



PIRAZINAS:

el secreto es manejarlas en el viñedo

Nuevas técnicas para reducir el contenido de pirazina con la aplicación de una levadura inactiva específica en el envero

Fabrizio Battista

I+D Lallemand

El carácter vegetal de los vinos, salvo por unas escasas excepciones varietales y en áreas limitadas, siempre se ha considerado un defecto. Los principales compuestos responsables de los aromas herbáceos de los vinos son las pirazinas, identificadas por primera vez en 1975 en la variedad de uva Cabernet Sauvignon (Bayonove et al. 1975), pero presentes en muchas variedades.

Se han identificado cuatro pirazinas aromáticas principales en uvas y vinos:

- iso-propil-metoxi-pirazina (IPMP)
- etil-metoxi-pirazina (EMP),
- sec-butil-metoxi-pirazina (SBMP),

- iso-butil-metoxi-pirazina (IBMP).

Entre estos, solo el IBMP generalmente alcanza valores por encima del umbral de detección olfativo, por lo que es la única molécula responsable de los defectos típicos vinculados a las sensaciones vegetales. Debido al umbral olfativo muy bajo del IBMP (1-2 ng / L en los vinos más ligeros, 7-8 ng / L en los más estructurados) y su estabilidad en el vino, cuando está presente, incluso a bajas concentraciones, enmascara otros compuestos aromáticos lo que lleva a notas vegetales que a menudo alteran el perfil organoléptico del vino (Ferreira et al., 2000). En todos los casos, las concentraciones superiores a 15 ng / L tienen siempre un impacto negativo en el perfil organoléptico (Moio, 2016). No es fácil limitar y reducir estos aromas en la elaboración del vino sin comprometer también otros compuestos volátiles que contribuyen a la calidad general del vino. La

estrategia más efectiva para reducir su contenido es evitar su acumulación en la uva y promover su máxima degradación después del envero. Antes de ver cómo las nuevas aplicaciones en el viñedo pueden ayudar a reducir las pirazinas, repasemos algunos puntos básicos.

Acumulación, degradación y distribución de las pirazinas.

Las hojas son los principales centros de producción de las pirazinas y contienen niveles muy altos; estas son transportadas a través del floema hasta los racimos (Ryona et al., 2008); además, recientemente se ha demostrado que las bayas también son capaces de sintetizarlas directamente (A Koch et al., 2010).

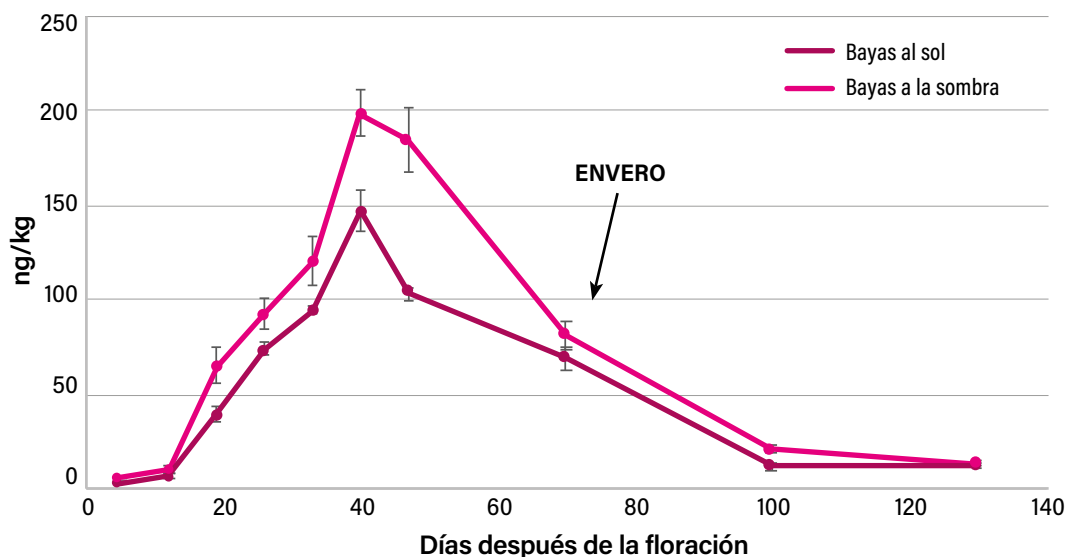
El contenido en pirazinas en la uva aumenta desde las primeras etapas de la formación de las bayas hasta el comienzo de la fase translúcida,

tres semanas antes del envero (Figura 1), cuando se alcanza el contenido máximo. A partir de este momento, se inicia una rápida degradación en el racimo, el cual se ralentiza al acercarse la maduración; en las hojas, su contenido sigue aumentando.

Es importante recordar que el objetivo de un fruto como la uva, no es el de ser comido, sino proteger la semilla hasta su plena madurez, la cual ocurre en la vid en el envero. Una vez la semilla madura, la planta modifica el fruto para que sea apetecible para los insectos, pájaros y otros animales que se alimentan de él y liberan la semilla asegurando la supervivencia de la especie. Este aumento del gusto en el fruto incluye la acumulación de sustancias responsables del color, compuestos aromáticos, azúcares, la degradación de los ácidos (en particular ácido málico y la reducción de las pirazinas.

En el racimo, las pirazinas se encuentran principalmente en el raspón y en el hollejo, mientras que están muy poco presentes en las semillas de uva y aún menos en la pulpa. Independientemente del raspón, en la vendimia los hollejos contienen más del 95% de las pirazinas presentes en la uva (Roujou De Boubée et al., 2002), por lo tanto, especialmente en la elaboración del vino tinto, su extracción es inevitable durante una maceración normal. Estos compuestos son químicamente muy estables en el vino y su contenido en vinos tintos es casi idéntico al que se encuentra en las uvas en la vendimia. En la elaboración del vino blanco, las operaciones de clarificación ayudan a reducir su concentración entre un 30 y un 40%. Su contenido en la uva depende de muchos factores ambientales y culturales, principalmente la disponibilidad de agua y nitrógeno que determinan el vigor de la planta, la luz y, de forma marginal y no del todo clara, la temperatura. Para comprender los aspectos que determinan el contenido final de estos compuestos, es importante recordar que las

Figura 1 - Evolución en el contenido de IBMP (ng / kg) en uvas expuestas a la luz y a la sombra desde la floración hasta la vendimia, por Ryona et al., 2008. El pico máximo en su contenido se produce tres semanas antes del envero. La exposición de las bayas al sol determina un pico más bajo. En la vendimia, las diferencias fueron significativas

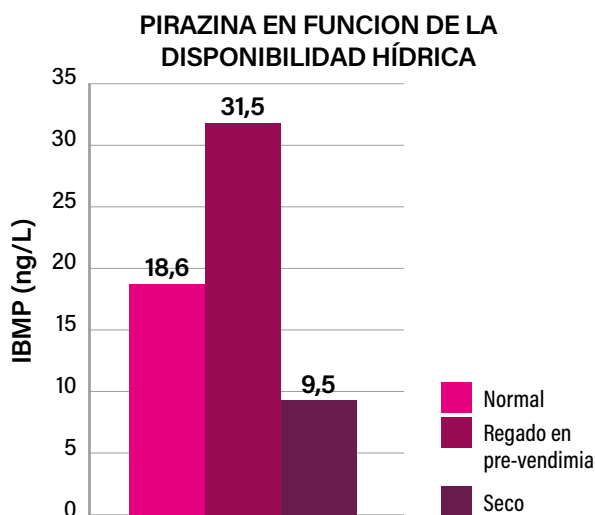


condiciones que influyen en la síntesis (antes del envero) son diferentes de las que influyen en la degradación (después del envero).

Vigor y disponibilidad hídrica.

Muchos artículos científicos coinciden en que el factor principal que influye en la síntesis de las pirazinas (antes del envero) es el vigor de la planta. Las plantas más vigorosas logran acumular mayores cantidades de pirazinas en la uva al envero y su acumulación en la baya también puede continuar en las semanas siguientes debido al exceso de vegetación (Allen y Lacey, 1993). Este aspecto está fuertemente relacionado con la disponibilidad de agua en el "pre-envero", cuando la disponibilidad de agua aumenta antes del envero, el contenido de pirazina aumenta en la vendimia. En este sentido, Tandonnet (1996) evaluó el contenido de IBPM en vinos comparando tres regímenes diferentes de agua previos al envero: normal, irrigado y seco. Los resultados confirmaron que el riego previo al envero condujo a un aumento en la concentración de IBMP en tres años diferentes (Figura 3). Ni

Figura 2: contenido de IBMP (promedio de tres añadas) en vinos elaborados con uvas con disponibilidad normal de agua (precipitación durante el año), riego antes del envero y poca disponibilidad de agua antes del envero (suelo cubierto con telas). El riego provocó un aumento significativo del IBMP en comparación con el control y el tratamiento sin agua, modificado por Tandonnet (1996).



siquiera lluvias tardías en el "post-envero", que han ocasionado un crecimiento vegetativo tardío, han tenido el efecto de aumentar el contenido de pirazinas en la vendimia (Belancic y Agosin, 2007). Del mismo modo, ha quedado claro que el estrés hídrico severo, al ralentizar la cinética de maduración, también tiene el efecto de ralenti-

Figura 3 - Impacto sensorial del tratamiento sobre variedad Glera (con LalVigne AROMA) y Sangiovese (con LalVigne Mature), por Tomasi et al. 2016 y Battista 2019

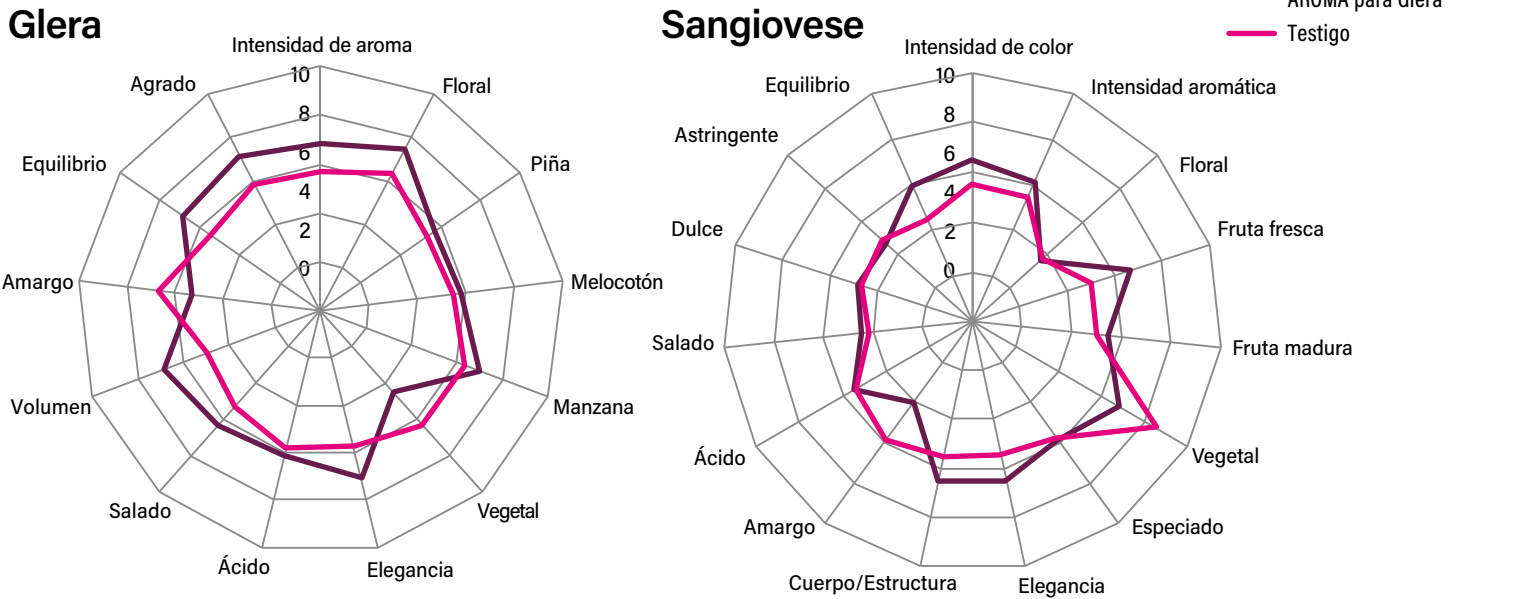
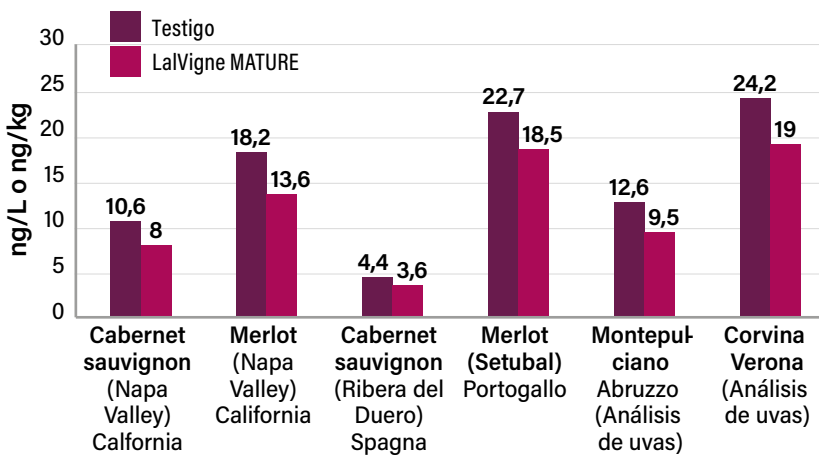


Figura 4 - Contenido total de metoxypirazina en diferentes regiones, añadas y variedades. Análisis realizado por GC / MS sobre el vino (con la excepción de Montepulciano y Corvina donde el análisis se realizó en las uvas). En todas las regiones con climas y rendimientos diferentes, el contenido de pirazinas fue considerablemente menor después del tratamiento con LalVigne Mature



zar la degradación de las pirazinas, lo que lleva a mayores contenidos en la vendimia (Pons et al., 2017).

Radiación y temperatura

La radiación solar tiene un efecto inhibitorio sobre la síntesis de pirazinas, de hecho, una mayor exposición a la luz en las primeras etapas del desarrollo de la baya de uva se traduce con un contenido inferior en el envero (Figura 1), sin embargo no se encontró ningún efecto al exponer los racimos a la luz en etapas posteriores (Plank et al., 2019). Incluso el deshoje, que da

como resultado una mayor exposición y la eliminación de los principales órganos que sintetizan estos compuestos, no ha mostrado efectos consistentes; excepto cuando se hace temprano, es decir diez días después de la floración; El deshoje realizado en el envero o cerca de la vendimia no es útil para la reducción de pirazinas (Scheiner et al., 2010). El papel de las temperaturas en el contenido de estos compuestos no está del todo claro: en general, se ha observado que las añadas calientes o las áreas más cálidas tienen concentraciones más bajas de pirazinas en vendimia, aunque esto podría estar relacio-

nado con la menor disponibilidad de agua y/o con los mayores requerimientos de agua de la planta debido al aumento de la evapotranspiración.

Cambio climático

Uno de los principales efectos sobre la vid del cambio climático es el desfase temporal entre la maduración tecnológica, la acumulación de azúcares y la degradación de los ácidos, y la maduración fenólica y aromática (Mira de Orduña, 2010, Sadras y Moran 2012). También el contenido de pirazinas está influenciado por este fenómeno, al contrario de lo que cabría esperar, estas no disminuyen con el aumento de las temperaturas. Cada vez más a menudo hay una acumulación más temprana de azúcar que no permite una buena y completa degradación de las pirazinas, lo que resulta en un alto contenido en la vendimia.

Como parte de un proyecto de investigación llevado a cabo durante cinco años (2013-2017), el CREA-VE de Conegliano realizó un seguimiento en un viñedo de Merlot comparando las uvas y los vinos tratados con LalVigne Mature con los testigos no trata-

EL MERLOT EN LA REGIÓN DE PIAVE

dos. (Tomasi et al, 2018). El análisis químico de las uvas de las cinco añadas mostró un impacto positivo del tratamiento sobre la maduración fenólica; El análisis organoléptico posterior, además de destacar un aumento de volumen en boca y de las notas frutales de los vinos tratados, siempre ha mostrado una diferencia importante en las notas vegetales. En 2017, además de los

parámetros clásicos de maduración fenólica, se realizó el análisis del contenido de metoxypirazinas presentes en las uvas al momento de la vendimia (Tabla 1): al mismo nivel de rendimiento y madurez tecnológica, el contenido de pirazinas fue mayor en las uvas del testigo en comparación con las uvas tratadas (Figura 5), esto para las tres pirazinas identificadas (EMP, IPMP, IBMP). La

diferencia de solo 2 ng / kg encontrada en las uvas fue suficiente para tener un impacto significativo en el perfil organoléptico del vino evaluado por el jurado CREA-VE (Figura 6). Esto confirma el umbral de detección olfativo muy bajo para estos compuestos y cómo las pequeñas diferencias analíticas tienen un impacto muy alto en el vino.

TABLA 1 - DATOS ANALÍTICOS DE LAS UVAS EN LA VENDIMIA, PARÁMETROS QUÍMICOS Y DE RENDIMIENTO, ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS Y PIRAZINAS POR GC / MS

MERLOT 2017	LM	CONTROLLO	Sig
Producción (kg / cepa)	3,8	3,8	ns
Azúcares (° Brix)	21,4	21,3	ns
pH	3,42	3,41	ns
Acidez titulable (g / L)	6,5	6,6	ns
Ácido tartárico (g / L)	4,6	4,5	ns
Ácido málico (g / L)	1,7	1,6	ns
Flavonoides (mg / kg uva)	1834a	1651b	**
Antocianos tot. (mg / kg uva)	601a	480b	*
Antocianos extraíbles (mg / kg uva)	324a	216b	*
EMP, etil-metoxi-pirazina (ng / kg de uva)	4,7b	5,5a	**
IPMP, iso-propil-metoxi-pirazina (ng / kg de uva)	3,4b	4a	*
IBMP, iso-butil-metoxi-pirazina (ng/kg de uva)	6,8b	7,6a	**

Figura 5 - Contenido total de pirazinas (suma de EMP, IPMP, IBMP) de uvas Merlot tratadas y no tratadas con LalVigne Mature. El tratamiento resultó en una disminución significativa de estos compuestos.

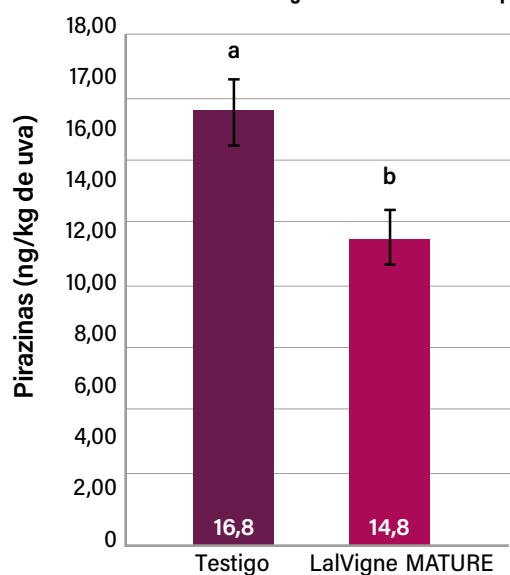
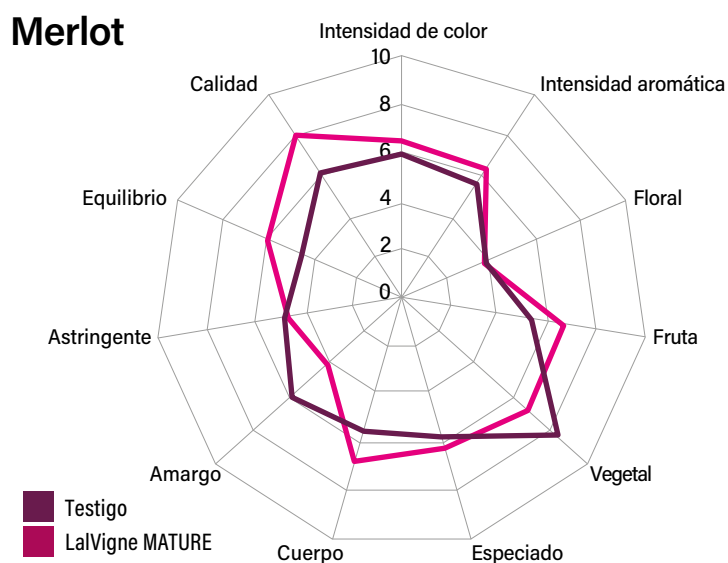


Figura 6 - Comparación del análisis organoléptico de dos vinos Merlot obtenidos de uvas con y sin tratamiento LalVigne Mature. El jurado evaluó el vino tratado como menos vegetal.



EL CASO DEL SAUVIGNON BLANC

Los vinos Sauvignon Blanc se caracterizan por un perfil aromático universalmente reconocido, vinculado a la presencia de varios compuestos tiolicos que determinan el perfil típico de este vino. Existe una creencia errónea de asociar las notas de boj de Sauvignon blanc con su contenido en pirazinas, mientras que varios estudios han confirmado que las notas de "pis de gato" están asociadas con el 4MMP y el A3MH (Darriet et al., 1993; Roland y al., 2012). El equipo de la profesora Vivier de la Universidad de Stellenbosch en Sudáfrica evaluó el efecto del tratamien-

to con LalVigne Aroma sobre el perfil aromático de Sauvignon blanc (Šuklje et al., 2016). El análisis de los vinos mostró claramente que el tratamiento con LalVigne Aroma resultó en un aumento de A3MH y 3MH y una disminución de las pirazinas (Figura 7); al mismo tiempo, no se registró ningún efecto del tratamiento sobre el contenido de 4MMP (el control y el tratamiento tuvieron el mismo contenido). Estos datos confirman que con el tratamiento, el perfil de Sauvignon blanc resultó más complejo manteniendo su tipicidad, ampliando las sensaciones de pomelo, maracuyá y

boj de una manera más sutil, sin tener el impacto negativo de las pirazinas.

Levaduras inactivadas

Desde 2014, Lallemand ha desarrollado derivados de levadura capaces de estimular el metabolismo secundario de la planta sin afectar la cinética de acumulación de azúcar. LalVigne Aroma estimula una mayor producción de precursores aromáticos varietales y LalVigne Mature favorece una mejor maduración fenólica. Su aplicación en el envero permite a la planta iniciar más rápidamente los cambios metabólicos que causan la acumulación de los principales compuestos fenólicos y aromáticos. Además, este tratamiento, que estimula el metabolismo secundario de la planta, facilita una mayor degradación de las pirazinas (Figuras 4-5-7) (Šuklje et al., 2016; Tomasi et al. 2016). Tras numerosas pruebas llevadas a cabo en diferentes regiones, el tratamiento con estos dos productos ha mostrado ser capaz de causar una reducción en las notas y defectos vegetales en los vinos tratados en comparación con los testigos (Figura 3-6). La experiencia de Institutos de investigación, Universidades y empresas vitivinícolas durante varios años ha confirmado que el tratamiento con LalVigne permite reducir las notas vegetales. El efecto no solo es evidente en variedades que contienen grandes cantidades de pirazinas como Cabernet sauvignon, Cabernet franc, Merlot, Carménère y Sauvignon blanc, sino también en variedades locales como Sangiovese, Corvina, Montepulciano, Negroamaro, Refosco, Teroldego y Glera. Los datos analíticos, recopilados por Universidades e Institutos de investigación en diferentes países, sobre el contenido de pirazinas, siempre han confirmado una disminución de estos compuestos en respuesta al tratamiento con LalVigne.

COMUESTO	4-MERCAPTO-4-METIL-PENTAN-2-ONA (4MMP)	ACETATO DE 3-MERCAPTOHEXANOL (3MHA)	3-MERCAPTOHEXANOL (3MH)
AROMA	BOJ	CÁSCARA DE POMELO, MARACUYÁ Y BOJ SUTIL	POMELO Y MARACUYÁ
UMBRALES DE DETECCIÓN OLFATIVO EN VINO (ng / L)			
	0,8	4	60

Figura 7 - Comparación del contenido en pirazinas y tioles volátiles en un vino Sauvignon blanc sudafricano tratado con LalVigne Aroma y sin tratar (control)

