguido del *Albariño* y *Mencia* (ambos con mínimas diferencias) y finalmente el *Godello*

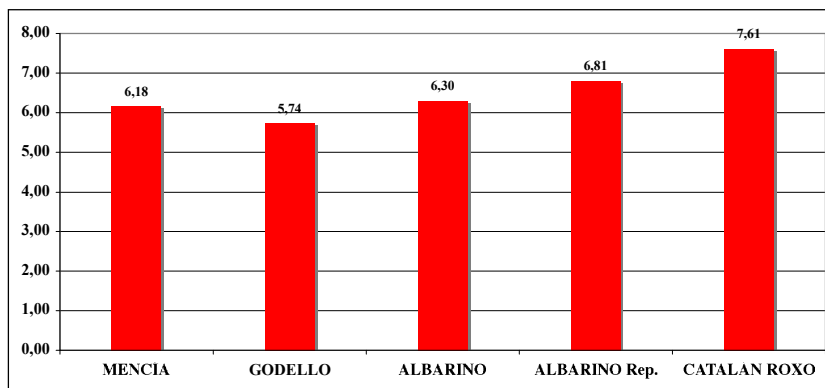


Gráfico 3: Índice Hedónico

d) Test consumidor

Para conocer el grado de conocimiento y aceptación por parte del consumidor de estos aguardientes se hizo un test consumidor (cata ciega) entre 25 consumidores (18 hombres y 7 mujeres de diferentes edades-84% entre 31 y 60 años-) presentándoles una ficha en la que se preguntaba, entre otros, el grado de aceptación del destilado (muy bueno, bueno, aceptable, normal, no gusta).

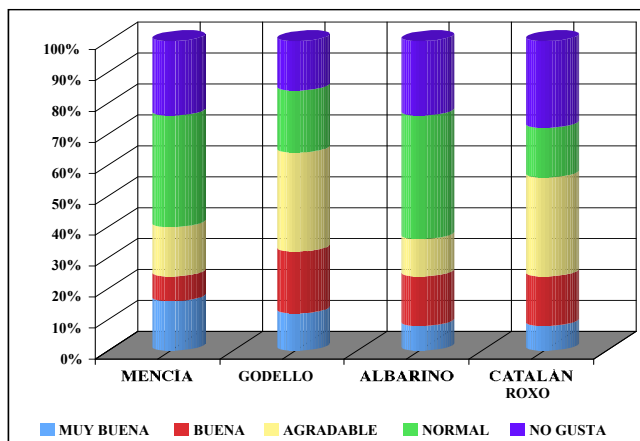


Gráfico 4: Clasificación test consumidor

Es el destilado de Godello el que q ha tenido mayor aceptación por parte de los consumidores (considerando que el destilado es aceptado haciendo la suma de las puntuaciones de muy bueno, bueno y agradable), aunque el de Mencia fue el que alcanzó mayor porcentaje de “muy bueno”, seguido del Godello. (**Gráfico 4**)

CONCLUSIONES

Se han estudiado cuatro destilados monovarietales de orujo producidos en Galicia y acogido a la Denominación “Orujo de Galicia” bajo los puntos de vista químico y organoléptico. Analíticamente los destilados de Catalán Roxo son los que



tienen mayor contenido en ésteres etílicos, acetato de alcoholes superiores (especialmente acetato de feniletilo) y 2-feniletanol. Los destilados de Albariño se caracterizan por poseer el mayor contenido en terpenoles (principalmente de linalol, a-terpineol, citronelol y hotrienol) lo cual le puede dar al destilado un aroma con notas cítricas. Los de Mencía y sobre todo los de Godello tienen un menor contenido en terpenoles. Organolépticamente el destilado mejor apreciado por parte de los catadores especializados fue el de Catalán Roxo, mientras que los de Godello y Mencía fueron los mejor valorados por parte de los consumidores.

BIBLIOGRAFIA

BOLLAIN M.H., PÉREZ J.E., ORRIOLS I., **1991**, L'eau-de-vie de marc d'Albariño: Influence de trois systemes de distillation sur la teneur en composés volatils. Les eaux-de-vie Traditionnelles d'Origine Viticole. A.Berrtrand .Ed.Lavoisier-Tec&Doc .1991, 43-50.

BRENTARI, E., y ODELLO, L., **2004**. Assaggiare e far di conto: Elementi di statistica per l'analisi sensoriale. Ed.Centro Studi Assaggiatori. Brescia (Italia)

CORTÉS S., 2003 a). Procesos para la mejora de la calidad sensorial y sanitaria de los aguardientes obtenidos por destilación de orujos con arrastre de vapor. Tesis Doctoral. Universidad de Vigo (España).

CORTÉS S., GIL DE LA PEÑA M.L., FERNÁNDEZ GÓMEZ E., **2003** b). Approaches to Spirit Aroma: Contribution of Some Aromatic Compounds to the Primary Aroma in Samples of *Orujo* Spirits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7385-7390.

CORTÉS S., GIL DE LA PEÑA M.L., FERNÁNDEZ GÓMEZ E., **2005**. Volatile Composition and Sensory Characters of Commercial Galician Orujo Spirits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 6759-6765.

CORTÉS, S y ORRIOLS, I., **2006**. Correlación entre la composición volátil y los atributos sensoriales de destilados de orujo gallegos monovarietales. XXIX Congreso Mundial de la Viña y el Vino. Logroño (Actas-Formato CD).

LOPEZ VÁZQUEZ, C., BERTSCH, K., ORRIOLS, I., **2008**. Determinación rápida de compuestos mayoritarios en destilados. XXXI Congreso Mundial OIV. Verona (Italia), 15-20 junio 2008.

ODELLO, L., UGOLINI, A., VIOLONI, M., **2007**. Analisi Sensoriale. I test descrittivi. Ed. Centro Studi Assaggiatori. Brescia (Italia)

ORRIOLS I., 1994, Estudio de los diferentes tipos de elaboración de aguardientes de orujo gallegos. Caracterización de los mismos Tesis Doctoral. Universidad de Santiago (España).

ORRIOLS I., BOLLAÍN M.H., BERTSCH K., **1997 a)**, Differentiation varietale des eaux-de-vie de marc de la Galicia. First Symposium In Vino Analytica Scientia: Analytical Chemistry for Wine, Brandy and Spirits. Abstracts Book, 507-511.

ORRIOLS I., BOLLAÍN M.H., BERTSCH K., **1997 b)**. Les marcs Orujo de Galicia. Difference entre les types d'élaboration". First Symposium Symposium In Vino Analytica Scientia: Analytical Chemistry for Wine, Brandy and Spirits. Abstracts Book 504-506.

ORRIOLS, I. , CORTÉS S, A., FORNOS, D., **2008 a)**. Caractérisation des différents systèmes de distillation utilisés dans l'élaboration "Orujo de Galicia. Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole. A. Bertrand Ed. Lavoisier-Tec&Doc .2008, 167-171.

ORRIOLS, I. , CORTÉS S, A., FORNOS, D., **2008 b)**. Caractéristiques des distillats de marc du commerce "Orujo de Galicia" de l'Espagne. Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole. A. Bertrand Ed. Lavoisier-Tec&Doc .2008, 173-177.

ORRIOLS, I. , CORTÉS S, M., LÓPEZ C., FORNOS, D., SUÁREZ R., **2008 b)**. Application de la déméthylization dans l'élaboration d'eaux-de-vie de marc. Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole. A. Bertrand Ed. Lavoisier-Tec&Doc .2008, 217-220.

RECUEIL des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses des alcools et de la fraction aromatique des boissons (OIV). Paris **1994**.



VERSINI G., DELL 'EVA M., INAMA S., **1989**. Filtrazione e refrigerazione nei distillate grezzi. *Vini d'Italia*, **31**, 25-32

VERSINI G., MONETTI A., DALLA SERRA A., INAMA S., **1991**. Analytical and Statistical Cracaterization of Grappa from different italian regions. Les eaux-de-vie Traditionnelles d'Origine Viticole A.Bertand Ed.Lavoisier-Tec&Doc., 137-150.

VERSINI G., DALLA SERRA A., ORRIOLS I., INAMA S., MARCHIO M., **1995**. Barlett pear unsaturated ethyl decanoates and C-9 compounds among components characterizing cv. Catalan Roxo grape-marc distillates *Vitis* 34 (1), 57-62.

VERSINI G., ORRIOLS I., DALLA SERRA A., BARCHETTI P., **2005**. Varietals Characteristics of the commercials marc distillates "Orujo de Galicia". Symposium In Vino Analytica Scientia: Analytical Chemistry for Wine, Brandy and Spirits. Abstracts Book 174.

VERSINI, G; ORRIOLS, I; CARMIN, F; PERINI, M; SIMONI, M; ZILLER, L., **2007**. Pluriannual investigation on Italian 'grappa' and Spanish 'orujo de Galicia' marc distillates by stable isotopes analysis. 3rd Internacional Workshop on Alcoholic Beverages Authentication. IWABA 2007

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) y al FEDER, la financiación para la realización del presente trabajo (Proyecto RTA2005-00074-00-00).

3. DIFERENCIACIÓN SENSORIAL DE LOS AGUARDIENTES DE ORUJO “Orujo de Galicia” DE SUS COMPETIDORES MÁS DIRECTOS.

El análisis sensorial de los aguardientes de orujo aquí expuestos se corresponde con las muestras de aguardientes estudiados previamente en el Capítulo VII (apartado 2.1). Así, son evaluadas 11 Muestras de Orujo de España, 4 Grappas, 7 Bagaçeirias, 5 aguardientes fuera de denominación, y 39 aguardientes de orujo con denominación geográfica.

Elección de la ficha de cata:

Como se dijo anteriormente, se ha utilizado el método de análisis descriptivo genérico. Se han realizado varias sesiones previas para crear la ficha de cata final (Anexo 3). Esta ficha fue creada a partir de los descriptores que salieron con más frecuencia en las sesiones previas realizadas por 15 expertos enólogos habituados a la cata de bebidas espirituosas, y en especial al aguardiente de orujo. En esta ficha es la misma que la utilizada en el **apartado 2**, donde aparecen las siguientes fases: fase visual, fase olfativa, fase olfativa descriptiva y fase gustativa.

Además se ha utilizado simultáneamente en esta diferenciación de los aguardientes comerciales la ficha recomendada por la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) (Anexo 2), para la degustación de bebidas espirituosas.

En esta ficha lo que se pretende es una clasificación de la muestra con un máximo de 100 puntos, en función de las preferencias del catador. Consta de tres fases, la fase visual con 10 puntos, la fase olfativa de 30 puntos, la gustativa con 40 puntos, y finalmente la armonía ó juicio fina (20 puntos). De esta forma se clasifica como producto *aceptable*, aquel producto que de un mínimo de 50 puntos, y con 68 puntos un producto *bueno*.

**Plan de Catas:**

Se han realizado 11 sesiones de cata, en 3 días no consecutivos. En cada sesión se cataron 7 muestras de las cuales una era una réplica para verificar la repetitividad y eficacia de cada catador.

Panel de evaluación sensorial:

La primera cuestión que se plantea cuando se debe seleccionar un panel de catadores es el grado de experiencia que los sujetos tienen en la evaluación sensorial del producto a analizar. Se entiende por experto a un individuo dotado de aptitudes para la evaluación sensorial, principalmente en términos de reconocimiento y memorización, que tiene un amplio conocimiento sobre el producto. En este caso se nos plantea una cuestión debido a que muchos expertos, como sumilleres, enólogos, o productores no están habituados a la degustación del aguardiente de orujo, sino a la degustación de vino. Por eso, el panel de catadores, estuvo formado por 9 individuos con amplio conocimiento en análisis sensorial de aguardiente. De ahí el pequeño número de expertos del que consta finalmente el panel. (Enólogos y participantes habituales en la clasificación del consejo regulador de Orujo de Galicia).

Análisis de los resultados:

Para el análisis de los resultados se ha utilizado el Big Sensory Soft® (BSS®). Este software nos permite la elaboración de test descriptivos de tipo cuantitativo, hedónico y afectivo. Así, se obtienen automáticamente, partiendo de una matriz simple, diversas elaboraciones de datos de análisis sensorial, extrayendo de ellos la máxima cantidad de información. En este caso solo se muestran los resultados del análisis olfativo descriptivo, mediante diagramas del Perfil Descriptivo Semántico (PDS).

Sesiones.

En la exposición de resultados obtenidos en el análisis sensorial de los aguardientes sólo se ha tenido en cuenta la fase olfativa, ya que es donde más frecuentemente se han encontrado diferencias, probablemente al elevado número de muestras analizadas.

Se muestran los resultados de los perfiles descriptivos semánticos obtenidos de los descriptores de primer nivel, es decir, **floral, afrutado, vegetal, especiado, químico, empíroneúmatico**, y además los **globales olores positivos y global olores negativos**.

Se han evaluado los catadores mediante un índice de eficacia, basado principalmente en la repetibilidad (40%), entre otros factores, ya que en todas las sesiones aparece una réplica en orden aleatorio, y que nos permite descartar a algún catador en función de los resultados obtenidos.



Sesión 1:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.1. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 1.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO01	La Magallonesa	Orujo España	Zaragoza	58,3
CO02	Quinta de Alderiz	Bagaçeira	Bagaçeira	50,0
CO17	Ruavieja	Fuera D.X.	Galicia	37,3
CO21	La Val	D.X.	Pontevedra	52,8
CO41	Pazo de señorans	D.X.	Pontevedra	52,5
CO50	Pazo	D.X.	Ourense	24,0
CO21R	La Val	D.X.	Pontevedra	57,9

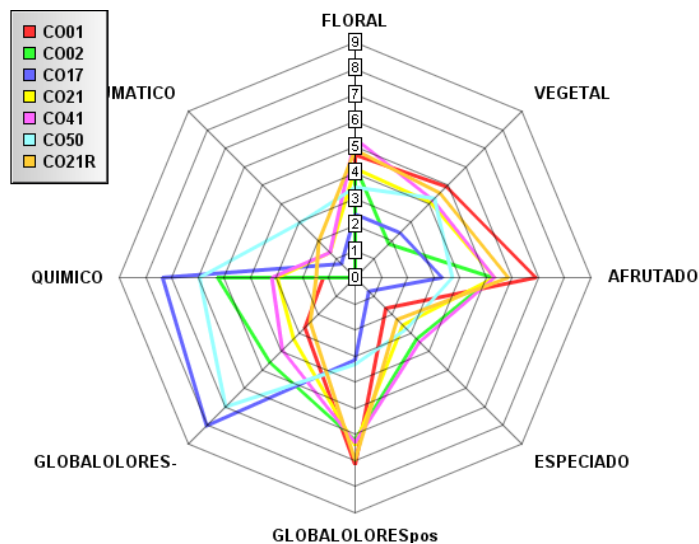


Figura VIII.1. PDS sesión 1.

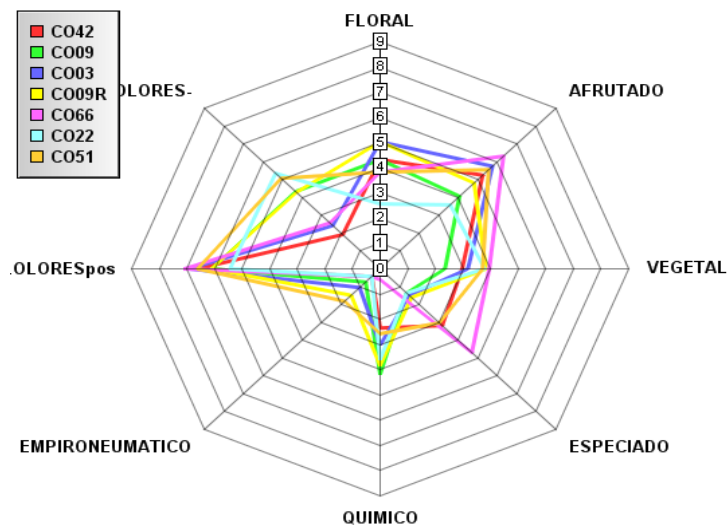
Tal como aparece el Perfil Descriptivo Semántico (PDS), se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, afrutado, químico, olores positivos, olores negativos.

Sesión 2:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.2. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 2.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO42	Lauro de Nobleza	D.X.	Ourense	55,9
CO09	Sierra del Oso	Orujo España	Liébana (Cantabria)	51,3
CO03	Sao Domingos	Bagaçeira	Bagaçeira	59,9
CO09R	Sierra del Oso	Orujo España	Liébana (Cantabria)	52,5
CO66	Grappa d'Lambic	Grappa	Poggio Basso	58,9
CO22	Destilerías del Condado	D.X.	Pontevedra	44,6
CO51	Quenza	D.X.	Lugo (Chantada)	60,1

**Figura VIII.2.** PDS sesión 2.

Se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, afrutado, olores positivos, olores negativos.



Sesión 3:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.3. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión3.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO18	Pazo de Coruxo	Fuera D.X.	Pontevedra	58,9
CO04	Pedras Negras	Bagaçeira	Bagaçeira	49,3
CO10	Fernando Renobarés	Orujo España	Liébana (Cantabria)	46,3
CO23	Lagar de Cervera	D.X.	Pontevedra	62,0
CO43	Pazo Casanova	D.X.	Ourense	45,9
CO04R	Pedras Negras	Bagaçeira	Bagaçeira	57,4
CO52	Lua	D.X.	Ourense	33,8

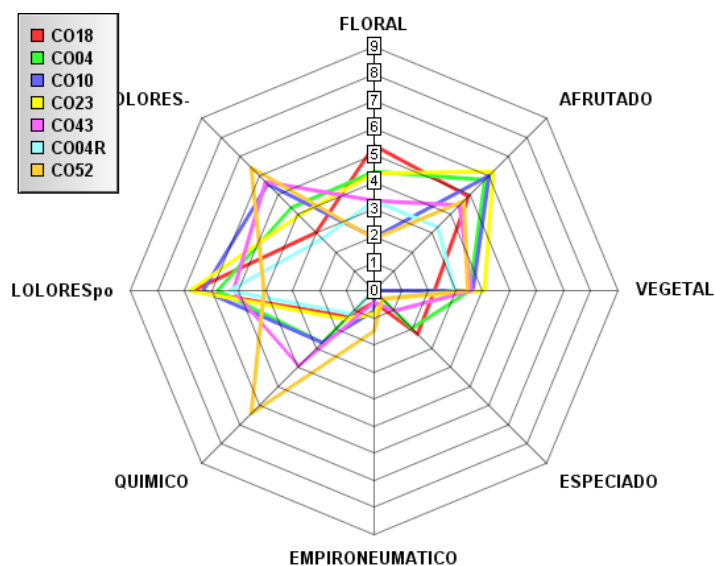


Figura VIII.3. PDS sesión 3.

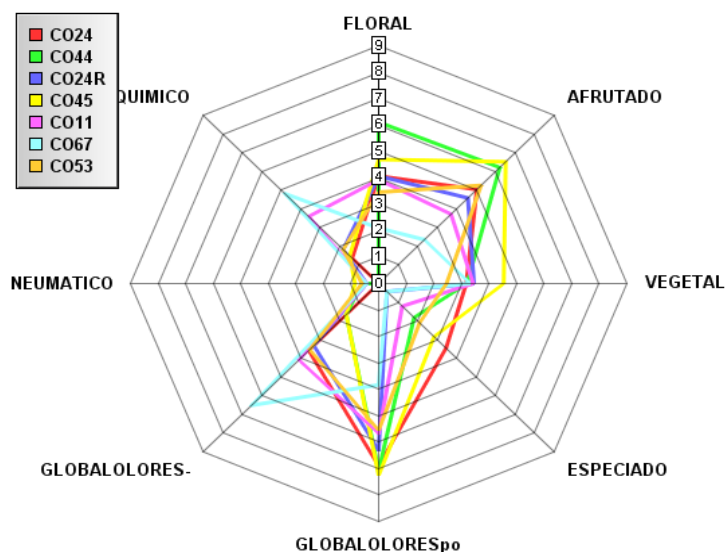
Tal como aparece el Perfil Descriptivo Semántico (PDS), se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, floral, químico, olores positivos, olores negativos.

Sesión 4:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.4. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 4.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
O24	Monasterio de Xagoaza	D.X.	Ourense	60,8
CO44	Pazo de Valdomiño	D.X.	Pontevedra	63,4
CO24R	Monasterio de Xagoaza	D.X.	Ourense	57,5
CO45	Santiago	Orujo España	Pontevedra	64,5
CO11	Pazo Casanova	D.X.	Ourense	47,4
CO67	Pedras Negras	Bagaçeira	Bagaçeira	32,5
CO53	Lua	D.X.	Ourense	54,0

**Figura VIII.4.** PDS sesión 4.

Entre los aguardientes analizados en esta sesión se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, floral, especiado, afrutado, químico, olores positivos, olores negativos.



Sesión 5:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.5. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 5.

ÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO12	Valle de Bedoya	Orujo España	Liébana (Cantabria)	46,4
CO25	Pazo Casanova	D.X.	Ourense	62,0
CO46	De Fefiñanes	D.X.	Cambados (Pontevedra)	35,3
CO47	Pazo Pondal	D.X.	Arbo (Pontevedra)	52,0
CO05	Rochedo	Bagaçeira	Portugal	41,9
CO54	La Val	D.X.	El Rosal (Pontevedra)	52,6
CO12R	Valle de Bedoya	Orujo España	Liébana (Cantabria)	40,9

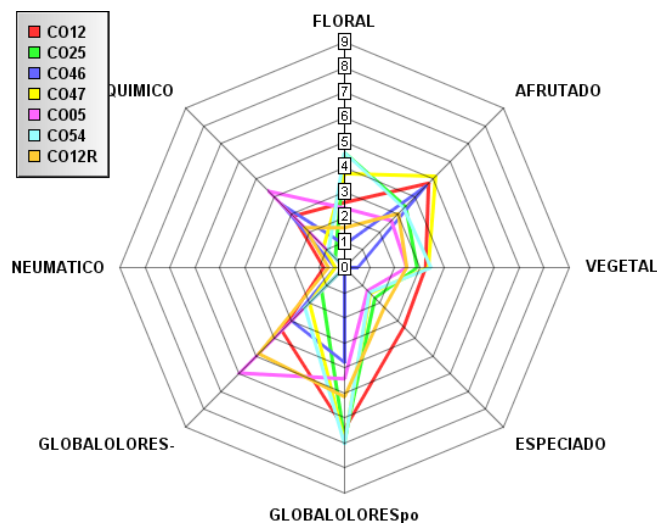


Figura VIII.5. PDS sesión 5.

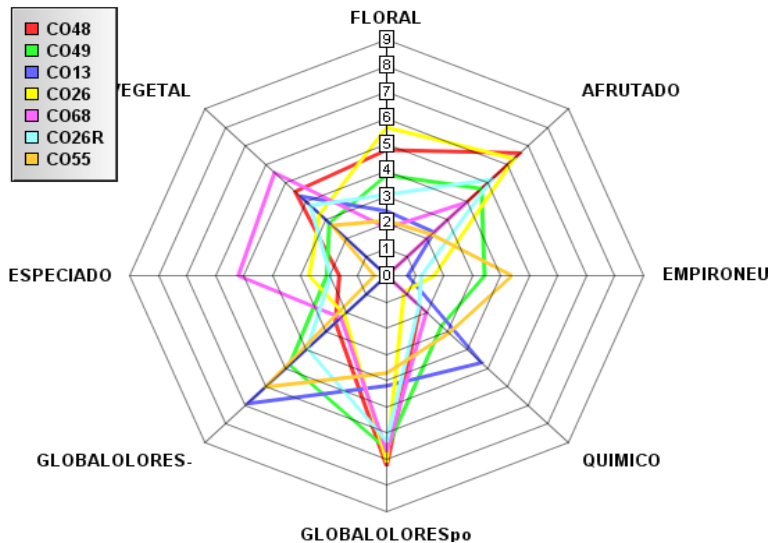
Se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, floral, químico, olores positivos, olores negativos.

Sesión 6:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.6. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 6.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO48	Laxas	D.X.	Arbo (Pontevedra)	63,1
CO49	Nanclares	D.X.	Cambados (Pontevedra)	46,1
CO13	Picos	Orujo España	Liébana (Cantabria)	33,8
CO26	Viña Blanca Salnés	D.X.	Pontevedra	59,4
CO68	Marc de Gramona	Orujo España	Sant sadurni d'anoia	48,0
CO26 R	Viña Blanca Salnés	D.X.	Pontevedra	55,6
CO55	Ximonde	D.X.	Vedra (A Coruña)	38,0

**Figura VIII.6.** PDS sesión 6.

Entre los aguardientes analizados en esta sesión se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, floral, empironeumático, especiado, afrutado, olores positivos, olores negativos.



Sesión 7:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.7. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 7.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO14	Muriedas	Orujo España	Liébana (Cantabria)	57,1
CO06	Altoviso	Bagaçeira	Portugal	41,9
CO19	El Afilador	Fuera D.X.	Ourense	50,8
CO27	Alagro	D.X.	Teo (A Coruña)	65,0
CO56	Pazo de Galegos	D.X.	Vedra (A Coruña)	39,6
CO57	Terras Celtas	D.X.	Goián (Pontevedra)	44,1
CO27R	Alagro	D.X.	Teo (A Coruña)	55,0

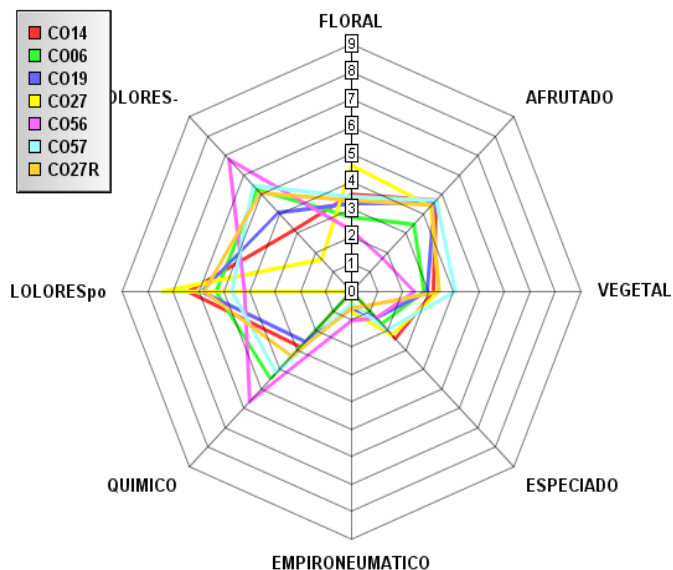


Figura VIII.7. PDS sesión 6.

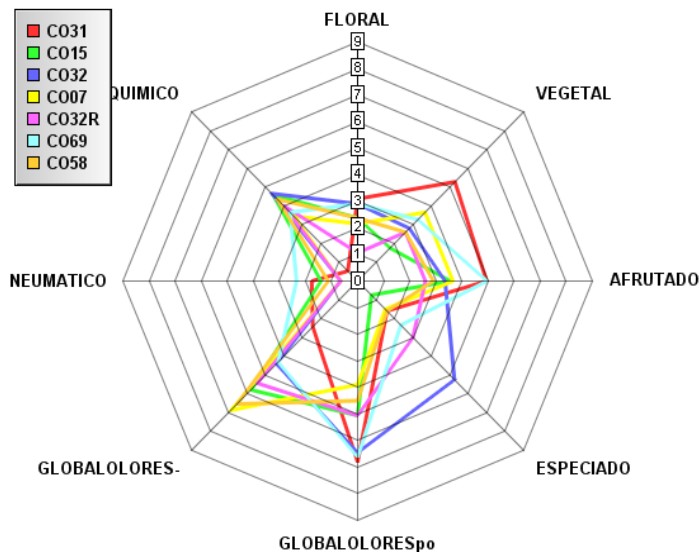
Tal como aparece el Perfil Descriptivo Semántico (PDS), se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, químico, olores positivos y olores negativos.

Sesión 8:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.8. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 8.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO31	Martín Codax	D.X.	Cambados (Pontevedra)	63,0
CO15	Orujo de los Picos	Orujo España	Liébana (Cantabria)	42,6
CO32	Zarate	D.X.	Salnés (Pontevedra)	44,5
CO07	Palacio Brejoeira	Bagaçeira	Portugal	43,0
CO32R	Zarate	D.X.	Salnés (Pontevedra)	42,0
CO69	Pilsner-Traminer	Grappa	Trentino (Italia)	58,1
CO58	Fillboa	D.X.	Salvatierra (Pontevedra)	46,8

**Figura VIII.8.** PDS sesión 8.

Entre los aguardientes analizados en esta sesión se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores especiado, químico, olores positivos y olores negativos



Sesión 9:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.9. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 9.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO33	Vedra del Ulla	D.X.	Vedra (A Coruña)	70,1
CO20	Xantiamen	Fuera D.X.	Ourense	46,3
CO16	Destilakina	Orujo España	Zalla (Bizcaia)	48,4
CO59	Mar de Frades	D.X.	Vilagarcia (Pontevedra)	57,3
CO60	Abadia de Cova	D.X.	Escairón (Lugo)	35,6
CO61	Martín Codax	D.X.	Cambados (Pontevedra)	48,6
CO33R	Vedra del Ulla	D.X.	Vedra (A Coruña)	59,8

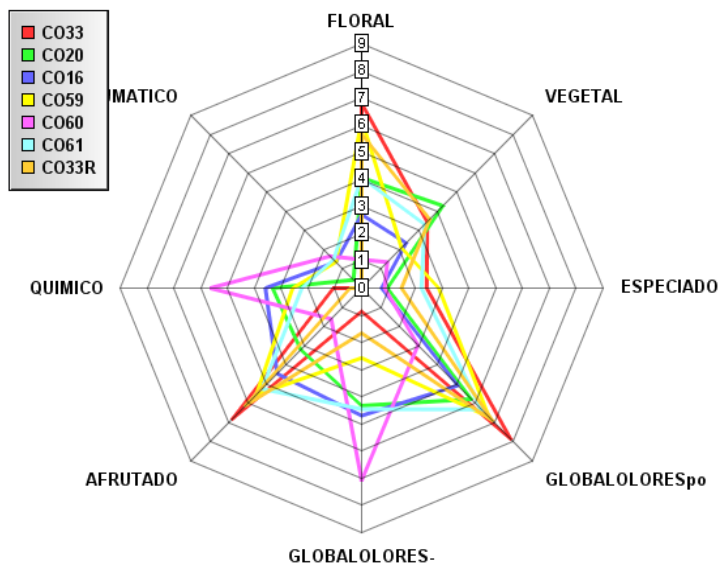


Figura VIII.9. PDS sesión 9.

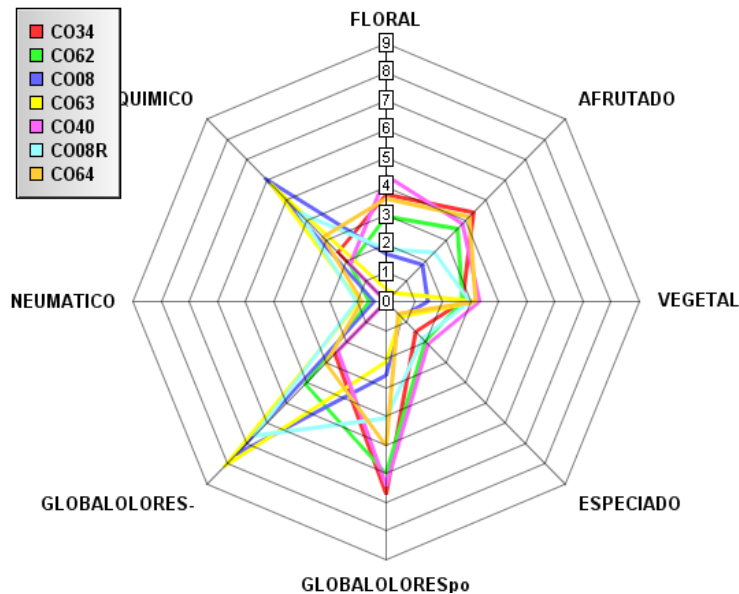
Tal como aparece el Perfil Descriptivo Semántico (PDS), se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, floral, afrutado, olores positivos y olores negativos.

Sesión 10:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.10. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 10.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO34	Ximonde	D.X.	Vedra (A Coruña)	61,9
CO62	Caña de Baladiña	D.X.	Meaño (Pontevedra)	49,1
CO08	Casa da Tapada	Bagaçeira	Portugal	32,1
CO63	Felipe Saavedra	D.X.	San Cibrao das Viñas (Ourense)	23,6
CO40	Doniene	Orujo España	Bakio (Bizcaia)	57,0
CO08R	Casa da Tapada	Bagaçeira	Portugal	39,1
CO64	Quinta Couselo	D.X.	El Rosal (Pontevedra)	49,8

**Figura VIII.10.** PDS sesión 10.

Se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, floral, afrutado, químico, olores positivos y olores negativos.



Sesión 11:

En la Tabla que aparece a continuación se recogen las muestras analizadas en esta sesión.

Tabla VIII.11. Muestras analizadas sensorialmente en la sesión 11.

CÓDIGO	MARCA	GRUPO	ORIGEN	FICHA OIV
CO39	Pazo de Valdomiño	D.X.	Goián (Pontevedra)	51,4
CO36	Abadia da Cova	D.X.	Escairón (Lugo)	54,3
CO39R	Pazo de Valdomiño	D.X.	Goián (Pontevedra)	45,9
CO65	Monasteiro de Xagoaza	D.X.	Barco de Valdeorras (Ourense)	49,5
CO38	Pazo de Señorans	D.X.	Pontevedra	56,5
CO28	Zirall	Fuera D.X.	Allariz (Ourense)	53,1
CO70	Grappa Nonino	Grappa	Friuli (Italia)	44,6

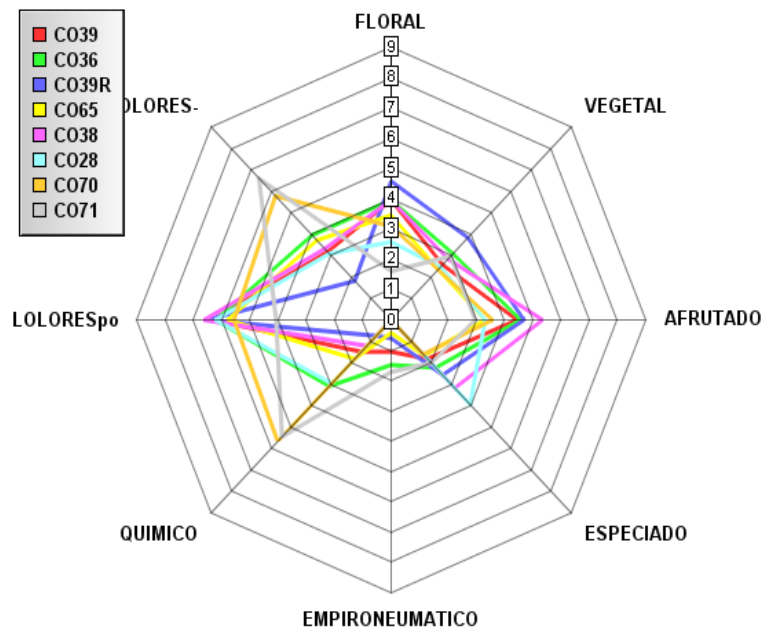


Figura VIII.11. PDS sesión 11.

Se han encontrado diferencias significativas (Anova de Friedmann $p < 0,05$), en los descriptores, afrutado, químico, olores positivos, olores negativos.

DISCUSIÓN

De las 11 sesiones de cata, donde se han evaluado sensorialmente las 66 aguardientes de orujo comerciales, se obtienen las siguientes conclusiones al utilizar la **ficha OIV** (Anexo 2) (ficha con puntuación sobre 100);

- El 50% de todas las muestras independientemente del origen obtienen más 50 puntos, es decir que aprueban. Según las instrucciones de esta ficha de cata, sería un producto aceptable.
- Los aguardientes dentro de la denominación "**Orujo de Galicia**", el 60% aprobaría, sacando una puntuación de 50. Un 17% de las muestras catadas con este origen obtendrían menos de 40 puntos.
- El 40% de los aguardientes gallegos fuera de denominación serían considerados como producto aceptable.
- Tan sólo un 36% de los aguardientes clasificados como Orujo de España fueron clasificados como aceptable (>50 puntos) con la ficha OIV.
- Un 43% de la Bagaçeirás degustadas fueron puntuadas por encima de los 50 puntos.
- El 50% de las Grappas de las que se disponía en el estudio (solamente 4 muestras), obtuvieron más de 50 puntos.

En cuanto a la utilización de la **ficha** de cata propuesta en la **EVEGA** (Anexo 3) se llega a resultados similares, y además los descriptores elegidos fueron adecuados, ya que mostraron diferencias significativas en los análisis sensoriales realizados. Para comparar ambas fichas de cata se realiza el Análisis de Componentes Principales:

El biplot (Figura VIII.12), muestra el PCA realizado en la matriz que se obtiene del PDS. Se eligieron los descriptores que más frecuentemente mostraron diferencias significativas. La separación entre los distintos grupos no es posible, pero sí aporta una representación espacial de las muestras analizadas sensoriales.




La componente 1, está representada por los descriptores (floral, especiado, vegetal y global olores positivos), es decir, se pueden clasificar las muestras que los catadores notaron una percepción agradable.

Si se hace el recuento de las muestras de aguardientes dispuestas en la parte positiva de la componente 1 (32,5% de la varianza explicada), según el origen de los aguardientes se obtienen las siguientes conclusiones:

- El 49% de las muestras se sitúan en la parte positiva de la componente 1, con lo que los catadores las clasifican con aromas positivos.
- El 53 % de los aguardientes de orujo con denominación **“Orujo de Galicia”**, se disponen dentro de las muestras caracterizadas por los descriptores floral, especiado, vegetal y los olores globales positivos.
- Tan sólo 2 muestras sobre las 5 disponibles del tipo de aguardientes de orujo gallegos fuera de denominación aparecen dentro del círculo. Esto es un 40% de este grupo estudiado.
- Un 54% de los aguardientes clasificados como Orujo de España se diferencia del resto del grupo, por los descriptores positivos.
- El 28% de las Bagaçeiras estudiadas con la fichas propuesta por el EVEGA, son considerados dentro del círculo.
- El 50% de las Grappas de las que se disponía para el estudio (solamente 4 muestras), se disponen en la parte positiva del biplot.

Por tanto, al comparar ambas fichas de catas, se obtienen resultados similares, sobre todo cuando el número de muestras es mayor en el grupo (número total de aguardientes de cada tipo). También se observa que la ficha de cata propuesta por el EVEGA, parece ser un poco más “exigente”, es decir, clasifica menor número de muestras como “buenas”. Esto también puede ser debido a que existen muestras, mayoritariamente los aguardientes gallegos fuera de denominación, y algunas



Bagaçeirias en las que los catadores no encuentran defectos, por lo que su puntuación en la ficha OIV es mejor que en la de EVEGA, pero tampoco se caracterizan por otros aromas positivos. Esto corrobora los resultados obtenidos en el análisis químico realizado en el Capítulo VII (apartado 2.1), donde se apreciaba que en los grupos clasificados como aguardientes gallegos fuera de denominación y *Orujo de España*, un efecto de dilución por alcoholes de otros orígenes. Esta hipótesis podía explicar el bajo contenido de algunos compuestos volátiles característicos principales.

Los resultados obtenidos en las Bagaçeirias revelan que los catadores al utilizar la ficha OIV, clasifican de modo más positivo los aguardientes que con la otra ficha (EVEGA). Esto puede explicarse porque en la primera se tienen en cuenta la tipicidad, y estos destilados recuerdan a los gallegos.

Por otra parte, en el segundo biplot (Figura VIII.13), se representa el mismo análisis de componentes principales realizado anteriormente, pero en este caso la etiqueta permite localizar cada muestra degustada.

Como se observa en la figura, la posición de las muestras catadas y sus correspondientes réplicas, utilizadas para evaluar la eficacia del catador, aparecen generalmente muy próximas .

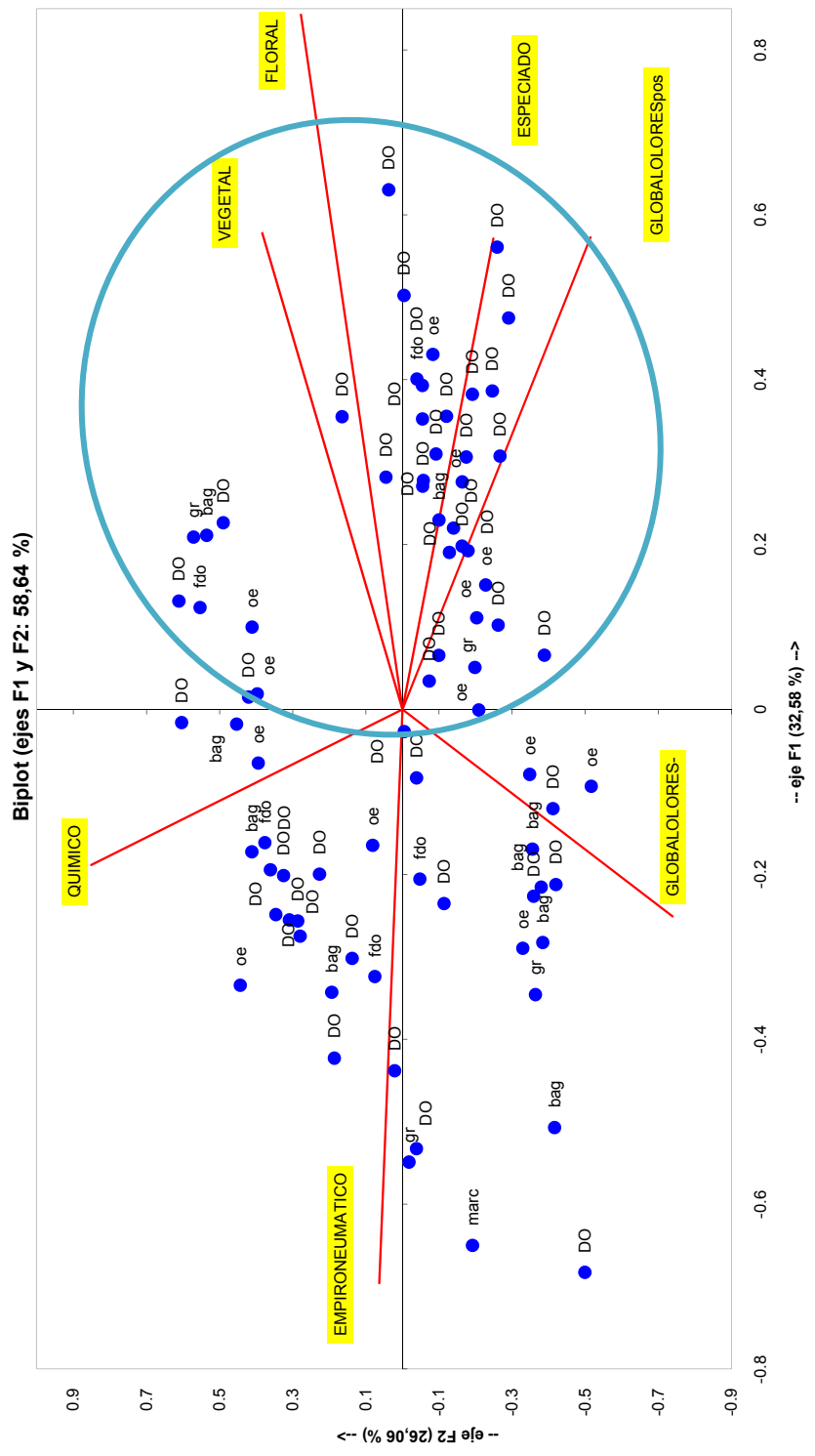


Figura VIII. 12. Biplot del análisis sensorial realizado con las 66 muestras de aguardientes de diferentes orígenes.

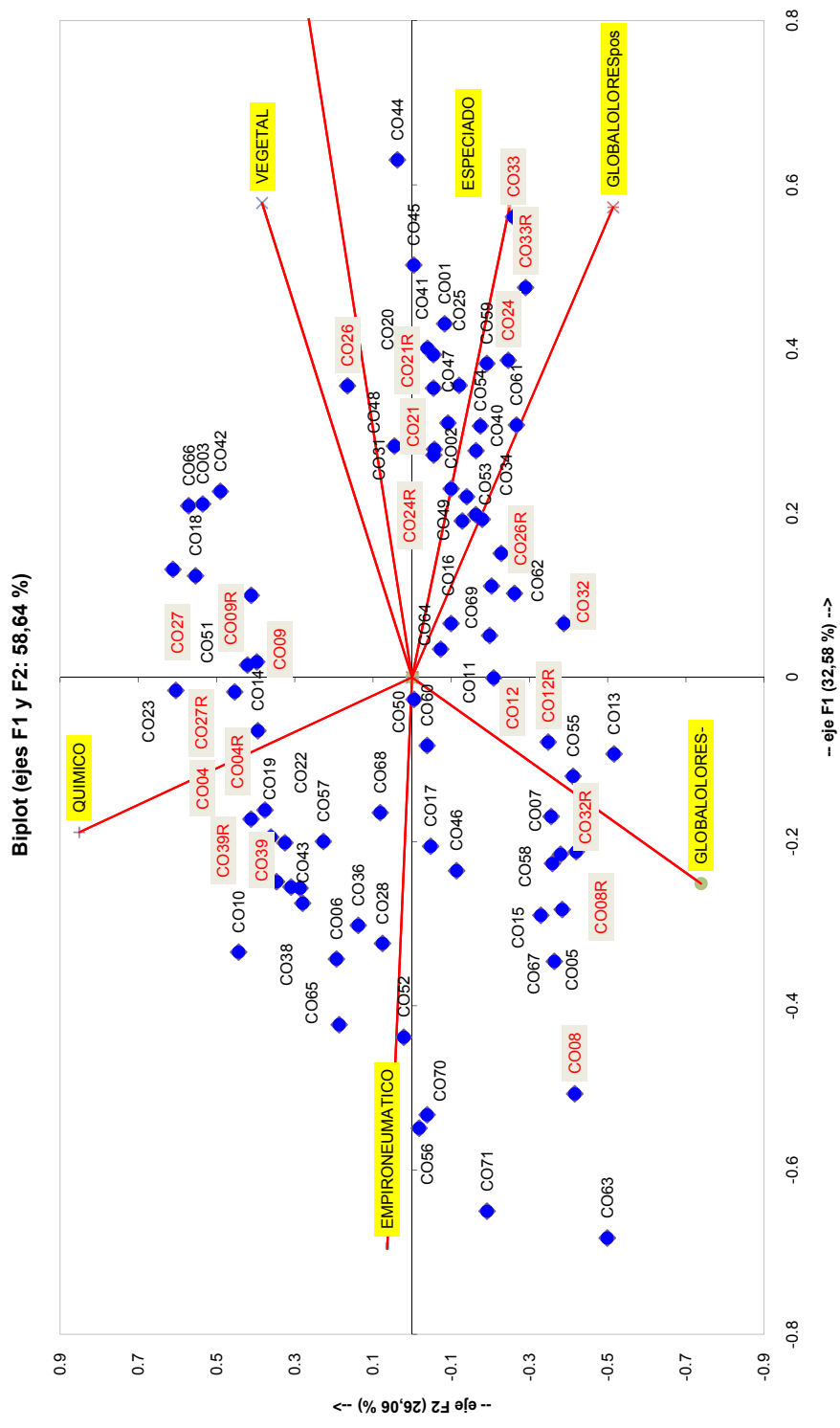


Figura VIII.13. Biplot del análisis sensorial realizado con las 66 muestras de aguardientes de diferentes orígenes.



4. CONSIDERACIONES Y CONCLUSIONES FINALES

Se han estudiado química y sensorialmente cuatro aguardientes monovarietales de orujo comerciales con la Denominación “Orujo de Galicia”.

Analíticamente los destilados de Catalán Roxo son los que tienen mayor contenido en ésteres etílicos, acetatos de alcoholes superiores (especialmente acetato de feniletilo) y 2-feniletanol. Los destilados de Albariño se caracterizan por poseer el mayor contenido en terpenoles (principalmente de linalol, α -terpineol, citronelol y hotrienol) lo que le puede ofrecer al destilado un aroma con notas cítricas. Los de Mencía y principalmente los de Godello tienen un menor contenido en terpenoles.

Organolépticamente el destilado mejor apreciado por parte de los catadores especializados fue el de Catalán Roxo, mientras que los de Godello y Mencía fueron los mejor valorados por parte de los consumidores.

Por otra parte, 66 aguardientes de orujo comerciales de diferentes orígenes, fueron evaluados sensorialmente mediante dos fichas de cata diferentes. La ficha de cata del EVEGA resulta ser “más exigente”, a pesar de solo tener en cuenta los resultados olfativos directos, que la ficha OIV.

El 50% de todas las muestras degustadas, independientemente de la ficha de cata utilizada, fueron reconocidas por los catadores como productos “aceptables” ó “buenos” al utilizar la ficha de cata recomendada por la OIV, y clasificados positivamente con los descriptores, floral, especiado, vegetal y global olores positivos, por la ficha propuesta por EVEGA.

Independientemente de la ficha utilizada, el 50% de los aguardientes analizados acogidos a la denominación “Orujo de Galicia” fueron clasificados como productos “aceptables” ó caracterizados con descriptores positivos.

El 50% de las grappas fueron valorados de modo similar a los aguardientes de denominación. Entre los aguardientes de orujo fuera de denominación el 40% fueron valorados positivamente.

Sin embargo, entre las Bagaçeirias y los Orujos de España, ambas fichas mostraron mayores diferencias, sobre todo en el caso del “Orujo de España” donde el porcentaje de muestras aceptadas con la ficha OIV es menor que el obtenido con la ficha EVEGA.

CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES

Sistemas

Los avances en las diferentes técnicas de destilación permiten un control del proceso, y así obtener aguardientes de mayor calidad.

Los alambiques y alquitaras producen aguardientes con mayor contenido en compuestos más volátiles ó de “cabezas”, negativos desde el punto de vista sensorial. Los sistemas de arrastre de vapor, “*sistema portugués*” junto con los que disponen además de columnas de rectificación mejoran las separaciones de las distintas fracciones, aunque favorecen los aguardientes con elevado contenido en productos de “colas”. Los sistemas de Baño María, mejoran enormemente el proceso, resultando aguardientes de mejor calidad.

El uso de columnas desmetilantes puede ser una alternativa cuando los destilados superan el máximo de metanol permitido por ley, revelando además cambios en el perfil volátil según las condiciones de uso. Por otra parte, los desalcohizadores, permite la manipulación de grandes cantidades de orujo, sin perder la calidad en el destilado final.



Aguardientes monovarietales.

Un sencillo método de determinación directa (GC-FID), de compuestos aromáticos (ésteres, monoterpenoles, alcoholes minoritarios, entre otros presentes en los aguardientes) ha sido validado. El método propuesto es adecuado para el análisis de rutina, mostrando buena reproducibilidad, bajos límites de detección, y un amplio rango lineal.

Los aguardientes de orujo monovarietales de las variedades blancas autóctonas gallegas, tales como Loureira, y Albariño son separados del resto de las variedades blancas estudiadas (Torrontés, Dona Branca, Treixadura y Godello) por su alto contenido en monoterpenoles (linalool, α -terpineol, hotrienol), óxidos furánicos y piránicos, isómeros de vitispirano, y los isómeros del p-menthen-al. Entre ellos, el aguardiente de orujo de Loureira mostró un mayor contenido en estos compuestos que el aguardiente de Albariño. Los aguardientes de Albariño son diferenciados por su contenido en alcoholes minoritarios, 1-pentanol, 1-heptanol, *cis* 3-hexen-1-ol y 1-nonanol. Entre el resto de aguardientes monovarietales estudiados, los aguardientes de Treixadura se pueden diferenciar ligeramente por su contenido en alcoholes minoritarios, y Dona Branca parece ser diferenciado de la las variedades de Treixadura y de Godello. El aguardiente de Torrontés mostró un contenido elevado de sesquiterpenoides y diterpenos (β -cadinene, δ -selinene, α -humulene and aromandrene, nerolidol, manoyl oxide).

Los aguardientes procedentes de variedades tintas (Mencía, Brancellao y Sousón), no fueron separadas, pero si son diferenciadas de los aguardientes de variedades blancas, por su contenido en metanol, ésteres de cadena corta, acetato de isoamilo, y los ésteres de isoamilo.

Aldehídos minoritarios

Se ha desarrollado un método sencillo HS-SPME-GC-MS-SIM para la determinación de aldehídos minoritarios en aguardientes de orujo. El método analítico está basado en la derivatización previa de los aldehídos por reacción con el agente

derivatizante PFBHA en el propio vial de SPME, proporciona buenas propiedades analíticas de linealidad, precisión y límites de detección bajos (ngL^{-1}), y por tanto, puede ser considerado como un método de análisis de rutina en este tipo de compuestos.

Este método ha sido satisfactoriamente utilizado en el análisis de muestras procedentes de columnas “desmetilantes”. Así esta columna que reduce el contenido en metanol (20%-40%) y aldehídos mayoritarios como acetaldehído, también permite cambiar el perfil de los aguardientes, disminuyendo totalmente el isobutanol, aldehídos ramificados, aldehídos saturados (desde el propanal al dodecanal), y aumentando los alquenes y 1-hexanal. Los alquedienales variarán en función de las condiciones de operación de la columna.

Aguardientes Comerciales

Los aguardientes de orujo dentro de la denominación geográfica “Orujo de Galicia”, son separados de los otros grupos de aguardientes de orujo estudiados, por compuestos prefermentativos (metanol), y varietales. Las bagaçoiras, son claramente diferenciadas por su alto contenido en producto de “colas” (aprovechamiento del destilado del final de la destilación y sistema utilizado). Por el contrario, los aguardientes de Orujo de España (mayoritariamente Orujo de los Picos), son clasificados junto con los aguardientes gallegos fuera de denominación, por un bajo contenido en la mayoría de sustancias volátiles principales exceptuando su contenido medio de productos de “colas”, que nos sugiere un efecto de dilución con otro tipo de alcoholes no procedentes de los orujos, y un aprovechamiento de la destilación.

Análisis Sensorial

La evaluación sensorial realizada muestra que la mitad de los aguardientes de orujo dentro de la denominación son clasificados con los descriptores vegetal, especiado, floral, y olores globales positivos.

La utilización de ambas fichas de cata, tanto la propuesta en este trabajo como la ficha de la OIV, mostraron resultados similares cuando se describe sensorialmente un aguardiente de orujo.

CAPÍTULO IX. CONCLUSIONS

Techniques

The advances in different distillation techniques allow for a more controlled process through which higher quality distillates can be obtained.

The traditional alambiques and alquitaras, which have fallen into disuse, produce distillates with a higher content of volatile compositions or “heads” negative from the sensory point of view. Drag steam systems, “*Portuguese systems*”, and those with rectification columns, better the separation of certain fractions. Double boiler systems (*Baño María*) largely improve the process of distillation, which results in higher quality grape pomace distillate.

The use of methanol removing columns (demetilant *columns*) can be an option when the distillates exceed the maximum methanol content permitted by law, creating the changes positive in the volatile profile. On the other hand, “*desalcolizador*”, allows for the manipulation of large quantities of orujo, without altering the final distillate.



Monovarietal Grape Pomace Distillates

A simple method for direct determination (GC-FID) of aromatic compounds (monoterpenols, minority alcohols, ethyl esters and other compounds present in Galician orujo), was validated. Results showed that the method is satisfactory in terms of reproducibility, detection limits (LOD) and wide range linear.

Additionally, GC-MS analysis in Galician *orujo* allowed the identification of 65 microconstituents. We could find compounds as monoterpenes, sesquiterpenes, diterpenes, norisoprenoids, volatile phenols, minority esters and minority alcohols.

The monovarietal aguardientes de orujo from the main white natives varieties such as Loureira and Albariño are separated from the rest of the white varieties studied (Torrontés, Dona Branca, Treixadura and Godello) for their monoterpenol content (linalool, α -terpineol, hotrienol), furanic and piranic oxides, C₁₃-norisoprenoids (vitispirane isomers), and p-menthen-9-al isomers, being higher in Loureira distillate this content, in contrast to the rest of varieties which exhibited poorer monoterpenols profiles. Albariño distillates were differentiated by minority alcohols content (1-pentanol, 1-heptanol, *cis* 3-hexen-1-ol y 1-nonanol).

Treixadura, Godello and Dona Branca appear as three groups partially overlapped. Among them, Treixadura is separated lightly by a high concentration of minority alcohols and Dona Branca seems show a contribution higher in terpenols than Treixadura and Godello. Beyond the observed differences between the six varieties, Torrontés is the variety with mayor presence of several sesquiterpenoids and one diterpene (β -cadinene, δ -selinene, α -humulene and aromandrene, nerolidol, manoyl oxide).

The distillates obtained from various reds grape pomace (Mencia, Brancellao and Sousón) were not able to be separated based on their aromatic content. However, they were differentiated from white distillates varieties for their methanol content, short chain esters, isoamyl acetate, and isoamyl esters.



Minor Aldehydes

A simple method of determining several minority aldehydes with odorant impact in Galician *orujo*, HS-SPME-GC-MS-SIM, has been developed. The analytical method based on previous derivatization in vial showed good analytical proprieties (good linearity, detection limits (ng/L) and precision) in samples of distillates from grape pomace and for this reason, it can be considered a routine analysis.

This method has been satisfactorily applied in the analysis of samples from “demetilant columns”. This column, which reduces the content of methanol (20-40%) and totally reduces majority aldehydes, like acetaldehyde and isobutanol, also reduced Branched aldehydes and saturated aldehydes (from propanal to dodecanal), and increased alkenals and 1-hexenal. The alkenals content varies by the conditions of operation of the apparatus.

Commercial Grape Pomace Distillates

The Orujo distillates under denomination of origin “Orujo de Galicia” are clearly differentiated from other similar grape pomace distillates. The Galician orujos are characterized by their content: methanol, 1-propanol, 1-hexanol and *trans*-3-hexenol.

The Bagaçeirás are separated by their content of “tails” (acetoin and 2-phenylethanol). On the contrary, the orujos of Spain, principally orujos from Liébana and Potes were classified together with Galician orujos not included in the denomination, for their low content of principal volatile compounds, except “tails” compounds. This suggests to us that these orujos are diluted by other alcohols (not derived from directly from orujos), taking advantage of the end of the distillation process.

Sensory Analysis

The sensory analysis performed showed that half of the orujo distillates within the denomination “Orujo de Galicia” studied in this work are classified by vegetal, spiced, floral and globally positive olfactory descriptors.

The use of both distilled tasting cards, our own as well as the OIV card showed similar findings when describing a grape pomace distillate.

ANEXOS

ANEXO 1: ANEXO III del Reglamento CE 110/2008.

1. Marc de Champagne/Eau-de-vie de marc de Champagne | Francia |
2. Marc d'Aquitaine/Eau-de-vie de marc originaire d'Aquitaine | Francia |
3. Marc de Bourgogne/Eau-de-vie de marc de Bourgogne | Francia |
4. Marc du Centre-Est/Eau-de-vie de marc originaire du Centre-Est | Francia |
5. Marc de Franche-Comté/Eau-de-vie de marc originaire de Franche-Comté | Francia |
6. Marc du Bugey/Eau-de-vie de marc originaire de Bugey | Francia |
7. Marc de Savoie/Eau-de-vie de marc originaire de Savoie | Francia |
8. Marc des Côteaux de la Loire/Eau-de-vie de marc originaire des Coteaux de la Loire | Francia |
9. Marc des Côtes-du-Rhône/Eau-de-vie de marc des Côtes du Rhône | Francia |
10. Marc de Provence/Eau-de-vie de marc originaire de Provence | Francia |
11. Marc du Languedoc/Eau-de-vie de marc originaire du Languedoc | Francia |
12. Marc d'Alsace Gewürztraminer | Francia |
13. Marc de Lorraine | Francia |
14. Marc d'Auvergne | Francia |
15. Marc du Jura | Francia |
16. Aguardente Bagaceira Bairrada | Portugal |
17. Aguardente Bagaceira Alentejo | Portugal |
18. Aguardente Bagaceira da Região dos Vinhos Verdes | Portugal |
19. Aguardente Bagaceira da Região dos Vinhos Verdes de Alvarinho | Portugal |
- 20. Orujo de Galicia | España |**
21. Grappa | Italia |
22. Grappa di Barolo | Italia |
23. Grappa piemontese/Grappa del Piemonte | Italia |
24. Grappa lombarda/Grappa di Lombardia | Italia |
25. Grappa trentina/Grappa del Trentino | Italia |Grappa friulana/Grappa del Friuli | Italia |
26. Grappa veneta/Grappa del Veneto | Italia |
27. Südtiroler Grappa/Grappa dell'Alto Adige | Italia |
28. Grappa Siciliana/Grappa di Sicilia | Italia |
29. Grappa di Marsala | Italia |
30. Τσικουδιά/Tsikoudia | Grecia |
31. Τσικουδιά Κρήτης/Tsikoudia de Creta | Grecia |
32. Τσίπουρο/Tsipouro | Grecia |
33. Τσίπουρο Μακεδονίας/Tsipouro de Macedonia | Grecia |
34. Τσίπουρο Θεσσαλίας/Tsipouro de Tesalia | Grecia |
35. Τσίπουρο Τυρνάβου/Tsipouro de Tyrnavos | Grecia |
36. Eau-de-vie de marc de marque nationale luxembourgeoise | Luxemburgo |
37. Ζιβανία/Τζιβανία/Ζιβάνα/Zivania | Chipre |
38. Törkölypálinka | Hungría |

**ANEXO 2: FICHA DE DEGUSTACIÓN RECOMENDADA EN LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS
POR LA ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DE LA VIÑA Y EL VINO (OIV).**

Anexo 3.3



FICHA DE DEGUSTACION	BEBIDAS ESPIRITUOSAS DE ORIGEN VITIVINICOLA
----------------------	---

Jurado	Nº	Muestra	Nº	Categoría	Nº
--------	----	---------	----	-----------	----

		Excelente		Insuficiente			Observaciones
		+	-	→			
Vista	Limpidez	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (1)	
	Color	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (1)	
Olfato	Tipicidad*	<input type="checkbox"/> (6)	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (2)	
	Calidad	<input type="checkbox"/> (15)	<input type="checkbox"/> (13)	<input type="checkbox"/> (11)	<input type="checkbox"/> (9)	<input type="checkbox"/> (7)	
	Intensidad positiva	<input type="checkbox"/> (9)	<input type="checkbox"/> (7)	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (1)	
Gusto	Tipicidad *	<input type="checkbox"/> (8)	<input type="checkbox"/> (7)	<input type="checkbox"/> (6)	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	
	Calidad	<input type="checkbox"/> (20)	<input type="checkbox"/> (18)	<input type="checkbox"/> (14)	<input type="checkbox"/> (10)	<input type="checkbox"/> (6)	
	Persistencia armoniosa	<input type="checkbox"/> (12)	<input type="checkbox"/> (10)	<input type="checkbox"/> (8)	<input type="checkbox"/> (6)	<input type="checkbox"/> (4)	
Armonía - Juicio global		<input type="checkbox"/> (20)	<input type="checkbox"/> (18)	<input type="checkbox"/> (14)	<input type="checkbox"/> (10)	<input type="checkbox"/> (6)	
Total		+	+	+	+	=	
Eliminado por defecto mayor							0

Firma del miembro del jurado

Firma del Presidente del Jurado

ACRÓNIMOS

SPME: Solid Phase Microextraction
GC: Gas Chromatography
FID: Flame Ionization Detector
MS: Mass Spectrometry
HS: Head-Space
OIV: International Organisation of Vine and Wine
PME: Pectylmethylesterasa
SIM: Selected ion monitoring
ISO: International Organization for Standardization
PFBHA: O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl hydroxylamine
PCA: Principal Components Analysis
PEG: Polyetilenglycol
DI: Direct Immersion

ABREVIATURAS

AV: Arrastre de Vapor
BM/H: Baño María/Holstein
A: Alambique.
Ox A: *trans*-furan linalool oxido
Ox B: *cis*-furan linalool oxido
Alc.sup: Alcoholes superiores
SDE: Succinato de dietilo
I.G: Indicación Geográfica
2Fet: 2-feniletanol