



# La naturaleza química del aroma de la sidra

MARÍA JOSÉ ANTÓN DÍAZ. Área de Tecnología de los Alimentos. [mjanton@serida.org](mailto:mjanton@serida.org)

BELÉN SUÁREZ VALLES. Jefa del Área de Tecnología de los Alimentos. [mbsuarez@serida.org](mailto:mbsuarez@serida.org)

ANNA PICINELLI LOBO. Área de Tecnología de los Alimentos. [apicinelli@serida.org](mailto:apicinelli@serida.org)

El aroma es uno de los atributos más importantes de una bebida y un aspecto clave en la definición de su calidad sensorial. Su análisis cuantitativo constituye una fuente de información imprescindible para predecir las características organolépticas del producto.

La sidra es la bebida emblemática de Asturias y, también, un atractivo campo de investigación. Profundizar en el estudio de su aroma incluye dos aspectos complementarios: la determinación cuan-

titativa de su composición volátil y la influencia de ésta en su percepción sensorial.

A lo largo del siglo XXI, el sector sidrero ha experimentado un gran desarrollo innovador y las bodegas han mejorado tanto sus instalaciones como las técnicas de elaboración. Fruto de este compromiso entre calidad e innovación ha surgido, entre otros productos, la sidra natural de *nueva expresión*. Se trata de una sidra natural que no necesita escanciado y en



Sidras naturales de *nueva expresión* analizadas (cosecha 2008).



cuya elaboración se incluye una etapa de clarificación/filtración que le proporciona un aspecto transparente y brillante.

En este trabajo se abordó el análisis cualitativo y cuantitativo de la fracción volátil en las sidras de *nueva expresión* comercializadas en Asturias. Se utilizaron dos técnicas de cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG/FID) para la determinación de los volátiles mayoritarios y minoritarios. Los primeros se analizaron por inyección directa de la muestra, mientras que para el análisis de los minoritarios fue necesario un tratamiento previo de la muestra realizando una extracción líquido-líquido con pentano/diclorometano (2/1). En ambos casos, la cuantificación se realizó mediante calibración externa. Adicional-

mente, se utilizó un detector de espectrometría de masas para el análisis cualitativo de cada una de las sidras analizadas.

Se estudiaron nueve sidras asturianas de *nueva expresión* de la cosecha 2008, cuyas características enológicas se resumen en la tabla 1. Las muestras fueron evaluadas por un grupo de personas entrenado para el análisis descriptivo utilizando 12 atributos (olor: frutal, floral, dulzón, lácteo, vinagre, borras y especiado; boca: dulzor, acidez, amargor, astringencia y persistencia de post-gusto). Respecto a la valoración global de olor, sabor y post-gusto, hay que señalar que las sidras fueron calificadas entre correctas y muy buenas. En promedio, fueron descritas como de acidez moderada y sensación débil en amargor y astringencia.

	Media	DS	Máximo	Mínimo
Masa volúmica (g/L)	0,99864	0,00085	1,00018	0,99771
pH	3,73	0,10	3,85	3,53
Acidez Volátil (g acético/L)	1,00	0,63	1,83	0,26
Acidez total (g sulfúrico/L)	3,49	0,57	4,28	2,59
Grado alcohólico (% vol)	6,33	0,48	7,24	5,60
Anhídrido Sulfitoso total (mg/L)	20	19	60	<10
Extracto seco total (g/L)	24,3	1,6	27,0	21,8
Presión (bar, 20° C)	1,37	0,63	2,92	0,97
Índice de Polifenoles Totales (IPT)	19,8	5,2	28,5	14,0

DS: desviación estándar



Tabla 1.-Características enológicas de las sidras analizadas.



## Composición aromática de la sidra de *nueva expresión*

En la tabla 2 se recogen los componentes volátiles identificados en las sidras analizadas mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (CG/MS). Las asignaciones fueron confirmadas por inyección de los patrones disponibles.

Las familias químicas más abundantes son los alcoholes y los ésteres de etilo, seguidos por los ácidos y los fenoles volátiles. Estos resultados son similares a los detectados en sidras inglesas.

## Volátiles mayoritarios

Se analizan en este grupo 12 compuestos: acetaldehído, acetato de etilo, metanol, 2-butanol, 1-propanol, isobutanol, alcohol alílico, 1-butanol, alcoholes amílicos, acetoína, lactato de etilo y 2-feniletanol. En el gráfico 1 se representan los valores promedios de los volátiles mayoritarios más destacados en las sidras analizadas.

Como se observa en el gráfico, el perfil aromático de esta fracción está constituido fundamentalmente por alcoholes, entre los que destacan por su concentra-

ALCOHOLES	ÁCIDOS	ÉSTERES DE ETILO
Metanol	Acético	2-metilbutirato
2-butanol	Propanoico	3-metilbutirato
1-propanol	Butírico	Hexanoato
Isobutanol	Isobutírico	Lactato
Alílico	2-metilbutírico	Octanoato
1-butanol	Pentanoico (valérico)	3-hidroxibutirato
Amílicos	Hexanoico (caproico)	Decanoato
3-metil-3-butenol	Octanoico (caprítico)	Benzoato*
1-pentanol	Decanoico (cáprico)	Succinato (de dietilo)
2-butenol*	Benzoico	4-hidroxibutirato*
3-metil-2-butenol	Dodecanoico (laúrico)	Malato (de dietilo)*
3-metil-1-pentanol	Tetradecanoico (mirístico)	Hidroxibutirato (de dietilo)*
1-hexanol	Hexadecanoico (palmítico)	Tetradecanoato*
4-metil-1-pentanol*	Octadecanoico (esteárico)	Cinamato*
<i>trans</i> -3-hexenol		Hexadecanoato
<i>cis</i> -3-hexenol		2-hidroxi-3-fenilpropanoato*
2-octanol		Hidrogenosuccinato*
2-metil-6-heptenol		3-(4-hidroxi-3-metilfenil)propanoato*
(R,R-S,S)-2,3-butanodiol		
1-octanol	<b>FENOLES VOLÁTILES</b>	
2,3-butanodiol (forma meso)	Guayacol	<b>ÉSTERES DE ACETATO</b>
1,2-propanodiol	4-etilguayacol	Etilo
5-octenol*	2-metoxibencenoetanol*	Isobutilo
1,3-propanodiol	2-etilfenol	Butilo
Bencílico	Eugenol	Isoamilo
2-feniletanol	2-metoxi-3-(2-propenil)fenol*	Amilo
	2,4-dimetilfenol*	Hexilo
	4-etilfenol	2-feniletilo
	4-alilfenol (chavicol)*	
	5-vinilfenol	
	4-metoxibencenopropanol*	<b>OTROS ÉSTERES</b>
	4-etilcatecol	2-hidroxibenzoato de metilo*
	Tirosol	Octanoato de 2-feniletilo*
<b>COMPUESTOS CARBÓNICOS Y LACTONAS</b>	<b>OTRAS FAMILIAS</b>	
Acetaldehído	3-etoxi-1-propanol	
Benzaldehído	Óxido de <i>trans</i> linalool*	
Acetoína	Metionol	
3-metoxibenzaldehído		
$\gamma$ -butirolactona		
$\gamma$ -caprolactona*		
$\gamma$ -decalactona		

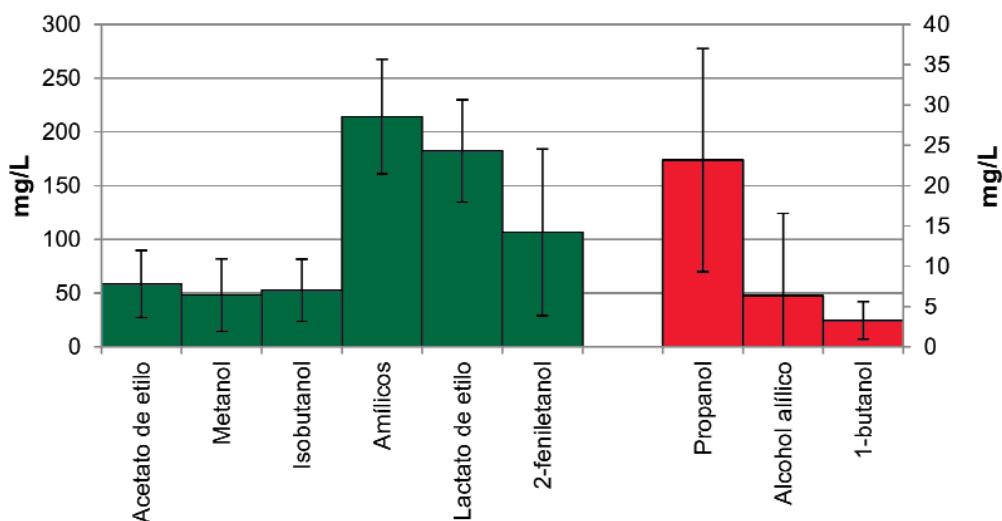
(\*) Compuestos identificados sólo espectralmente (probabilidad superior al 80%)

←  
Tabla 2.-Compuestos volátiles identificados en sidras naturales de *nueva expresión*.





**Gráfico 1-**  
Concentraciones promedio y desviación estándar de algunos compuestos volátiles mayoritarios.



ción los amílicos y el 2-feniletanol. Los primeros aportan complejidad al aroma y el segundo se asocia con caracteres florales. Los alcoholes superiores son generados durante la fermentación y sus contenidos dependen de aspectos tecnológicos y de las cepas de levaduras implicadas en la transformación del mosto en sidra.

Los ésteres de etilo mayoritarios son el lactato y el acetato, con concentraciones promedio de 182 y 59 mg/L, respectivamente (Gráfico 1). La fermentación maloláctica aumenta el nivel de lactato de etilo, un compuesto no muy relevante desde el punto de vista aromático, pero asociado a la sensación de suavidad

de la sidra. En cuanto al acetato de etilo, su contribución al perfil sensorial depende de su contenido y de la composición global de las sidras, estando asociado con aromas frutales y frescos, aunque en concentraciones elevadas aporta olores no deseables (pegamento y/o disolvente). En las muestras analizadas, la concentración de este acetato fue siempre inferior al umbral de detección (180 mg/L, vino).

**Volátiles minoritarios**

Se eligen para su determinación cuantitativa 25 compuestos pertenecientes a las familias químicas más importantes.

Como se indica en el gráfico 2, destacan por su concentración los ácidos grasos, los fenoles volátiles y los alcoholes, que representan en conjunto el 90 % de esta fracción aromática.

Desde el punto de vista sensorial, los ácidos grasos tienen una influencia significativa en las propiedades espumantes de la sidra y, por tanto, en su aspecto visual. También contribuyen al aroma, bien como precursores de aldehídos y alcoholes o formando ésteres con los alcoholes presentes en el medio.

Los ácidos analizados en estas muestras se encuentran en rangos de concentración comprendidos entre 0,2 y 11 mg/L. Predomina el ácido octanoico, con contenidos promedio de 5 mg/L (Gráfico 3A), seguido por los ácidos hexanoico (3,3 mg/L) y decanoico (1,6 mg/L). Estos



Equipo de cromatografía de gases (GC/FID/MS) utilizado para el análisis de compuestos volátiles.



resultados son comparables a los obtenidos anteriormente por nuestro laboratorio en sidras naturales tradicionales.

Los fenoles volátiles en vinos y cervezas son responsables de defectos sensoriales descritos como cuero, cuadra, medicinal. En las sidras están asociados con caracteres especiados o fenólicos, típicos de esta bebida.

Los vinil-fenoles pueden ser originados durante la fermentación alcohólica por levaduras de distintos géneros, mediante una descarboxilación no oxidativa de ácidos fenólicos presentes en los mostos. Por su parte, los etil-fenoles pueden ser producidos por determinadas bacterias lácticas y, también, por levaduras contaminantes del género *Brettanomyces/Dekkera*. Atendiendo a los contenidos

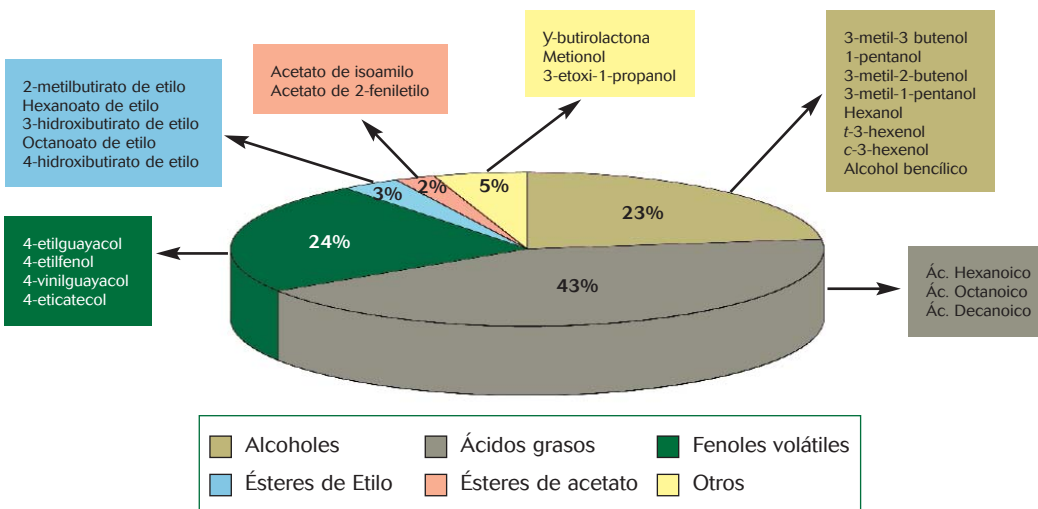


Gráfico 2.- Distribución de las familias volátiles analizadas en las sidras de nueva expresión.

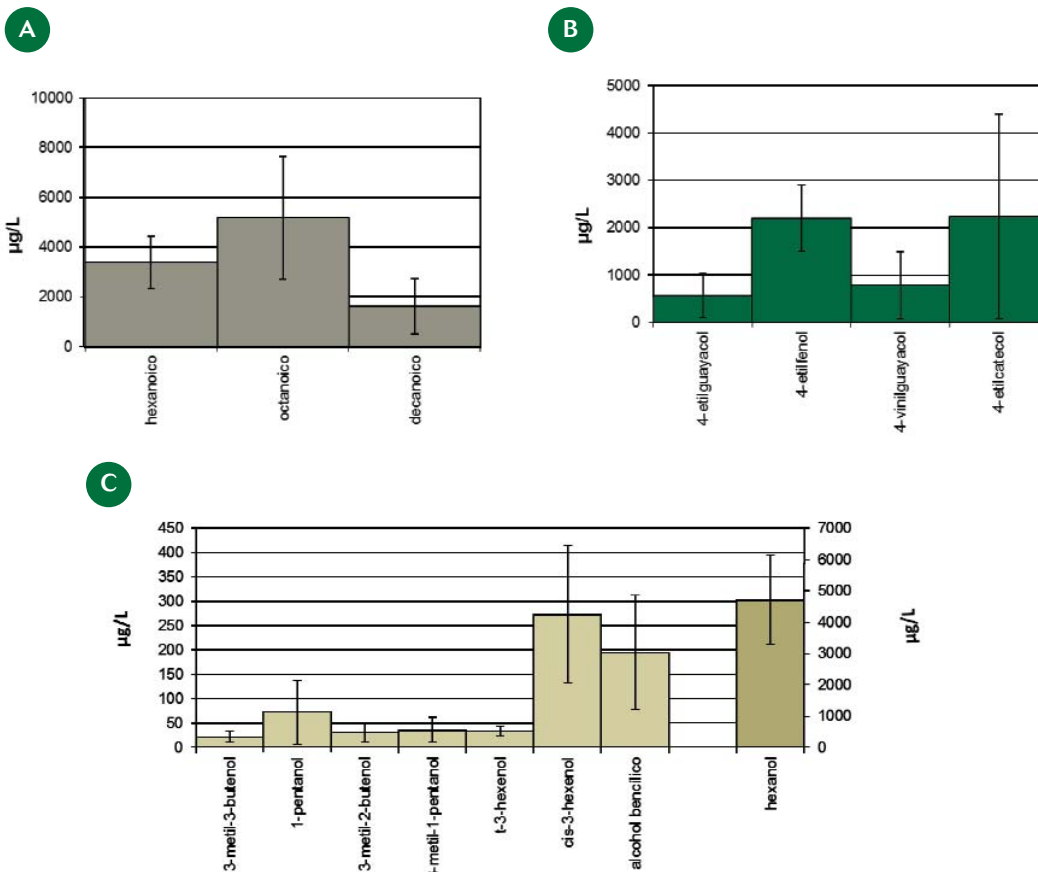
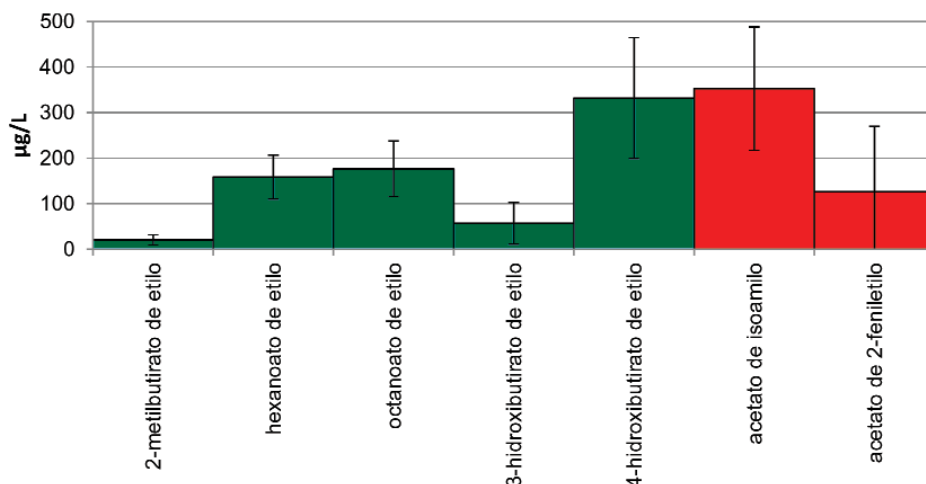


Gráfico 3.- Concentraciones promedio y desviación estándar de los compuestos volátiles más destacados. A) ácidos grasos; B) fenoles volátiles; C) alcoholes.



**Gráfico 4.-** Concentraciones promedio y desviaciones estándar de ésteres de etilo y de acetatos en sidras de *nueva expresión*.



medios, los compuestos mayoritarios son el 4-etilfenol y el 4-etilcatecol (Gráfico 3B). El primero está presente en todas las sidras en concentraciones entre 1 y 3 mg/L, en tanto que el segundo muestra una mayor variabilidad (entre 0,4 y 7 mg/L).

Entre los alcoholes analizados, cabe mencionar tres de origen varietal y carácter herbáceo: el hexanol, con unos valores de concentración medios de 4 mg/L, y los isómeros del 3-hexenol (Gráfico 3C). El *cis*-3-hexenol está presente en concentraciones un orden de magnitud mayor a las encontradas para el *trans*-3-hexenol.

Los ésteres son un grupo de compuestos asociados al carácter afrutado y floral de las bebidas fermentadas, siendo potencialmente relevantes para el aroma a pesar de su pequeña concentración. Su origen y proporciones relativas dependen, fundamentalmente, de los precursores presentes en el mosto y, por tanto, de las variedades de manzana utilizadas, así como de las cepas de levaduras predominantes en la fermentación alcohólica, del desarrollo de la transformación maloláctica y del tiempo de almacenamiento sobre las lías.

En estas sidras se analizaron cinco ésteres etílicos y dos acetatos de alcoholes superiores (Gráfico 4). Entre los primeros predomina el 4-hidroxi-butilirato, con una concentración promedio de 332 µg/L y con un perfil aromático dulzón o de caramelo, seguido de los ésteres de los ácidos grasos de cadena lineal hexanoico y octanoico, descritos como fruta

verde y madura, respectivamente. De los dos acetatos cuantificados, destacó el de isoamilo (olor a plátano) con respecto al de 2-feniletilo (floral). Los niveles de ésteres etílicos y de acetatos encontrados en este conjunto de sidras fueron, en general, inferiores a los descritos anteriormente en sidras naturales asturianas.

La  $\gamma$ -butirolactona se considera un descriptor típico de las reacciones de "Maillard" y determina la nota a caramelo o aroma tostado. Su concentración en la mayoría de estas sidras resulta ser menor que los valores encontrados en sidra natural.

Por su parte, el metionol, un sulfuro volátil generado a partir del aminoácido metionina, se caracteriza por un perfil sensorial tipo "coliflor, verdura cocida" en concentraciones superiores a su umbral de detección (1,2 µg/L). Este sulfuro se encuentra presente en la sidra de *nueva expresión* en concentraciones que varían entre 360 y 1.012 µg/L, valores similares a los descritos en vino y cerveza.

## Nota

Estos resultados, forman parte del Trabajo de Investigación titulado "Descripción del aroma de Sidra Natural de *Nueva Expresión* por Cromatografía de Gases y Olfatometría", defendido en la Universidad de Oviedo en Junio de 2011 por María José Antón Díaz y financiado por el Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) con fondos ERDF y ESF (RTA2009-00-111). ■