PRINCIPADO DE ASTURIAS

CONSEJERIA DE AGRICULTURA
Y PESCA

INFORMACIÓN
TÉCNICA

10 / 90

ESTUDIO DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL APERITIVO NATURAL DE MANZANA. CONTROL ANALÍTICO DE LA FRACCIÓN NO VOLÁTIL A LO LARGO DE SU FABRICACIÓN.

CENTRO DE EXPERIMENTACION
AGRARIA

PRINCIPADO DE ASTURIAS
CONSEJERIA DE AGRICULTURA
Y PESCA

ESTUDIO DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL APERITIVO NATURAL DE MANZANA. CONTROL ANALÍTICO DE LA FRACCIÓN NO VOLÁTIL A LO LARGO DE SU FABRICACIÓN.

Juan José MANGAS ALONSO
Enrique DAPENA de la FUENTE
Ángel ALVARIÑO SAAVEDRA
Esteban DÍAZ CAMPILLO (+)
Javier MORENO FERNÁNDEZ
Centro de Experimentación Agraria (1)

RESUMEN

Se describe el sistema de elaboración y la caracterización analítica de un nuevo derivado de la manzana obtenido y estudiado en el C.E.A. de Villaviciosa y presentado como 'aperitivo natural de manzana', con el que se trata de favorecer la diversificación y relanzamiento de las producciones relacionadas con la manzana y sus derivados.
Se comparan así mismo las características analíticas de este producto, obtenido a partir de mosto fresco de manzana y aguardiente de sidra envejecido, con las de algunos aperitivos comerciales, constatándose la facilidad de diferenciación debida a la utilización en estos últimos de concentrado de manzana y edulcorantes.
Las etapas que definen básicamente el proceso de fabricación del aperitivo natural de manzana son la de estabilización físico-química, en la que se produce la insolubilización de pectinas, y la de envejecimiento, en la que se origina una disminución de los azúcares totales mayoritarios, del grado alcohólico y de los compuestos fenólicos, incrementándose la acidez fija y la volátil y el extracto seco reducido como consecuencia del proceso de extracción que se desarrolla sobre la madera y de la oxidación que experimenta el aperitivo.
Por último se considera que para poder efectuar una determinación más exacta del momento óptimo de envejecimiento se requiere un estudio adicional de la evolución de la fracción volátil.

Palabras clave: Aperitivo natural de manzana, elaboración, control analítico.

(1) Apdo. 13, 33300 - Villaviciosa

INTRODUCCIÓN

Entre los productos derivados de la manzana, que resultan de interés económico en la actualidad, nos encontramos el aguardiente, licor, y aperitivo de manzana, encuadrados en el ámbito de las denominadas bebidas espirituosas. Su interés se ve potenciado, no sólo por la reciente aprobación del Reglamento sobre la Denominación Geográfica del Aguardiente de Sidra de Asturias (C.E.E., 1989), sino también por la posibilidad de reglamentar en un futuro próximo una Denominación de Origen en la que se podrá incluir otros derivados como el aguardiente, el licor y el aperitivo natural de manzana, siendo necesario para ello que los sectores productor y transformador sean capaces de ofertar, con la regularidad necesaria, productos de elevada calidad sensorial.

En el momento actual, existe un mercado relativamente importante en lo que se refiere al aperitivo de manzana, teniendo menor repercusión la fabricación de aguardiente de sidra envejecido y licor de manzana, si bien la producción de aguardiente se encuentra en expansión.

Sin embargo, los aperitivos de manzana que existen actualmente en el mercado, incluidos gran parte de los denominados licores de manzana que no alcanzan la graduación alcohólica de 30° para merecer tal denominación adolecen de la calidad sensorial deseable. Esto es consecuencia del proceso de elaboración llevado a cabo, en el que generalmente no se utiliza aguardiente de sidra, al ser sustituido por otros alcoholes de origen agrícola; se emplea concentrado de manzana en vez de mosto fresco y se utiliza sacarosa o jarabe de glucosa como edulcorantes.

En el Centro de Experimentación Agraria de Villaviciosa se comenzó, en la campaña 88-89, el estudio del proceso de elaboración de un aperitivo de manzana denominado "aperitivo natural de manzana"

El proceso de fabricación de este nuevo aperitivo está caracterizado por dos etapas:

- Mezcla de mosto fresco de manzana con aguardiente de sidra, previamente envejecido en barricas de roble.
- Envejecimiento de la mezcla en recipientes de roble.

Ambas etapas determinan la presencia en el aperitivo de componentes volátiles y no volátiles característicos del proceso de envejecimiento en roble y de aquellos propios del mosto de manzana.

La mezcla del mosto de manzana con el aguardiente produce la insolubilización de macromoléculas en estado coloidal, generalmente de origen péctico, si bien pueden también insolubilizarse determinados polisacáridos neutros y fenoles condensados.

El proceso de envejecimiento del aguardiente y aperitivo es una etapa clave en la elaboración de este último, afectando notablemente a sus características sensoriales y a los costes de fabricación.

A lo largo de esta etapa se experimentan cambios notables tanto de los componentes de la madera como del aperitivo, siendo el oxigeno, el agua y el etanol los compuestos que inciden de un modo especial en el desarrollo de los citados cambios.

A titulo de ejemplo, conviene señalar que la lignina es un componente de la madera que juega un papel muy importante en los procesos de envejecimiento. Este polímero experimenta una etanólisis ácida en presencia del oxigeno molecular, ocasionando la producción, entre otros compuestos, de alcohol coniferilico, ácido 3 metoxi 4 hidroxi fenil pirúvico y guaiacil glicerol. La formación de coniferaldehido y su oxidación posterior produce vainillina (LITCHEV, 1989), componente

especialmente significativo de las bebidas espirituosas envejecidas.

Otro de los cambios más notables que se producen durante el almacenamiento en roble de los destilados es la oxidación del etanol a acetaldehído y a ácido acético. Este último puede ser también extraído en algunos casos de la madera, en especial si ésta está parcialmente carbonizada (REAZIN, 1981). El ácido acético formado o extraído es eterificado por el etanol produciendo acetato de etilo, compuesto que puede formarse también a partir de los ésteres del acetato por reacciones de transesterificación (ONISHI y col., 1977).

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el proceso de elaboración de este nuevo producto, con el fin de ofrecer al sector transformador la información necesaria para llevar a cabo la fabricación de un aperitivo de elevada calidad que contribuya a mejorar y diversificar los productos derivados de la manzana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño experimental y proceso de elaboración del aperitivo natural de manzana.

Se ha partido de dos mezclas de variedades de manzana asturiana, perteneciente a la colección existente en el C.E.A., diferenciadas en el nivel de ácidos y de compuestos fenólicos totales: la mezcla A de carácter acidulado y la B dulce-amargo.

El procesamiento del fruto ha incluido las dos etapas siguientes:

- Molienda mediante molino de martillo.
- Prensado en prensa mecánica de cajón, efectuándose tres cortes de la masa de prensado al objeto de incrementar el rendimiento en jugo del fruto.

El aguardiente fue elaborado mediante destilación de la sidra por arrastre de vapor en un alambique con una columna de rectificación de 16 platos y un calderin de 500 litros de capacidad. El proceso de destilación seguido fue de carácter discontinuo, separando a lo largo del mismo tres fracciones de destilado, cabezas, corazón y colas. Los volúmenes obtenidos de cada una de ellas por cada 100 litros de sidra destilada fueron: 0,5, 8 y 6 1. respectivamente, siendo la graduación alcohólica media de la fracción corazón destinada al envejecimiento de 60°. Posteriormente, el aguardiente experimentó un proceso de envejecimiento, en barrica de roble de 600 litros de capacidad, durante un periodo de tres años.

El mosto de manzana se mezcló con el aguardiente de sidra envejecido en las proporciones siguientes:

MEZCLA	ACIDULADA	DULCE-AMARGA
MOSTO (%)	64,10	66,67
AGUARDIENTE (%)	35,90	33,33

Las dos mezclas del aguardiente y mosto se trasegaron a sendos recipientes de castaño de 250 litros de capacidad cada uno, con el fin de proceder a la estabilización físico-química de los aperitivos. Al cabo de un mes de almacenamiento se observó una perfecta clarificación del aperitivo de carácter acidulado, procediéndose a continuación al trasiego de éste a dos recipientes de roble americano de 35 litros de capacidad cada uno, Ap5 y Ap6. Ambas barricas se llenaron con 33 litros de aperitivo.

Sin embargo, el aperitivo elaborado a partir de la mezcla dulce-amarga se mantuvo turbio durante el periodo de conservación en castaño, no experimentando por tanto clarificación alguna. Con el fin de conseguir un nivel de clarificación adecuado antes de proceder a su envejecimiento, se realizó un ensayo de clarificación en el laboratorio que consistió en la adición de cantidades crecientes de Ca^{2+}" (5---25 mM) en forma de $CaCl_2$ $2H_20$, encontrándose que la clarificación

era tanto más perfecta cuanto mayor era la concentración de Ca^{2+} añadida. Así mismo, se incrementó ligeramente el contenido en alcohol al objeto de favorecer el proceso de clarificación. Se eligió la concentración de 25 mM de Ca^{2+} y se incorporó al aperitivo, junto con 5 litros de aguardiente envejecido. Al cabo de cuatro días se observó una perfecta clarificación, por lo que se procedió al trasiego a dos barricas de roble americano de 35 litros de capacidad, Ap7 y Ap8, llenándose los dos recipientes con 33 litros de aperitivo cada uno.

El proceso de envejecimiento se controló bimensualmente para los cuatro aperitivos Ap5, Ap6, Ap7 y Ap8

El Ap5 y Ap7 se embotellaron a los 6 meses de envejecimiento, y el Ap6 y Ap8 a los 11 meses aproximadamente.

Controles analíticos

A lo largo del proceso de fabricación de los aperitivos se llevaron a cabo los controles

- Grado alcohólico: El contenido en alcohol fue determinado siguiendo la metodología descrita en los métodos oficiales de análisis del Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación (MAPA) con, la variante de que la destilación fue realizada en una unidad automática de destilación Kjeltec System 1026 marca Tecator.
- Azúcares: Los azúcares mayoritarios, fructosa, sacarosa, glucosa y sorbitol, fueron analizados mediante cromatografía líquida de alta resolución según el método descrito por BLANCO y col. (1988).
- Acidez total y volátil: Estos parámetros fueron analizados según los métodos oficiales de análisis del MAPA siendo destilada la muestra, en el caso de la acidez volátil, en la unidad automática de destilación ya descrita.

- Cenizas: Para la determinación de las cenizas se ha seguido la metodología descrita en los métodos oficiales de análisis del MAPA.

- Extracto seco total (EST): Para llevar a cabo el análisis del EST se ha efectuado el procedimiento siguiente:

Se introdujo en una estufa de vacío (20-25 mm Hg.) a 70° C de temperatura, una cápsula de acero inoxidable de 80 mm de diámetro, con una tira de papel secante de 210 mm de longitud, en su interior. Al cabo de 1 h se dejó enfriar la cápsula en un desecador a vacío durante 30 min., y se taró.

Se añadió al papel secante 1 ml de muestra, procurando que quedase absorbida completamente en el mismo. Se metió en la estufa de vacío a 70°C la cápsula destapada y se mantuvo en la estufa durante 13 h. Transcurrido este tiempo, se cerró la cápsula, se dejó enfriar en el desecador y se pesó. A partir de la diferencia de peso se calculó el EST.

Extracto seco reducido (ESR): El ESR fue evaluado a partir del EST y la suma de los contenidos en fructosa, sacarosa y glucosa (azúcares totales), aplicando la expresión siguiente:

$$ESR = EST - \text{Azúcares Totales}$$

- Absorbancia a 420 nm: Las medidas de absorbancia fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer mod. Landa 5, utilizando agua como liquido de referencia. Antes de efectuar la lectura se microfiltró la muestra a través de un filtro Millex de 0,22 um de tamaño de poro.

- Polifenoles totales: La determinación de los compuestos fenólicos totales (índice Folin) se ha llevado a cabo siguiendo el método descrito por BLOUIN y col. (1972), que utiliza el reactivo de Folin-Ciocalteu para oxidar los compuestos-fenólicos.

- Catequinas: La evaluación del contenido en catequinas ha sido hecha en base al método descrito por SANTA MARIA y col. (1982), con algunas modificaciones, entre las que se incluye la sustitución de la vainillina clorhídrica por la sulfúrica.
- Ortodifenoles: Estos compuestos fueron determinados según la metodología descrita por SANTA MARIA y col. (1982), utilizando para ello el reactivo de Arnow.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución de los principales componentes no volátiles de aperitivos naturales de manzana durante su elaboración.

Se ha procedido al control analítico de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7 y Ap8 a lo largo del proceso de elaboración de los mismos.

Por lo que respecta a los azúcares mayoritarios (fructosa, glucosa, sacarosa y sorbitol), se observa que existe un notable descenso de la concentración de sacarosa (Figura 1), que es consecuencia de la hidrólisis que este compuesto experimenta en medio ácido (WIENEN y SHALLENBERGER, 1988). Como es bien sabido, los productos resultantes de esta hidrólisis son fructosa y glucosa, obteniéndose 1 mol de cada uno de ellos por cada mol de sacarosa que es hidrolizado. Los contenidos de glucosa y fructosa se incrementan durante el proceso de elaboración (Figura 1), pero este aumento no corresponde con la cantidad que debería haberse formado en base a la sacarosa hidrolizada, por lo que se deduce la existencia de una pérdida de glucosa y fructosa, en especial de fructosa, como demuestra la disminución de los azúcares totales mayoritarios a lo largo del proceso de fabricación, sobre todo durante el 1•- mes y al final del periodo de envejecimiento de 11-12 meses en Ap6 y Ap8. Ello se podría explicar por una pérdida inicial, al producirse la insolubilización de macromoléculas y posteriormente a la formación de hídroxime-

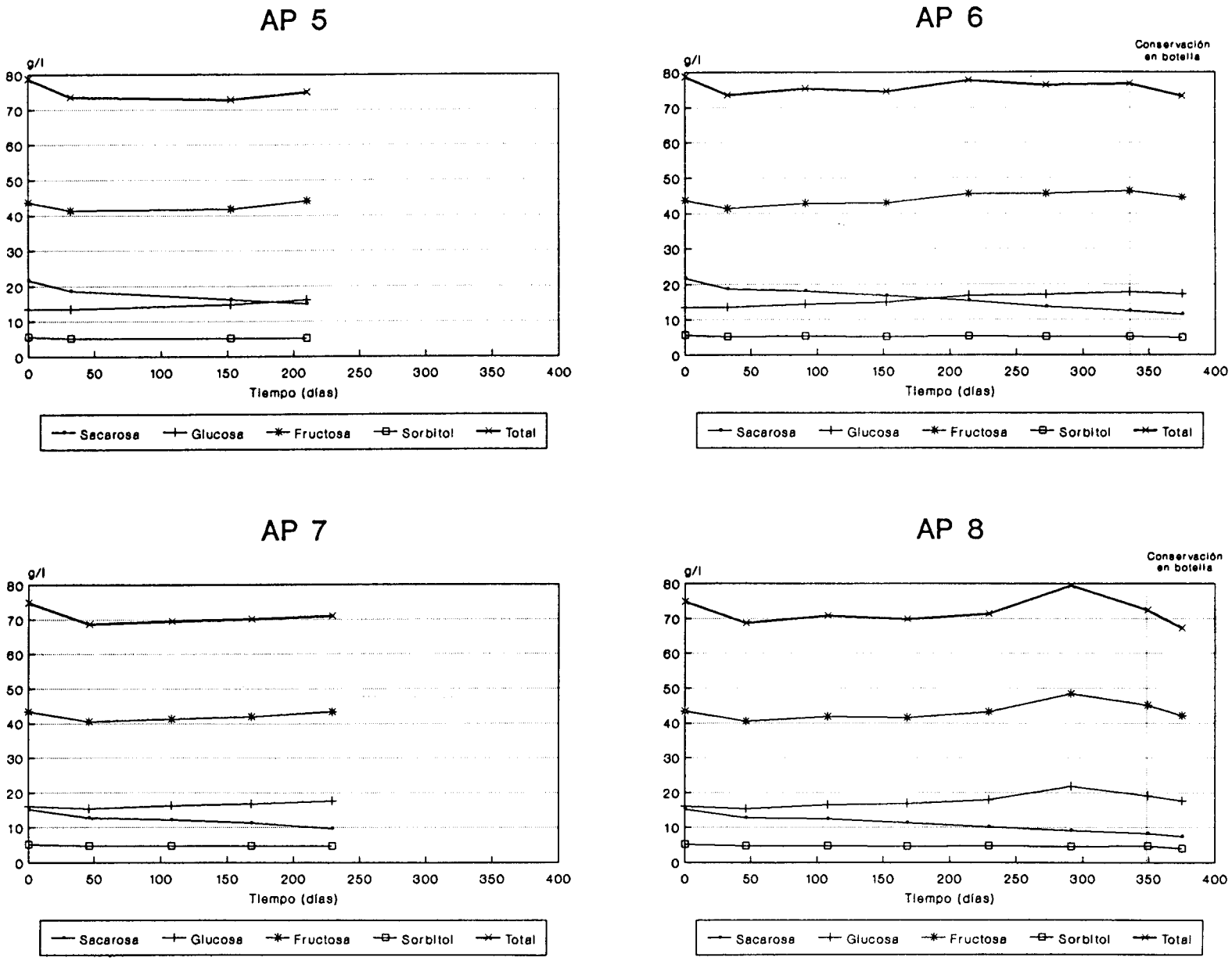

Figura 1. Evolución de los azúcares mayoritarios a lo largo del proceso de fabricación de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7 y Ap8.

9

tilfurfural, proceso en el que la fructosa interviene activamente (SHALLENBERGER Y MATTICK, 1983; VAN DAM y col., 1986). Así mismo, es bien conocido que los azúcares y polisacáridos interaccionan con aminoácidos, polipéptidos y proteínas, dando lugar a la reacción de Maillard, que ocasiona, entre otros efectos, el oscurecimiento no enzimático, que determinaría también una cierta disminución de glucosa y fructosa. Las concentraciones de estos azúcares pueden ser también afectadas por la degradación de los polímeros (celulosa, hemicelulosa, etc.) presentes en la madera, pudiendo contribuir al aumento puntual de sus contenidos (REAZIN, 1981).

El seguimiento de la acidez volátil a lo largo del proceso de elaboración de los aperitivos nos ha permitido constatar la oxidación experimentada por el etanol y acetaldehído, formándose ácido acético, al observarse un incremento de la misma durante ese periodo (Figura 2). El aumento de la acidez total se ha correlacionado bien con el de acidez volátil en los toneles Ap5 y Ap7, debido a que la acidez fija no tuvo cambios significativos en los seis primeros meses (Figura 2); sin embargo, en el tonel Ap6, que experimentó un mayor tiempo de envejecimiento, la acidez fija se incrementó, posiblemente al producirse una extracción de ácidos no volátiles de la madera.

Sin lugar a duda, los compuestos fenólicos son un grupo de componentes que se ven especialmente afectados por las condiciones oxidativas que se producen a lo largo del proceso de fabricación del aperitivo. Como es sabido, los polifenoles son oxidados por el oxigeno transformándose en quinonas, las cuales pueden polimerizar (condensación oxidativa) dando lugar a flobáfenos (pigmentos oscuros), oxidar a otros componentes (oxidación acoplada) y reducirse de nuevo a polifenoles, condensarse con aminoácidos y proteínas ocasionando productos altamente coloreados e interaccionar con grupos tiol, p.e. cisteina, produciendo compuestos no coloreados (WALKER, 1977). Como se puede observar en la Figura 3, el

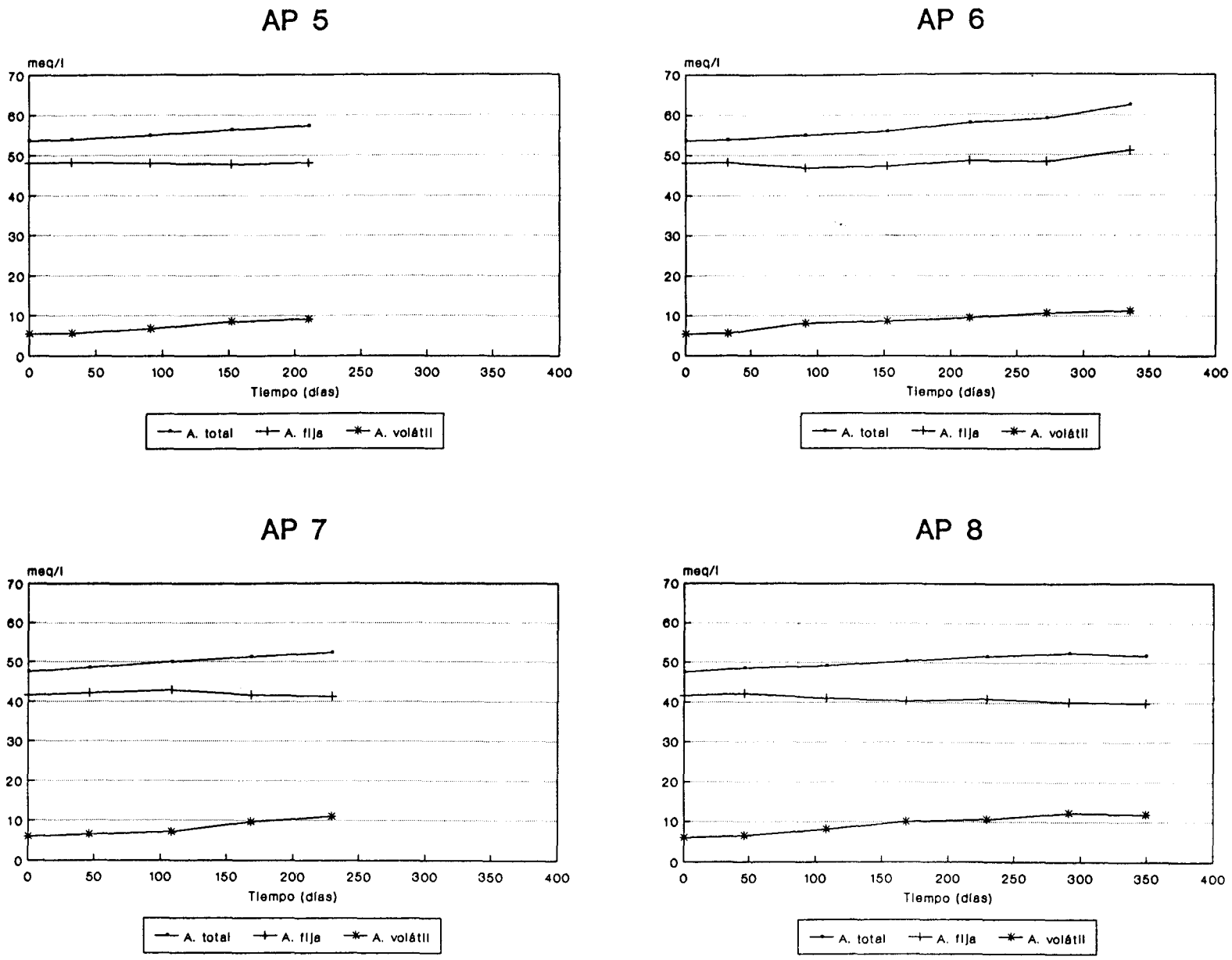

Figura 2. Evolución de la acidez total, fija y volátil durante la fabricación de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7, Ap8.

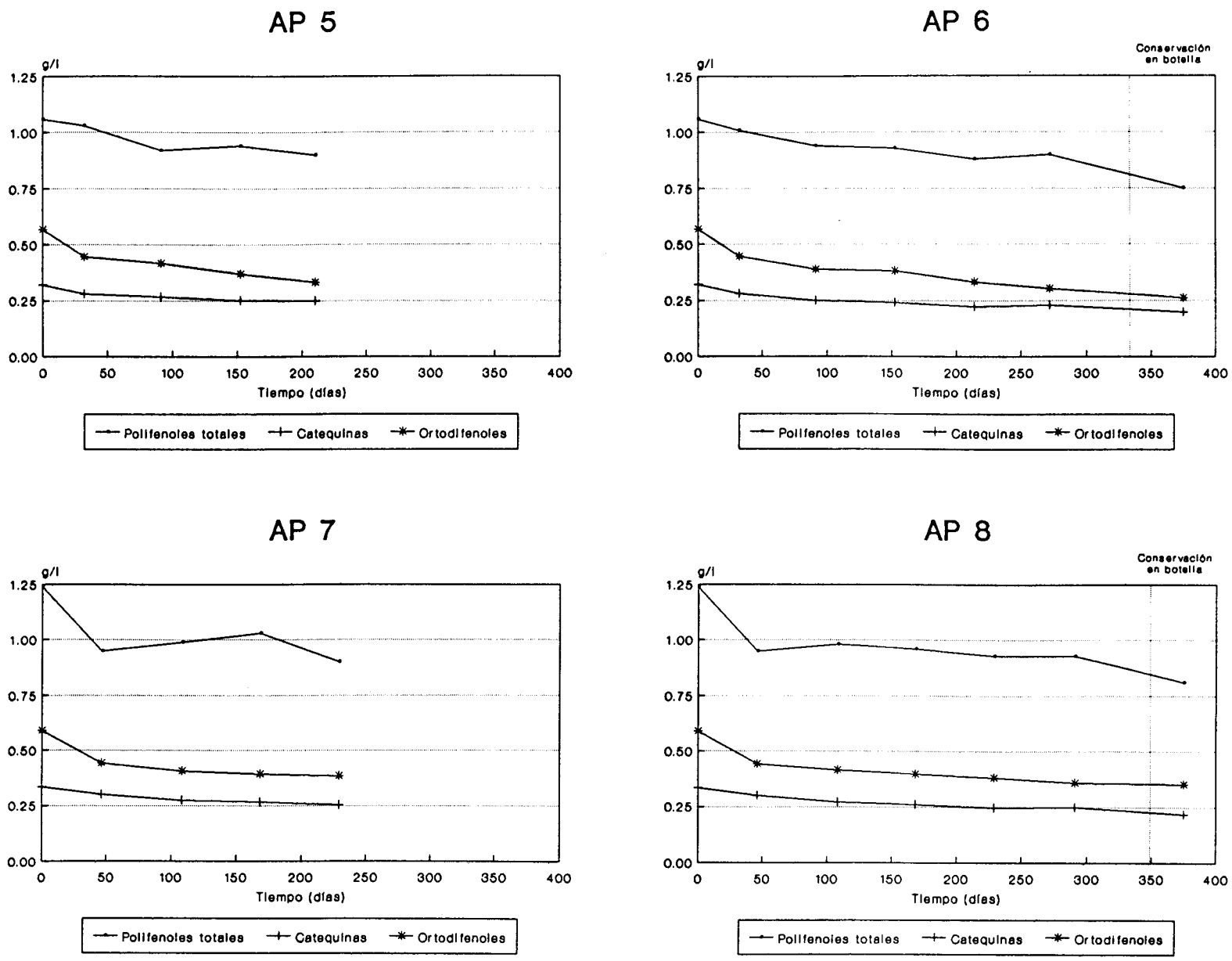

Figura 3. Cambios experimentados en el contenido de polifenoles totales (índice Folin), ortodifenoles y catequinas (test de la vainillina) a lo largo del proceso de elaboración de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7,

contenido en compuestos fenólicos totales (índice Folin), Ortodifenoles y catequinas (test de la vainillina) disminuye a lo largo del proceso de elaboración de los aperitivos estudiados.
Sin embargo, existen diferencias notables, entre los aperitivos Ap5, Ap6 y Ap7, Ap8, en la evolución de los diferentes grupos de compuestos fenólicos durante el citado proceso.

Por un lado, conviene señalar que en los aperitivos Ap7 y Ap8 la disminución del índice Folin es mayor que en Ap5 y Ap6 (Figura 3) y que, durante el trasiego (toma de muestra 1 y 2), se produce en el Ap7 y Ap8 la pérdida más importante de compuestos fenólicos, al representar ésta el 65,29 y 67,44%. respectivamente de la disminución total de los polifenoles a lo largo del proceso de fabricación de estos aperitivos.
Así mismo, los Ortodifenoles son el grupo de compuestos fenólicos estudiados que experimenta más altas pérdidas a lo largo de la elaboración de los aperitivos, debido sin lugar a duda a la mayor incidencia que tiene este grupo en la formación de quinonas, que como ya se ha citado, son los productos resultantes de la oxidación de los polifenoles.
Se llevó a cabo a lo largo del proceso de fabricación de los aperitivos la medida de la absorbancia a 420 nm (A_{420}), parámetro que se correlaciona con la formación de pigmentos oscuros, y se observó que en las primeras etapas del proceso la A_{420} disminuía para luego aumentar a partir de 150 días de envejecimiento (Figura 4).

La disminución inicial de la A_{420} puede ser consecuencia de la insolubilización de compuestos fenólicos condensados, formados a partir de la oxidación de fenoles sencillos, mientras que el aumento posterior seria causado por una oxidación de los polifenoles, aunque también podría influir una posible extracción de sustancias fenólicos de la madera.

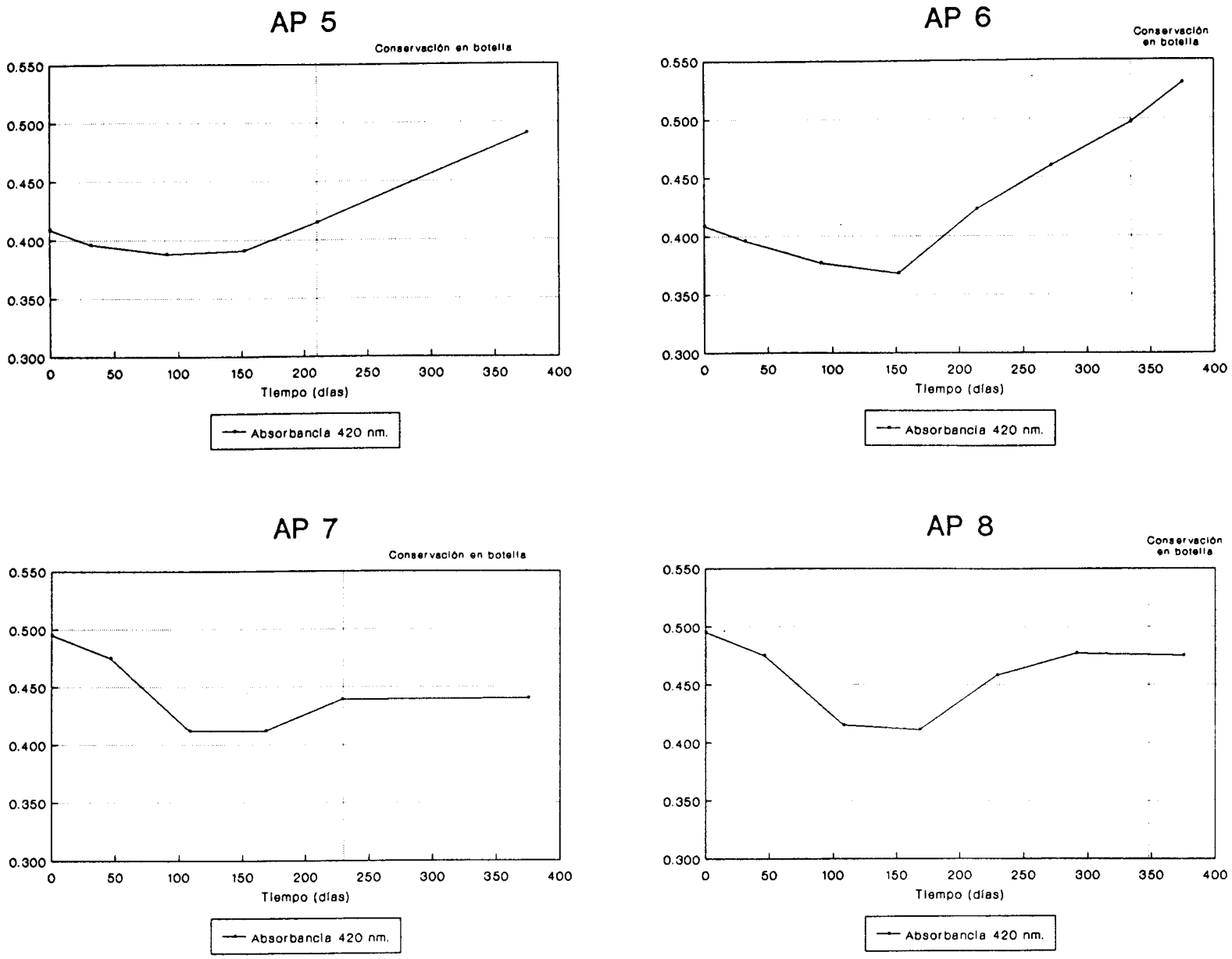

Figura 4. Evolución de la A420 durante el proceso de fabricación de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7 y Ap8.

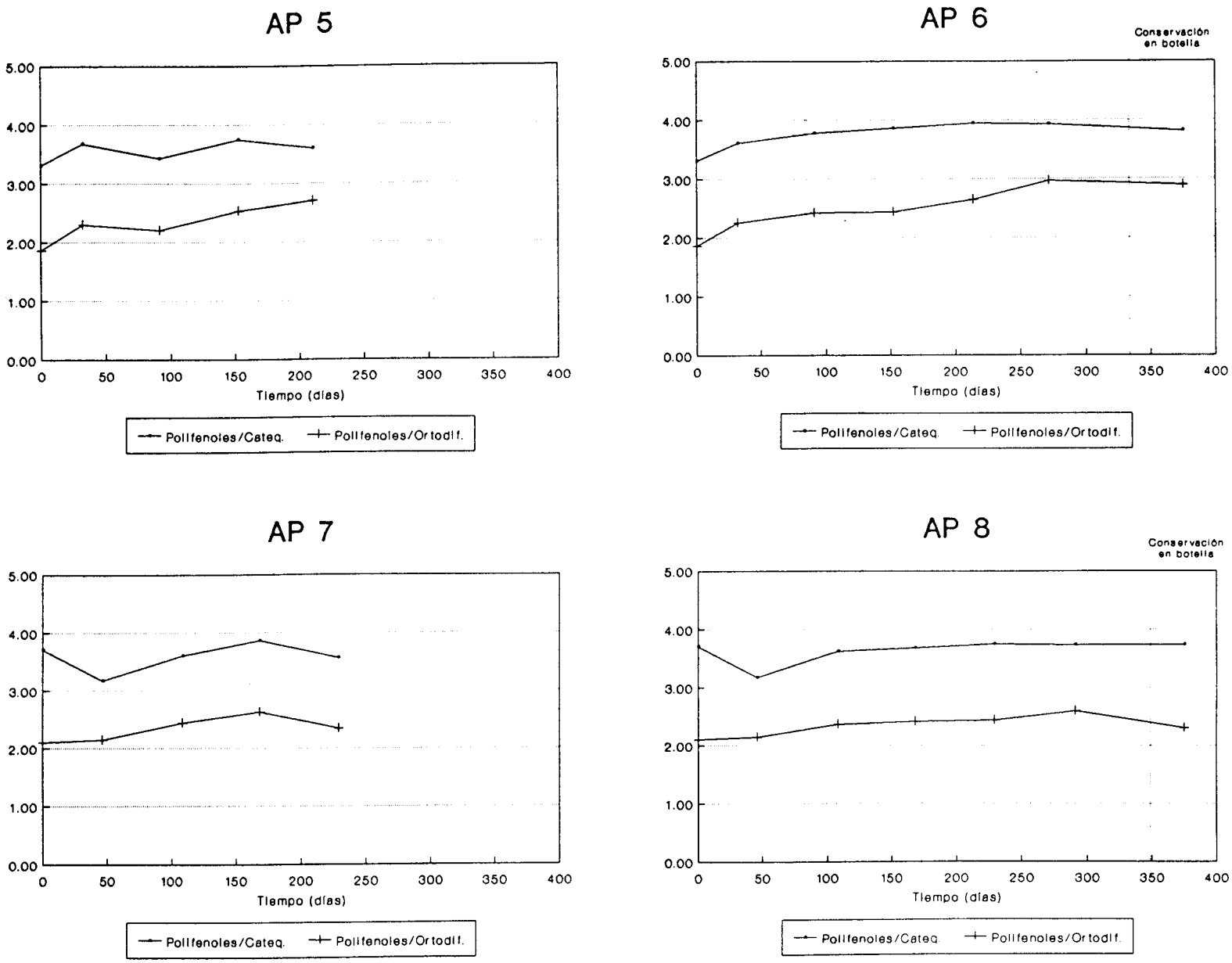

Figura 5. Evolución de las relaciones polifenoles / catequinas y polifenoles/ ortodifenoles a lo largo de la elaboración de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7 y Ap8.

Durante la fase final de envejecimiento (toma de muestra 4-8) se ha comprobado la correlación existente entre el contenido de catequinas y Ortodifenoles y el aumento de la A_{420}. Este incremento es más acusado en los aperitivos Ap5 y Ap6,

ya que éstos presentan una mayor pérdida en ambos grupos de compuestos fenólicos.

Se constata la oxidación de los polifenoles a lo largo del proceso de fabricación de los aperitivos, al observar el aumento de las relaciones polifenoles/catequinas y polifenoles/Ortodifenoles (Figura 5), en especial en los toneles Ap5 y Ap6, donde mayor incremento experimentó la A_{420}.

La evolución del contenido en alcohol durante el proceso de elaboración de los aperitivos indica, como era de prever, una disminución del mismo debido a la evaporación, difusión y oxidación del etanol. A titulo de ejemplo, se puede observar en la Figura 6 la evolución del grado alcohólico de los aperitivos Ap5 y Ap7.

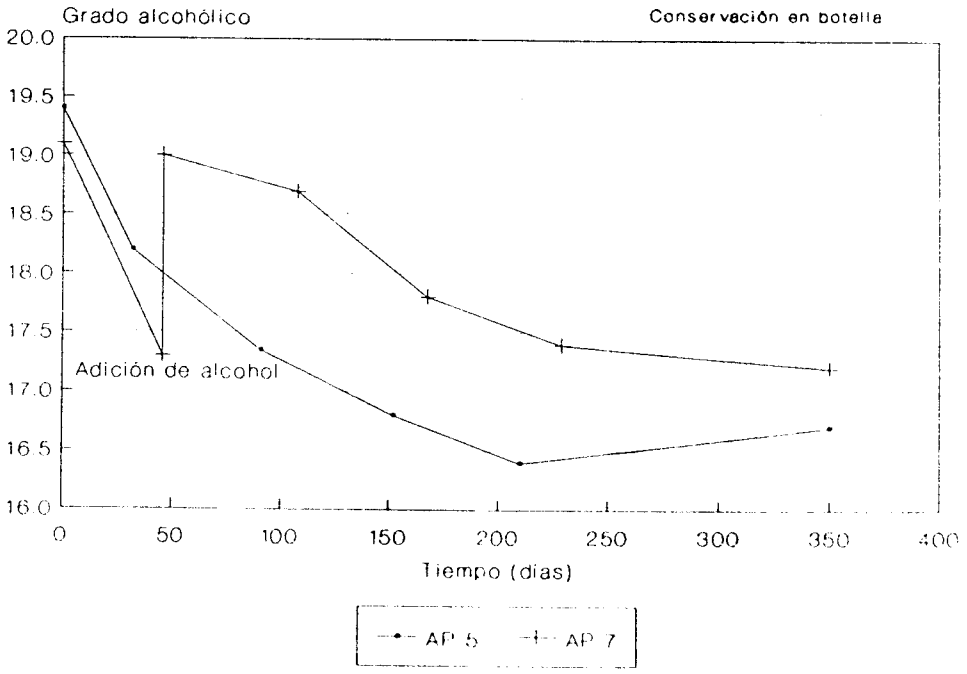

Figura 6. Evolución del grado alcohólico durante la fabricación de los aperitivos Ap5 y Ap7.

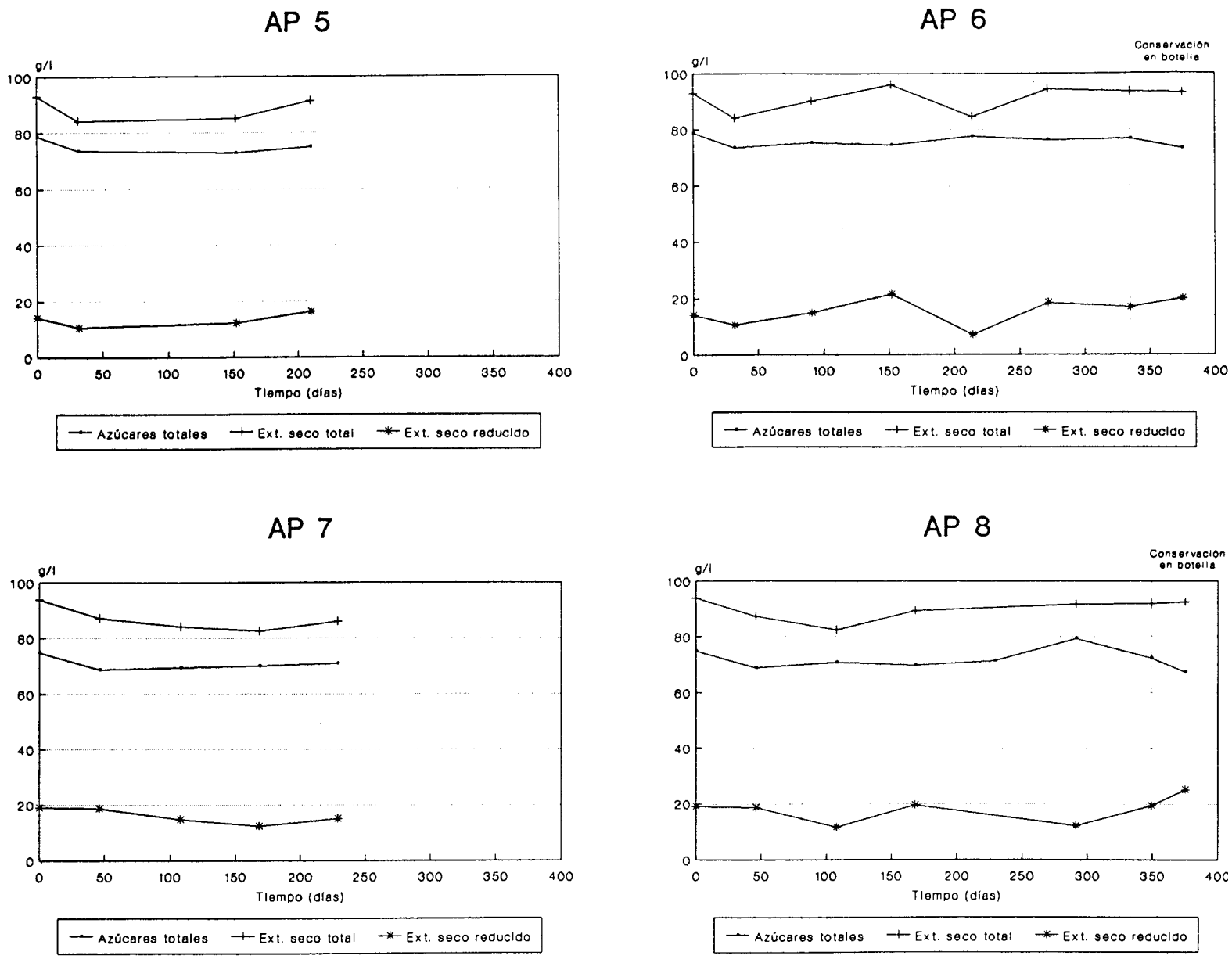

Figura 7. Cambios experimentados en el contenido del EST, ESR y azúcares totales (fructosa , glucosa y sacarosa) a lo largo del proceso de elaboración de los aperitivos Ap5, Ap6, Ap7 y Ap8.

El aumento de alcohol en Ap7, después de la muestra 2, es debido a la adición de aguardiente encaminada a facilitar su adecuada clarificación.

En la figura 7 se puede ver la evolución del EST, ESR y los azúcares totales (fructosa, glucosa y sacarosa), a lo largo del proceso de fabricación de los aperitivos.

En dicha figura se aprecia que, a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta el ESR se incrementa, en especial en la fase final del envejecimiento, como era de prever, al existir una extracción de los componentes de la madera en el transcurso de ese periodo. También se puede observar, en las primeras fases del proceso de fabricación, que el ESR disminuye en todos los toneles estudiados, en particular en *Ap7 y Ap8,* lo que puede estar relacionado con la insolubilización anteriormente citada.

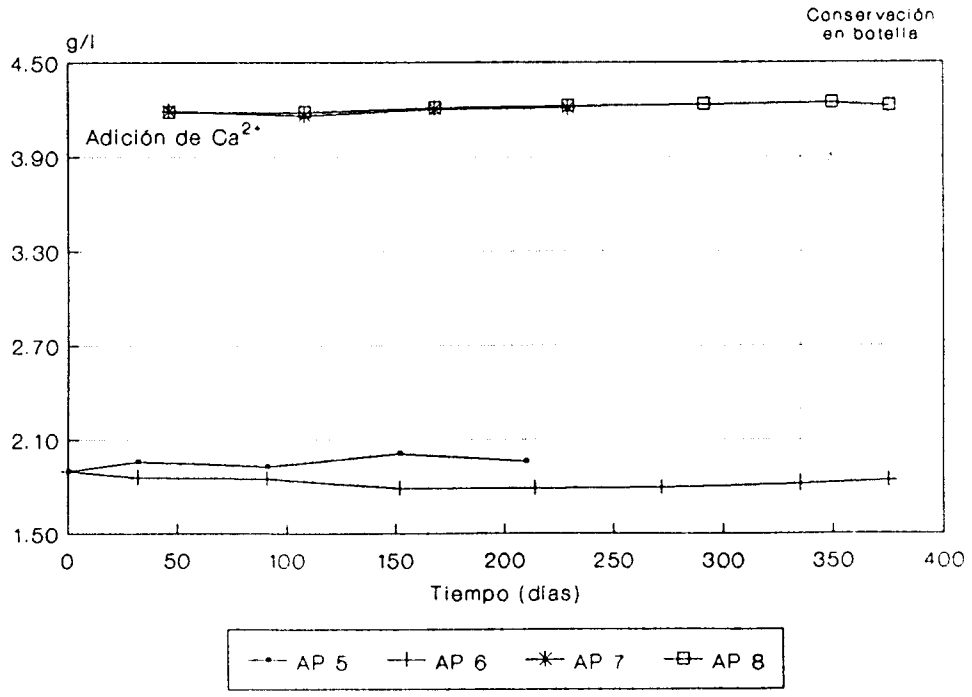

Figura 8. Evolución del contenido de cenizas a lo largo del proceso de fabricación de los aperitivos *Ap5, Ap8, Ap7 y Ap8.*

Por lo que respecta a la evolución del contenido de cenizas, no se aprecian cambios significativos en ninguno de los toneles en el transcurso del envejecimiento (Figura 8), salvo que los aperitivos Ap7 y Ap8 presentan una concentración anormalmente, elevada, como consecuencia de la adición de CaC12. $2H_20$, que como ya se ha dicho fue incorporado para mejorar el nivel de clarificación de los aperitivos.

Comparación de la composición de la fracción no volátil de aperitivos comerciales con la de aperitivos naturales elaborados en el C.E.A.

Se procedió al control analítico de siete aperitivos comerciales, cuyas características analíticas junto con las de dos aperitivos naturales se recogen en el Cuadro 1.

Se observan marcadas diferencias entre los 7 aperitivos comerciales analizados y los aperitivos naturales elaborados en el C.E.A., en los contenidos de sacarosa, glucosa, azúcares totales, sorbitol, cenizas, extracto seco reducido y algunas de las relaciones entre los parámetros estudiados.

A continuación se remarcan algunas de las más significativas a la vez que se intenta explicar las razones tecnológicas que las determinan.

Las relaciones sacarosa/azúcares totales y azúcares totales/cenizas de los aperitivos comerciales son superiores a las encontradas en los aperitivos elaborados en el C.E.A. (Cuadro 1), al contrario de lo que ocurre con la relación sorbitol/azúcares totales, por lo que se deduce que durante la fabricación de los aperitivos comerciales presumiblemente se lleva a cabo la adición de sacarosa para su edulcoración.

Así mismo, la relación fructosa/glucosa es más elevada en los aperitivos elaborados en el C.E.A. que en los aperitivos comerciales (Cuadro 1) por lo que se puede deducir que en

Cuadro 1. Características analíticas de siete aperitivos comerciales y dos aperitivos naturales elaborados en el C.E.A.

	A	B	C	D	E	F	G	AP 5	AP 7
Acidez total (meq/l)	50.61	50.82	72.45	30.00	18.78	84.90	53.67	53.67	47.55
Acidez volátil (meq/l)	10.00	5.17	4.83	6.17	5.00	5.83	5.00	5.50	6.00
Acidez fija (meq/ll)	40.61	45.65	67.62	23.83	13.78	79.06	48.67	48.17	41.55
Grado alcohólico (% V/V)	19.2	21.1	20.6	22.1	23.2	23.3	20.6	19.4	19.1
Azúcares totales (g/l)	143.43	137.68	163.79	211.72	130.60	197.52	171.40	78.76	74.80
Sacarosa (g/l)	69.50	58.83	56.73	54.22	79.52	68.59	61.89	21.63	15.30
Glucosa (g/l)	28.23	33.69	50.79	80.07	31.05	60.46	45.23	13.52	16.14
Fructosa (g/l)	45.71	45.16	56.28	77.43	20.03	68.47	64.28	43.61	43.37
Sorbitol (g/l)	2.32	2.90	0.98	1.03	0.69	1.51	2.11	5.60	5.18
Extracto seco total (g/l)	216.1	176.0	173.0	237.3	259.4	260.0	210.9	93.0	93.9
Extracto seco reducido (g/l)	72.6	38.3	9.2	25.6	128.8	62.5	39.5	14.2	19.1
Cenizas (g/l)	1.79	1.44	0.82	0.95	1.07	1.18	1.79	1.90	4.19
Azúcares totales/Alcohol	7.47	6.53	7.95	9.59	5.63	8.48	8.32	4.06	3.92
Azúcares totales/Cenizas	80.1	95.6	199.7	222.9	122.1	167.4	95.8	41.45	17.85
Az. Totales/Ext. seco red.	1.98	3.59	17.79	8.28	1.01	3.16	4.34	5.53	3.92
Sacarosa/Az. totales (x100)	48.45	42.73	34.63	25.61	60.89	34.73	36.11	27.46	20.45
Sorbitol/Az. totales (x100)	1.62	2.11	0.60	0.49	0.53	0.76	1.23	7.11	6.93
Fructosa/Glucosa	1.62	1.34	1.11	0.97	0.65	1.13	1.42	3.22	2.69
Acidez fija/Sorbitol	17.48	15.74	69.16	23.19	19.96	52.33	23.10	8.60	8.02

la elaboración de algunos de éstos se utiliza preferentemente concentrado en lugar de mosto fresco de manzana (A, B y C), al ser degradada más rápidamente la fructosa que la glucosa durante el proceso de concentración del mosto, resultando dicha relación algo más baja, mientras que en aquellos donde ésta es mucho menor puede ser debido a la adición de jarabe de glucosa (C, D, E y F).

Conviene señalar además que los contenidos de sorbitol y cenizas son especialmente bajos en los aperitivos C, D, E y F lo que parece indicar que son de inferior calidad en relación al resto.

Es de destacar también la diferencia existente en la relación azúcares totales/grado alcohólico (Cuadro 1), entre los aperitivos comerciales y los elaborados en el C.E.A., al ser ésta mayor en el caso de los aperitivos del mercado. Esto origina la necesidad de utilizar edulcorantes o bien concentrado de manzana, para poder alcanzar la relación observada (azúcares totales/grado alcohólico) en los aperitivos comerciales.

En el momento actual, la utilización del concentrado de manzana como materia prima base para la elaboración del aperitivo conlleva la fabricación de productos de menor calidad en relación a los elaborados a partir de mosto fresco de manzana. En este sentido, se puede destacar que la materia prima utilizada para fabricar concentrado es manzana de destrío de mesa que, tecnológicamente, no es la más apropiada. Además, los procesos de concentración empleados actualmente, al ser de tipo térmico, ocasionan la producción de concentrados de menor calidad nutritiva y sensorial, en relación a los que se podrían fabricar con el empleo de tecnología de membrana o congelación.

La elaboración de concentrados a partir de variedades de manzana apropiadas y con la tecnología necesaria para lograr una elevada calidad de los mismos, podría posibilitar su fu-

tara utilización en la fabricación de aperitivo de manzana, con el fin de incrementar de este modo el nivel de azúcares, siempre que ello fuese necesario.

Sin embargo, al objeto de elaborar aperitivos de manzana de elevada calidad, resulta imprescindible la utilización de aguardiente de sidra que haya experimentado un tiempo de envejecimiento mínimo de dos años.

Por último, conviene señalar que en base a los parámetros analíticos estudiados, parece aconsejable que el periodo de envejecimiento del aperitivo no sea inferior a seis meses, con el fin de lograr una mayor estabilización físico-química del mismo y poder desarrollar mismamente los procesos de oxidación y extracción propios del envejecimiento en roble.

CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio del proceso de elaboración de un aperitivo de manzana denominado "aperitivo natural de manzana". Han sido definidas dos etapas del proceso de fabricación perfectamente diferenciadas, la estabilización físico-química y el envejecimiento. En la primera etapa (tiempo de duración aprox. 1 mes) se produce la insolubilización de las pectinas y polisacáridos neutros junto con polifenoles que se han oxidado y polimerizado, desarrollándose también la precipitación de estos últimos en las primeras etapas del proceso de envejecimiento.

De las dos mezclas de manzana que han sido objeto de estudio, la mezcla acidulada clarificó espontáneamente, mientras que la dulce-amarga se estabilizó después de haber añadido Ca^{2+} en una concentración de 25 mM.

A lo largo del envejecimiento, el contenido en azúcares mayoritarios disminuyó, en especial la sacarosa, como consecuencia de la hidrólisis que experimentó en medio ácido. Se ha observado también un aumento de la acidez fija y volátil

en el transcurso del almacenamiento en roble. La acidez fija se incrementó como consecuencia de los procesos de extracción que se producen en la madera, así como la acidez volátil, debido a la oxidación del etanol y acetaldehído a ácido acético.

Es de destacar también la pérdida de grado alcohólico en el transcurso del envejecimiento, como consecuencia de la evaporación, difusión y oxidación del etanol.

Así mismo, conviene destacar que el mayor pardeamiento (A420) se produce en la última fase del proceso de envejecimiento, resultando más significativo en la mezcla acidulada, al experimentar ésta un mayor descenso en compuestos fenólicos fácilmente oxidables (catequinas y Ortodifenoles).

Si bien el estudio de la fracción no volátil no nos permite determinar con exactitud el tiempo óptimo de envejecimiento del aperitivo, parece oportuno considerar que, entre b y 12 meses de almacenamiento en roble, se pueden desarrollar minimamente los fenómenos típicos del proceso de envejecimiento, no incrementando excesivamente los costes de fabricación del aperitivo.

Por último, conviene señalar que la comparación realizada mediante el control analítico de la fracción no volátil, entre el aperitivo natural de manzana elaborado en la bodega experimental del C.E.A. y algunos aperitivos del mercado, nos ha permitido constatar las diferencias existentes en las características analíticas y por tanto en la calidad sensorial, al haberse comprobado que los aperitivos comerciales son elaborados generalmente a partir de concentrado de manzana y con adición complementaria de edulcorantes.

BIBLIOGRAFIA

BLANCO D.t GUTIERREZ M.D., MANGAS J.J., NOVAL V.A., 1988. Determination of sugars and alcohols in apple juice and cider by high performance liquid chromatography. Chromatographia 25: 701-706.

BLOUIN J. LLORCA L., MONTREAU F .R., DUFOUR J.H., 1972. Etude des cond¡lions optímales pour la determination des composes phencliques totaux par le reactif de Folin-C¡ocalteu. Conna¡ssance de la Vigne et du Vin 6: 405-413.

C.E.E. 1989. Reglamento por el que se establecen las normas generales relativas a la definición, des¡ nación y presentación de las bebidas espirituosas. D.O. de las Comunidades Europeas, 54 p.

LITCHEV V. 1989. Influence of oxidation processes on the develo pment of the taste and flavor of wine dist¡llates. Am. J. Enol. Vitic. 40: 31-35.

M.A.P.A. Métodos oficiales de análisis. Madrid.

ONISHI M., GUYMON J.F., CROWELL E.A., 1977. Changes in some volatile constituents of brandy during aging Am. J. Enol. Vit¡c. 28: 152-158.

REAZIN G.H., 1981. Chemical mechan¡sms of whiskey maturation. Am. J. Enol. Vitic. 32:283-289.

SANTA-MARIA H.J.G., CELORIO M.E., DIEZ B.C., 1982. Presencia de las distintas familias de compuestos fenólicos en uvas y vinos de las variedades Cencibel, Airen y Verdoncho. Viña Vino 6:39-44.

V SHALLENBERGER R.S., MATTICK L.R. 1983. Relative stability of lucose and fructose at different acid pH. Food Chemistry 12: 59-165.

VAN DAM H.E., KIEBOOM A.P.G., VAN BEKKUM H., 1986. The conversion of fructose and glucose in acidic media: Format¡on of hydroxymethylfurfural. Starch/Stárke 38:95-101.

WALKER J. 1977. Enzymic browning in foods: its chemistry and control. Food Technology in New Zealand 12: 19-25.

WIENEN W.J., SHALLENBERGER R.S.t 1988. Influence of ac¡d and temperature on the rate of inversion of sucrose. Food Chemistry 29: 51-55.