

Liliana Moncayo Martínez

# Caracterización de los piscos del Perú a través de su composición aromática

Departamento  
Química Analítica

Director/es

Cacho Palomar, Juan Francisco  
Culleré Varea, Laura

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

# CARACTERIZACIÓN DE LOS PISCOS DEL PERÚ A TRAVÉS DE SU COMPOSICIÓN AROMÁTICA

Autor

Liliana Moncayo Martínez

Director/es

Cacho Palomar, Juan Francisco  
Culleré Varea, laura

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Química Analítica

2013



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

# **CARACTERIZACIÓN DE LOS PISCOS DEL PERÚ A TRAVÉS DE SU COMPOSICIÓN AROMÁTICA**



Departamento de  
Química Analítica  
**Universidad** Zaragoza

**Memoria presentada por  
LILIANA MONCAYO MARTÍNEZ  
Para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas**

**Octubre 2013**

Directores:

**Dr. Juan Cacho Palomar  
Dra. Laura Culleré Varea**





**Departamento de  
Química Analítica**  
**Universidad Zaragoza**

D. JUAN CACHO PALOMAR, Catedrático Emérito del Departamento de Química Analítica y Dña. LAURA CULLERÉ VAREA, investigadora contratada en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “Caracterización de los piscos del Perú a través de su composición aromática”, y presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo nuestra dirección por Dña. Liliana Moncayo Martínez, autorizando su presentación para conseguir los trámites oportunos y proceder a su calificación por el tribunal correspondiente.

Zaragoza, 3 de octubre de 2013

Fdo: Dr. Juan Cacho Palomar

Dra. Laura Culleré Varea



Este trabajo ha sido realizado gracias a una beca de iniciación a la investigación concedida a Dña. Liliana Moncayo Martínez por el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)





El trabajo expuesto en la presente memoria ha dado lugar hasta el momento a las siguientes publicaciones científicas:

- Cacho, J., Culleré, L., Moncayo, L., Palma, J.C., Ferreira, V., *Characterization of the aromatic profile of the Quebranta variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and chemical analysis*. Flavour and Fragrance Journal, 2012. 27(4): p. 322-333.
- Cacho, J., Moncayo, L., Palma, J.C., Ferreira, V., Culleré, L., *Characterization of the aromatic profile of the Italia variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography coupled with flame ionization and mass spectrometry detection systems*. Food Research International, 2012. 49: p. 117-145.
- Cacho, J., Culleré, L., Moncayo, L., Palma, J.C., Ferreira, V., *Comparison of the aromatic profile of three aromatic varieties of Peruvian pisco (Albilla, Muscat and Torontel) by chemical analysis and gas chromatography-olfactometry*. Flavour and Fragrance Journal, 2013. 28(5): p. 340-352.
- Cacho, J., Moncayo, L., Palma, J.C., Ferreira, V., Cullere, L., *The impact of grape variety on the aromatic chemical composition of non-aromatic Peruvian pisco*. Food Research International, 2013. 54: p. 373-381.

Las siguientes publicaciones están en trámite de revisión o en preparación:

- Cacho, J., Moncayo, L., Culleré, L., Ferreira, V., Palma, J.C., *The influence of different production processes on the aromatic composition of Peruvian piscos: processes differing as to the time point of distillation, the distillation equipment, and the scale of production*.
- Moncayo, L., Ferreira, V., *A practical procedure for the evaluation of the efficiency and accuracy of gas chromatographic-olfactometric systems*.



## ÍNDICE

<b>PRESENTACIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
<b>ESTRUCTURA .....</b>	<b>4</b>

### **BLOQUE I-INTRODUCCIÓN AL PISCO**

<b>Capítulo 1. El pisco peruano: origen y características .....</b>	<b>9</b>
1. Definición de pisco.....	9
2. Historia .....	9
3. Zonas pisqueras de Perú.....	11
4. Proceso de Elaboración de Pisco.....	15
5. Variedades de pisco del Perú.....	19
6. Composición del pisco. Legislación peruana del pisco.....	21
7. Revisión bibliográfica. Conocimiento actual en el aroma del pisco .....	24
8. Referencias .....	29

### **BLOQUE II- PUESTA A PUNTO DE LAS METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DEL AROMA DEL PISCO**

<b>Capítulo 2. Evaluación y control del proceso olfatométrico (GC-O) .....</b>	<b>35</b>
1. Importancia de llevar a cabo un control en GC-O.....	35
2. Análisis olfatométrico .....	39
2.1. Condiciones cromatográficas (GC-O).....	39
2.2. Sesiones de olfatometría.....	41
3. Composición de la disolución control. Determinación de las concentraciones que producen unas adecuadas intensidades olfatométricas. ....	42
4. Evaluaciones olfatométricas a través de disoluciones modelo.....	44
4.1. Evaluación en columna cromatográfica SPB-1 .....	44

4.1.1. Evaluación de la presencia de interferencias en la columna SPB-1 .....	46
4.2. Evaluación en columna cromatográfica DB-WAX.....	47
4.2.1. Evaluación de la presencia de interferencias en la columna DB-WAX.....	48
5. Implementación de un protocolo de control para olfatometría .....	52
6. Conclusiones .....	54
<b>Capítulo 3. Caracterización de perfiles olfatométricos de piscos.....</b>	<b>55</b>
1. Cromatografía de gases con detección olfatométrica (GC-O) .....	55
1.1. Reactivos y estándares .....	56
1.2. Preparación de un extracto representativo.....	56
1.3. Optimización del tiempo de purga en el sistema DHS-SPE para piscos..	58
1.4. Condiciones cromatográficas (GC-O).....	62
1.5. Control de las etapas de concentración e inyección del extracto en el sistema GC-O .....	63
1.6. Tratamiento de datos .....	66
1.7. Identificación de odorantes .....	67
2. Cromatografía de gases multidimensional (MDGC) para la identificación y/o confirmación de odorantes importantes .....	67
2.1. Condiciones cromatográficas .....	68
2.2. Identificación de compuestos desconocidos o confirmación de identidades tentativas.....	70
<b>Capítulo 4. Análisis químico cuantitativo .....</b>	<b>73</b>
1. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) para el análisis de compuestos aromáticos mayoritarios.....	73
1.1. Reactivos y estándares .....	73
1.2. Preparación de la muestra.....	74
1.3. Condiciones cromatográficas .....	74
1.4. Validación de la metodología para el análisis de piscos .....	74
1.5. Evaluación del análisis cromatográfico.....	77

2. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) para el análisis de compuestos volátiles minoritarios.....	79
2.1. Reactivos y estándares.....	79
2.2. Preparación de la muestra y obtención del extracto .....	80
2.3. Condiciones cromatográficas .....	81
2.4. Validación del método por GC-MS para el análisis de piscos .....	82
2.5. Evaluación del análisis cromatográfico.....	84
<b>Capítulo 5. Caracterización sensorial .....</b>	<b>86</b>
1. Análisis sensorial descriptivo.....	87
1.1. Panel sensorial.....	87
1.2. Sesiones.....	87
1.3. Tratamiento de datos .....	88
1.4. Efecto del grado alcohólico en el análisis sensorial del pisco.....	89
1.5. Muestras de pisco evaluadas sensorialmente.....	92
2. Test triangulares .....	93
2.1. Panel sensorial.....	93
2.2. Desarrollo de estas pruebas .....	93
2.3. Estimación de umbrales de olfacción .....	94
2.3.1. Estimación del Valor de Aroma (OAV) individual.....	95
2.3.2. Estimación del Valor de Aroma (OAV) de una mezcla.....	95
2.4. Ensayos de supresión.....	97
Referencias .....	100

**BLOQUE III- RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN AROMÁTICA DE PISCOS DE DIFERENTE NATURALEZA**

<b>Capítulo 6. Piscos puros no aromáticos.....</b>	<b>107</b>
1. Introducción .....	107
2. Variedad Quebranta.....	112
2.1. Muestras .....	112
2.2. Perfil olfatométrico.....	112

2.2.1.	Identificación de compuestos desconocidos .....	115
2.3.	Composición química del aroma.....	117
2.4.	Variaciones en la composición según la ubicación geográfica .....	124
3.	Otras variedades no aromáticas: Mollar, Negra Criolla y Uvina .....	128
3.1.	Muestras .....	128
3.2.	Perfiles olfatométricos.....	129
3.3.	Composición química del aroma.....	131
3.4.	Variaciones en la composición según la variedad de uva .....	134
4.	Comparación del perfil aromático de piscos de las cuatro variedades no aromáticas .....	137
4.1.	Análisis sensorial descriptivo.....	140
5.	Conclusiones .....	142
<b>Capítulo 7. Piscos puros aromáticos .....</b>		<b>145</b>
1.	Introducción .....	145
2.	Variedad Italia.....	149
2.1.	Muestras .....	149
2.2.	Perfil olfatométrico .....	150
2.3.	Composición química del aroma.....	151
2.4.	Variaciones en la composición según la ubicación geográfica .....	158
3.	Otras variedades aromáticas: Moscatel, Torontel y Albilla .....	161
3.1.	Muestras .....	161
3.2.	Perfiles olfatométricos.....	162
3.3.	Composición química del aroma.....	165
3.4.	Variaciones en la composición según la variedad de uva .....	169
4.	Comparación del perfil aromático de piscos de las cuatro variedades aromáticas .....	171
4.1.	Análisis sensorial descriptivo.....	174
5.	Conclusiones .....	177

**Capítulo 8. Influencia de los diferentes procesos de elaboración en cuanto a la fermentación, el equipo de destilación y la escala de producción en la composición aromática de los piscos de Perú.....180**

1. Introducción .....	180
2. Muestras .....	182
3. Diferencias en la composición química.....	184
3.1. Grado de fermentación del mosto.....	186
3.2. Equipo de destilación .....	187
3.3. Escala de producción.....	189
3.4. Representación grafica de los resultados cuantitativos .....	193
4. Conclusiones .....	197
Referencias .....	198

**BLOQUE IV- EVALUACIÓN SENSORIAL**

**Capítulo 9. Contribución aromática de las principales familias y odorantes en los piscos peruanos .....205**

1. Introducción .....	205
2. Estimación de umbrales de olfacción.....	206
3. Determinación de valores de aroma (OAV).....	210
3.1. Determinación de OAVs individuales en las ocho variedades de pisco.....	210
3.2. Evaluación de la contribución sensorial de los terpenos en las variedades aromáticas (Albilla, Moscatel y Torontel) mediante estimación del OAV de una mezcla.....	215
3.3. Determinación de valores de aroma (OAV) en piscos Quebranta e Italia elaborados siguiendo diferentes procesos.....	218
4. Evaluación sensorial del efecto “proceso de elaboración” mediante test triangulares .....	224
5. Evaluación del impacto real de odorantes en las variedades Quebranta e Italia mediante ensayos de supresión.....	226
6. Conclusiones .....	233
Referencias .....	235



<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>241</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>247</b>

## **PRESENTACIÓN**

La presente memoria de tesis doctoral se inserta dentro de la línea principal de trabajo del Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología (LAAE) de la Universidad de Zaragoza, que no es otra que profundizar en el conocimiento de la base química del aroma del vino y derivados.

En este trabajo se presenta un amplio estudio llevado a cabo para caracterizar por primera vez el aroma del pisco de Perú, una bebida alcohólica obtenida de la destilación de vino y elaborada a partir de diferentes variedades de uva cultivadas en distintas regiones. El motivo por el cual se decidió dar el paso e iniciarnos en la investigación desde el punto de vista aromático, de este producto, es que el pisco es una bebida en alza y su consumo interno y, sobre todo, su exportación a los países desarrollados se ha disparado en los últimos años y estos países demandan productos de calidad y características bien definidas. Por lo tanto, resulta de gran interés caracterizar el perfil aromático de esta bebida.

El aroma de este destilado se ha abordado desde distintos puntos de vista: cuantitativo, sensorial y olfatométrico. Para ello, ha sido necesario poner a punto unas metodologías adecuadas para tal fin. Cabe destacar la evaluación y control del proceso olfatométrico que se ha llevado a cabo para proporcionar unos resultados fiables.

Una de las últimas finalidades de esta tesis es recopilar datos que permitan establecer la identificación y caracterización de los distintos piscos

y perfilar así sus distintas personalidades. Al ser productos amparados por una Denominación de Origen, deben tener una calidad y tipicidad demostrable y eso es imposible sin los datos que se aportan en este estudio, puesto que hemos sido los primeros en hacer este trabajo y por tanto una referencia para todo el mundo. Por otra parte, los resultados obtenidos en este trabajo también podrán servir para detectar posibles fraudes.

## **OBJETIVOS**

Por las razones anteriormente expuestas se aborda el presente trabajo, cuyos principales objetivos son:

- Caracterizar y comparar los perfiles aromáticos de piscos elaborados a partir de variedades tanto aromáticas como no aromáticas; prestando especial interés a las dos variedades más representativas de cada grupo: los piscos Quebranta (no aromáticos) e Italia (aromáticos). Esta caracterización se ha conseguido mediante la aplicación de diferentes técnicas cromatográficas (GC-FID, GC-MS y GC-O) a un amplio set de piscos peruanos. Para ello ha sido necesario:
  - la puesta a punto de diferentes metodologías que han permitido la evaluación del aroma desde distintas perspectivas (caracterización química, olfatométrica y sensorial).
  - La evaluación de la fiabilidad de la respuesta olfatométrica.

- 
- Estudiar cómo afecta a la composición aromática de estos piscos su localización geográfica (principales regiones pisqueras).
  - Evaluar de qué manera repercute en la composición aromática de estos piscos las siguientes variaciones en el proceso de elaboración:
    - o Piscos artesanales-grandes volúmenes (industriales).
    - o Piscos mosto verde-pisco puro.
    - o Destilación en alambique-falca.
  - Evaluar la contribución sensorial de determinados compuestos, haciendo especial hincapié en los terpenos, en el aroma de piscos de naturaleza muy variada.

## **ESTRUCTURA**

La presente memoria se articula en torno a cuatro bloques que constan de los siguientes capítulos:

### **BLOQUE I. Introducción al pisco**

Capítulo 1. El pisco peruano: origen y características

### **BLOQUE II. Puesta a punto de las metodologías empleadas para el análisis del aroma del pisco**

Capítulo 2. Evaluación y control del proceso olfatométrico

Capítulo 3. Caracterización de perfiles olfatométricos de piscos

Capítulo 4. Análisis químico cuantitativo

Capítulo 5. Caracterización sensorial

### **BLOQUE III. Resultados. Caracterización aromática de piscos de diferente naturaleza**

Capítulo 6. Piscos puros no aromáticos

Capítulo 7. Piscos puros aromáticos

Capítulo 8. Efecto del proceso de elaboración

### **BLOQUE IV. Evaluación sensorial**

Capítulo 9. Contribución aromática de las principales familias y odorantes en los piscos peruanos.





## **BLOQUE I. INTRODUCCIÓN AL PISCO**

- ✓ **Capítulo 1.** El pisco: origen y características





## **Capítulo 1. El pisco peruano: origen y características**

### **1. Definición de pisco**

La Norma Técnica Peruana (NTP), define al pisco como: “el aguardiente obtenido exclusivamente por destilación de mostos frescos de uvas pisqueras recientemente fermentados, utilizando métodos que mantengan el principio tradicional de calidad establecido en las zonas de producción reconocidas” [1].

### **2. Historia**

El término “pisco” proviene del idioma quechua, hablado antiguamente en el Perú. “Pisqueras” hacía referencia a las aves pequeñas. Se cree que esta bebida tomó este nombre por varias razones: a) porque se prepara a partir de las uvas pequeñas; b) porque la ciudad donde se inició su producción y distribución se llamaba Pisco y/o c) porque el primer aguardiente de uva que se produjo en el Perú se almacenó casualmente en unos recipientes fabricados desde la época del imperio Inca denominados piskos [2-4].

El pisco ha formado parte de la cultura peruana desde finales del siglo XVI, cuando comenzó su producción [3] en el poblado de Pisco, convirtiéndose en la bebida destilada típica de este país.

Las primeras plantaciones de uva llegaron a Perú a mediados del siglo XVI, procedentes de las Islas Canarias [5, 6], con el fin de producir vino de consagrar para ser utilizado en los actos religiosos. Así, inicialmente la producción de uvas se destinó a la elaboración de vino. Sin embargo, a finales del mismo siglo, comenzó la elaboración de aguardiente de uva en los poblados de Ica y Pisco (Perú), que fueron comercializados a lo largo de la costa peruana [7]. A partir del siglo XVII se incrementó la producción de este aguardiente a gran escala en los departamentos de Lima, Arequipa, Cuzco, Ayacucho y Potosí [8], que era vendida por los jesuitas en territorios de dominio español a través del puerto de Pisco. Por todo ello, el comercio del pisco creció con destino a los puertos del Pacífico. En el siglo XVIII la exportación de aguardiente de pisco era mayor que la del vino, y en el año 1767 la producción de este aguardiente ya representaba el 90% de la producción vinícola total [9], ya que los residuos y los vinos convertidos en vinagre también eran utilizados para producir esta bebida.

La calidad de este producto, procedente de la fermentación de uvas especiales tratadas en alambiques de cobre, llegó a tener un gran realce y prestigio en el transcurso de los siglos XVII, XVIII y XIX, no solamente en el territorio del Perú, sino también fuera de él, llegando a países de Europa y a Estados Unidos de América (California). A partir de 1764 el nombre “aguardiente de pisco” pasó a nombrarse como “pisco” directamente [4, 9]. Más adelante la denominación “pisco” se convirtió en un referente del aguardiente del Perú. Pero no fue hasta 1990 cuando el destilado denominado pisco fue declarado como Denominación de Origen peruana mediante la resolución N° 072087-DIPI, de la Dirección de Propiedad Industrial del Instituto de Investigación Tecnológica Industrial y de Normas

Técnicas-ITINTEC. Un año después, se fija oficialmente el territorio de producción del pisco del Perú en la zona costera de los departamentos de Lima, Ica, Arequipa, Moquegua y los valles de Locumba, Sama y Caplina en el departamento de Tacna, mediante el Decreto Supremo N° 001-91-ICTI/IND del 16 de enero de 1991 [1].

Actualmente, este destilado es reconocido por la Organización Mundial de Propiedad Intelectual (OMPI) como Denominación de Origen de Perú, aunque algunos países de Europa, reconocen también con el nombre de pisco al aguardiente de uva de Chile, que lo incluyó en sus tratados de libre comercio antes que Perú [10].

### **3. Zonas pisqueras de Perú**

Actualmente, el cultivo de uva en Perú constituye una de las actividades frutícolas de mayor importancia, tanto por su extensión como por el valor de la producción. Del total de superficie cultivable (61.315 ha), el 24% corresponde a la uva (14.794 ha) y el 76% (46.521 ha) a otros cultivos [11]. La temporada de cosecha de uva se efectúa entre los meses de noviembre y abril y se cultiva dos veces al año debido a la estacionalidad derivada de su ubicación geográfica en la parte central y occidental de América del Sur, presentando climas tropicales y subtropicales dependiendo de la zona. La costa presenta un clima templado y húmedo, en la sierra el clima varía desde el templado hasta el frío glacial y en la selva el clima es cálido y húmedo con abundantes lluvias.

Los cultivos de uva están distribuidas en mayor porcentaje en la costa (97,5%) y en mínimo porcentaje en la sierra (1,5%) y en la selva (1%) [12].

En el departamento de **Lima** las zonas vitícolas están ubicadas en su mayoría en el valle de Cañete que comprende las localidades de San Vicente, Imperial, Lunahuaná, Pacarán y Zúñiga. Este valle presenta dos zonas diferenciadas en cuanto al clima. Entre los 0 a 100 metros sobre el nivel del mar (San Vicente e Imperial) presenta un clima semi-cálido con temperaturas invernales templadas y alto contenido de humedad atmosférica, con temperaturas promedio de 24 °C, mientras que entre los 200 a 900 metros sobre el nivel del mar (Lunahuaná, Pacarán y Zúñiga) presenta un clima más seco y una temperatura media de 16°C. Las variedades de uva cultivadas son: Quebranta, Italia, Negra Criolla y Uvina [12].

Por otra parte la región de **Ica** posee un clima cálido y desértico, con lluvias escasas, temperaturas comprendidas entre los 12 °C y los 29 °C y una humedad relativa promedio de 70 %. Las principales variedades de uvas cultivadas para elaboración de pisco son: Quebranta (la de mayor producción), Italia, Albilla y Torontel (sólo en el valle de Ocucaje).

**Arequipa** presenta un clima templado y desértico con temperaturas entre los 12 °C y los 27 °C y una humedad relativa comprendida entre 18% y 25%. Las principales variedades de uvas cultivadas para pisco son: Negra Criolla, Moscatel, Quebranta e Italia.

Las regiones de **Tacna y Moquegua** presentan un clima templado y desértico con temperaturas entre los 11 °C y los 26 °C. Moquegua presenta una humedad promedio de 31% en invierno y 56% en verano. Las variedades Negra Criolla, Italia, Quebranta y Moscatel son las más cultivadas en estas dos regiones.

La figura 1, muestra las zonas reconocidas para la producción de pisco con Denominación de Origen en Perú.

Figura 1. Mapa de Perú, zonas de producción de Pisco.



La región de Ica posee el mayor porcentaje de producción de uva en el país, debido a las favorables condiciones agronómicas, el uso de tecnología y óptimas condiciones climáticas. Junto con el departamento de Lima tienen el 82% de la producción nacional (ver tabla 1).

Tabla 1. Número de productores y superficie cultivada [11]

Región	Nº Productores		Superficie cultivada (ha)			Total (ha)	
			Total	Con uva		Crecimiento	Producción
Ica	12.308	56%	35.351	7.672	52%	-	-
Lima Provincias	5.690	26%	10.892	4.074	28%	-	-
Arequipa	2.503	11%	9.094	1.356	9%	82	1.274
Moquegua	772	4%	1.335	877	6%	54	823
Tacna	699	3%	4.643	815	5%	93	722
Total General	21.972	100%	61.315	14.794	100%	229	2.819

En términos generales, el 9% (1.351 ha) de la producción total de uva, se destina a consumo familiar, el 15% (2.192 ha) para producir vino, el 27% (3.946 ha) para uva de mesa y el 49% (7.305 ha) para la elaboración de pisco (ver tabla 2).

Tabla 2. Utilización de la uva/región [11]

Región	Uva (ha)				
	Consumo familiar	Vino	Mesa	Pisco	Total
Ica	623	665	3.220	3.164	7.672
Lima Provincias	254	604	292	2.924	4.074
Arequipa	357	416	156	427	1.356
Moquegua	53	303	162	359	877
Tacna	64	204	116	431	815
Total General	1.351	2.192	3.946	7.305	14.794
	9%	15%	27%	49%	100%

La producción de uva en el mercado está en crecimiento, del mismo modo también la demanda en la producción del pisco crece un 15% anual, lo que estimula la inversión por parte de un mayor número de empresas. La

producción de pisco alcanzó los 6 millones de litros en 2008, siendo el 93% de éste volumen para consumo interno del país, (40% se concentró en Lima), y el resto fue para la exportación [11]. Actualmente, Perú es reconocido como el primer exportador de pisco, los principales destinos de exportación del pisco del Perú son: Estados Unidos, Chile, Francia, España, Alemania, Canadá, Colombia, México, entre otros [13].

#### **4. Proceso de Elaboración de Pisco**

La producción del pisco del Perú está dominada por la mediana industria, muchas veces artesanal, lo que asegura que se mantengan los antiguos procesos de elaboración, que son garantía de calidad.

El paso inicial es la *cosecha de la uva*, que se extiende desde noviembre hasta mediados de abril. Las uvas, procedentes de los viñedos de la costa del Perú, son seleccionadas, de acuerdo al contenido de azúcar, al grado de madurez, al peso y al aroma. Las uvas muy verdes o sobre maduras son descartadas ya que su concentración aromática es más baja. La uva seleccionada, es transportada en camiones y una vez pesada, es descargada en pozos de recepción de cemento recubierto o de acero inoxidable, con sinfines destinados a la alimentación de máquinas despalladoras horizontales, donde se estruja la uva. El proceso artesanal se llama “pisa de la uva” porque la uva es estrujada con los pies por los trabajadores (pisadores o trilladores) durante largas jornadas. Una vez estrujada la uva, el mosto obtenido es conducido hasta las cubas de maceración.



**La maceración**, consiste en poner en contacto las partes sólidas de la uva con el jugo y se realiza en presencia de anhídrido sulfuroso y enzimas pectolíticas a baja temperatura ( $< 18^{\circ}\text{C}$ ), durante un determinado tiempo, en función de la materia prima.

Una vez finalizada la maceración pre-fermentativa, las partes sólidas se separan del mosto mediante escurridos, para posteriormente pasar a una etapa de decantación, en donde se busca obtener un jugo con bajo nivel de sólidos en suspensión. Las tecnologías disponibles para esta operación son múltiples, aunque las más frecuentes son la clarificación por decantación en frío, centrifugación y flotación.

A continuación, comienza un proceso bioquímico de **fermentación** alcohólica, donde, las levaduras presentes en la superficie externa de los granos de uva transforman los azúcares del mosto en alcohol etílico. Este proceso dura 7 días aproximadamente, durante los cuales debe controlarse la temperatura, y ocurre en cubas de cemento recubiertas. Terminada la fermentación se lleva por canales hasta el alambique para iniciar la destilación.

**La destilación** es uno de las operaciones más importantes en el proceso de elaboración de destilados de vinos, que permite separar componentes volátiles con un alto grado de pureza, como son los terpenos, ésteres, el etanol y otros alcoholes, los cuales deben estar libres de metanol.

Según la Norma Técnica Peruana, (NTP), de 2006 [1], la elaboración de pisco debe llevarse a cabo por destilación directa y discontinua, separando las cabezas y colas para seleccionar únicamente la fracción

central del producto, llamado cuerpo o corazón. Los equipos deben ser fabricados en cobre o estaño y también se pueden utilizar pailas de acero inoxidable. En la elaboración de pisco del Perú se utilizan tres modalidades de equipos de destilación:

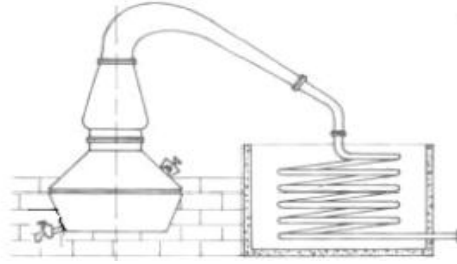
*El alambique*, fabricado generalmente de cobre, está formado por una olla, paila o caldero donde se calienta el mosto utilizando gas o leña como fuente de calor. A continuación se encuentra el capitel o garganta en forma de cebolla y luego está un conducto llamado "cuello de cisne" por donde fluyen los vapores alcohólicos. Al final se encuentra el serpentín cubierto por un medio refrigerante, que generalmente es agua, que permite la condensación de los vapores (ver figura 2a).

*El alambique con calentavinos*, es parecido al anterior pero además de las partes que constituyen el alambique, lleva un recipiente de la capacidad de la paila, conocido como "calentador", instalado entre ésta y el serpentín. Calienta previamente el mosto con el calor de los vapores que vienen de la paila y que pasan por el calentador a través de un serpentín instalado en su interior (ver figura 2b).

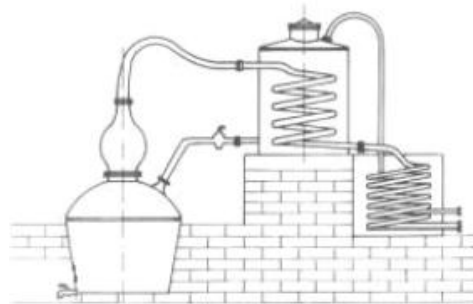
*La falca*, está construida de ladrillo y barro y presenta las paredes recubiertas de una mezcla de cal y cemento. Está formada por una olla o paila (H) donde se calienta el mosto por medio de un horno de leña. En un extremo de la parte superior se desprende un largo tubo llamado "cañón" por donde pasa el destilado, que va estrechándose e inclinándose a medida que se aleja de la paila y que pasa por un medio frío (A), que generalmente es agua, que actúa como refrigerante. En otro extremo, a nivel de la base está

conectado un tubo más corto con llave para descargar las vinazas o residuos de la destilación (ver figura 2c).

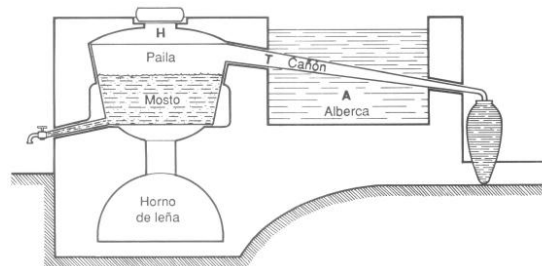
Figura 2. Equipos utilizados en la destilación durante la producción de pisco.



a) Alambique



b) Alambique con calentavinos



c) Falca

La destilación es del tipo discontinuo y única, es decir, una sola destilación del vino. La separación de los diferentes constituyentes volátiles se realiza en base a cortes. Cada partida es analizada químicamente y

sensorialmente, detectando eventuales problemas o defectos que pudieran contaminar volúmenes mayores.

La graduación alcohólica final se logra en la misma destilación. No se agrega agua destilada para rebajar la graduación alcohólica final, por lo tanto todos sus componentes son vánicos, lo que no ocurre con otros destilados de uva [10].

Después de la destilación, el pisco debe reposar durante al menos tres meses en recipientes de vidrio, acero inoxidable o en cualquier otro material que no altere sus características físicas, químicas y organolépticas. De esta manera, se mejora la calidad aromática del producto final [1].

## 5. Variedades de pisco del Perú

Las variedades de uva que se emplean en la elaboración de pisco se clasifican en: *aromáticas* (Albilla, Italia, Moscatel y Torontel) y *no aromáticas* (Mollar, Negra Criolla, Quebranta y Uvina), que son cultivadas en las zonas de producción reconocidas. Todas ellas pertenecen a la especie *Vitis Vinifera L.*, excepto la Uvina que es una variedad híbrida. Dependiendo de la variedad de uva utilizada y del proceso de elaboración, el pisco se clasifica en:

\* ***Pisco puro***: se obtiene exclusivamente de una sola variedad de uva, ya sea de tipo aromático o no aromático. *El pisco puro no aromático*, en degustación, es un pisco de muy poca estructura aromática en la nariz, esto permite que el bebedor no se sature o se canse en sus sensaciones gustativas,

sin embargo, posee una complejidad de sabores en la boca. Por otro lado, *el pisco puro aromático*, aporta a la nariz una gama de aromas a flores y frutas, confirmada en boca con una estructura aromática compleja e interesante, que brinda además una prolongada sensación retronasal [14]. Son piscos ideales en coctelería.

\* ***Pisco mosto verde***, procedente de la destilación de mostos frescos fermentados de forma incompleta. En otras palabras, se destila el mosto antes de que todo el azúcar se haya transformado en alcohol. El mosto verde es un pisco sutil, elegante y fino. Posee una variada estructura de aroma y sabores, y además una sensación táctil en la boca. El hecho de destilar el mosto con azúcar residual no implica que el pisco sea dulce ya que la glucosa no es destilada por el alambique, sólo los compuestos volátiles. Sin embargo, esta escasa cantidad de dulce en el mosto le transmite una característica muy particular aportando una sensación "aterciopelada" en la boca [14].

La historia dice que los primeros mostos verdes se elaboraron en una hacienda de la región de Ica a inicios de la tercera década del siglo XX. Inicialmente se elaboraban mostos verdes de variedad Quebranta, porque era la cepa iqueña por naturaleza, pero después se empezó a elaborar a partir de otras variedades. Actualmente, este pisco continúa siendo elaborado por los productores con criterios antiquísimos aprendidos de forma empírica, donde cada productor establece sus márgenes de calidad según sus propios criterios, ya que no se han fijado los parámetros adecuados de fermentación y concentración de azúcares del mosto. Esto puede verse reflejado en la calidad del pisco, provocando grandes variaciones entre piscos de diferentes

productores. A modo general, en la práctica se intenta cortar la fermentación cuando se alcanzan unos 25 gramos de azúcar por litro.

\* *Pisco acholado*, elaborado a partir de la mezcla de uvas, mostos y piscos procedentes de uvas pisqueras aromáticas y no aromáticas. Los acholados combinan la estructura de olor de los aromáticos con los sabores de los no aromáticos.

## **6. Composición del pisco. Legislación peruana del pisco**

El pisco del Perú se elabora a partir de vino y es totalmente distinto a los aguardientes de uva hechos en otros lugares del mundo, por su especial elaboración y por las diferentes variedades de uva utilizadas, logrando diferenciarse tanto por su estructura aromática como por su complejidad en boca. El sabor y aroma del pisco se definen sobre todo por su carácter afrutado y floral, atribuido a la variedad de uva de partida y a algunos compuestos formados durante la fermentación y/o destilación [10].

Dentro de la composición general del pisco, el agua es el componente mayoritario, (entre 52 % y 62 %), seguido del etanol, (entre 38 % y 48 %), y el resto lo ocupan los congéneres que son sustancias naturales del pisco [10], y que a pesar de encontrarse en muy pequeña concentración, son las que le dan su aroma y sabor característicos y son las responsables de las principales diferencias organolépticas entre ellos. Estos pertenecen a las

familias de los ésteres, aldehídos, cetonas, alcoholes superiores, ácidos orgánicos, terpenos, fenoles, lactonas, norisoprenoides, entre otras [15].

Al ser el pisco un destilado, su composición mayoritaria está representada por compuestos volátiles. Éstos, que conforman el aroma del pisco, pueden ser clasificados de acuerdo a su origen. Así, se puede diferenciar entre *aromas primarios o pre-fermentativos*, que son aquellos que provienen de la materia prima (variedad de la uva) o que se forman durante las etapas de producción y transporte hasta su llegada a la bodega. Por su parte, los *aromas secundarios* son aquellos que se originan en el proceso de fermentación y los *aromas terciarios* son aquellos producidos durante el proceso de destilación y reposo.

En la siguiente tabla se presenta una descripción más detallada de algunos de los compuestos que pueden encontrarse en el pisco.

Tabla 3. Algunos de los compuestos volátiles presentes en piscos [16]

Ésteres	Aldehídos	Alcoholes Superiores	Ácidos Orgánicos	Terpenos
- Formiato de etilo - Acetato de etilo - Acetato de isoamilo - Acetato de dietilo - Hexanoato de etilo - Lactato de etilo - Decanoato de etilo - Lactato de isoamilo - Acetato de $\beta$ -feniletilo - Laurato de etilo - Octanoato de etilo - Succinato de dietilo	- Acetaldehdo - Hexenal - <i>c</i> -3-Hexenal - 2-Hexenal - Furfural	- 1-Propanol - Isopropanol - 1-Butanol - Isobutanol - 3-Metil-1-butanol - 2-Metil-1-butanol - 1-Hexanol - <i>c</i> -3-hexenol - Alcohol bencílico - $\beta$ -Feniletanol - Glicerol - 2,3-Butanodiol	- Ác. acético - Ác. propiónico - Ác. butírico - Ác. 2-metilpropanoico - Ác. 3-metilbutanoico - Ác. hexanoico - Ác. octanoico - Ác. decanoico - Ác. dodecanoico	- Linalool - Nerol - Geraniol - Citronelol - $\alpha$ -terpineol - $\beta$ -ionona <b>Otras Familias</b> -Metoxipirazinas -Tioles - Mercaptanos

Por otro lado, la *legislación peruana del pisco*, de acuerdo con la Denominación de Origen otorgada por el Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual-INDECOPI,

requiere que los productores presenten muestras a laboratorios de certificación para someterlas a un análisis físico-químico que determine si se adecuan a los requisitos establecidos en la NTP. De esta manera, la Denominación de Origen garantiza al consumidor que el pisco que está adquiriendo tiene una calidad certificada, (ver tabla 4).

Tabla 4. Requisitos físicos y químicos del pisco [1]

<b>REQUISITOS FÍSICOS Y QUÍMICOS</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Grado alcohólico volumétrico a 20 °C (%)	38,0	48,0
Extracto seco a 100 °C (g/l)	-	0,6
<b>COMPONENTES VOLÁTILES Y CONGÉNERES (mg/100 ml A.A) (1)</b>		
Ésteres, como acetato de etilo	10	333
• Formiato de etilo (2)	-	-
• Acetato de etilo	10	280
• Acetato de isoamilo (2)	-	-
Furfural	-	5
Aldehídos, como acetaldehído	3	60
Alcoholes superiores, como alcoholes superiores totales	60	350
• Isopropanol (3)	-	-
• Propanol (4)	-	-
• Butanol (4)	-	-
• Isobutanol (4)	-	-
• 3-metil-1-butanol/2-metil-1-butanol (4)	-	-
Acidez volátil (como ácido acético)	-	200
Alcohol metílico		
• Pisco puro y mosto verde de uvas no aromáticas	4	100
• Pisco puro y mosto verde de uvas aromáticas y pisco acholado	4	150

(1) Se consideran componentes volátiles y congéneres del pisco las siguientes sustancias: ésteres, furfural, ácido acético, aldehídos, alcoholes superiores y alcohol metílico.

(2) Es posible que no estén presentes, pero de estarlos la suma con el acetato de etilo no debe sobre pasar 330 mg /100 mL.

(3) Es posible que no esté presente.

(4) Deben estar presentes sin precisar exigencias de máximos y mínimos



## **7. Revisión bibliográfica. Conocimiento actual en el aroma del pisco**

Hoy en día, y a pesar del hecho de que este destilado ha sido producido por lo menos desde el siglo XVI [3], se ha publicado muy poco sobre su composición y aroma característico. De hecho, los trabajos encontrados están orientados al estudio del pisco de Chile, pero ninguno hace referencia al pisco de Perú [17-20]. A este respecto, cabe destacar que el pisco producido en Chile se elabora a partir de variedades de uva exclusivamente aromáticas. Sin embargo, los piscos peruanos emplean para su elaboración tanto uvas aromáticas como no aromáticas, siendo este último grupo de gran importancia, (sobre todo las de variedad Quebranta).

En 1990, Herraiz y colaboradores [19] presentaron una aplicación de un método analítico por cromatografía de gases multidimensional para caracterizar la composición volátil del pisco chileno. Éste fue uno de los primeros aportes en el conocimiento de la composición química del pisco, lográndose identificar 54 componentes volátiles entre ésteres, alcoholes, terpenos, ácidos, compuestos carbonílicos y otras familias, de los cuales 18 fueron identificados por primera vez. Por otra parte, Agosin y colaboradores [17], cuantificaron los terpenos más relevantes y otros compuestos aromáticos presentes en las variedades más significativas para la industria de Chile, que como se ha comentado con anterioridad, son todas aromáticas (Moscatel de Alejandría, Moscatel Rosada, Moscatel de Austria, Moscatel Amarilla y Torontel). En este trabajo se resalta la importancia de la familia de los terpenos, como principales contribuidores al aroma floral del pisco elaborado con uvas Moscatel. También cabe destacar otros dos estudios que

se desarrollaron con el objeto de proporcionar una terminología estandarizada para describir las diferencias sensoriales existentes entre el amplio rango de piscos chilenos [18, 20]. En ambos artículos se proporciona información sobre un conjunto de atributos sensoriales percibidos en el pisco.

Por otra parte, investigadores pertenecientes al Centro de Investigación Vitivinícola y a la Universidad Nacional Agraria la Molina, ubicados en Lima (Perú), han venido adelantando diversos estudios sobre el pisco. Eso sí, los resultados y conclusiones extraídos de estos trabajos se han presentado únicamente en las diferentes versiones del Congreso Nacional del Pisco que se viene celebrando desde el año 2002 y en ningún caso se han publicado en revistas científicas de reconocido prestigio. Algunos de estos estudios se han centrado en el análisis químico de algunos de los componentes del pisco con el fin de verificar la calidad de este destilado y de evaluar la influencia de diferentes tratamientos empleados en su elaboración [21]. Los límites permitidos están enmarcados en la NTP. Uno de estos trabajos muestra el efecto que ejerce una fermentación con o sin orujos en la composición aromática y en la calidad del pisco Italia procedente de Tacna, encontrando mayores contenidos de alcoholes superiores y metanol en el pisco obtenido de una fermentación sin orujos, siendo además, calificado como el mejor desde el punto de vista organoléptico [22]. La temperatura de fermentación y el tiempo de maceración, también han sido evaluados, mostrando que las mejores características físicas, químicas y organolépticas del pisco de uva Quebranta se obtienen entre 18 °C y 20 °C de temperatura y entre 7 y 14 días de maceración [23]. El proceso de destilación también ha sido estudiado por

Palma y colaboradores [24], empleando diferentes sistemas de destilación en los que se incluyen el alambique de cobre calentado a gas o por combustión de leña y la falca artesanal. De este trabajo se concluye que el sistema de destilación de falca artesanal proporciona mejores cualidades organolépticas y mayores contenidos de algunos componentes volátiles importantes en piscos de la variedad Quebranta [24]. Además, se ha demostrado que cuando se emplea alambique de acero inoxidable, la cabeza del destilado presenta un alto contenido de ésteres y alcoholes, superiores en comparación con el cuerpo y la cola, tanto en la variedad Quebranta como en la Torontel [25].

Por otro lado Domenech y colaboradores [26] han desarrollado metodologías para el análisis cuantitativo de algunos componentes del pisco, además de los que exige la NTP, empleando la cromatografía de gases espectrometría de masas (GC-MS). Este trabajo dio a conocer otros componentes volátiles de este destilado que no se habían identificado antes, incluyendo terpenos, alcoholes, ésteres, ácidos, aldehídos entre otros. Los mismos autores han determinado el contenido de terpenos (linalol, nerol y geraniol) empleando una extracción líquido-líquido y una cuantificación por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) en piscos de la variedad Italia, obtenidos con diferentes tiempos de maceración. Se observa que el contenido de terpenos se va incrementando entre las 18 y 36 horas de maceración, siendo el linalol el terpeno más abundante, seguido del geraniol y el nerol [27].

El contenido de ésteres en piscos de las variedades Quebranta y Torontel ha sido evaluado por Rodríguez y colaboradores [28] los cuales

han observado que un mayor contenido de fangos de fermentación aumenta el contenido de ésteres en las dos variedades, lo contrario que sucede con el grado de madurez de las uvas. Además, estos autores han observado que los piscos de uva Torontel tienen mayor contenido de ésteres que los de uva Quebranta [28].

Por otro lado, Chávez y colaboradores [29], señalan la importancia del contenido de sólidos (azúcar residual fangos y orujos) del mosto que se va a destilar, en cuanto al contenido de furfural en el pisco, ya que este es un compuesto de carácter tóxico [30] y por tanto, debe estar presente en baja concentración. Este compuesto se forma por calentamiento durante la destilación y en presencia de concentraciones elevadas de azúcares en el mosto [31]. Un estudio con las variedades Quebranta y Torontel, muestra que el azúcar residual influye positivamente en el contenido de furfural del pisco en las dos variedades, aunque en Torontel hay mayor efecto. Además en esta variedad también influye el contenido de orujos [29].

Otros estudios se han encaminado a intentar estandarizar una metodología para el análisis sensorial del pisco. A este respecto, Palma y colaboradores realizaron una evaluación de jueces con el fin de conformar grupos de cata entrenados capacitados para valorar sensorialmente los diferentes piscos [32]. Finalmente se establecieron los principales descriptores para las variedades más representativas, la Italia y la Quebranta. Dentro de la lista de descriptores se encuentran: “fruta fresca”, “fruta seca”, “cítrico”, “chocolate”, “herbáceo”, “almíbar”, “alcohol”, “químico”, “acético” y “empírico” para el pisco Quebranta. En el caso del pisco elaborado a partir de uvas Italia, los descriptores seleccionados son

prácticamente los mismos que para Quebranta más los siguientes descriptores: “hierba aromática”, “floral” y “sulfuroso”. En base a este listado de descriptores se han elaborado perfiles sensoriales de las dos variedades de pisco [33].

A pesar de los diferentes estudios realizados por los investigadores pertenecientes al sector pisquero en Perú, éstos no han sido publicados, además, en ninguno de ellos se proporciona una caracterización completa de ninguna de las variedades de pisco, que permita definir y comparar sus diferentes perfiles aromáticos. Por otro lado, debemos mencionar que el estudio sistemático de los odorantes del pisco por cromatografía de gases olfatometría (GC-O), ya sea chileno o peruano, no se había llevado a cabo hasta el inicio de éste trabajo.

## 8. Referencias

1. INDECOPI, *Norma Técnica Peruana NTP 211.001. Bebidas Alcohólicas. Pisco. Requisitos* 2006: Lima, Perú.
2. Caballero, A., *Peruanidad del Pisco*. 1985, Lima. 109 p.
3. Huertas, L., *Historia de la producción de vinos y piscos en el Perú*. Revista Universum, 2004. **19**(2): p. 44-61.
4. Polvarini, A., *Hacienda de vid y producción de aguardiente en el Perú del siglo XVIII*, LI Congreso Internacional de Americanistas, Simposio "Cultura y evangelización en las haciendas jesuitas de la América Colonial. 14 al 18 de julio de 2003: Santiago de Chile.
5. Lizárraga, R., *Descripción breve del reino del Perú. Tucumán, Rio de la Plata y Chile (1605)*, ed. E. Moderna. 1928, Buenos Aires, La Facultad. 2 Tomos.
6. Ministerio de Relaciones Exteriores del Perú, *El Origen del Pisco*. 2007.
7. Coello, A., *Lancha, un enclave de producción jesuita en el departamento de Ica, Perú*, LI Congreso Internacional de Americanistas, Simposio "Cultura y evangelización en las haciendas jesuitas de la América Colonial. 14 al 18 de julio de 2003: Santiago de Chile.
8. Huertas, L., *El espacio social en Ica, producción y aguardiente y las catástrofes recurrentes*. 2003: Lima.
9. Lacoste, P., *La vid y el vino en América del Sur: el desplazamiento de los polos vitivinícolas (siglos XVI al XX)*. Universum (Talca), 2004. **19**(2).

10. Palma, J.C., *Pisco: El aguardiente de uva de Perú*. Año Internacional de la Química, Agenda Química Virtual, 2011.
11. Ministerio de Agricultura, *Informe de Registro de Productores de Uva en Regiones de Ica, Arequipa, Moquegua, Tacna y Lima Provincias*. Dirección General de Información Agraria. Dirección de Estadística. 2008: Lima, Perú.
12. Hatta, B., Tonietto, J., *El clima vitícola de regiones productoras de uvas para vinos y piscos del Perú*, in *Clima, Zonificación y Tipicidad del Vino en Regiones Vitícolas Iberoamericanas*, J. Tonieto, Editor. 2012, CYTED: Madrid. p. 411.
13. PROMPERU, *Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo. Promoción del Pisco en el Mercado Externo*. 2008, VII Congreso del Pisco: Tacna, Perú.
14. Schuler, J., *Pasión por el pisco*. 2004, Lima.
15. Carrascal, V., *Tecnología de la destilación del vino*. VII Congreso del Pisco. 2008: Tacna, Perú.
16. Cacho, J., *Caracterización de los compuestos impacto del aroma de piscos de diferentes variedades de uva por GC-O y cuantificación por GC-MS in VII Congreso del Pisco*. 2008: Tacna, Perú.
17. Agosín, E., Belancic, A., Ibacache, A., Baumes, R., Bordeu, E., Crawford, A., Bayonove, C., *Aromatic potential of certain Muscat grape varieties important for Pisco production in Chile*. American Journal of Enology and Viticulture, 2000. **51**(4): p. 404-408.
18. Bordeu, E., Formas, G., Agosin, E., *Proposal for a standardized set of sensory terms for pisco, a young muscat wine distillate*. American Journal of Enology and Viticulture, 2004. **55**(1): p. 104-107.

19. Herraiz, M., Reglero, G., Herraiz, T., Loyola, E., *Analysis of wine distillates made from muscat grapes (Pisco) by multidimensional gas chromatography and mass spectrometry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990. **38**: p. 1540-1543.
20. Lillo, M.P.Y., Latrille, E., Casaubon, G., Agosín, E., Bordeu, E., Martin, N., *Comparison between odour and aroma profiles of Chilean Pisco spirit*. Food Quality and Preference, 2005. **16**(1): p. 59-70.
21. Torres, E.J., Alférez, L.G., *Producción, caracterización y calidad del Pisco puro de Tacna*, II Congreso Nacional del Pisco. 2003: Tacna, Perú.
22. Cerro, S., Palma, J.C., Chaparro, E., Salazar, G., *Efectos de la fermentación con y sin presencia de orujos en las características físico, químicas y organolépticas del pisco puro aromático, var. Italia (Vitis Vinífera L) proveniente de magollo-Tacna*, IV Congreso Nacional del Pisco. 2005: Moquegua, Perú.
23. Pinto, E., *Efecto de la temperatura de fermentación y el tiempo de maceración de los orujos en el mosto de uva (Vitis Vinífera L.) Var. Quebranta sobre la calidad del pisco*, V Congreso Nacional del Pisco, 2006: Arequipa, Perú.
24. Palma, J.C., Schuler, J., *Evaluación del efecto de tres sistemas de destilación en la calidad del pisco de uva Quebranta en el Perú. III Congreso Nacional del pisco*. 2004: Lunahuaná, Perú.
25. Palma, J.C., Barnett, M.E., López P, L., Mesa, A.J., *Análisis cromatográfico de los compuestos orgánicos volátiles y odoríferos del pisco durante la destilación en un alambique de acero inoxidable*, III Congreso Nacional del Pisco, 2004: Lunahuaná, Lima, Perú.



26. Domenech, A., Villegas, L., Orjeda, G., *Identificación de nuevos compuestos del pisco por cromatografía de gases y espectrometría de masas*, IV Congreso Nacional del Pisco, 2008: Tacna, Perú.
27. Domenech, A., Hatta, B., Molina, M., *Influencia de la maceración de orujos y separación de cabeza en el contenido de terpenos en piscos de la variedad Italia (Vitis vinífera L. var Italia)*. V Congreso Nacional del Pisco. 2006: Arequipa, Perú.
28. Rodríguez, M., Rojas, S., Gallegos, J., *Evaluación del contenido de ésteres en el Pisco Torontel y Quebranta*, II Congreso Nacional del Pisco. 2003. Tacna, Perú.
29. Chávez, A., Lizarraga, E., Gallegos, R., *Efecto de la presencia de sólidos residuales durante la destilación de caldos, sobre el contenido de furfural en pisco Quebranta y Torontel*. 2003, II Congreso Nacional del Pisco. 2003: Tacna, Perú.
30. Apostolopoulou, A.A., Flouros, A.I., Demertzis, P.G., Akrida-Demertzi, K., *Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates*. Food Control, 2005. **16**: p. 157-164.
31. Mangas, J., Rodríguez, R., Moreno, J., Blanco, D., *Changes in the mayor volatile compounds of cider distillates during maturation*. Lebensmittel-Wissenschaft und-Tecnologie, 1996. **29**: p. 357-364.
32. Palma, J.C., Ureña, M., Schuler, J., Landeo, E., *Avances en la evaluación sensorial del Pisco* V Congreso Nacional del Pisco, 2006: Arequipa, Perú.
33. Palma, J.C., Asencios, E., Morote, F., Hatta, B., Schuler, J., *Descriptorios y perfil sensorial de piscos Quebranta y Italia*, VI Congreso Nacional del Pisco, 2007: Ica, Perú.

## **BLOQUE II. PUESTA A PUNTO DE LAS METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DEL AROMA DEL PISCO**

- ✓ **Capítulo 2.** Evaluación y control del proceso olfatométrico (GC-O)
- ✓ **Capítulo 3.** Caracterización de perfiles aromáticos de piscos
- ✓ **Capítulo 4.** Análisis químico cuantitativo
- ✓ **Capítulo 5.** Caracterización sensorial

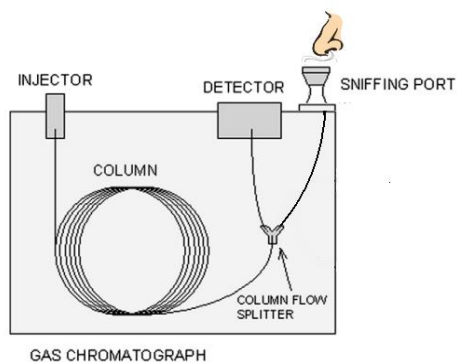


## **Capítulo 2. Evaluación y control del proceso olfatométrico (GC-O)**

### **1. Importancia de llevar a cabo un control en GC-O**

La técnica de cromatografía de gases con detección olfatométrica (GC-O) ha sido una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de compuestos volátiles presentes en alimentos y bebidas alcohólicas [1-6], debido a que combina la separación cromatográfica con el poder olfativo de la nariz. Esta estrategia permite que cada uno de los componentes volátiles presentes en una mezcla sea percibido por un catador en el puerto de olfacción conforme se van eluyendo de la columna cromatográfica (ver figura 1). Esta estrategia cromatográfica presenta una ventaja y es que nuestro sistema olfativo resulta mucho más sensible que la mayoría de los detectores usados en cromatografía de gases, lo que permite detectar sustancias en concentraciones muy bajas. Además, proporciona información acerca de los componentes odoríferos del aroma de la muestra analizada, lo cual permite tener una primera aproximación de la composición aromática de la misma.

Figura 1. Esquema del sistema de cromatografía de gases-olfatometría



El análisis olfatométrico comprende diversas etapas: la primera de ellas corresponde a la preparación de un extracto representativo de la muestra original, la segunda a la inyección del extracto en el sistema GC-O para ser evaluada por parte de los jueces y la tercera al tratamiento de datos. La etapa de extracción debe ser suficientemente eficiente, de tal manera que permita obtener un extracto representativo y suficientemente concentrado de la muestra, para que los componentes volátiles se perciban sin problemas por parte de los catadores. Algunas técnicas utilizadas para este fin son: la extracción con disolventes orgánicos (extracción líquido-líquido), extracción en fase sólida (SPE), microextracción en fase sólida (SPME) y técnicas basadas en el espacio de cabeza (HS) (dinámico o estático), por mencionar algunas.

Por otro lado, el análisis olfatométrico a la salida de una columna cromatográfica es una estrategia analítica y por tanto debe poder ser evaluada como tal, siendo necesario disponer de una serie de tests que permitan comprobar la idoneidad del sistema, identificar los puntos problemáticos y evaluar la calidad del mismo.

Uno de los aspectos que menos se ha estudiado en la cromatografía de gases con detección olfatométrica (GC-O) es el efecto que tiene la cromatografía sobre la detección de los compuestos. En principio podría pensarse que la separación cromatográfica no debe tener ningún efecto, y que si lo tiene no debería ser crítico. En efecto, en una primera aproximación podríamos pensar que al fin y al cabo en el proceso de olfacción, se pierde gran parte de la eficiencia cromatográfica, por lo que no debería importar mucho que el pico, salga más o menos estrecho. Probablemente esto sea correcto siempre y cuando la sustancia se eluya realmente con forma de pico de manera que en la parte central concentre al menos un 90% de su capacidad olfativa. Sin embargo, en el caso de los compuestos activos, existe una cierta probabilidad de que el compuesto se eluya con una cola de tamaño aproximadamente fijo (independiente de la masa inyectada), de manera que cuando el compuesto esté muy diluido, todo él se eluirá en la cola, pudiendo pasar totalmente inadvertido.

Este efecto no está claramente documentado, pero se sabe desde hace mucho tiempo que algunos componentes como el metional y el fenilacetaldehído se eluyen con colas en muchas fases cromatográficas o prácticamente en cualquier situación cromatográfica en la que se desarrolle actividad. Lo mismo ocurre con componentes como el 3- mercapto-1-hexanol, para el que incluso el derivado pentafluorobenzoilado puede llegar a desaparecer después de algunas inyecciones. Esta puede ser la razón por la que estos componentes raramente se detecten de manera clara en los perfiles olfatométricos de vinos que los contienen en concentraciones a las que deberían ser activos. También se ha venido observando repetidamente que algunos compuestos muy polares y activos, como el furaneol y el sotolón,

tienden a dar picos de olor muy anchos en determinadas circunstancias. Se sabe también que estos componentes se eluyen fácilmente en forma de picos anchos en el momento en que hay algo de actividad en la columna y particularmente en el detector e inyector. Por la misma razón, estos componentes que tienden a retenerse en cualquier superficie activa (cristal no desactivado) podrían retenerse no sólo en la columna, sino en cualquier superficie a la salida de la misma (embudo de olfacción).

El problema de adsorción, sea en la columna, inyector o detector, afecta a una cantidad de masa más o menos fija, de manera que cuando se trabaja con disoluciones relativamente concentradas el problema se hace, desde un punto de vista porcentual, mucho más sostenible. El problema se acentúa cuando la masa de compuesto introducida en la columna es pequeña, justo lo que ocurre en el estudio de componentes aromáticamente muy potentes presentes en concentraciones muy bajas. En las técnicas de dilución este problema afectaría a las diluciones superiores de la muestra, pero por lo menos el compuesto en cuestión habría sido detectado en alguna dilución. Sin embargo, técnicas en las que se trabaja a una dilución fija, se debe estar muy seguros de que esto no ocurra, porque la presencia del compuesto podría pasar totalmente inadvertida, frustrando totalmente el objetivo analítico.

Por ello se hace necesario disponer de un test que evalúe la actividad de estos sistemas. Es preciso hacer notar que los tests que habitualmente se emplean no van a ser directamente aplicables, ya que el problema ocurrirá a concentraciones muy inferiores a las que estos compuestos dan señal en el detector de ionización en llama (FID).

Otro aspecto que afecta también en gran medida a la forma de los picos es la presencia de sustancias mayoritarias que provocan efectos de “disolución” del pico pequeño en el seno del grande, con un concomitante ensanchamiento del mismo. Esto puede ocurrir por simple cercanía del compuesto de interés a un compuesto mayoritario (no es preceptivo que coeluyan). Se ha visto que es más frecuente en los compuestos que eluyen antes de los mayoritarios, ya que el compuesto mayoritario actúa como si temporalmente la fase estacionaria tuviera más retención, provocando un retardo de los componentes que se eluyen en las cercanías, sobre todo antes de ellos. También para evaluar este efecto sería necesario disponer de una disolución de compuestos en la concentración necesaria para ser percibidos claramente, fueran activos o no.

Por último, se debe tener en cuenta que la disolución de control debe ser trazable y estable; propiedades que hay que considerarlas en la elección de los compuestos.

El objetivo principal de la evaluación del proceso GC-O consiste en preparar una disolución de sustancias aromáticamente activas, presentes en las concentraciones en las que dichas sustancias produzcan una señal olfatométrica clara. El uso de esta disolución control permitirá establecer un protocolo de control de la olfatometría.

## **2. Análisis olfatométrico**

### **2.1. Condiciones cromatográficas (GC-O)**

Se emplearon dos sistemas cromatográficos:



El primero era un cromatógrafo de gases Fisons 8000 series, equipado con detector de ionización de llama (FID) y un puerto olfatométrico ODO-I de SGE. Se instaló un insert hueco para inyección en Split y no se colocó lana de vidrio ni carbofrit para minimizar una posible descomposición de los componentes en el inyector caliente. Además se realizó una inyección en aguja caliente. La columna capilar era una SPB-1 sulfur (polidimetilsiloxano) de Supelco, de 15 m x 0,32 mm de diámetro interno (d.i) y 4  $\mu\text{m}$  de espesor de fase. Para hacer la división de la columna que llega al puerto de olfacción y detector se empleó una columna de 30 cm x 0,32 mm d.i., desactivada de Supelco. El puerto olfatométrico se termostató mediante una resistencia para prevenir la condensación de compuestos con alto punto de ebullición.

Las condiciones cromatográficas empleadas fueron las siguientes: hidrógeno como gas portador a un flujo de 3,0 mL/min, inyección Split 1/10, volumen de inyección 1  $\mu\text{L}$ , temperatura del inyector 250 °C y temperatura del detector 250 °C. El programa de temperaturas del horno fue el siguiente: 50 °C durante 3 min, a continuación se subió hasta 100°C con una rampa de 10 °C/min, y luego hasta 250 °C a 8 °C/min, permaneciendo 10 minutos a esta temperatura.

El segundo sistema era un cromatógrafo de gases Thermo 8000 series, equipado con detector de ionización de llama (FID) y un puerto olfatométrico ODO-I de SGE. Un insert hueco y sin lana de vidrio. La columna capilar empleada fue una DB-WAX (polietilenglicol) de J&W (Folsom, CA), de 30 m x 0,32 mm de diámetro interno (d.i), 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor de fase, con una pre-columna de 3 m x 0,32 mm d.i., desactivada de

Supelco. Este mismo tipo de precolumna desactivada (en este caso 30 cm), se empleó también para la división de la columna que va hacia el puerto olfatométrico y el detector.

Las condiciones cromatográficas empleadas fueron las siguientes: hidrógeno como gas portador a un flujo de 3,0 mL/min, inyección Split 1/10, volumen de inyección 1  $\mu$ L, temperatura del inyector 250 °C y temperatura del detector 250 °C. El programa de temperaturas del horno fue el siguiente: 50 °C durante 3 min, a continuación se subió hasta 100°C con una rampa de 10 °C/min, y luego hasta 220 °C a 8 °C/min, permaneciendo 10 minutos a esta temperatura. El puerto olfatométrico se termostató mediante una resistencia, para prevenir la condensación de compuestos con alto punto de ebullición.

## **2.2. Sesiones de olfatometría**

Para llevar a cabo las olfatometrías, se escogió un panel de seis jueces, cuatro mujeres y 2 hombres con edades comprendidas entre los 23 y los 30 años de edad, todos ellos pertenecientes al grupo LA AE y con una amplia experiencia en análisis olfatométrico. Las sesiones de olfatometría tuvieron una duración de 15 minutos en el primer sistema y de 25 minutos en el segundo sistema. Los parámetros evaluados por parte de los panelistas fueron: tiempo al que se percibe el aroma, descriptor del olor y la intensidad. Para puntuar la intensidad percibida se empleó una escala comprendida entre 0 a 3 puntos, donde: 0 es no detectado; 1 es un olor débil, apenas reconocible; 2 es un olor claro pero no intenso y 3 es un olor intenso, teniendo en cuenta también los valores intermedios.

### **3. Composición de la disolución control.**

#### **Determinación de las concentraciones que producen unas adecuadas intensidades olfatométricas.**

Inicialmente se seleccionó una lista de compuestos aromáticamente activos que suelen generar problemas en las columnas cromatográficas polares, (al eluirse con colas). Este es el caso de: metional, fenilacetaldehído, furaneol, sotolón, furfuriltiol, metionol, 3-mercapto-1-hexanol, 2-metil-3-furantiol y vainillina. Todos ellos por ser activos cromatográficamente pueden perderse en la columna y por lo tanto no pueden detectarse olfatométricamente o se huelen durante largo tiempo por la formación de colas.

Además, se seleccionaron también otros compuestos de diferente naturaleza química y características aromáticas, que se encuentran comúnmente en muestras de vino y que se perciben bien olfatométricamente y no dan problemas de elución cromatográfica. Estos son el butirato de etilo, ácido 3-metilbutírico, 3-metilbutirato de etilo, linalol, 4-etilfenol, 4-etilguaiacol,  $\beta$ -damascenona, cinamato de etilo y  $\delta$ -decalactona. Estos compuestos han sido seleccionados teniendo en cuenta también sus índices de retención para evitar problemas de coelución en la cromatografía, que afectaría el proceso de olfacción.

Para determinar la concentración en la que cada compuesto produce una señal olfatométrica clara, se prepararon disoluciones de diferentes concentraciones de cada compuesto en diclorometano. Estas disoluciones se inyectaron en el sistema cromatográfico en el que se instaló una columna

SPB-1, con el programa de temperaturas establecido. Inicialmente se inyectaron disoluciones de entre 10 ppm y 100 ppm aproximadamente para localizar los picos y los tiempos de olfacción.

Posteriormente se inyectaron disoluciones diluídas de forma sucesiva en un factor de 1/10, hasta que no fueron percibidas olfatométricamente. De esta manera se establecieron las concentraciones en las que cada compuesto se percibía con una intensidad de olfacción media 2, (en una escala de 0 a 3). En la tabla 1 aparece el listado inicial de compuestos y sus concentraciones idóneas para ser percibidas por GC-O.

Tabla 1. Información de los compuestos presentes inicialmente en la disolución control

<b>Compuestos activos cromatográficamente</b>				
	Suministrador	Pureza	Concentración (mg/L)	Descriptor de olor
Metional	Aldrich	≥ 97	0,1	Patata cocida
Fenilacetaldéhid	Aldrich	90	8	Rosas
Furaneol	Aldrich	98	1	Dulce, fresa, caramelo
Sotolon	Aldrich	97	0,1	Curry, especiado
Furfuriltiol	Aldrich	97	0,01	Tostado, café
Metionol	Aldrich	98	200	Patata cocida, metálico
3-Mercapto-1-hexanol	Interchim	≥ 95	0,1	Verde, desagradable
2-Metil-3-furantiol	Aldrich	95	0,001	Fritos
Vanillina	Panreac	99	100	Dulce, vainilla
<b>Compuestos que no dan problemas en cromatografía</b>				
	Suministrador	Pureza	Concentración (mg/L)	Descriptor de olor
Butirato etilo	Aldrich	98	50	Dulce, fruta, mora
Ácido 3-metilbutírico	Lancaster	98	10	Rancio, queso
3-Metilbutirato etilo	Fluka	98	10	Dulce, frutal, anisado
Linalol	Aldrich	95	50	Floral
4-Etilfenol	Aldrich	99	30	Cuero
4-Etilguaicol	Lancaster	98	10	Medicinal, dulce
β-Damascenona	Firmenich	90	10	Dulce, manzana asada
Cinamato etilo	Aldrich	99	5	Dulce, floral, metálico
δ-Decalactona	Lancaster	98	500	Dulce, caramelo
<b>Compuestos empleados como estándares internos</b>				
	Suministrador	Pureza	Concentración (mg/L)	Descriptor de olor
Benzoato metilo	Aldrich	99	10	Dulce, metálico, hierbas
Fenilacetato metilo	Aldrich	99	10	Rosas, floral, miel
Butirato hexilo	Aldrich	98	10	-

#### **4. Evaluaciones olfatométricas a través de disoluciones modelo**

Una vez conocidas las concentraciones en las que se huele claramente cada sustancia, se prepararon tres disoluciones modelo que contenían las sustancias activas aromáticamente, junto con los estándares de control (fenilacetato de metilo, benzoato de metilo y butirato de hexilo, 10 mg/L). Las dos primeras disoluciones (modelo 1 y modelo 2) contenían sólo parte de los odorantes de manera que cada compuesto se eluyó perfectamente en la columna con tiempos de separación de al menos de 20 segundos con otros compuestos (ver tabla 2). Por su parte, la tercera disolución (modelo 1+2) contenía todos los odorantes.

##### **4.1. Evaluación en columna cromatográfica SPB-1**

Estas tres disoluciones: modelo 1, modelo 2 y la disolución conjunta (modelo 1+2), fueron evaluadas olfatométricamente por el panel de jueces en el primer sistema cromatográfico (columna SPB-1). La tabla 2 muestra los compuestos evaluados en cada disolución y las intensidades medias obtenidas en estas evaluaciones olfatométricas.

Tabla 2. Lista de compuestos contenidos en las disoluciones modelo 1, modelo 2 y modelo 1+2, tiempo de olfacción (en columna SPB-1) y valores medios de intensidad.

Compuesto	$t_{\text{olfacción}}^{\text{(min)}}$	<i>Intensidad</i>					
		Modelo 1		Modelo 2		Modelo 1+2	
		$\bar{X}$ (n=6)	s	$\bar{X}$ (n=6)	s	$\bar{X}$ (n=6)	s
Butirato de etilo	5,44	1,8	0,5	2,0	0,3	1,5	0,9
Ácido 3-metilbutírico	6,26	1,8	0,4	-	-	2,0	0,3
3-Metilbutirato de etilo	6,50	-	-	2,0	0,6	1,7	0,3
2-Metil-3-furantiol	7,03	1,7	0,5	1,6	0,5	1,3	0,8
Metional	7,28	-	-	1,5	0,6	1,5	0,8
Furfuriltiol	7,49	1,6	0,5	-	-	1,3	0,9
Metionol	8,56	1,8	0,5	2,0	0,8	2,0	0,8
Fenilacetaldehído	10,13	1,9	0,4	-	-	1,7	0,3
Furaneol	10,25	-	-	1,2	0,7	1,1	0,9
Sotolón	11,14	2,3	0,5	1,8	0,4	2,1	0,7
Linalol	11,37	1,8	0,9	-	-	1,7	0,9
3-Mercapto1-hexanol	11,45	-	-	2,3	0,5	2,4	0,4
4-Etilfenol	12,37	2,8	0,3	2,6	0,5	2,4	0,5
4-Etilguaiacol	14,42	1,9	0,6	1,8	0,3	1,8	0,3
Vanillina	16,21	2,4	0,4	-	-	2,2	0,4
$\beta$ -Damascenona	16,33	-	-	1,3	1,1	1,0	0,9
Cinamato de etilo	17,4	1,3	0,4	-	-	1,0	0,6
$\delta$ -Decalactona	17,58	-	-	2,5	0,5	2,5	0,6

X: valores medios de intensidad, s: desviación estándar

Las concentraciones de cada uno de los compuestos son las que aparecen en la tabla 1. Como se puede observar, los valores de intensidad estuvieron comprendidos entre 1,2 y 2,5, lo que indica que los compuestos se percibieron claramente por el panel. Además se observa una buena reproducibilidad por los bajos valores de desviación obtenidos entre jueces.

#### 4.1.1. Evaluación de la presencia de interferencias en la columna SPB-1

Como se puede observar en la tabla 2, algunos compuestos presentan tiempos de olfacción muy cercanos, por lo que es de esperar que sus intensidades se vean afectadas, bien por efecto de adaptación o bien por efecto de fatiga de los catadores. Esto ocurre sobre todo en el caso de linalol y 3-mercapto-1-hexanol que sólo se diferencian por 8 segundos, presentando además otros odorantes que eluyen muy cerca, tanto con anterioridad como con posterioridad. También es el caso de las parejas formadas por el fenilacetaldehído y furaneol y de la vanillina y  $\beta$ -damascenona, que eluyen en sólo 12 segundos de diferencia entre ellos, del 3-metilbutirato de etilo y 2-metil-3-furantiol con 13 segundos de diferencia y del metional y furfuriltiol que se llevan 21 segundos. Para evaluar el efecto de estas posibles interferencias sobre la intensidad de los odorantes se compararon las intensidades medias de las disoluciones modelo 1 y 2 con respecto a la disolución conjunta (modelo 1+2), que contenía los 18 compuestos seleccionados. Para esto se aplicó un *test t* de comparación de medias. Los resultados indicaron que aunque se observaron menores intensidades para la mayoría de odorantes durante la evaluación de la disolución conjunta, estas diferencias no fueron significativas a un nivel de significancia del 95% ( $p < 0,05$ ). Con lo cual se puede concluir que las cortas distancias en los tiempos de olfacción entre alguna pareja de odorantes no han sido suficientes para afectar de forma significativa a la intensidad de olfacción de los mismos.

## 4.2. Evaluación en columna cromatográfica DB-WAX

Una vez construida la disolución modelo (1+2), se inyectó en el segundo sistema olfatométrico, al cual se le había instalado una columna polar (DB-WAX), con el fin de observar el comportamiento de esta disolución y evaluar el efecto de este cambio de columna en la intensidad de los odorantes. La disolución modelo fue evaluada olfatométricamente por los seis jueces con tres réplicas por juez. Los valores medios de las intensidades obtenidas se muestran en la tabla 3.

Con el fin de comparar estos resultados con los obtenidos en el primer sistema (columna SPB-1), se recopilaron los datos obtenidos en base a tres réplicas y se obtuvieron los valores medios, estos valores se muestran también en la tabla 3. Se realizó un *test t de datos emparejados*, por medio del cual se observó que existen diferencias importantes entre los valores de intensidad en los dos sistemas olfatométricos, como se puede observar en la misma tabla. La mayoría de los odorantes se percibieron con menor intensidad en el segundo sistema (columna DB-WAX), además, un *test t* de comparación de medias reveló que en 7 compuestos (metionol, fenilacetaldehído, furaneol, sotolon, 4-etilfenol, vanillina y  $\delta$ -decalactona), las diferencias de intensidad fueron significativas. En el caso del furaneol, sotolón y  $\delta$ -decalactona, se podría atribuir las menores intensidades a posibles interferencias. Tal y como se aprecia en la tabla 3, el tiempo de olfacción del furaneol es de sólo 5 segundos más que el del 4-etilguaiacol, el sotolón eluye 9 segundos después del 4-etilfenol y 7 segundos antes que la  $\delta$ -decalactona, con lo cual esta última también tendría una interferencia previa con el sotolón. Esto podría afectar en cierta medida a la olfacción de



estos compuestos, por lo cual se llevó a cabo la evaluación de los mismos, pero de forma individual.

Tabla 3. Comparación de la evaluación olfatométrica de la disolución modelo en las dos columnas ensayadas.

Compuesto	SPB-1			DB-WAX			$\frac{\bar{X}_{SPB1} - \bar{X}_{DBWAX}}{s}$	$t_e$
	$t_{olfacción}$ (min)	$\bar{X}$ (n=18)	s	$t_{olfacción}$ (min)	$\bar{X}$ (n=18)	s		
Butirato de etilo	5,44	1,9	0,8	3,48	1,7	0,5	0,2	1,0
Ácido 3-metilbutírico	6,26	2,0	0,9	14,13	1,6	1,0	0,3	1,1
3-Metilbutirato de etilo	6,48	1,8	0,9	4,21	1,6	0,8	0,2	0,8
2-Metil-3-furantiol	7,03	1,3	1,6	8,32	1,1	1,0	0,2	0,4
Metional	7,28	1,6	0,7	10,54	1,4	0,9	0,2	0,7
Furfuriltiol	7,49	1,5	1,1	10,33	1,2	0,7	0,3	0,8
Metionol	8,56	1,9	0,6	15,04	1,4	1,1	0,5	<b>1,9</b>
Fenilacetaldehído	10,13	1,8	0,7	13,56	0,6	1,3	<b>1,2</b>	<b>3,4</b>
Furaneol	10,25	1,1	1,0	19,36	0,5	1,1	0,6	<b>1,6</b>
Sotolón	11,14	2,1	0,6	21,44	0,7	0,8	<b>1,3</b>	<b>5,7</b>
Linalol	11,37	1,7	0,7	12,20	1,4	1,0	0,3	1,0
3-Mercapto 1-hexanol	11,45	2,3	0,9	16,54	1,9	1,1	0,4	1,3
4-Etilfenol	12,37	2,5	0,6	21,35	1,2	1,3	<b>1,3</b>	<b>3,8</b>
4-Etilguaiacol	14,42	1,8	0,3	19,31	1,5	1,1	0,4	1,4
Vanillina	16,21	2,4	0,7	26,53	0,9	1,0	<b>1,5</b>	<b>4,8</b>
$\beta$ -Damascenona	16,33	1,2	0,9	16,40	1,4	0,4	-0,2	1,0
Cinamato de etilo	17,38	1,1	1,0	20,53	1,1	0,6	0,0	0,2
$\delta$ -Decalactona	17,55	2,4	0,7	21,51	1,6	1,1	<b>0,9</b>	<b>2,9</b>
							$t_e = 4,6$	$t_c (0,05;34 \text{ gl}) = 2,03$
							$t_c (17 \text{ gl}) = 2,1$	$t_c (0,1;34 \text{ gl}) = 1,7$

$\bar{X}$ : valor medio, s: desviación estándar,  $t_e$ : valor de t experimental,  $t_c$ : valor de t crítica

#### 4.2.1. Evaluación de la presencia de interferencias en la columna DB-WAX

Para evaluar el efecto de las posibles interferencias en este sistema (columna DB-WAX) se prepararon disoluciones individuales de los

compuestos afectados, las cuales fueron sometidas a la evaluación olfatométrica por parte de los jueces con dos replicas por juez. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4. Evaluación olfatométrica de interferencias potenciales en la columna DB-WAX

Compuesto	$t_{\text{olfacción}}$ (min)	Disolución conjunta		Disoluciones individuales		$t_e$
		$\bar{X}$ (n=18)	s	$\bar{X}$ (n=12)	s	
4-Etilguaiacol	19,31	1,5	1,1	1,6	0,5	0,4
Furaneol	19,36	0,5	1,1	1,3	0,7	<b>2,3</b>
4-Etilfenol	21,35	1,2	1,3	1,5	0,5	0,7
Sotolón	21,44	0,7	0,8	1,3	0,7	<b>2,0</b>
$\delta$ -Decalactona	21,51	1,6	1,1	2,0	0,6	<b>1,6</b>

$t_{c(0,05;28gl)}=2,05$

$t_{c(0,1;28gl)}=1,7$

$\bar{X}$ : valor medio, s: desviación estándar,  $t_e$ : valor de t experimental,  $t_c$ : valor de t crítica

Como se puede observar, todos los compuestos evaluados individualmente muestran un incremento en la intensidad, especialmente patente en el furaneol que pasa de 0,5 a 1,3 y en el sotolón que pasa de 0,7 a 1,3. También la  $\delta$ -decalactona tiene un aumento importante, (de 1,6 a 2,0). Estos resultados nos permiten atribuir las diferencias de intensidad obtenidas entre los dos sistemas olfatométricos a las interferencias debidas a compuestos que eluyen antes (interferencias anteriores), lo cual afecta significativamente la detección de los odorantes. En el caso de 4-etilguaiacol y 4-etilfenol, éstos sólo presentan interferencias posteriores (de compuestos que eluyen después) y como puede verse en la tabla los valores medios de intensidad no aumentaron significativamente al ser evaluados de forma individual, lo cual prueba en este caso que las interferencias posteriores no afectan mucho mas la olfacción de los compuestos.

En el caso de otros compuestos como el metionol, fenilacetaldehído y vanillina que no presentan interferencias en las zonas de olor, las diferencias pueden deberse a otras causas. En el caso del fenilacetaldehído, se ha observado una mayor asimetría del pico en la columna DB-WAX, por la formación de cola, debido a la actividad de la columna con este tipo de compuestos, lo que en principio podría explicar la menor intensidad de olfacción. En el caso de la vanillina, se observa claramente una mayor anchura del pico cromatográfico y una mayor relación área/altura en la columna polar. Esto puede ser debido a que es un compuesto que se eluye tarde, cuando el horno ha alcanzado la temperatura máxima de 220 °C y se mantiene constante, con lo cual el pico tiende a salir más ancho y a oler durante varios segundos.

Por otro lado, se observó que el tiempo al que se detectan olfatométricamente los compuestos que se eluyen en el último tramo del cromatograma experimentaban un retraso con respecto al tiempo de retención, y además el olor perduraba durante varios segundos. Para corregir esta alteración se decidió cambiar la columna inerte que permite hacer la división de la columna hacia el puerto olfatométrico y el detector. Esta es una columna desactivada de 20 cm de longitud. Una vez instalada esta nueva columna se evaluó nuevamente la disolución modelo por los jueces por duplicado. Los resultados muestran una mejora en la percepción de la intensidad de la mayoría de los compuestos, como puede verse en la siguiente tabla.

Tabla 5. Comparación de las intensidades olfatométricas obtenidas entre la columna SPB-1 y la DB-WAX después del cambio de la columna de división.

Compuesto	SPB-1		DB-WAX <sub>c</sub>			
	$\bar{X}$ (n=18)	s	$\bar{X}$ (n=12)	s	$\frac{\bar{X}_{SPB-1} - \bar{X}_{DB-WAX}}$	$t_c$
Butirato de etilo	1,9	0,8	1,5	0,9	0,3	1,1
Ácido 3-metilbutírico	2,0	0,9	1,7	0,5	0,3	1,0
3-Metilbutirato de etilo	1,8	0,9	1,7	1,0	0,1	0,4
2-Metil-3-furantiol	1,3	1,6	1,2	1,2	0,1	0,1
Metional	1,6	0,7	1,7	1,2	-0,1	0,3
Furfuriltiol	1,5	1,1	1,3	0,7	0,2	0,6
Metionol	1,9	0,6	1,5	1,1	0,4	1,1
Fenilacetaldehído	1,8	0,7	1,3	0,8	0,5	<b>1,7</b>
Furaneol	1,1	1,0	0,4	1,1	0,7	<b>1,7</b>
Sotolón	2,1	0,6	1,5	0,7	0,5	<b>2,1</b>
Linalool	1,7	0,7	1,4	0,5	0,3	1,5
3-Mercapto1-hexanol	2,3	0,9	1,5	0,5	0,8	<b>3,3</b>
4-Etilfenol	2,5	0,6	1,5	1,1	1,0	<b>2,7</b>
4-Etilguaiaicol	1,8	0,3	1,5	1,1	0,3	0,9
Vanillina	2,4	0,7	2,2	0,9	0,2	0,7
$\beta$ -Damascenona	1,2	0,9	1,5	1,1	-0,3	0,7
Cinamato de etilo	1,1	1,0	1,0	0,8	0,1	0,3
$\delta$ -Decalactona	2,4	0,7	2,2	1,1	0,3	0,8

$$t_{c(0,05;28 \text{ gl})} = 2,05$$

$$t_{c(0,1;28 \text{ gl})} = 1,7$$

c Intensidades estimadas una vez cambiada la columna de división,  $\bar{X}$ : valor medio, s: desviación estándar,  $t_c$ : valor de t experimental,  $t_c$ : valor de t crítica

Como se puede observar, los compuestos vanillina y  $\delta$ -decalactona han aumentado su intensidad después del cambio de la columna de división, obteniendo intensidades similares a las obtenidas con la columna SPB-1, lo cual ha permitido corregir las diferencias iniciales. También se han podido corregir estas diferencias en el caso de metionol y 4-etilguaiaicol.

Sin embargo, en el caso de fenilacetaldehído las intensidades siguen siendo menores con la columna DB-WAX, lo que se ha atribuido a la actividad de la columna con este compuesto. Mientras que en el caso de furaneol y sotolón las diferencias son debidas a las interferencias como se mostró anteriormente.

El 3-mercapto-1-hexanol ha sido percibido con menor intensidad en este caso. Sin embargo esto podría ser provocado por la poca estabilidad de este compuesto.

En el caso del 4-etilfenol, la menor intensidad en el segundo sistema puede deberse en parte a interferencias de compuestos que eluyen después, según los resultados obtenidos en la evaluación de forma individual. Sin embargo, esto sólo aumentaría 0,3 puntos el valor de intensidad media como se mostró anteriormente en la tabla 4. Por otro lado, es importante la presencia de la  $\delta$ -decalactona que se eluye próxima al 4-etilfenol (16 segundos después) y que además está presente en una alta concentración (500 mg/L), lo cual puede afectar a la olfacción de este fenol.

## **5. Implementación de un protocolo de control para olfatometría**

Teniendo en cuenta los ensayos realizados, ha sido posible establecer un protocolo de control por medio de una disolución modelo conteniendo aquellos compuestos que cumplen las siguientes características:

- No tener interferencias anteriores

- Ser estables en el tiempo
- Pertener a diferentes familias aromáticas

La lista de compuestos que cumplen con estas características y sus concentraciones se muestran a continuación (tabla 6). Algunos compuestos como el 4-etilfenol y 4-etilguaicol se han eliminado para evitar interferencias con otros odorantes. A partir de esto se ha preparado una disolución que se empleará tanto como disolución de entrenamiento para los jueces, como de control del proceso olfatométrico. Para ello se han tenido en cuenta las intensidades de olfacción que deben ser percibidas para asegurar una correcta olfacción de los odorantes seleccionados.

Tabla 6. Lista de compuestos que conforman la disolución definitiva de control olfatométrico.

Compuesto	Concentración mg/L	Intensidad (SPB-1)	Intensidad (DB-WAX)
Butirato de etilo	50	1,9 ± 0,8	1,5 ± 0,9
Ácido 3-metilbutírico	10	2,0 ± 0,9	1,7 ± 0,5
3-Metilbutirato de etilo	10	1,8 ± 0,9	1,7 ± 1,0
2-Metil-3-furantiol	0,001	1,3 ± 1,6	1,2 ± 1,2
Metional	0,1	1,6 ± 0,7	1,7 ± 1,2
Furfuriltiol	0,01	1,5 ± 1,1	1,3 ± 0,7
Metionol	200	1,9 ± 0,6	1,5 ± 1,1
Fenilacetaldehído	8	1,8 ± 0,7	1,3 ± 0,8
Furaneol	1	1,1 ± 1,0	*1,3 ± 0,7
Sotolón	0,1	2,1 ± 0,6	*1,3 ± 0,7
Linalol	50	1,7 ± 0,7	1,4 ± 0,5
Vanillina	100	2,4 ± 0,7	2,2 ± 0,9
β-Damascenona	10	1,2 ± 0,9	1,5 ± 1,1
Cinamato de etilo	5	1,1 ± 1,0	1,0 ± 0,8
δ-Decalactona	500	2,4 ± 0,7	2,2 ± 1,1

\* valores de intensidad sin interferencias

## 6. Conclusiones

- Se ha preparado una disolución de control, portadora de 15 compuestos de diferentes familias aromáticas, que permite evaluar el análisis olfatométrico. Esta disolución se empleará también como disolución de entrenamiento de los jueces.
  
- Las interferencias provocada por compuestos que se eluyen muy próximos en un proceso olfatométrico puede disminuir significativamente la percepción de los odorantes. Se ha visto que el efecto de las interferencias anteriores es especialmente importante.
  
- Se ha ratificado la importancia de llevar a cabo la evaluación olfatométrica en columnas de diferente polaridad, sobre todo en el caso de que existan posibles interacciones con las columnas, o que haya interferencias que puedan enmascarar algunos odorantes.

## **Capítulo 3. Caracterización de perfiles olfatométricos de piscos**

### **1. Cromatografía de gases con detección olfatométrica (GC-O)**

Como se mencionó anteriormente, el análisis olfatométrico requiere una técnica de extracción eficiente, que permita obtener un extracto representativo de los componentes más volátiles de una muestra. La combinación de la técnica basada en el espacio de cabeza dinámico y extracción en fase sólida (DHS-SPE), ideada y ensayada en numerosas ocasiones por el grupo de investigación LA AE (Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología), ha dado buenos resultados en la extracción de los componentes volátiles de bebidas alcohólicas como el vino [1, 7-9]. Por esta razón se ha recurrido a esta estrategia en este estudio. Sin embargo, la aplicación de esta técnica a muestras de pisco, ha requerido la re-optimización de ciertos parámetros.

A continuación se describen las diferentes etapas del análisis olfatométrico, así como la optimización del proceso de extracción para muestras de pisco y los controles cromatográficos establecidos.



### **1.1. Reactivos y estándares**

Se han utilizado los disolventes: diclorometano, etanol y metanol de grado analítico HPLC suministrados por Merck (Darmstadt, Alemania). Resinas LiChrolut EN de Merck (Darmstadt, Alemania) y cartuchos de polipropileno de Varian (Walnut Creek, California, USA). El agua pura se ha obtenido del sistema de purificación Milli-Q (Millipore, USA).

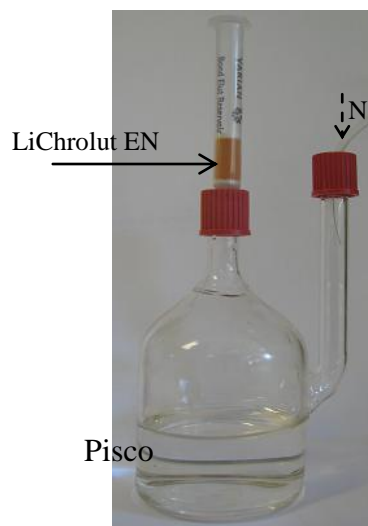
Los patrones químicos: butirato de hexilo, benzoato de metilo y fenilacetato de metilo, empleados como estándares internos en el análisis olfatométrico, se obtuvieron de Aldrich (Gillingham, UK) y Fluka (Buchs, Suiza). Los estándares utilizados para la identificación de los odorantes son de Aldrich (Gillingham, UK), Fluka (Buchs, Suiza), Merck (Darmstadt, Alemania) y Lancaster (Strasbourg, Francia). La disolución de alcanos (C8-C28) empleada para el cálculo de los índices de retención se adquirió en Fluka (Buchs, Suiza) y se trabajó con una disolución de 5 mg/L en diclorometano.

### **1.2. Preparación de un extracto representativo**

El proceso de extracción tiene lugar en un sistema de purga y trampa en espacio de cabeza dinámico acoplado a la extracción en fase sólida (DHS-SPE) que ha sido diseñado por el grupo de investigación LA AE [9] (ver figura 2). Este sistema emplea nitrógeno inerte como gas de purga y resinas LiChrolut EN como trampa para retener los componentes volátiles de la muestra, que en este caso es el pisco. Estas resinas fueron

seleccionadas por su alta eficiencia en la extracción de compuestos volátiles, demostrada en otras bebidas alcohólicas [10]. Los cartuchos de extracción en fase sólida se prepararon utilizando tubos de polipropileno estándar para SPE, (0,8 cm de diámetro interno, 3 mL de volumen interno), empaquetados con 400 mg de las resinas LiChrolut EN.

Figura 2. Sistema DHS-SPE



La extracción incluye los siguientes pasos:

- *Acondicionamiento de la resina*: Se hace pasando a su través 20 mL de diclorometano y aplicando vacío hasta que la resina queda completamente seca.

- *Extracción*: El cartucho con las resinas se ubica en la salida superior del recipiente de vidrio del sistema de extracción DHS-SPE, donde se ha introducido previamente un volumen de 80 ml de muestra, como se muestra en la figura 2. La salida lateral del sistema se conecta a una corriente de nitrógeno y se le hace pasar a través del espacio de cabeza un flujo

controlado de 500 mL/min durante un tiempo determinado según el tipo de muestra. De esta manera los componentes volátiles desprendidos son atrapados en el lecho de resinas.

- *Elución:* Se hace con 3,2 mL de diclorometano con 5% de metanol. Al extracto obtenido se le adicionan 40  $\mu$ L de una disolución con 3 estándares internos (butirato de hexilo, benzoato de metilo, fenilacetato de metilo) de 30 mg/L en diclorometano, con el fin de evaluar y controlar el análisis cromatográfico.

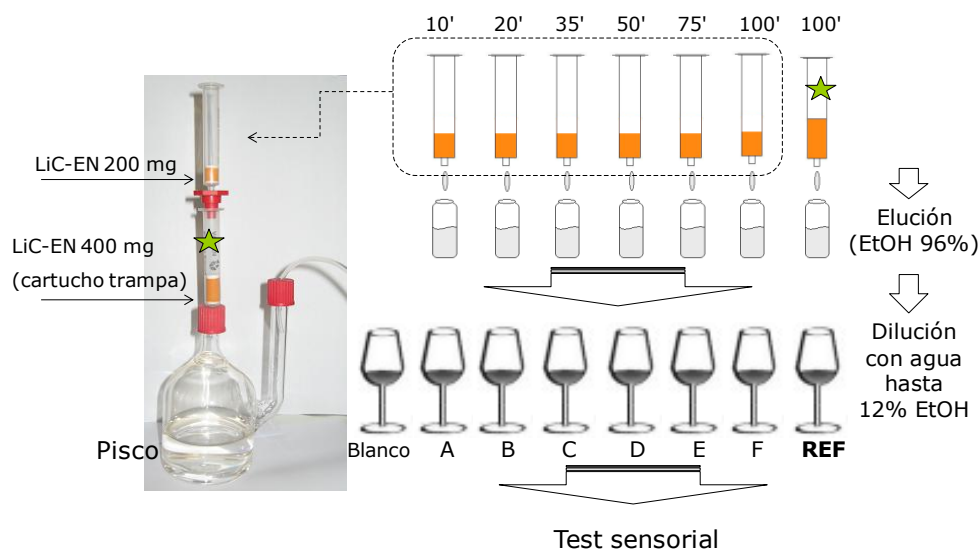
- *Concentración:* Finalmente el extracto es concentrado bajo una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen final de 200  $\mu$ L.

### **1.3. Optimización del tiempo de purga en el sistema DHS-SPE para piscos**

En trabajos anteriores en los cuales se han analizado muestras de vino ( $\approx$ 12 % etanol), se estimó el tiempo de purga óptimo en 100 minutos a temperatura ambiente [9]. Sin embargo, teniendo en cuenta que la concentración de etanol en las muestras de piscos representa entre un 38% y 48 %, se creyó necesario optimizar este tiempo de purga de la extracción con el fin de evitar la pérdida de componentes volátiles por saturación del lecho de resinas debido al alto contenido de alcohol. Para ello, se pensó realizar un ensayo para evaluar a partir de qué momento de la extracción se empiezan a perder los volátiles.

El ensayo consistió en llevar a cabo una purga de un total de 100 minutos, colocando 80 mL de pisco puro en el sistema de extracción DHS-SPE, y utilizando un cartucho con 400 mg de la resina Lichrolut EN como trampa. A lo largo de este tiempo se fueron colocando diferentes cartuchos con 200 mg de la misma resina, en serie con el cartucho trampa, que se fueron reemplazando en diferentes tiempos, como se muestra en la figura 3. Un primer cartucho permaneció durante 10 minutos, y transcurrido este tiempo se reemplazó por uno nuevo que permaneció los 10 minutos siguientes. A continuación, un tercer y cuarto cartucho permanecieron 15 minutos cada uno y un cuarto y quinto, 25 minutos respectivamente hasta completar los 100 minutos de la purga. Los componentes volátiles atrapados en cada uno de estos seis cartuchos de 200 mg de resinas fueron eluidos con 1,6 mL de etanol y el cartucho trampa de 400 mg se eluyó con 3,2 ml del mismo disolvente. Posteriormente, todos los extractos fueron diluidos con agua destilada hasta una concentración de 12 % de etanol, para ser sometidos a un análisis sensorial (ver figura 3).

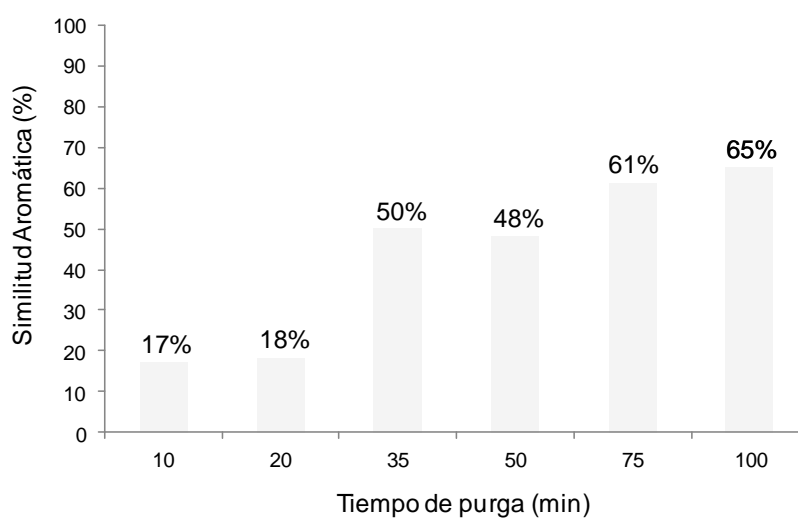
Figura 3. Esquema del experimento diseñado para evaluar la pérdida de compuestos aromáticos por la saturación de la resina, provocada por un alto contenido de alcohol.



Para llevar a cabo este análisis sensorial, los seis extractos diluidos, un blanco conteniendo agua/etanol al 12% y la muestra de referencia, fueron servidos en copas y marcados con las letras A, B, C, D, E, F, ref y blanco. La muestra de referencia correspondía al extracto obtenido del cartucho trampa que contiene 400 mg de la resina y que permaneció durante los 100 minutos de la purga a la salida del sistema de extracción. Cada copa contenía uno de los extractos puestos al azar y todas ellas fueron sometidas a la evaluación sensorial por parte de un panel conformado por ocho catadores. La prueba consistió en dar una puntuación a cada copa en una escala de 0 a 10, según su intensidad fuera más o menos parecida a la muestra de referencia. Es decir, que una mayor puntuación se traduce en una mayor similitud con la muestra de referencia, lo cual indica una pérdida mayor de volátiles al no retenerse en el cartucho trampa.

La figura 4 representa el porcentaje de aroma perdido en una muestra de pisco ( $\approx 40\%$  etanol), respecto al tiempo de purga en el sistema de extracción (DHS-SPE), como resultado de las puntuaciones proporcionadas por el panel de catadores que llevó a cabo el análisis sensorial de los extractos diluidos recogidos a diferentes tiempos.

Figura 4. Gráfica de optimización del tiempo de extracción dependiendo de la similitud aromática entre los extractos obtenidos y el extracto original.



Como se puede observar, los extractos obtenidos de los cartuchos que permanecieron durante los primeros 10 minutos de purga y entre los 10 y 20 minutos de purga, fueron completamente diferentes a la muestra de referencia desde el punto de vista sensorial. De hecho, estos extractos no fueron considerados diferentes al blanco (etanol diluido), lo cual indica que durante estos primeros 20 minutos no ha tenido lugar aún la saturación de la resina y por lo tanto no ha habido una pérdida importante de componentes volátiles. Sin embargo, el extracto tomado del tercer cartucho (que permaneció entre los 20 y 35 minutos de la purga) obtuvo un alto porcentaje

de similitud con respecto a la referencia, indicando que la ruptura de la trampa ocurre a partir de este intervalo de tiempo. Esto indica que la pérdida de componentes volátiles se incrementa a medida que aumenta el tiempo de purga, de tal manera que al minuto 35 ya se había perdido un 50% del aroma, y en el minuto 100 hasta un 65%. Como consecuencia de estos resultados se determinó que el tiempo más conveniente de exposición de las muestras de pisco al sistema de extracción por purga y trampa fuera como máximo de 20 minutos, para evitar una pérdida importante de componentes volátiles.

#### **1.4. Condiciones cromatográficas (GC-O)**

*El análisis cromatográfico*, se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Thermo 8000 series, equipado con detector de ionización de llama (FID), un puerto olfatométrico ODO-I de SGE (Ringwood, Australia) y una columna capilar DB-WAX (polietilenglicol) de J&W (Folsom, CA), de 30 m x 0,32 mm de diámetro interno (d.i), 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor, y una pre-columna de 3 m x 0,32 mm d.i., de Supelco (Bellefonte, PA).

Las condiciones cromatográficas empleadas fueron las siguientes: hidrógeno como gas portador a un flujo de 3,5 mL/min, inyección splitless, volumen de inyección 1  $\mu\text{L}$ , temperatura del inyector 250 °C y temperatura del detector 250 °C. El programa de temperaturas del horno fue el siguiente: 40 °C durante 5 min, a continuación se subió hasta 100°C con una rampa de 4 °C/min, y luego hasta 220 °C a 6 °C/min, permaneciendo 20 minutos a esta temperatura. El puerto olfatométrico se termostató mediante una resistencia, para prevenir la condensación de compuestos con alto punto de

ebullición. El análisis cromatográfico fue evaluado por medio de los tres estándares internos adicionados al extracto antes de su concentración.

### **1.5. Control de las etapas de concentración e inyección del extracto en el sistema GC-O**

La concentración del extracto y la inyección cromatográfica en el sistema olfatométrico representan una fuente importante de variación que debe ser controlada para evitar una alteración en el proceso de olfacción y de esta manera asegurar la fiabilidad de los resultados del análisis GC-O. Por esta razón, se adicionaron una serie de estándares internos (butirato de hexilo, benzoato de metilo y fenilacetato de metilo) al extracto antes de ser concentrado, y se monitorizaron las áreas resultantes en cada una de las inyecciones efectuadas. Los estándares internos escogidos son compuestos de diferente naturaleza química entre sí y que sobre todo no están presentes en muestras de vino, sus índices de retención en columna polar son 1426, 1649 y 1780 respectivamente. El primero de estos no se percibe olfatométricamente, pero si los dos últimos, aunque las zonas de olor están bien identificadas, lo que permite diferenciarlas de las producidas por la muestra real. El benzoato de metilo presenta notas descritas como “dulce” y “herbaceo” y el fenilacetato de metilo se describe con las notas “miel” y “floral”.

Se construyeron gráficos de control de Shewhart [11] para valores centrales, empleando como material de control dos extractos preparados a partir de dos muestras de pisco, que fueron inyectados durante 2 días cada uno de ellos, con 3 replicas/día. De esta manera se recopilaron un total de 12



datos, correspondientes a las áreas de cada estándar con los que se establecieron el valor central y los límites de control. Los límites de control se obtuvieron de la siguiente manera:

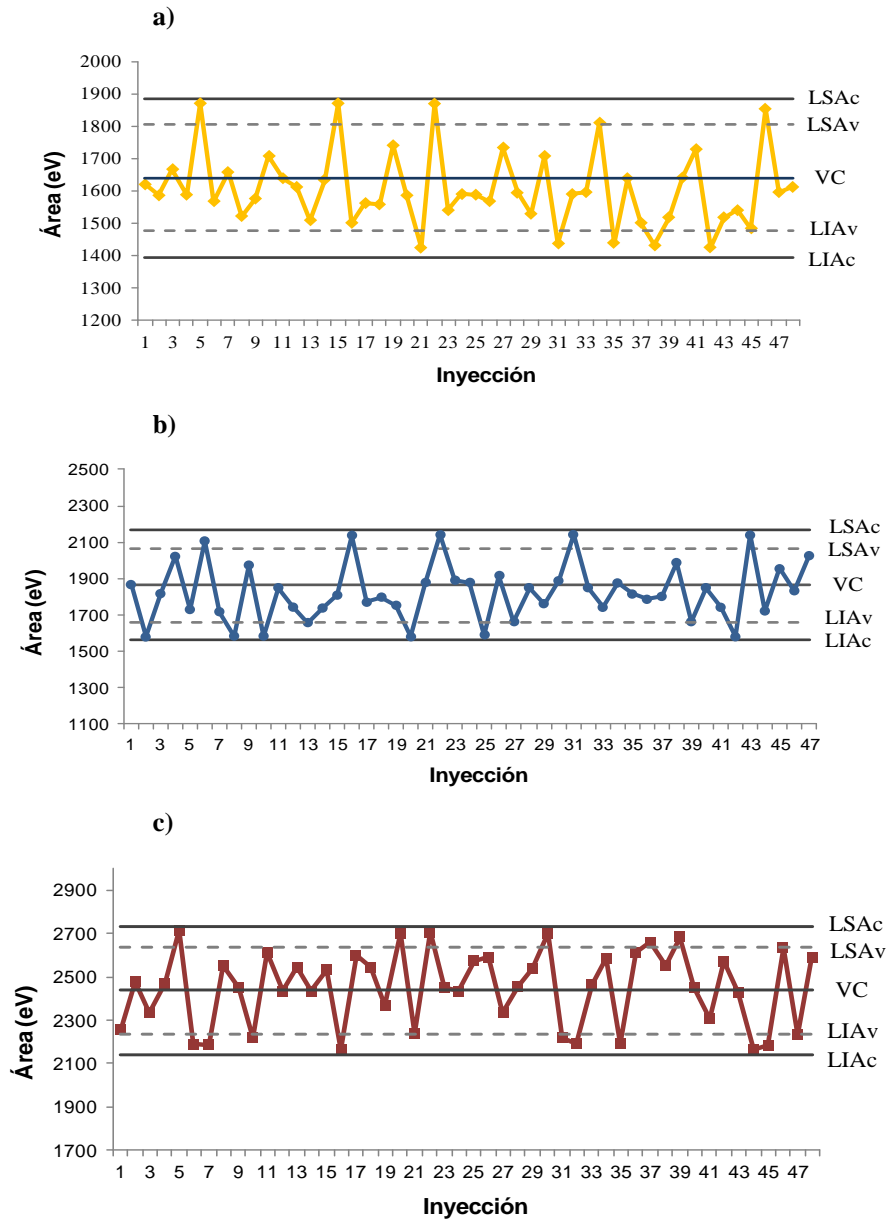
Límites de aviso:  $\bar{X} \pm 2s / \sqrt{n}$

Límites de acción:  $\bar{X} \pm 3s / \sqrt{n}$

Donde  $\bar{X}$  es el valor medio de las 12 determinaciones,  $s$  es la desviación estándar estimada a partir del promedio de las varianzas de los 4 grupos de datos, obtenidos cada uno en un día distinto, y  $n$  el número de análisis por grupo (en este caso 3).

Esto permitió evaluar y controlar el análisis cromatográfico del resto de inyecciones realizadas durante el análisis de los extractos de pisco. En la figura 5 se observa la evolución de la señal cromatográfica de cada estándar durante todo el proceso de olfatometría de los ocho extractos de pisco representativos de cada variedad que fueron evaluados por seis jueces. Por lo tanto, se hicieron un total de 48 inyecciones realizadas durante 16 días. Las variaciones observadas no muestran grandes alteraciones en el análisis, y en ninguna de las inyecciones se superan los límites de acción pre-establecidos, tal y como se ilustra en las figuras 5a), 5b) y 5c). A la vista de lo cual, se puede concluir que los resultados olfatométricos obtenidos fueron correctos y fiables.

Figura 5. Evolución de estándares internos en el análisis GC-O de ocho extractos de pisco que fueron evaluados por seis jueces. a) Fenilacetato de etilo, b) benzoato de metilo y c) butirato de hexilo.



LSAc: Límite superior de acción, LSAv: Límite superior de aviso, VC: Valor central, LIAv: Límite inferior de aviso, LIAc: Límite inferior de acción

*El análisis olfatométrico* se llevó a cabo por un panel de seis jueces. La duración de cada sesión de olfatometría fue de 40 minutos aproximadamente. Cada sesión se dividió en dos partes de tal manera que cada juez olió durante no más de 20 minutos seguidos, ya que estos análisis requieren mucha concentración e implican mucha fatiga. Además, no se recomienda realizar más de una sesión por día y juez.

*Los parámetros* evaluados por parte de los panelistas fueron: tiempo al que se percibe el aroma, descriptor del olor y la intensidad. Para puntuar la intensidad percibida se empleó una escala comprendida entre 0 a 3 puntos, donde: 0 es no detectado; 1 es un olor débil, apenas reconocible; 2 es un olor claro pero no intenso y 3 es un olor intenso, teniendo en cuenta también los valores intermedios. La capacidad cuantitativa de esta técnica ha sido evaluada anteriormente por Ferreira y colaboradores en el año 2003 [5].

## **1.6. Tratamiento de datos**

Los datos obtenidos de las olfatometrías, fueron expresados en términos de frecuencia modificada (FM), calculados con la fórmula propuesta por Dravnieks (1985) [12].

$$MF (\%) = \sqrt{F(\%)I(\%)}$$

Donde F (%) es la frecuencia de detección de un atributo aromático, expresado como porcentaje y I (%) es la intensidad promedio, expresada también en porcentaje.

### **1.7. Identificación de odorantes**

Los odorantes fueron identificados por comparación de sus descriptores aromáticos, índices de retención en columna polar DB-WAX ( $IR_{polar}$ ) y en la mayoría de los casos por sus espectros de masas, con respecto a los obtenidos mediante la inyección de los patrones puros. Algunos odorantes que no lograron identificarse mediante esta estrategia, fueron evaluados mediante el sistema cromatográfico multidimensional, como se describe a continuación.

## **2. Cromatografía de gases multidimensional (MDGC) para la identificación y/o confirmación de odorantes importantes**

Para identificar odorantes cuya identidad no ha sido resuelta mediante el estudio olfatométrico habitual o verificar algunas identificaciones dudosas se recurrió a un equipo de cromatografía de gases multidimensional de Varian (Walnut Creek, CA, USA), constituido por dos cromatógrafos independientes interconectados por medio de una línea de transferencia termoregulada mantenida a 200 °C. El primero con un detector de ionización de llama (GC-FID) y una columna polar y el segundo con detector de espectrometría de masas (GC-MS) y una columna no polar. A continuación se da una descripción más detallada de este sistema dual.

## 2.1. Condiciones cromatográficas

*Cromatógrafo 1 (GC-1).* Se trata de un modelo CP 3800 equipado con un inyector de temperatura programable (PTV) 1079, que permite la inyección controlada de grandes volúmenes de muestra, lo cual facilita la identificación de compuestos que se encuentren en muy bajas concentraciones. Además, posee un detector de ionización de llama (FID) y un puerto olfatómico (ODO-II de SGE, Ringwood, Australia), ambos conectados por un divisor de flujo a la salida de la columna, lo que permite monitorizar simultáneamente el efluente de esta columna. Este cromatógrafo está provisto de una válvula Deans de Valco Instruments (Houston, TX, USA) que permite transferir de forma selectiva fracciones de la primera columna (*heart-cuttings*) a la columna situada en el segundo cromatógrafo.

La primera columna es una DB-WAX (polietilenglicol) de J&W (Folsom, CA, USA), 30 m x 0,32 mm d.i., y 0,50  $\mu\text{m}$  de espesor de fase, y está conectada al inyector y a la válvula Deans. Como interfase entre la válvula Deans y los detectores FID y ODO se utilizó un tubo capilar de sílica sin fase estacionaria (30 m x 0,32 mm) de Supelco (Bellefonte, PA, USA). El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 40 °C durante 5 min, luego se subió con una rampa de 4 °C/min hasta 100 °C, y a continuación con una rampa de 6 °C/min hasta 220 °C. El FID se mantuvo a 300 °C.

*Cromatógrafo 2 (GC-2).* Es un modelo CP 3800 acoplado a un detector de espectrometría de masas de trampa iónica (Saturn 2200). Este cromatógrafo está equipado con una trampa de frío de CO<sub>2</sub> y un puerto

olfatómico (ODO-II, de SGE) situado al final de la columna, lo que permite la monitorización simultánea del efluente por GC-MS y olfatometría. La columna es una FactorFour VF 5MS (polidimetilsiloxano-5% dimetil) de Varian, 30 m x 0,32 mm d.i., y 1  $\mu\text{m}$  de espesor de fase. La columna se conectó directamente a la válvula Deans situada en el primer cromatógrafo a través de la línea de transferencia. Los primeros centímetros de esta columna en el segundo cromatógrafo atraviesan la trampa de  $\text{CO}_2$ , y el final de la columna está conectada a un divisor de flujo unido al detector MS y al ODO.

Los parámetros del espectrómetro de masas fueron: línea de transferencia a 170 °C, trampa de iones a 150 °C y corriente de emisión igual a 30  $\mu\text{A}$ . Los datos de FID y MS se registraron y procesaron mediante el *software* Workstation de Varian para Windows, versión 6.30, equipado con la librería NIST 98 (US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).

*Inyector PTV.* Este inyector contiene un insert (3,4 mm d.i.) que se rellenó con carboFrit (Restek, USA). La inyección de 40  $\mu\text{L}$  de muestra se realizó en el modo *solvent Split*. Durante la inyección, el PTV se mantuvo a baja temperatura (40 °C) y la válvula de split abierta (relación de split 1/30) para favorecer la evaporación del disolvente. Una vez que la mayoría del disolvente se ha eliminado (0,40 min), la válvula se cerró. El inyector se calentó entonces hasta 250 °C con una rampa de 200 °C/min. Después de 3 minutos la válvula de split se abrió de nuevo (relación de split 1/20).

*Intervalo de captura (heart-cutting) y delay time.* Para un odorante con tiempo de retención “t” (minutos) en la primera columna, el intervalo de captura se ha establecido en  $[t - 0,9] \pm 0,2$  (min) [13]. En esta fórmula el 0,9 es el denominado *delay time*, que es el tiempo que transcurre entre el paso de un compuesto por el punto de desvío y su tiempo de retención en el detector FID, mientras que  $\pm 0,2$  es el intervalo requerido para garantizar una transferencia cuantitativa del analito de la primera a la segunda columna en el sistema GC-GC.

## **2.2. Identificación de compuestos desconocidos o confirmación de identidades tentativas**

En el proceso de identificación, los odorantes cuya identidad se quiere investigar fueron monitorizados primero por GC-O en el primer cromatógrafo. El objetivo de esta primera evaluación olfatométrica fue seleccionar aquellas fracciones que contenían los odorantes buscados y acotar al máximo estas ventanas. A continuación se realizaron las capturas para transferir selectivamente los odorantes de interés a la segunda columna y éstos se monitorizaron simultáneamente por olfatometría y espectrometría de masas en el segundo cromatógrafo.

A pesar de la gran selectividad que ofrece esta estrategia cromatográfica, al permitir aislar exclusivamente aquellos fragmentos del cromatograma que nos interesan, no siempre se consigue poner nombre al olor percibido. En ocasiones, se logra obtener los índices de retención en ambas columnas (DB-WAX y VF5-ms), pero la concentración no es

---

suficiente y no se obtiene señal por espectrometría de masas, lo cual impide llevar a cabo una identificación de forma inequívoca.





## **Capítulo 4. Análisis químico cuantitativo**

### **1. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) para el análisis de compuestos aromáticos mayoritarios**

La cromatografía de gases con detección FID es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de bebidas alcohólicas para la cuantificación de componentes volátiles mayoritarios como los alcoholes superiores, ésteres, acetatos, aldehídos y furfural [14-16]. Estos compuestos, al estar presentes en alta concentración pueden influir de manera significativa en la calidad de un destilado.

Para las muestras de pisco, éste análisis se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por López-Vázquez y colaboradores en 2010 [16], en la que se propone una inyección directa del destilado en el cromatógrafo de gases después de la adición de un estándar interno. A continuación se describen las etapas de este análisis.

#### **1.1. Reactivos y estándares**

Se han utilizado 4-metil-2-pentanol y 4-decanol como estándares internos, los cuales fueron suministrados por Aldrich (Gillingham, UK). Los estándares empleados en la calibración se obtuvieron de Aldrich

(Gillingham, UK), Fluka (Buchs, Suiza), Merck (Darmstadt, Alemania) y Lancaster (Strasbourg, Francia).

## **1.2. Preparación de la muestra**

Se toma un volumen de 1,6 ml de muestra y se le añaden 20  $\mu\text{L}$  de una disolución de estándares internos conteniendo 4-metil-2-pentanol y 4-decanol en una concentración de 2000 mg/L en etanol. Se agita y se inyecta de forma automática 1  $\mu\text{L}$  en el cromatógrafo de gases.

## **1.3. Condiciones cromatográficas**

Para realizar este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases STAR 3400 *CX Series* de Varian, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y un auto-muestreador 8200 *CX* también de Varian. Se empleó una columna DB-WAX de Varian de 50 m, 0,32 mm de diámetro interno y 0,2  $\mu\text{m}$  de espesor. El gas portador fue hidrógeno a 4 ml/min y se inyectó en modo Split 1/10, la temperatura del detector y del inyector fue de 220°C. El programa de temperaturas del horno cromatográfico fue el siguiente: 40°C durante 3 minutos, luego una rampa a 6°C/min hasta 75°C y luego a 9°C/min hasta 220°C que se mantuvo durante 10 minutos.

## **1.4. Validación de la metodología para el análisis de piscos**

Siguiendo esta metodología, se han cuantificado un total de 18 compuestos presentes de forma mayoritaria en los piscos, para lo cual se

llevó a cabo la calibración de estos compuestos. En la tabla 1 se muestran de forma detallada los parámetros de calidad que han sido evaluados.

La linealidad del método se ha estudiado empleando disoluciones sintéticas hidroalcohólicas con un 40% de etanol (v/v), portadoras de cantidades perfectamente conocidas de analitos y estándares internos. Las rectas de calibrado se construyeron en base a 5 puntos de calibración, haciendo uso de 4 disoluciones que contenían los diferentes analitos a calibrar:

Disolución 1: 1-butanol, 1-hexanol, octanoato de etilo, 2,3-butanodiol, decanoato de etilo y  $\beta$ -feniletanol.

Disolución 2: 2-metil-1-butanol, 3-hidroxi-2-butanona, lactato de etilo y furfural.

Disolución 3: acetato de etilo, propanol, isobutanol, 3-metil-1-butanol y ácido acético.

Disolución 4: acetaldehído, isobutanol y acetato de metilo.

En todos los casos se obtuvo una buena linealidad en los rangos de trabajo y los coeficientes de correlación fueron en todos los casos superiores a 0,990.

La sensibilidad del método se ha evaluado en términos de límites de detección (L.D.). Este parámetro se estimó experimentalmente mediante el análisis de diferentes muestras de pisco conteniendo bajos niveles de analitos y se definió como la cantidad de analito que produce una señal tres veces mayor que la señal del ruido. Bajo estas condiciones experimentales establecidas, los límites de detección obtenidos presentaron valores inferiores a 0,050 mg/L en todos los casos salvo para el ácido acético,

isobutanal y acetaldehído que fueron de 0,081 mg/L, 0,10 mg/L y 0,14 mg/L respectivamente, como puede apreciarse en la tabla 1.

*La precisión del método* se evaluó en términos de reproducibilidad mediante la inyección de tres muestras de pisco durante 4 días diferentes, haciendo 4 réplicas por muestra y por día. Por lo tanto, se han realizado un total de 48 determinaciones para estimar este parámetro a través de la desviación estándar relativa (DSR %).

Tabla 1. Evaluación de los parámetros de calidad del método de análisis empleado.

Compuesto	Pendiente	Ordenada en el origen	r <sup>2</sup>	Rango de linealidad* mg/L	LD mg/L	DSR %
Acetaldehído <sup>a</sup>	0,0193	-0,1032	0,999	0,14 – 850	0,14	1
Isobutanal <sup>a</sup>	0,0350	-0,0434	0,997	0,10 – 77	0,10	5
Acetato de metilo <sup>a</sup>	0,0252	-0,0418	0,996	0,037 – 93	0,037	5
Acetato de etilo <sup>a</sup>	0,0344	0,6700	0,994	0,046 - 7100	0,046	2
Propanol <sup>a</sup>	0,0526	0,9157	0,994	0,0035 - 240	0,0035	3
Isobutanol <sup>a</sup>	0,0643	1,1783	0,994	0,015 - 1367	0,015	5
1-Butanol <sup>a</sup>		0,1217	0,992	0,0052 -98	0,0052	1
2-Metil-1-butanol <sup>a</sup>	0,0838	-0,5843	0,996	0,019 – 310	0,019	3
3-Metil-1-butanol <sup>a</sup>	0,0698	1,2302	0,994	0,014 - 1287	0,014	1
3-Hidroxi-2-butanona <sup>a</sup>	0,049	-0,4688	0,994	0,014 – 70	0,014	5
Lactato de etilo <sup>b</sup>	0,0323	-0,2798	0,996	0,027 – 399	0,027	3
1-Hexanol <sup>b</sup>	0,0493	0,1479	0,992	0,011 – 20	0,011	2
Octanoato de etilo <sup>b</sup>	0,0528	-0,0038	0,999	0,0036 – 20	0,0036	5
Furfural <sup>b</sup>	0,0289	0,0090	0,996	0,011 – 70	0,011	2
Ácido acético <sup>b</sup>	0,0183	-0,1275	0,995	0,081 - 1688	0,081	3
2,3-Butanodiol <sup>b</sup>	0,0308	-0,0115	0,993	0,027 – 200	0,027	2
Succinato de dietilo <sup>b</sup>	0,0836	-0,0338	0,999	0,0031 – 42	0,0031	4
β-Feniletanol <sup>b</sup>	0,0596	0,2279	0,992	0,0054 - 237	0,0054	2

a estándar interno: 4-metil-2-pentanol, b estándar interno: 4-decanol

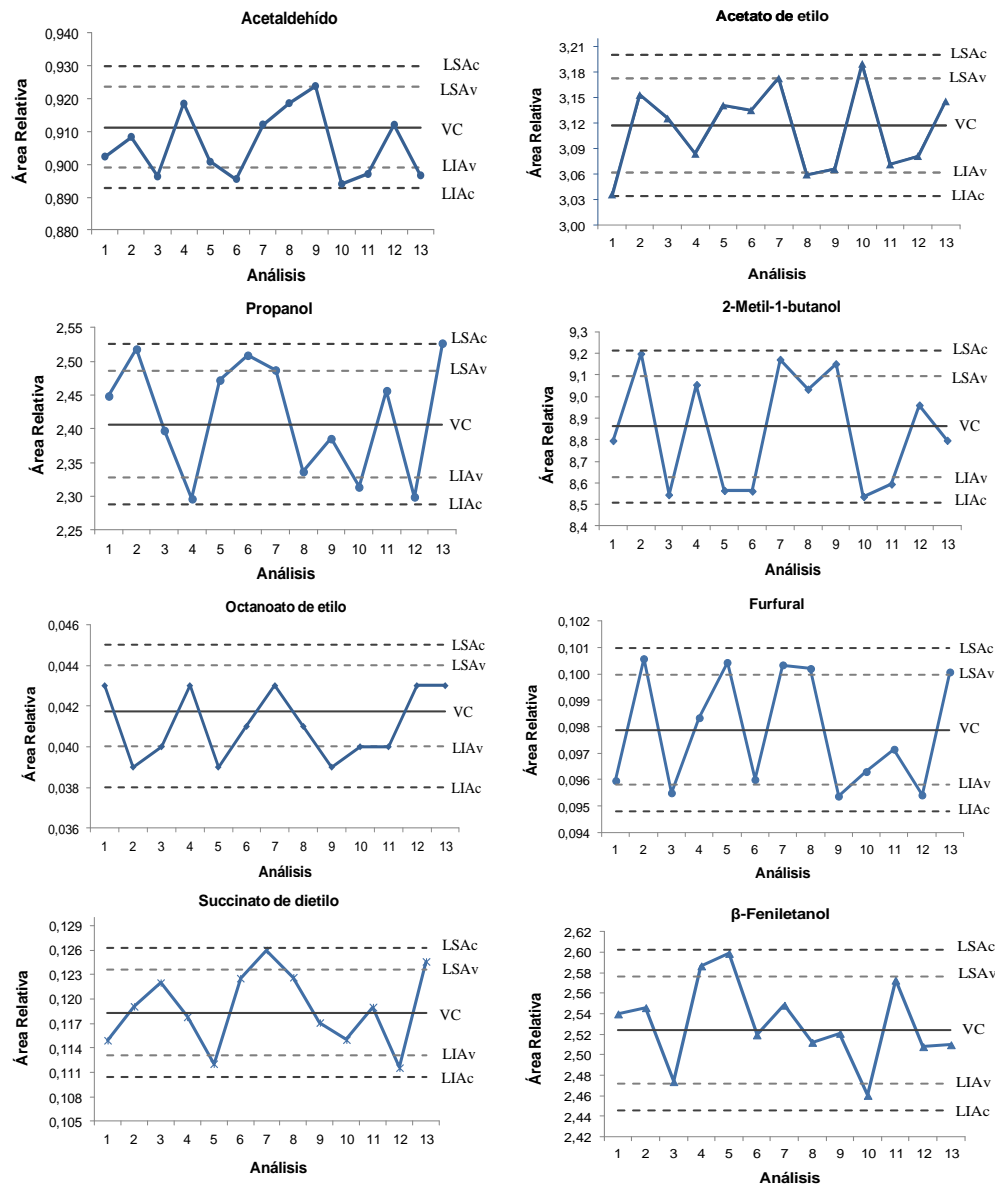
\*n=5 puntos de calibración

Los resultados, mostrados también en la tabla 1, indican que los valores de desviación estándar relativa obtenidos fueron en todos los casos inferiores o iguales al 5 %, lo cual indica una adecuada precisión en los análisis. Estos buenos resultados de precisión justifican el hecho que se hayan analizado las diferentes muestras de pisco sin réplicas.

### **1.5. Evaluación del análisis cromatográfico**

Con el fin de verificar las etapas de preparación de muestra y del sistema cromatográfico y de esta manera descartar posibles problemas y/o errores cometidos durante la metodología se estableció un protocolo de control, estableciendo unos límites de control. Estos límites se obtuvieron a partir de una muestra de pisco que fue inyectada en 4 días distintos, haciendo 4 réplicas por día. A través de estos datos, se estimó el valor central y los límites superiores e inferiores de aviso y de acción para cada uno de los compuestos analizados, permitiendo así controlar posteriores análisis de piscos. Para ello, se incluyó una muestra control en cada grupo de muestras analizadas por día, (10 aproximadamente). En la figura 1 se muestran los gráficos de Shewart para algunos de los compuestos analizados en la muestra control durante los diferentes días de análisis. Como se puede observar los valores se han mantenido dentro de los límites establecidos indicando el correcto análisis de las muestras.

Figura 1. Diagramas de Shewart de la muestra control durante el análisis de piscos por GC-FID para los compuestos: acetaldehído, 2-metil-1-butanol, acetato de etilo, octanoato de etilo, succinato de dietilo y  $\beta$ -feniletanol.



LSAc: Límite superior de acción, LSAv: límite superior de aviso, VC: valor central, LIAv: límite inferior de aviso, LIAc: límite inferior de acción

## **2. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) para el análisis de compuestos volátiles minoritarios**

Esta técnica ha permitido la identificación y cuantificación de 45 compuestos volátiles presentes en el pisco en niveles traza, que no pudieron ser detectados por GC-FID. Este análisis se ha llevado a cabo tomando como partida el método propuesto y validado por López y colaboradores [10] para el análisis de muestras de vino. Este método consiste en la obtención de un extracto mediante un proceso de extracción en fase sólida (SPE) seguido del análisis por GC-MS. Para llevar a cabo la cuantificación, se adicionan una serie de estándares internos al extracto obtenido, lo cual permite trabajar en áreas relativas.

Para aplicar esta metodología a las muestras de pisco fue preciso introducir algunas modificaciones, entre las que se incluye una recalibración de la mayoría de los compuestos, debido a los diferentes rangos de ocurrencia en vino y en pisco. A continuación se describe más detalladamente las condiciones analíticas empleadas.

### **2.1. Reactivos y estándares**

Diclorometano, etanol y metanol de grado analítico HPLC utilizados como disolventes fueron suministrados por Merck (Darmstadt, Alemania). Las resinas LiChrolut EN provienen de Merck y los cartuchos de polipropileno son de Varian. El agua pura fue obtenida del sistema de



purificación Milli-Q (Millipore, USA). Se utilizó un sistema semiautomático de extracción en fase sólida (SPE) Vac Elut 20 station de Varian (Walnut Creek, CA). Los estándares químicos utilizados para la calibración fueron suministrados por Aldrich (Steinheim, Alemania), Fluka (Buchs, Switzerland), PolyScience (Niles, USA), Lancaster (Strasbourg, Francia), y Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemania).

## 2.2. Preparación de la muestra y obtención del extracto

Previo al proceso de extracción se tomaron 15 mL de muestra de pisco y fueron diluidos hasta 50 mL con agua Milli-Q con el fin de rebajar el contenido alcohólico hasta el habitual en vino ( $\approx 12\%$  etanol). De esta manera se evita que el alto contenido en alcohol del pisco afecte a las condiciones de extracción establecidas en el método de partida.

Las etapas del proceso que permitieron obtener el extracto que fue analizado mediante GC-MS se detallan a continuación:

*-Acondicionamiento de la resina.* Se hace pasar a su través 4 ml de diclorometano, seguido de 4 ml de metanol y finalmente 4 ml de una disolución hidroalcohólica con un 12% (v/v) de etanol.

*- Extracción.* Se hacen pasar 50 ml de la muestra de pisco, (previamente diluída), a una velocidad de 2 ml/min, con ayuda del sistema de vacío. Una vez finalizada la extracción, se deja secar el lecho de resinas durante unos minutos.

- *Elución.* Los analitos son recuperados por elución con 1,6 ml de diclorometano conteniendo 1% de metanol.

Al extracto obtenido, se le adicionan 34  $\mu\text{L}$  de una disolución de estándares internos (4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 2-octanol de 200 mg/L en diclorometano). Se agita y a continuación se inyecta de forma automática en el cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas (GC-MS) un volumen de 2  $\mu\text{L}$ .

### **2.3. Condiciones cromatográficas**

Para este análisis se empleó un cromatógrafo de gases CP-3800 de Varian equipado con un detector de espectrometría de masas de trampa iónica Saturn 2200 y un sistema de automuestreo CombiPAL de CTC ANALYTICS. La columna empleada fue una DB-WAX de J&W (Folsom) de 60 m x 0,25 de diámetro interno y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor. También se trabajó con una precolumna desactivada de 3 m x 0,25 mm de diámetro interno de Supelco. El gas portador fue helio a 1 ml/min y se inyectaron 2  $\mu\text{L}$  en modo splitless. La temperatura del inyector fue inicialmente de 40 °C durante 0,3 min y luego se subió hasta 250 °C a 200 °C/min. La temperatura del horno cromatográfico fue inicialmente de 40 °C durante 3 minutos y luego se aplicó un rampa de 2 °C/min hasta 250°C.

## 2.4. Validación del método por GC-MS para el análisis de piscos

Para aplicar este método al análisis de piscos, se llevó a cabo la calibración de 45 compuestos. En la tabla 2, se detallan los correspondientes parámetros de calibración y los fragmentos de masas empleados en la cuantificación.

La linealidad del método, se evaluó por medio de disoluciones sintéticas de los patrones puros en diclorometano con concentraciones conocidas de analitos y estándares internos. Las rectas de calibrado se construyeron empleando 8 puntos.

La precisión del método fue evaluada en términos de reproducibilidad mediante el análisis de tres muestras de pisco durante 4 días diferentes y cuatro réplicas por muestra y día, lo que permitió estimar el parámetro de desviación estándar relativa, DSR (%). Como se puede ver en la tabla 2, estos valores fueron inferiores al 7 %, indicando una buena precisión de los análisis.

La sensibilidad del método fue evaluada en términos de límites de detección (L.D.), parámetro estimado experimentalmente mediante el análisis de diferentes muestras de pisco conteniendo bajos niveles de analitos y se definió con la cantidad de analito que produce una señal tres veces mayor que la señal del ruido. En todos los casos se obtuvo una sensibilidad que se adecuó al rango de aparición de cada analito en los piscos estudiados. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 2. Evaluación de los parámetros de calidad del método basado en SPE-GC-MS

Compuesto	m/z	Pendiente	Ordenada en el origen	r <sup>2</sup>	Rango de linealidad* µg/L	LD µg/L	DSR (%)
Acetato de isobutilo <sup>a</sup>	43	1,10E-03	-4,47E-02	0,993	1,30 - 1372	1,3	6
Butirato de etilo <sup>a</sup>	71	3,13E-03	9,60E-03	0,999	11,2 - 9395	11,2	5
Acetato de butilo <sup>a</sup>	56+61	1,00E-03	-5,00E-04	0,998	0,84 - 686	0,84	5
2-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	102	1,30E-03	-1,26E-02	0,992	0,10 - 686	0,1	5
Isovalerato de etilo <sup>a</sup>	57	5,00E-04	-5,00E-04	0,998	3,39 - 784	3,39	4
Acetato de isoamilo <sup>a</sup>	RIC	1,88E-02	-6,10E-03	0,988	0,44 - 3960	0,44	4
Hexanoato de etilo <sup>a</sup>	88	3,13E-03	3,61E-02	0,997	0,02 - 9395	0,02	5
<i>t</i> -Óxido de limoneno <sup>a</sup>	67	9,38E-04	1,40E-03	0,987	0,31 - 506	0,31	6
<i>c</i> -3-Hexenol <sup>b</sup>	67	8,64E-04	-1,49E-03	0,999	6,03 - 10000	6,03	5
<i>c</i> -Óxido de linalol <sup>b</sup>	59	4,37E-04	3,15E-05	0,999	0,2 - 5000	0,2	6
<i>t</i> -Óxido de linalol <sup>b</sup>	59	4,43E-04	2,47E-05	0,999	0,1 - 5000	0,1	5
$\alpha$ -Terpinoleno <sup>a</sup>	93+121+136	1,18E-03	-1,53E-06	0,999	0,1 - 1000	0,1	6
Benzaldehído <sup>a</sup>	105	1,84E-03	6,10E-03	0,999	0,14 - 3137	0,14	4
Linalol <sup>a</sup>	93+121+136	8,00E-04	6,08E-02	0,999	1,43 - 21900	1,43	5
Furoato de etilo <sup>a</sup>	95	1,25E-03	3,00E-04	0,992	0,6 - 224	0,6	5
Fenilacetaldéhído <sup>a</sup>	119+120	7,00E-04	-1,10E-03	0,999	0,3 - 997	0,3	4
Decanoato de etilo <sup>b</sup>	157+201	1,53E-03	-1,10E-02	0,992	7,3 - 15000	7,3	5
$\alpha$ -Terpineol <sup>a</sup>	121+136	2,00E-03	6,57E-02	0,997	0,29 - 7974	0,29	5
Acetato de nerilo <sup>a</sup>	69+93	3,13E-03	2,00E-04	0,995	4,8 - 147	0,3	5
$\beta$ -Citronello <sup>a</sup>	123	3,00E-04	-3,80E-03	0,999	0,12 - 3190	0,12	6
Nerol <sup>b</sup>	69	3,79E-04	8,31E-06	0,999	0,76 - 5000	0,76	6
$\beta$ -Damascenona <sup>a</sup>	121	1,20E-03	1,10E-02	0,999	0,21 - 500	0,21	6
Acetato de $\beta$ -feniletilo <sup>b</sup>	104	2,00E-03	7,39E-03	0,998	12,4 - 15000	12,39	7
Geraniol <sup>a</sup>	123	2,00E-04	-3,90E-03	0,999	1,07 - 11962	1,07	6
Guaiacol <sup>a</sup>	109+124	2,90E-03	-1,10E-02	0,994	0,10 - 150	0,1	5
Alcohol bencílico <sup>b</sup>	108	5,19E-04	9,38E-05	0,998	0,97 - 5000	0,97	3
Dihidrocinnamato de etilo <sup>a</sup>	104	1,60E-03	-7,00E-05	0,999	0,10 - 100	0,1	6
<i>c</i> -Whiskylactona <sup>a</sup>	99	2,91E-04	9,80E-03	0,913	0,55 - 668	0,55	5
<i>o</i> -Cresol <sup>a</sup>	108	8,20E-04	2,00E-06	0,995	0,14 - 47,8	0,14	5
$\gamma$ -Nonalactona <sup>a</sup>	85	1,10E-03	1,04E-02	0,997	0,17 - 590	0,17	6
4-Etilguaiaicol <sup>a</sup>	137+152	3,68E-03	-8,10E-03	0,998	0,08 - 1206	0,08	5
<i>m</i> -Cresol <sup>a</sup>	108	8,30E-04	9,00E-06	0,996	0,08 - 38	0,08	5
4-Propilguaiaicol <sup>a</sup>	137+166	4,71E-03	8,00E-04	0,995	0,02 - 183	0,02	5
Cinamato de etilo <sup>a</sup>	131	1,70E-03	1,00E-04	0,991	0,08 - 196	0,08	5
$\gamma$ -Decalactona <sup>a</sup>	85	1,54E-03	1,70E-03	0,993	0,07 - 72,5	0,07	4
4-Etilfenol <sup>a</sup>	107+122	2,00E-03	5,13E-02	0,995	0,16 - 3000	0,16	6
$\delta$ -Decalactona <sup>a</sup>	99	7,95E-04	3,00E-05	0,995	0,14 - 183	0,14	5
4-Vinilguaiaicol <sup>a</sup>	135+150	2,10E-03	3,10E-03	0,996	0,25 - 120	0,25	6
2,6-Dimetoxifenol <sup>a</sup>	154	1,86E-03	-4,70E-03	0,998	0,06 - 156	0,06	-
Famesol <sup>b</sup>	69	2,87E-04	-2,19E-04	0,999	3,22 - 5000	3,22	6
4-Vinilfenol <sup>a</sup>	120	2,00E-04	-1,70E-03	0,999	1,7 - 4981	1,7	6

Tabla 2. Continuación

Compuesto	m/z	Pendiente	Ordenada en el origen	r <sup>2</sup>	Rango de linealidad* µg/L	LD µg/L	DSR (%)
Vanillina <sup>a</sup>	151+152	2,03E-03	1,39E-02	0,992	0,03 - 100	0,03	5
Vanillato de metilo <sup>a</sup>	151+182	2,60E-03	3,90E-03	0,975	0,04 - 176	0,04	5
Vanillato de etilo <sup>a</sup>	151+196	2,19E-03	-8,30E-02	0,995	0,05 - 891	0,05	6
Acetovanillona <sup>a</sup>	151+166	2,02E-03	-3,06E-02	0,997	0,03 - 335	0,03	-
Siringaldehído <sup>a</sup>	181+182	1,34E-03	-2,37E-02	0,995	0,02 - 522	0,02	-

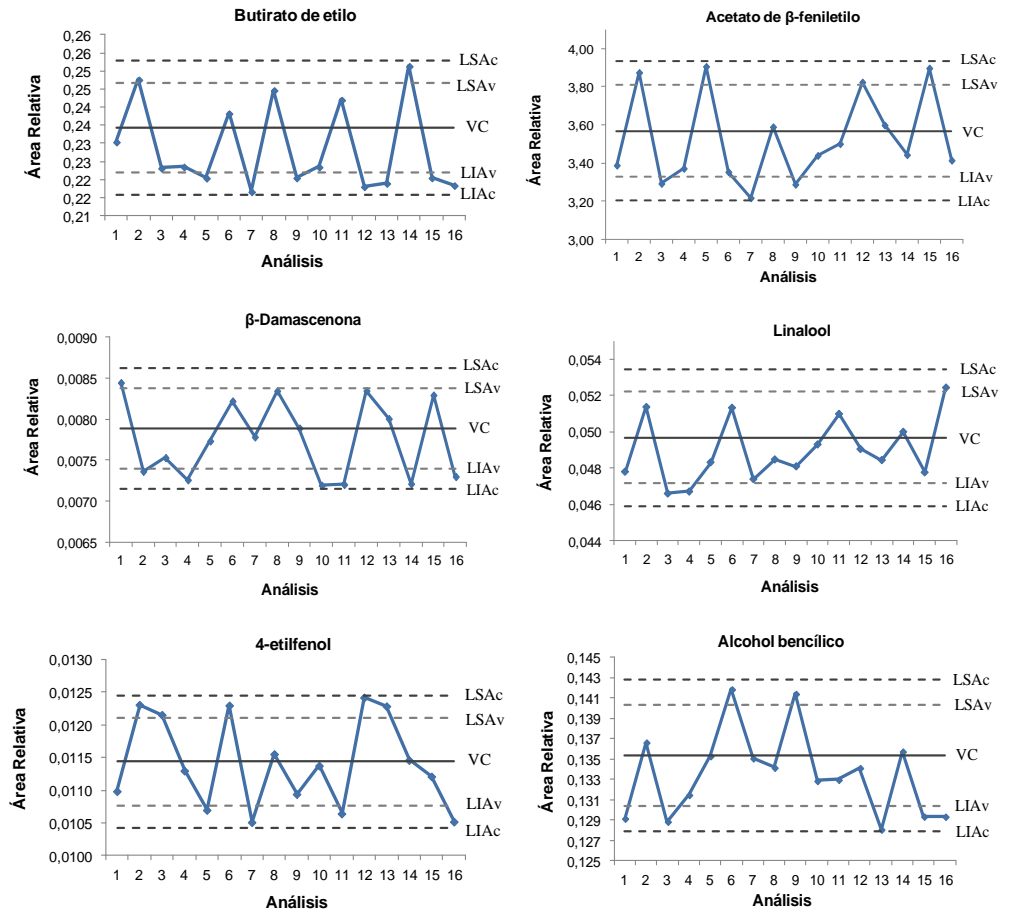
a Estándar interno: 2-octanol, b Estándar interno: 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona

\*n=8 puntos de calibración

## 2.5. Evaluación del análisis cromatográfico

De la misma manera que para el análisis GC-FID, se llevó a cabo el control del análisis GC-MS, estableciendo los límites de control a partir de la inyección de un extracto de la muestra de pisco en el sistema durante 4 días, con 4 réplicas por día. Esta misma muestra se introdujo en cada grupo de 10 muestras que fueron sometidas al proceso de extracción y análisis cromatográfico. En la figura 2 se pueden ver los gráficos de Shewart para algunos de los compuestos analizados en la muestra control. Las gráficas muestran un comportamiento normal dentro de los límites establecidos, con valores que están por encima y por debajo del valor medio, indicando que no se presentaron alteraciones durante el análisis de las muestras.

Figura 2. Diagramas de Shewart de la muestra control durante el análisis de piscos por GC-MS para: butirato de etilo, linalol,  $\beta$ -damascenona, acetato de  $\beta$ -feniletilo, alcohol bencílico y 4-etilfenol.



LSAc: Límite superior de acción, LSAv: límite superior de aviso, VC: valor central, LIAv: límite inferior de aviso, LIAC: límite inferior de acción

## Capítulo 5. Caracterización sensorial

El aroma característico del pisco, explicado en parte por la contribución de compuestos terpénicos en las variedades aromáticas [17], permite distinguirlo de otras bebidas espirituosas, lo que ha llevado a algunos autores a estudiar su especial carácter sensorial. De todas maneras, los pocos estudios publicados al respecto, han abordado casi siempre piscos chilenos, que a diferencia de los peruanos sólo se elaboran a partir de uvas de tipo aromático, principalmente de Moscatel, Torontel e Italia.

A este respecto, Bordeu y colaboradores propusieron en 2004 una terminología con un listado de 20 descriptores para describir el aroma de este destilado [17]. Por su parte, Peña y colaboradores [18], obtuvieron diferentes perfiles sensoriales del pisco chileno, elaborado a partir de diferentes fracciones de destilación y periodos de maduración y además. Estos autores también desarrollaron modelos mediante PLS, para predecir el perfil aromático del pisco, teniendo en cuenta las percepciones sensoriales de un panel de cata, con el fin de tener un mejor entendimiento de la percepción olfativa de este destilado.

En cuanto al pisco peruano, Palma y colaboradores [19] han intentado estandarizar una metodología que permita realizar un análisis sensorial descriptivo de las diferentes variedades y clases de piscos existentes en el mercado. Se ha elaborado una lista de 10 descriptores para el pisco Quebranta (“fruta fresca”, “fruta seca”, “cítrico”, “chocolate”, “herbáceo”, “almíbar”, “alcohol”, “químico”, “acético” y “empireumático”). Para el caso del pisco Italia se seleccionaron 13 descriptores. La mayoría de

ellos aparecen en el listado del pisco Quebranta, con la excepción de “hierba aromática”, “floral” y “sulfuroso”, que son exclusivos de la variedad Italia. Además, el atributo “chocolate” no aparece en este último listado.

Estos estudios mencionados anteriormente han permitido tener una base para poder llevar a cabo la caracterización sensorial de los piscos peruanos empleados en este estudio. El objetivo de este estudio ha consistido en complementar y enriquecer la información obtenida por los análisis químicos, evaluando el efecto de estos resultados químicos en el aroma de pisco de las diferentes procedencias y variedades, lo que permitirá una mejor interpretación del aroma de estos destilados.

## **1. Análisis sensorial descriptivo**

### **1.1. Panel sensorial**

El panel que ha llevado a cabo la evaluación sensorial estaba compuesto por doce jueces (ocho mujeres y cuatro hombres), con edades comprendidas entre los 24 y los 35 años, todos ellos con amplia experiencia en análisis sensorial y pertenecientes al grupo LAAE.

### **1.2. Sesiones**

Se realizaron varias sesiones de entrenamiento de una hora de duración. En la primera, los jueces generaron descriptores aromáticos para definir las muestras de pisco de este estudio. En una segunda y tercera



sesión se presentaron a los jueces diferentes estándares de aromas para su discusión y de éstos, se seleccionaron como referencias aromáticas para el análisis descriptivo los diez indicados en la tabla 1. Algunos de estos descriptores aparecen también descritos en el trabajo realizado por Bordeu y colaboradores [17]. En una cuarta sesión los jueces puntuaron la intensidad de cada atributo usando una escala de 7 puntos, (0=no detectado, 1=débil, apenas reconocible, 2=claro, pero no intenso, 3= intenso), incluyendo también los valores intermedios. Tras el periodo de entrenamiento, las muestras de pisco fueron evaluadas por duplicado a lo largo de diferentes sesiones (cuatro muestras por sesión). En todos los casos, el pisco (20 mL, 20 °C) se evaluó en copas estandarizadas de tipo tulipa y color negro cubiertas por placas de petri.

Tabla 1. Composición de las referencias aromáticas preparadas en 40 mL de una disolución de etanol al 40% v/v.

<i><b>Término</b></i>	<i><b>Composición</b></i>
Fruta pasa	5 g de uvas pasas
Fruta fresca	3 mL de zumo de manzana, pera y plátano
Floral	pétalos de rosa triturados
Césped cortado	césped cortado fresco
Madera	5 g de virutas de roble
Dulce	1 mL de jugo de ciruela y 5 ml de salmuera de higos
Especias	5 g de clavo y pimienta
Frutos secos	5 g de almendras y nueces
Linalol	0,5 mg de linalol
Oxidación	10 mL de jerez

### **1.3. Tratamiento de datos**

En el tratamiento de datos se tuvo en cuenta tanto la frecuencia de citación como la intensidad de cada uno de los atributos evaluados y a partir

de ellos se calculó la denominada “frecuencia modificada”, FM% de acuerdo con la fórmula propuesta por Dravnieks (1985) [12]:

$$MF (\%) = \sqrt{F(\%)I(\%)}$$

En esta fórmula, F (%) es la frecuencia de citación de una nota normalizada a 100, mientras que I (%) representa la intensidad media de es nota expresada como porcentaje del máximo de intensidad.

Los datos de frecuencias modificadas obtenidos, fueron evaluados mediante análisis de varianza (ANOVA), usando el software SPSS (versión 15.0) de SPSS Inc. (Chicago, IL, USA).

#### **1.4. Efecto del grado alcohólico en el análisis sensorial del pisco**

En un primer estudio, se evaluó la influencia del contenido alcohólico en la percepción de las muestras de pisco con el fin de establecer las condiciones que favorecen la percepción sensorial (de forma ortonasal) de los principales atributos aromáticos.

Este ensayo se llevó a cabo con una muestra representativa del pisco de la variedad Quebranta, preparada a partir de muestras de diferentes procedencias (Arequipa, Ica, Lima y Moquegua). Una alícuota de esta muestra se diluyó hasta obtener un contenido de alcohol del 20 % (v/v), una segunda fue diluída hasta un 10% (v/v) de etanol y una tercera no se diluyó, conservando el porcentaje alcohólico inicial ( $\approx$  40 % etanol). Estas tres

muestras fueron sometidas a un *análisis sensorial descriptivo*, por duplicado, teniendo en cuenta los descriptores seleccionados previamente.

La figura 1 muestra los resultados de este estudio. En general se pueden apreciar pequeñas diferencias sensoriales entre muestras con diferentes grados alcohólicos. De hecho, sólo dos descriptores mostraron diferencias significativas mediante el Anova realizado. Este es el caso de los descriptores “césped cortado” y “madera”.

El primero de ellos fue percibido de forma más intensa en la muestra que contenía un 40% de etanol, (con un valor promedio de 22% de FM), mientras que la muestra con 10% de etanol obtuvo la puntuación más baja (3% FM). De esta comparativa se puede concluir que un mayor contenido en alcohol parece realzar o potenciar la intensidad con la que se percibe este atributo aromático.

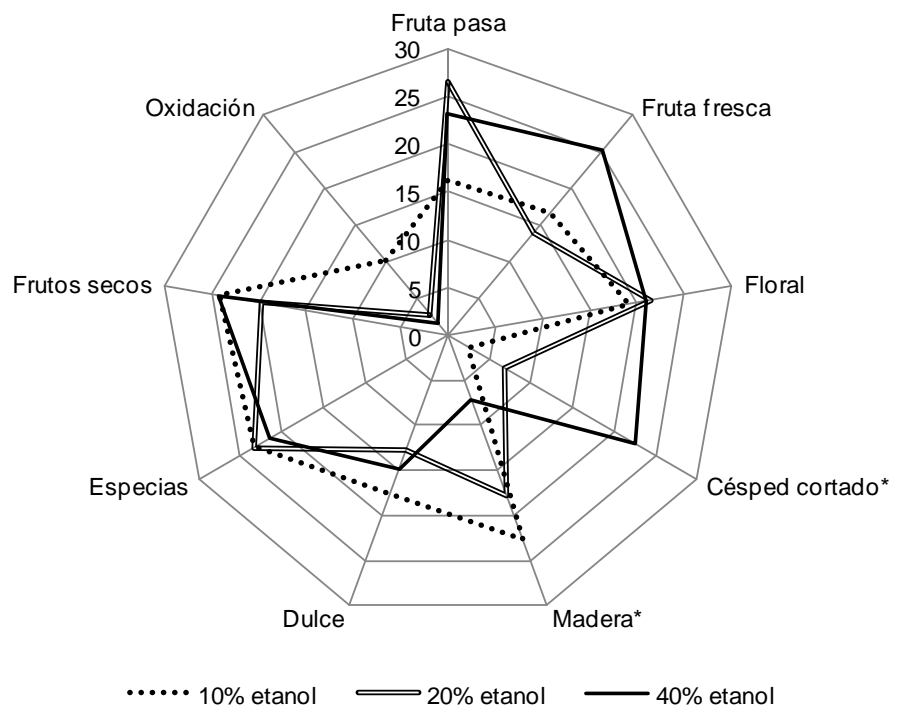
Sin embargo, en el caso del descriptor “madera” el efecto del etanol fue el contrario al observado anteriormente. Es decir, en este caso, un mayor contenido alcohólico parece ser perjudicial, interfiriendo a la hora de percibir este atributo aromático, de manera que se alcanza la mayor intensidad (23% FM) en presencia del menor porcentaje en alcohol ensayado (10%).

En cuanto al resto de descriptores evaluados, ninguno de ellos mostró diferencias significativas en función del contenido de alcohol. Como se puede observar en la gráfica, en los descriptores “floral”, “dulce”, “especias” y “frutos secos” las diferencias son mínimas. Además podemos

mencionar que los descriptores “fruta pasa” y “fruta fresca” fueron percibidos con menor intensidad en las muestras que contenían un 10 % de alcohol, aunque las diferencias no fueron significativas.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se decidió que el contenido alcohólico original de los piscos ( $\approx 40\%$  v/v) era el más apropiado para llevar a cabo estos estudios sensoriales de los mismos.

Figura 1. Valores de medios de FM (%) obtenidos del análisis sensorial descriptivo de muestras de pisco Quebranta con diferentes niveles de alcohol (10 %, 20 % y 40 %).



\* Diferencias significativas a  $p < 0,05$

### 1.5. Muestras de pisco evaluadas sensorialmente

Una vez establecidas las condiciones idóneas para llevar a cabo el análisis sensorial descriptivo en piscos, se prepararon muestras representativas de cada una de las ocho variedades y en el caso de las variedades Quebranta e Italia también se consideraron por separado cada una de las regiones de procedencia. En la tabla 2 aparecen las 17 muestras representativas preparadas y que posteriormente fueron evaluadas.

Tabla 2. Muestras de piscos elaboradas a partir de diferentes variedades de uva y procedentes de las principales regiones pisqueras que han sido sometidas al análisis sensorial descriptivo.

Variedad	Procedencia	n*	Muestra representativa obtenida
Quebranta	Arequipa	5	Q.A.
	Ica	6	Q.I.
	Lima	6	Q.L.
	Moquegua	4	Q.M.
	Todas	21	Q
Negra Criolla	Arequipa	7	NC
	Moquegua	2	
	Tacna	6	
Mollar	Arequipa	1	M
	Ica	7	
	Lima	1	
Uvina	Arequipa	1	U
	Lima	6	
Italia	Arequipa	6	I.A.
	Ica	9	I.I.
	Lima	6	I.L.
	Moquegua	8	I.M.
	Tacna	4	I.T.
	Todas	33	I
Moscatel	Arequipa	9	MOS
	Lima	3	
	Ica	7	
	Moquegua	1	

Tabla 2. Continuación

Variedad	Procedencia	n*	Muestra representativa obtenida
Torontel	Arequipa	1	T
	Lima	3	
	Ica	9	
	Moquegua	1	
Albilla	Arequipa	1	A
	Lima	2	
	Ica	7	
	Moquegua	1	

Q.A. Quebranta de Arequipa, Q.I. Quebranta de Ica, Q.L. Quebranta de Lima, Q.M. Quebranta de Moquegua, NC. Negra Criolla, M. Mollar, U. Uvina, I.A. Italia de Arequipa, I.I. Italia de Ica, I.L. Italia de Lima, I.M. Italia de Moquegua, I.T. Italia de Tacna, MOS. Moscatel, T. Torontel, A. Albilla.\* Número de muestras mezcladas

## 2. Test triangulares

### 2.1. Panel sensorial

El panel de evaluación sensorial que llevó a cabo los diferentes test triangulares fue el mismo que participó en los análisis sensoriales descriptivos.

### 2.2. Desarrollo de estas pruebas

En esta prueba se presentan tres muestras codificadas, dos de las cuales son idénticas y la restante diferente. Los catadores deben indicar cuál es la muestra desemparejada. Este test sensorial se emplea con mucha frecuencia para detectar la existencia de pequeñas diferencias entre muestras. Una vez concluida la prueba, se interpretan los resultados obtenidos, exigiendo en todos los casos un nivel de significatividad del 95% [20].

Los test triangulares se realizaron tanto para la estimación de umbrales de olfacción (ya se individuales o conjuntos), como para comparar y establecer posibles diferencias sensoriales entre diferentes muestras y también para estudios de supresión en diferentes modelos de pisco previamente reconstituidos, como se explica más adelante.

### **2.3. Estimación de umbrales de olfacción**

El umbral de olfacción se define como la mínima concentración de un odorante que puede ser detectada por un panel sensorial. Este término es muy importante porque nos da una idea de la potencialidad aromática de ciertos odorantes en el aroma de una determinada muestra. Los umbrales de muchos de los compuestos analizados en esta memoria habían sido determinados en vino [21-23]. Sin embargo, el mayor contenido alcohólico del pisco puede cambiar el nivel de percepción de estos odorantes y por tanto afectar a sus umbrales. Por esta razón en este estudio se ha llevado a cabo la determinación de umbrales de olfacción en disoluciones hidroalcohólicas al 40% de etanol.

La estimación de estos umbrales se realizó de acuerdo con la Norma Española AENOR 87-006-92 (1997), por medio de test triangulares. A cada uno de los panelistas se les presentó diferentes disoluciones conteniendo el odorante estudiado, las cuales se fueron diluyendo de forma progresiva, por ejemplo siguiendo un factor de dilución 1:2. El umbral de olfacción se calcula en la práctica como la mínima cantidad de odorante que hay que añadir en una matriz de referencia para causar una diferencia significativa sensorial ( $p < 0,05$ ) entre la referencia y la muestra adicionada.

De esta manera se calcularon los umbrales de olfacción individuales de 35 compuestos aromáticos en una matriz sintética de etanol/agua al 40% (v/v). Entre los odorantes estudiados se incluyeron compuestos representantes de las familias más relevantes, como son los ésteres, acetatos, alcoholes, terpenos, aldehídos, fenoles volátiles, cinamatos y lactonas. También se consideraron otros odorantes importantes como el ácido acético y la  $\beta$ -damascenona.

### **2.3.1. Estimación del Valor de Aroma (OAV) individual**

Una vez obtenidos los umbrales de olfacción de los principales odorantes se estimaron los valores de aroma olfativo (OAV), que es un término que permite evaluar el poder aromático de un odorante según la concentración en la que se encuentra en una determinada muestra. Este valor se calcula dividiendo la concentración de un compuesto determinado entre el valor de su correspondiente umbral de olfacción. De esta manera, los compuestos que se encuentren en concentraciones superiores al umbral, obtendrán valores de aroma superiores a 1, lo cual indica que pueden ser más fácilmente percibidos y podrían tener algún efecto relevante en el aroma de la matriz de estudio.

### **2.3.2. Estimación del Valor de Aroma (OAV) de una mezcla**

Además de evaluar el potencial aromático de compuestos individuales, es interesante evaluar también el impacto de grupos de compuestos, que por tener características estructurales similares pertenecen



a una familia determinada. Por ejemplo, resulta interesante la familia de los terpenos, conocida por transmitir notas “florales” en el vino [1] o en el pisco [24]. La estimación del umbral de olfacción y del valor de aroma olfativo (OAV) de este grupo de compuestos, permitirá evaluar el grado de cooperación entre los diferentes componentes de la mezcla, y ver su potencial efecto en la percepción sensorial en este destilado. De acuerdo con Guadagni y col., [25] el OAV de una mezcla de odorantes es aproximadamente aditiva, como se expresa en la siguiente fórmula:

$$\text{OAV}_{\text{mezcla}} = \sum_i^n \text{OAV}_i$$

Donde,  $\text{OAV}_{\text{mezcla}}$  es un término obtenido experimentalmente mediante la evaluación sensorial de una mezcla de compuestos por un panel mediante test triangular y corresponde al número de veces que la mezcla ha sido diluída hasta alcanzar su umbral. Por otro lado, el término  $\text{OAV}_i$  es el valor de aroma obtenido individualmente para un odorante dado ( $i$ ) de la mezcla, por lo tanto, la suma de los OAVs individuales debería ser igual al OAV de la mezcla.

En el caso de que los dos términos fueran iguales, la relación entre  $\sum \text{OAV}_i / \text{OAV}_{\text{mezcla}}$  sería igual a 1, pero en el caso de que  $\text{OAV}_{\text{mezcla}}$  sea más pequeño que la suma de los  $\text{OAV}_i$ , la relación será  $> 1$  y por lo tanto, se demostrará un pequeño grado de cooperación, pero si el  $\text{OAV}_{\text{mezcla}}$  es más grande que la suma de  $\text{OAV}_i$ , la relación será  $< 1$ , indicando un fuerte grado de cooperación entre los componentes de la mezcla. Esto indica que a pesar de que los componentes individuales se encuentren en concentraciones inferiores a sus respectivos umbrales, pueden ejercer cierto efecto cuando se

encuentran combinados en una mezcla, lo cual evidencia la importancia de estos odorantes en el aroma de una muestra.

Para llevar a cabo este estudio, se construyeron tres prototipos sintéticos de piscos, correspondientes a tres variedades de piscos aromáticos (Albilla, Moscatel y Torontel). Estos prototipos, se obtuvieron adicionando las concentraciones medias de cada uno de los terpenos cuantificados en cada variedad, en una disolución de etanol/agua al 40% (v/v). Para estimar sus umbrales de olfacción, se presentaron al panel los diferentes prototipos, los cuales se fueron diluyendo de forma progresiva, hasta que no se detectaron las notas aromáticas características de cada uno de los prototipos.

#### **2.4. Ensayos de supresión**

Con el fin de evaluar el impacto real de los odorantes considerados relevantes por su potencial aromático, (al encontrarse en concentraciones superiores a sus respectivos umbrales de olfacción), se llevó a cabo una estrategia basada en la construcción de modelos, en los que se adicionan los compuestos que han sido analizados. Estos modelos son comparados mediante test triangulares con otros modelos en los que se han suprimido uno o varios odorantes, y de esta manera, es posible evaluar el impacto de dicha supresión en el aroma del modelo y por tanto verificar la importancia aromática de esos odorantes [27]. Esta técnica ha sido aplicada anteriormente al vino [21, 28, 29], lo cual, ha motivado su aplicación en el pisco.

Para este estudio se trabajó con las dos variedades de pisco más representativas: la Quebranta, en representación de las variedades no aromáticas, y la Italia, en representación de las variedades aromáticas. Por lo tanto se preparó un modelo reconstituido para cada una de las variedades. A partir de estos modelos iniciales, se construyeron otros modelos en los que se omitieron uno o varios compuestos de forma simultánea para evaluar el efecto real de dichos odorantes en la percepción sensorial de los piscos.

Los test de supresión se realizaron a partir de los modelos reconstituidos, ya que reproducían con bastante exactitud el aroma de las variedades estudiadas. Uno o varios compuestos se fueron eliminando de la mezcla inicial para determinar por medio de test triangulares si se encontraban diferencias significativas y por tanto si ese aroma (ó grupo de aromas) ejercían una influencia importante en el aroma global. Además, los catadores fueron preguntados acerca de las notas aromáticas de las distintas pruebas de supresión realizadas para definir las posibles diferencias aromáticas entre ellas.

Los modelos construidos para las dos variedades fueron los siguientes:

❖ Quebranta:

Modelo 1: Reconstituido completo, conteniendo los 59 compuestos volátiles cuantificados, en los niveles medios encontrados en esta variedad.

Modelo 1A: Reconstituido suprimiendo sólo isovalerato de etilo del modelo 1.

Modelo 1B: Reconstituido suprimiendo sólo hexanoato de etilo del modelo 1.

Modelo 1C: Reconstituido suprimiendo sólo acetaldehído del modelo 1.

Modelo 1D: Reconstituido suprimiendo sólo 2-metil-1-butanol del modelo 1.

Modelo 1E: Reconstituido suprimiendo sólo 3-metil-1-butanol del modelo 1.

Modelo 1F: Reconstituido suprimiendo sólo  $\beta$ -feniletanol del modelo 1.

Modelo 1G: Reconstituido suprimiendo el isovalerato de etilo, hexanoato de etilo, acetaldehído, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y  $\beta$ -feniletanol del modelo 1.

❖ Italia:

Modelo 2: Reconstituido completo conteniendo los 62 compuestos volátiles cuantificados en los niveles medios encontrados en esta variedad.

Modelo 2A: Reconstituido suprimiendo sólo isovalerato de etilo del modelo 1.

Modelo 2B: Reconstituido suprimiendo hexanoato de etilo del modelo 1.

Modelo 2C: Reconstituido suprimiendo acetaldehído del modelo 1.

Modelo 2D: Reconstituido suprimiendo linalol del modelo 1.

Modelo 2E: Reconstituido suprimiendo 3-metil-1-butanol del modelo 1.

Modelo 2F: Reconstituido suprimiendo el isovalerato de etilo, hexanoato de etilo, acetaldehído, linalol y 3-metil-1-butanol del modelo 1.

## Referencias

1. Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., Cacho, J., *Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **53**(14): p. 5682-5690.
2. Culleré, L., Escudero, A., Cacho, J., Ferreira, V., *Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(6): p. 1653-1660.
3. Culleré, L., Ferreira, V., Chevret, B., Venturini, M.E., Sanchez-Gimeno, A.C., Blanco, D., *Characterisation of aroma active compounds in black truffles (*Tuber melanosporum*) and summer truffles (*Tuber aestivum*) by gas chromatography-olfactometry*. Food Chemistry, 2010. **122**(1): p. 300-306.
4. Culleré, L., San-Juan, F., Cacho, J., *Characterisation of aroma active compounds of Spanish saffron by gas chromatography-olfactometry: Quantitative evaluation of the most relevant aromatic compounds*. Food Chemistry, 2011. **127**(4): p. 1866 - 1871.
5. Ferreira, V., Pet'ka, J., Aznar, M., Cacho, J., *Quantitative gas chromatography-olfactometry. Analytical characteristics of a panel of judges using a simple quantitative scale as gas chromatography detector*. Journal of Chromatography A, 2003. **1002**(1-2): p. 169-178.
6. Barata, A., Campo, E., Malfeito-Ferreira, M., Loureiro, V., Cacho, J., and Ferreira, V., *Analytical and Sensorial Characterization of the Aroma of Wines Produced with Sour Rotten Grapes Using GC-O*

- and GC-MS: Identification of Key Aroma Compounds*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. **59**(6): p. 2543-2553.
7. Culleré, L., Escudero, A., Pérez-Trujillo, J.P., Cacho, J., Ferreira, V., *2-Methyl-3-(methyldithio)furan: A new odorant identified in different monovarietal red wines from the Canary Islands and aromatic profile of these wines*. Journal of Food Composition and Analysis, 2008. **21**(8): p. 708-715.
  8. San-Juan, F., Cacho, J., Ferreira, V., Escudero, A., *3-Methyl-2-butene-1-thiol: Identification, analysis, occurrence and sensory role of an uncommon thiol in wine*. Talanta. **99**: p. 225-231.
  9. San-Juan, F., Pet'ka, J., Cacho, J., Ferreira, V., Escudero, A., *Producing headspace extracts for the gas chromatography-olfactometric evaluation of wine aroma*. Food Chemistry, 2010. **123**(1): p. 188 - 195.
  10. López, R., Aznar, M., Cacho, J., Ferreira, V., *Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection*. Journal of Chromatography A, 2002. **966**(1-2): p. 167-177.
  11. Compañó, R., Ríos, Á., *Garantía de la calidad de los laboratorios analíticos*, ed. Síntesis. 2002, Madrid. 319 p.
  12. Dravnieks, A., *Atlas of odor character profiles*.ASTM. 1985, Philadelphia.
  13. Campo, E., Cacho, J., Ferreira, V., *Multidimensional chromatographic approach applied to the identification of novel aroma compounds in wine - Identification of ethyl cyclohexanoate, ethyl 2-hydroxy-3-methylbutyrate and ethyl 2-hydroxy-4-*

- methylpentanoate*. Journal of Chromatography A, 2006. **1137**(2): p. 223-230.
14. Cortés, S., Gil, M.L., Fernández, E., *Volatile composition of traditional and industrial Orujo spirits*. Food Control, 2005. **16**: p. 383-388.
  15. Diéguez, S.C., De la Peña, M.L.G., Gómez, E.F., *Volatile composition and sensory characters of commercial Galician orujo spirits*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **53**(17): p. 6759-6765.
  16. López-Vázquez, C., Bollainn, H.M., Berstsch, K., Orriols, I., *Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits*. Food Control, 2010. **21**(11): p. 1436-1441.
  17. Bordeu, E., Formas, G., Agosin, E., *Proposal for a standardized set of sensory terms for pisco, a young muscat wine distillate*. American Journal of Enology and Viticulture, 2004. **55**(1): p. 104-107.
  18. Peña y Lillo, M., Agosin, E., Athes, V., Bordeu, E., Casaubon, G., Latrille, E., Martin, N., Perez-Correa, R., Souchon, I., *Relation between odour perception and physicochemical properties of volatile compounds in Chilean Pisco spirit*, in *Flavour Research at the Dawn of the Twenty-First Century*. 2003. p. 686-689.
  19. Palma, J.C., Asencios, E., Morote, F., Hatta, B., Schuler, J., *Descriptores y perfil sensorial de piscos Quebranta y Italia*, VI Congreso Nacional del Pisco, 2007: Ica, Perú.
  20. AENOR, *Análisis Sensorial, Tomo I (ed.)*. Alimentación. 1997, Madrid, Spain.

21. Guth, H., *Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997. **45**(8): p. 3027-3032.
22. López, R., Ferreira, V., Hernandez, P., Cacho, J.F., *Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenache grape varieties: a comparative study*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999. **79**(11): p. 1461-1467.
23. Ferreira, V., López, R., Cacho, J., *Quantitative determination of the odorants of young red wine from different grape varieties*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000. **80**: p. 1659-1667.
24. Agosin, E., Belancic, A., Ibacache, A., Baumes, R., Bordeu, E., Crawford, A., Bayonove, C., *Aromatic potential of certain Muscat grape varieties important for Pisco production in Chile*. American Journal of Enology and Viticulture, 2000. **51**(4): p. 404-408.
25. Guadagni, D.G., Burr, H.K., Buttery, R.G., Okano, S., *Additive effect of sub-threshold concentrations of some organic compounds associated with food aromas*. Nature, 1963. **200**(491): p. 1288-&.
26. Ferreira, V., Cacho, J., *Identification of Impact Odorants of Wine*, in *Wine Chemistry and Biochemistry*, M.V. Moreno-Arriwas and M.C. Polo, Editors. 2009, Springer Science+Business Media. p. 393-415.
27. Grosch, W., *Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission*. Chem. Sens., 2001. **26**: p. 533-545.
28. Escudero, A., Gogorza, B., Melus, M.A., Ortín, N., Cacho, J., Ferreira, V., *Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity*



- values*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(11): p. 3516-3524.
29. Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R., Cacho, J., *Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines: Aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002. **50**(14): p. 4048-4054.

**BLOQUE III. RESULTADOS.**  
**CARACTERIZACIÓN AROMÁTICA DE**  
**PISCOS DE DIFERENTE NATURALEZA**

- ✓ **Capítulo 6.** Piscos puros no aromáticos
- ✓ **Capítulo 7.** Piscos puros aromáticos
- ✓ **Capítulo 8.** Efecto del proceso de elaboración



## Capítulo 6. Piscos puros no aromáticos

### 1. Introducción

Como ya se ha mencionado con anterioridad, los piscos peruanos se diferencian de los chilenos entre otras cosas, en que los primeros pueden elaborarse a partir de variedades de uva no aromáticas, además de las aromáticas. Esta es una característica que hace interesantes y diferentes a los piscos de Perú. Las principales variedades de uva no aromáticas son: Quebranta, Negra Criolla, Mollar y Uvina.

La uva *Quebranta* es una variedad muy típica de Perú, siendo la de mayor producción y la más representativa de las variedades no aromáticas. Se caracteriza por presentar unas bayas redondas de tamaño mediano. Es una mutación genética de la uva negra traída por los españoles y adaptada a las condiciones climáticas desérticas y al suelo pedregoso de las zonas pisqueras de Perú, pudiendo considerarse una variedad diferente a otras variedades existentes en el mundo.

Figura 1. Uvas de la variedad Quebranta y pisco comercial elaborado de esta variedad



La mayor proporción de cultivos de esta variedad de uva se concentra en el valle de Ica (56%), debido a las favorables condiciones agronómicas y climáticas definidas como cálidas y desérticas con lluvias escasas. Además, la temperatura es más alta que en otras regiones lo cual garantiza los altos niveles de azúcar en las uvas, que pueden alcanzar hasta los 16°. La segunda región donde se produce mayor cantidad de esta variedad de uva es Lima (31%), en la que el clima puede variar dependiendo de la zona. La siguiente es Moquegua (7%) y en menor porcentaje se encuentran las regiones de Arequipa (1%) y Tacna (1%) [1].

Los piscos resultantes de esta variedad suelen presentar aromas tenues difíciles de percibir en nariz, pero sí en boca. Sus aromas recuerdan a heno, plátano y pasas [2].

*La Negra Criolla*, es la variedad de uva más antigua traída por los españoles. Tiene bayas redondas de tamaño mediano, racimos de forma

cónica y abundante producción [2]. Las zonas donde más se cultiva esta variedad son las regiones de Arequipa (48%), Moquegua (41%) y Tacna (29%) [1]. En cuanto a su carácter aromático, Schuler describe los piscos elaborados a partir de esta uva como “muy agradables y estructurados en boca, y en nariz recuerdan aromas a verde y pasto recién cortado” [3].

Figura 2. Uvas de la variedad negra Criolla y pisco comercial obtenido de esta variedad



*La Mollar*, se considera una mutación de la variedad Quebranta. Su baya es de tamaño mediano y de color cobrizo-lacre y sus racimos son grandes. El pisco resultante tiene características aromáticas similares al que se obtiene de la uva Negra Criolla [3]. Se produce en muy poca cantidad y por lo general se encuentra mezclada con uva Quebranta [2].

Figura 3. Uvas de la variedad Mollar y pisco comercial obtenido de esta variedad



*La Uvina*, es una cepa tradicional del valle de Lunahuaná, perteneciente al departamento de Lima. Se ha clasificado como *vitis vinífera* por sus características ampelográficas [4], pero se sabe que es un híbrido entre *vitis vinífera* y *vitis lambrusca*. Se presenta en bayas pequeñas de tono azul-negro y sus racimos son grandes y muy abundantes [2]. Con un alto contenido de materia colorante y polifenoles, da lugar a un mosto de color muy fuerte y los piscos resultantes son muy agradables y estructurados, presentando un aroma característico con una nota verde similar a la percibida en los piscos Quebranta, pero con algo más de astringencia [3].

Figura 4. Uvas de la variedad Uvina y pisco comercial elaborado con esta variedad.



Teniendo en cuenta el escaso conocimiento que se tiene acerca de la composición aromática de los piscos elaborados a partir de estas variedades de uva, el principal objetivo de este estudio es aportar por primera vez una ncompleta información cuantitativa y olfatométrica acerca de los componentes volátiles más importantes en este tipo de destilado que permita explicar el diferente carácter aromático de cada pisco, el cual puede verse influenciado tanto por la variedad de uva como por la región de origen.

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos de los análisis químico, olfatométrico y sensorial, y la discusión alrededor de los mismos. En primer lugar nos centraremos en los piscos de variedad Quebranta, por ser la variedad más representativa de los piscos no aromáticos, describiendo su perfil aromático y las principales diferencias entre muestras procedentes de cuatro regiones pisqueras de Perú. En



segundo lugar se expondrán los resultados obtenidos de las otras tres variedades de pisco no aromático (Mollar, Negra Criolla y Uvina), permitiendo definir un perfil aromático para cada una de ellas. Y por último, se realizará un estudio comparativo de los resultados obtenidos en las cuatro variedades no aromáticas estudiadas, evaluando el efecto de la variedad de uva en la elaboración de este tipo de piscos.

## 2. Variedad Quebranta

### 2.1. Muestras

Para este estudio se contó con 21 muestras de pisco elaboradas a partir de uvas de la variedad Quebranta procedentes de diferentes regiones de Perú como se muestra a continuación.

Tabla 1. Muestras de pisco Quebranta analizadas en este estudio de acuerdo a su origen y productor ó marca.

<b>Lima</b> (n=6)	<b>Ica</b> (n=6)	<b>Arequipa</b> (n=5)	<b>Moquegua</b> (n=4)
El Sarcay	Clásico	Majes Tradición	Cutipé
Don Amadeo	Grimaldi	Cepas de Loro 2007	Bondi 2008
Andrés Arias	Bellavista	La Hacienda del Abuelo	OMO Zapata
UNA 2005	Bodega Yanquiza	Cepas de Loro 2008	Jiménez
UNA 2008	Don Fede 2009	Mi ídolo	-
Gran Cruz	Payet	-	-

### 2.2. Perfil olfatométrico

El análisis por GC-O del extracto representativo de la variedad Quebranta mostró un perfil aromático conformado principalmente por 22

odorantes, los cuales obtuvieron valores de frecuencia modificada (FM ) superiores al 20 %. En la tabla 2 se muestran los odorantes detectados en el desarrollo de este estudio olfatométrico, ordenados de acuerdo a su valor de FM (%). Prácticamente todos ellos pudieron ser identificados por espectrometría de masas, con la excepción del 2-metil-3-furantiol y del sotolón, los cuales no proporcionaron señal cromatográfica debido muy posiblemente a su baja concentración. En la tabla se muestran los índices de retención obtenidos en la columna polar (DB-WAX), sus descriptores de olor y también se incluyen los índices correspondientes a una columna no polar, obtenidos de la base de datos del grupo de investigación LAEE.

El perfil olfatométrico resultante es típico de una bebida alcohólica elaborada a partir de un producto fermentado, con la 2,3-butanodiona, el alcohol isoamílico y el 2- y el 3-metilbutirato de etilo como los odorantes con mayor puntuación. En general, todos los compuestos detectados son habituales conocidos en los perfiles olfatométricos de vinos. Muchos de ellos son productos de la fermentación de las levaduras, con alguna excepción como es el caso del guaiacol, la  $\beta$ -damascenona, el geraniol y el linalol, los cuales son más probablemente componentes de las uvas y el sotolón y el fenilacetaldehído, que resultan de la oxidación de aminoácidos durante la destilación [5, 6].

Los odorantes que poseen valores de FM superiores al 50 % pueden ser considerados como la base del aroma de este pisco. La mayoría presentan aromas dulces y frutales, (como es el caso de los ésteres), aunque también destacan los aromas especiados, fenólicos y de fusel.

Tabla 2. Odorantes encontrados por GC-O en el extracto representativo de la variedad Quebranta. Índices de retención cromatográfica en dos columnas, descriptor de olor, identificación química y frecuencia modificada FM (%) para cada compuesto.

<b>IR<sub>polar</sub></b> <b>DB-WAX</b>	<b>IR<sub>apolar</sub></b> <b>VF-5ms</b>	<b>Descriptor de olor</b>	<b>Identificación</b>	<b>FM (%)</b>
962	600 <sup>d</sup>	Nata, fresa	2,3-Butanodiona <sup>a</sup>	87
1223	719 <sup>d</sup>	Fusel	Alcohol isoamílico <sup>a</sup>	85
1078	856 <sup>d</sup>	Frutal, anisado	3-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	78
1063	846 <sup>d</sup>	Frutal, anisado	2-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	63
1316	890 <sup>d</sup>	Cebolla, cárnico	2-Metil-3-furantiol <sup>b</sup>	63
2226	1114 <sup>d</sup>	Curry, regaliz	Sotolón <sup>b</sup>	63
1680	898 <sup>d</sup>	Queso	Ácido 3-metilbutírico <sup>a</sup>	59
1874	1137 <sup>d</sup>	Fenólico, medicinal	Guaiacol <sup>a</sup>	59
1039	800 <sup>d</sup>	Frutal	Butirato de etilo <sup>a</sup>	57
1015	771 <sup>d</sup>	Dulce, solvente	Acetato de isobutilo <sup>a</sup>	57
1242	999 <sup>d</sup>	Anís	Hexanoato de etilo <sup>a</sup>	55
1457	600 <sup>d</sup>	Vinagre	Ácido acético <sup>a</sup>	47
1839	1392 <sup>d</sup>	Manzana asada	$\beta$ -Damascenona <sup>a</sup>	36
1935	1108 <sup>d</sup>	Rosas	$\beta$ -Feniletanol <sup>a</sup>	35
1858	1350	Floral, metálico	Geraniol <sup>c</sup>	35
1129	860 <sup>d</sup>	Plátano	Acetato de isoamilo <sup>a</sup>	33
1381	939	Césped	1-Hexanol <sup>c</sup>	26
1551	1099 <sup>d</sup>	Floral	Linalol <sup>a</sup>	22
1660	1045 <sup>d</sup>	Floral	Fenilacetaldehído <sup>b</sup>	22
1641	820 <sup>d</sup>	Queso	Ácido butírico <sup>a</sup>	22
2259	1328 <sup>d</sup>	Fenólico	4-Vinilguaiacol <sup>a</sup>	22
1829	1258 <sup>d</sup>	Floral, rosas	Acetato de $\beta$ -feniletilo <sup>a</sup>	20

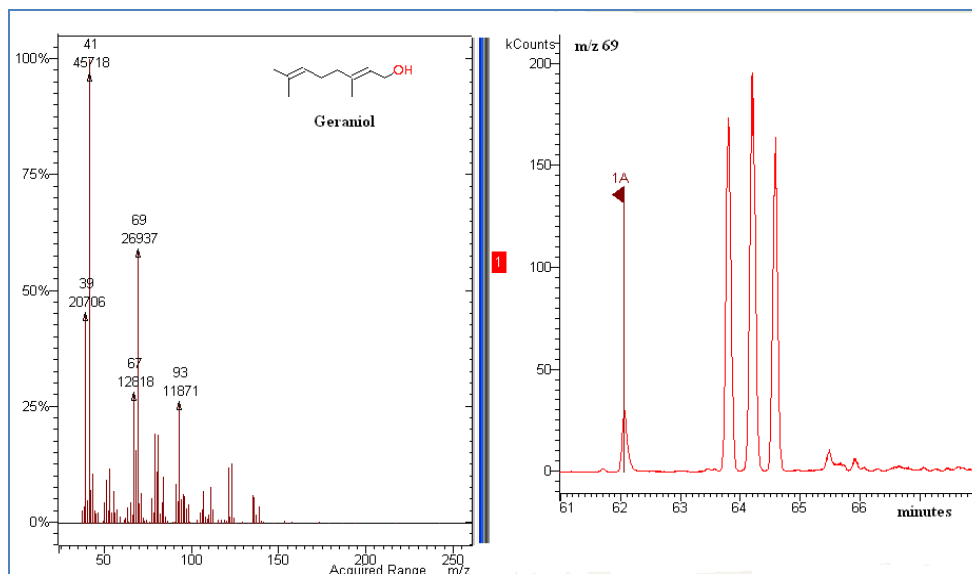
a Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfica en columna DB-WAX, descriptores de olor y espectro de masas. b Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfica en columna DB-WAX, descriptor de olor, pero no produjo una señal clara en el espectro de masas. c Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en las columnas DB-WAX y VF-5ms, descriptor de olor y espectro de masas. d Valores obtenidos de la recopilación de índices del LAEE.

### 2.2.1. Identificación de compuestos desconocidos

#### - *Odorante IR<sub>polar</sub> = 1858: Geraniol*

El odorante responsable de la zona de olor con índice en columna polar de 1858, que corresponde a los descriptores: “floral” y “metálico”, fue detectado con valor de frecuencia modificada de 35% en el extracto de pisco Quebranta. Para llevar a cabo su identificación, se empleó el sistema cromatográfico multidimensional (MDGC), descrito anteriormente (capítulo 3, apartado 2). Tras la inyección de 40  $\mu$ L del extracto, se localizó este odorante en el primer cromatógrafo, para luego transferir esta zona de olor al segundo, con detector de espectrometría de masas y puerto olfatométrico. El cromatograma MS correspondiente a la captura de esta zona se muestra en la figura 5, en la que puede verse el pico, que ha sido identificado con los descriptores “floral” y “metálico” a la salida de la segunda columna y su correspondiente espectro de masas. Este espectro es idéntico al del compuesto geraniol (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol) según la librería NIST 98 (valor de R. Match = 850), además, su índice de retención ( $IR_{\text{nopolar}}=1350$ ) y descriptor de olor corresponden al del estándar puro, con lo cual se logró su completa identificación.

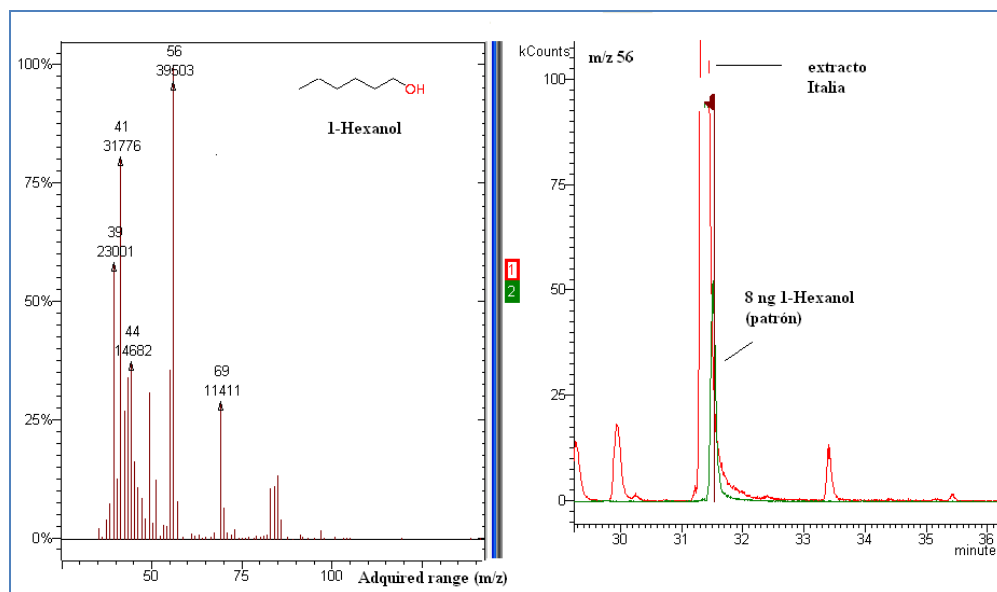
Figura 5. Espectro y cromatograma GC-MS-MS de geraniol en pisco Italia



**- Odorante  $IR_{polar} = 1381:1$ -Hexanol**

El odorante localizado en la zona de olor con índice en columna polar de 1381, que corresponde a los descriptores: “floral” y “verde” fue detectado con alta intensidad en el pisco Italia. En la figura 6, en línea roja, se muestra el cromatograma MS obtenido en la captura mediante el sistema multidimensional, de la zona de olor con índice de retención en columna polar de 1381. El pico señalado, fue descrito con los términos “floral” y “verde”. Este odorante fue identificado por la librería NIST 98, como 1-hexanol. En la misma figura, en línea verde se muestra el cromatograma MS obtenido del estándar puro de 1-hexanol, donde se observa la coincidencia del tiempo de retención de este pico con el del extracto ( $IR_{nopolar} = 939$ ), que además presentan el mismo espectro de masas (valor de R. Match = 850), lo que confirma su identificación.

Figura 6. Espectro y cromatograma GC-GC-MS de 1-hexanol en el extracto de pisco y del estándar puro.



### 2.3. Composición química del aroma

En la tabla 3 se muestran los resultados cuantitativos de 18 compuestos mayoritarios analizados mediante GC-FID en las 21 muestras de pisco Quebranta que se disponían para este trabajo. En esta tabla se presentan las concentraciones promedio, mínima y máxima junto con la desviación estándar obtenida para los piscos procedentes de cada una de las cuatro regiones pisqueras consideradas en este estudio: Arequipa, Ica, Lima y Moquegua.

Además, se cuantificaron otros 46 compuestos minoritarios mediante el análisis por GC-MS de los extractos previamente obtenidos por SPE. En

la tabla 4 se exponen de nuevo los niveles promedio, mínimo y máximo, junto con la desviación obtenida para cada una de las cuatro regiones.

Tres odorantes relevantes que habían sido detectados por olfatometría (GC-O) no pudieron ser cuantificados. Se trata de la 2,3-butanodiona porque no se logró separar del etanol en el método de inyección directa por GC-FID, y del sotolón y el 2-metil-3-furantiol porque sus concentraciones fueron inferiores a los límites de detección del método por GC-MS. Compuestos relacionados al añejamiento en madera como la *c*-whiskylactona (LD = 0,5 µg/L),  $\delta$ -decalactona (LD = 0,1 µg/L), vanillato de metilo (LD = 0,04 µg/L), acetovanillona (LD = 0,03 µg/L) y siringaldehído (LD = 0,02 µg/L) y que se han encontrado en otros destilados, no fueron detectados, lo que es razonable teniendo en cuenta que el pisco se produce a partir de mostos frescos recientemente fermentados y que no han tenido un proceso de envejecimiento ni contacto con madera durante su producción.

En general, los resultados cuantitativos mostrados en ambas tablas están en concordancia con la naturaleza de un destilado de vino. Los compuestos mayoritarios son los principales productos de fermentación, como son el acetato de etilo, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, ácido acético e isobutanol. Los niveles de estos compuestos se encuentran dentro de los límites establecidos en la Norma Técnica Peruana (NTP). Cabe destacar los bajos niveles de acetato de etilo ( $\leq 207$  mg/L), ácido acético ( $< 220$  mg/L) y alcoholes superiores totales ( $< 1100$  mg/L). Estos bajos niveles de estos compuestos son indicadores de la buena calidad de un destilado [7].

Por otro lado, comparando los resultados obtenidos en las muestras de pisco Quebranta con los datos publicados para otros destilados de vino como los orujos [8], grappas [9] o diferentes brandys [10, 11] se puede concluir que en general los niveles de los compuestos mayoritarios en todas estas bebidas son muy similares entre sí. Sin embargo, se pueden apreciar algunas diferencias en su composición. Esta variedad de pisco destaca por sus altos niveles de  $\beta$ -feniletanol (11 - 71,5 mg/L), y acetato de  $\beta$ -feniletilo (0,085 - 13,1 mg/L). Otra característica del pisco Quebranta es el bajo nivel de algunos ésteres etílicos, como el hexanoato de etilo (0,050 - 0,200 mg/L), el octanoato de etilo (0,2 - 2,1 mg/L) y decanoato de etilo (0,1-3 mg/L) en comparación con los niveles encontrados en otros destilados. Por ejemplo, las muestras de grappa y diferentes brandys contienen niveles de hexanoato de etilo entre 3 y 15 mg/L y niveles de decanoato de etilo de hasta 40 mg/L. Haciendo referencia a alcoholes superiores, como el propanol, isobutanol y 2-metil-1-butanol, se puede concluir que el pisco Quebranta se caracteriza por niveles inferiores a los encontrados en algunos aguardientes.



Tabla 3. Compuestos analizados por inyección directa de muestras de pisco en GC-FID: Niveles de concentración promedio y desviación estándar encontrada en diferentes muestras de pisco Quebranta procedentes de diferentes regiones de Perú (Arequipa, Ica, Lima y Moquegua).

mg/L	AREQUIPA (n=5)				ICA (n=6)				LIMA (n=6)				MOQUEGUA (n=4)				ANOVA
	min	max	prom	s	min	max	prom	S	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetaldehído	18,4	59,2	29,8	16,7	21,0	69,0	37,3	17,3	22,8	69,9	39,8	18,0	14,0	31,7	21,3	7,4	
Isobutanol	1,5	2,2	1,7	0,3	1,5	2,4	2,0	0,3	1,3	2,6	1,9	0,4	1,4	1,7	1,5	0,2	
Acetato de metilo	2,6	4,2	3,4 <sup>ab</sup>	0,7	2,9	5,4	4,2 <sup>a</sup>	1,0	3,3	4,3	3,7 <sup>a</sup>	0,3	2,1	3,2	2,7 <sup>b</sup>	0,5	*
Acetato de etilo	76,9	133	76,5	35,2	33,1	116	63,8	29,9	46,2	207	31,6	58,7	51,5	200	103	67,3	
Propanol	14,9	79,2	39,4	25,3	19,7	52,2	34,5	13,3	20,2	68,1	46,3	17,9	34,8	82,9	48,8	22,9	
Isobutanol	92,4	173	127	38,3	89,4	206	136	42,5	89,3	208	127	42,4	84,6	172	128	36,4	
1-Butanol	2,4	3,6	2,9	0,4	2,1	8,2	4,2	2,5	2,1	5,5	3,3	1,2	2,5	4,3	3,0	0,8	
2-Metil-1-butanol	60,0	140	97,9	33,0	71,7	121	104	20,7	75,0	151	105	30,2	70,2	107	89,4	15,8	
3-Metil-1-butanol	302	706	475	162	328	598	497	93,4	311	548	391	120	323	448	396	54,6	
3-Hidroxi-2-butanona	9,9	10,7	10,4	0,3	9,8	12,3	11,2	0,9	10,3	14,9	11,7	1,8	9,8	10,3	10,0	0,3	
Lactato de etilo	12,4	35,9	23,2	9,2	11,2	41,8	24,1	11,8	10,3	27,2	15,3	6,2	14,7	60,2	32,1	19,6	
1-Hexanol	1,7	2,6	2,1	0,3	1,7	3,9	2,4	0,8	1,5	3,9	2,1	0,9	2,4	3,8	3,0	0,6	
Octanoato de etilo	0,4	2,1	1,2	0,7	0,5	1,3	0,8	0,4	0,2	0,8	0,5	0,3	0,3	0,8	0,6	0,2	
Furfural	0,9	2,1	1,4 <sup>b</sup>	0,5	1,3	5,1	3,5 <sup>a</sup>	1,4	1,8	5,2	3,3 <sup>a</sup>	1,4	0,5	2,1	1,2 <sup>b</sup>	0,8	*
Ácido acético	61,9	186	99,4	54,6	15,6	124	84,1	37,2	47,6	180	117	46,7	15,8	220	102	85,9	
2,3-Butanodiol	14,4	39,4	25,2	11,0	11,7	32,2	22,1	6,6	16,3	40,4	30,1	10,5	10,9	24,8	17,2	6,3	
Succinato de dietilo	1,1	4,2	2,7 <sup>a</sup>	1,3	0,6	2,9	2,1 <sup>a</sup>	0,8	0,5	1,2	0,8 <sup>b</sup>	0,3	1,9	3,9	2,6 <sup>a</sup>	0,9	*
β-Feniletanol	11,7	48,3	26,5	14,1	16,6	48,8	37,5	13,2	23,0	71,5	39,2	19,4	10,9	23,2	18,3	5,4	

\* Diferencias significativas medidas por ANOVA ( $p < 0.05$ ) según la región of origen. Los resultados del test de Duncan se indican con diferentes letras: <sup>a,b,c</sup>  
 prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de los compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfica en columna DB-WAX con el obtenido en la inyección de los compuestos puros.

Tabla 4. Compuestos analizados por SPE y GC-MS: Niveles de concentración promedio y desviación estándar encontrada en diferentes muestras de pisco Quebranta procedentes de diferentes regiones de Perú (Arequipa, Ica, Lima y Moquegua).

μg/L	AREQUIPA (n=5)				ICA (n=6)				LIMA (n=6)				MOQUEGUA (n=4)				ANOVA
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetato de isobutilo	76,3	279	170	87,9	117	281	171	61,6	106	257	158	51,6	129	286	178	72,1	
Butirato de etilo	61,1	125	85,6 <sup>ab</sup>	24	89,3	206	147 <sup>a</sup>	42,4	30,7	92,9	68,8 <sup>b</sup>	27,1	65,9	250	134 <sup>a</sup>	80,4	*
Acetato de butilo		<0,8 <sup>b</sup>			<0,8	5,7	2,4 <sup>b</sup>	1,8		<0,8 <sup>b</sup>			9,9	13,3	11,6 <sup>a</sup>	1,7	*
2-metilbutirato de etilo	20,1	135	52,8	47,2	8,9	126	54	39,2	10,3	58,5	28,9	18	10,7	86,4	38,4	33,7	
Isovalerato de etilo	42,6	229	101	76,8	19,5	252	102	79,1	19	95,2	49,5	27,8	20,6	177	75,2	70,8	
Acetato de isoamilo	77,2	770	432	296	176	1594	502	538	153	592	348	194	229	801	388	276	
Hexanoato de etilo	58,9	192	117	51,1	69,9	142	100	32,2	24,9	95,6	64,8	30,1	65,1	117	101	24,2	
<i>t</i> -Limoneno óxido	1,3	5,3	2,6	1,6	1,9	7,8	4	2,3	1,7	5	2,7	1,2	1,2	2,6	1,7	0,6	
<i>c</i> -3-Hexenol	50,2	89,4	68,7	17,5	49,8	117	105	47,9	54,6	83,8	67,9	12,3	64,7	152	119	37,8	
<i>c</i> -Óxido de linalol	26,4	134	63,1	49,2	33,4	185	82,8	64,2	39,1	106	58,7	24,8	19,2	51,1	28,4	15,1	
<i>t</i> -Óxido de linalol	11,6	99,4	42,3	38,8	22,5	119	56,9	37,1	21,4	78,9	36,5	22,8	11,9	26,5	16	7,1	
α-Terpinoleno	1,5	4,3	3,2	1,1	1,5	3,7	2,8	0,9	2	7,3	3,7	2	2,4	3,2	2,8	0,3	
Benzaldehído	30,9	70,9	42,5 <sup>b</sup>	16,4	40,2	102	74,1 <sup>a</sup>	23,1	30,5	77,1	58,2 <sup>ab</sup>	19,7	23,9	49,7	36,7 <sup>b</sup>	11,2	*
Linalol	121	614	271	195	99,2	548	272	165	96,6	708	279	247	87,6	212	161	56,4	
Furoato de etilo	9,1	28,9	20,2 <sup>ab</sup>	7,5	18,2	35,7	26,1 <sup>ab</sup>	6,6	15,3	50,9	32,3 <sup>a</sup>	12,4	8	24,9	14,8 <sup>b</sup>	7,3	*
Fenilacetaldehído	1,6	6,7	4,8	2,3	1,8	5,8	3,8	1,5	2,4	11,9	6,4	3,5	3,5	5,7	4,8	0,9	
Decanoato de etilo	566	2947	1597	1016	660	1612	1099	397	135	1492	688	509	196	789	553	267	
α-Terpineol	34,4	236	100	88,5	41	211	107	63,7	48,4	203	106	69,7	26,2	91,6	45,2	31,1	
Acetato de nerilo	1,9	3,1	2,7 <sup>a</sup>	0,5	2,5	2,7	2,6 <sup>a</sup>	0,1	1,8	2,6	2,2 <sup>b</sup>	0,3	2	2,3	2,2 <sup>b</sup>	0,1	*
β-Citronellol	22,7	48,5	39,7	11	29,6	62,3	43,2	15	27	131	54,2	40,1	35,2	51	40,8	7	
Nerol	23,4	90,4	40,2	28,2	14,8	71,1	37,2	19,6	16,6	88,9	41,2	28,2	28,1	54,2	39,3	12,1	
β-Damascenona	9	46,1	26,2	13,7	6,1	31,9	20,6	10,4	10	39,3	23,2	13,3	11,7	29,6	18,2	7,9	
Acetato de β-feniletilo	85,5	2340	1373 <sup>b</sup>	1029	603	5885	2711 <sup>ab</sup>	1777	1568	13117	6336 <sup>a</sup>	4989	531	1462	815 <sup>b</sup>	435	*

Tabla 4. Continuación

µg/L	AREQUIPA (n=5)				ICA (n=6)				LIMA (n=6)				MOQUEGUA (n=4)				ANOVA
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Geraniol	28,5	90,8	43	25,4	24,1	82,2	51,6	22,2	22,3	89	44,6	25	34	49,5	38,4	7,5	
Guaiacol	<0,1	7,6	3,4 <sup>c</sup>	3,3	8,5	15,2	12,5 <sup>a</sup>	2,4	2,6	12,4	8,1 <sup>b</sup>	3,4	3,2	10,4	5,8 <sup>b,c</sup>	3,2	*
Alcohol bencílico	136	947	438	323	303	932	456	240	100	767	331	243	299	707	510	186	
Dihidrocinamato de etilo	0,6	1,7	1,1	0,5	1,1	4	2,2	1,1	1,2	6,3	2,8	2,2	1,2	2,2	1,6	0,5	
c-Whiskylactona		<0,5				<0,5				<0,5				<0,5			
o-Cresol	2,4	4,7	3,3	1	4,7	6,4	5,5	0,7	2,6	8,3	5,3	2,1	2,8	10,6	6,8	3,8	
γ-Nonalactona	7	29,8	17,4	9,5	18,1	44,2	29	9,1	13,5	49,3	30,1	13,9	12,7	38,1	25,7	12,2	
4-Etilguaiacol	0,9	8,5	3,5	3,1	3,2	35,1	14,4	14	2	21,7	7,8	7,8		<0,1			
m-Cresol	1	2,2	1,6 <sup>b</sup>	0,5	2,3	5,3	4,0 <sup>a</sup>	1,1	1,6	5,5	3,8 <sup>a</sup>	1,4	1,3	5,1	2,7 <sup>ab</sup>	1,8	*
4-Propilguaiacol		<0,02			0,1	0,8	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	<0,02	0,7	0,2	0,3	
Cinamato de etilo	0,6	1,9	1	0,5	0,4	1,7	1,1	0,5	1	3,8	2,2	1,2	1	2,3	1,6	0,7	
γ-Decalactona	1,3	6,8	2,9	2,3	2	6,3	3,9	1,4	1,4	4,4	2,7	1,2	1,1	2,9	2,1	0,8	
4-Etilfenol	2,3	23,7	9,9	8,5	5,2	48,6	21,1	16,9	6,3	62	30	20	3,1	29,2	12,7	11,4	
δ-Decalactona		<0,1				<0,1				<0,1				<0,1			
4-Vinilguaiacol	5,2	49,2	29,2 <sup>a</sup>	18	3,3	21	9,1 <sup>b</sup>	6,3	0,7	7,9	4,0 <sup>b</sup>	2,7	2,5	10,2	5,7 <sup>b</sup>	3,5	*
2,6-Dimetoxifenol	<0,1	0,3	0,1	0,1		<0,1				<0,1				<0,1			
Farnesol	79,1	496	372	168	242	1015	473	281	313	702	477	135	146	269	200	52,9	
4-Vinilfenol	338	1411	860	394	437	777	552	125	238	2012	823	651	215	950	587	326	
Vanillina	<0,03	3,1	1,4	1,2	0,5	2,4	1,3	0,7	0,2	1	0,5	0,3	0,1	0,7	0,5	0,3	
Vanillato de metilo		<0,04				<0,04				<0,04				<0,04			
Vanillato de etilo	0,3	2,4	1,2 <sup>a</sup>	0,9	0,3	2	1,1 <sup>a</sup>	0,6		<0,05 <sup>b</sup>				<0,05 <sup>b</sup>			*
Siringaldehído						<0,02				<0,02				<0,02			

\* Indica diferencias significativas medidas por ANOVA ( $p < 0.05$ ) según la región de origen. Los resultados del test de Duncan se indican con diferentes letras: <sup>a,b,c</sup>.

prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de los compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfica en columna DB-WAX con el obtenido en la inyección de los compuestos puros.

A pesar del hecho de que las uvas Quebranta se consideran una variedad de uva no aromática, todas las muestras de piscos Quebranta analizadas contenían cantidades relativamente altas de linalol, y geraniol, muy por encima de los umbrales de olfacción determinados en disoluciones hidroalcohólicas al 12% (v/v) de etanol [12], aunque muy por debajo de las cantidades que algunas uvas Moscatel pueden contener [13, 14].

También la  $\beta$ -damascenona, con un característico aroma dulce-frutal, y contribuidor conocido del carácter frutal y de uva pasa en el vino [15] alcanzó altos niveles, mucho más altos que los que se encuentran incluso en los vinos elaborados con uvas secadas al sol [16]. La concentración máxima de 46  $\mu\text{g/L}$  se encontró en una de las muestras de Arequipa, y los valores medios estuvieron en todos los casos alrededor o por encima de 20  $\mu\text{g/L}$ . De todos modos, estos niveles no difieren de las concentraciones medias encontradas en aguardientes de uva procedentes de Alemania o Francia (19 y 35  $\mu\text{g/L}$  respectivamente) [17]. Por otra parte, el Cognac presenta concentraciones considerablemente más altas de este compuesto (102 - 257  $\mu\text{g/L}$ ), que podrían atribuirse al método de destilación empleado para su producción [17]. Recientemente, Zhao y colaboradores, [18] han detectado un alto nivel de  $\beta$ -damascenona en una muestra de brandy (40 mg/L).

Otro hallazgo interesante es acerca de los altos niveles encontrados del acetato de  $\beta$ -feniletilo, con un característico olor a rosas. Tres de las muestras de Lima contuvieron más de 7 mg/L, (incluso una de ellos alcanzó hasta 13 mg/L), aunque la mayoría de las muestras presentaron niveles por debajo de 5 mg/L. Debe tenerse en cuenta que la diferencia existente entre el valor mínimo (85,5  $\mu\text{g/L}$ ) y máximo (13.117  $\mu\text{g/L}$ ), es de más de 2 órdenes

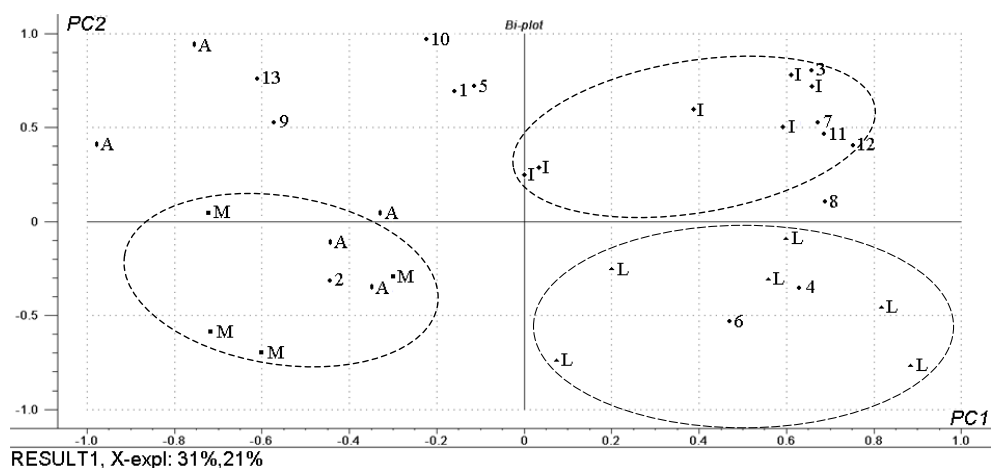
de magnitud, lo cual da pie a pensar que este compuesto puede ser responsable de diferencias entre estas muestras. De hecho, esta variedad de pisco contiene niveles más altos de este acetato que otros destilados de vino. Herraiz y colaboradores, [14] determinaron niveles entre 0,04 mg/L y 2 mg/L en pisco chileno a partir de uvas Moscatel. López-Vázquez y colaboradores, [8] reportaron menores niveles de acetato de  $\beta$ -feniletilo en muestras de orujo (entre 0,2 mg/L y 0,92 mg/L) y otros autores mostraron niveles de concentración entre 0,2 mg/L y 1,6 mg/L en diferentes brandys [10]. Este alto nivel de acetato de  $\beta$ -feniletilo, junto con la alta concentración de  $\beta$ -feniletanol, (mencionado anteriormente), puede explicarse por altos contenidos del aminoácido fenilalanina en los mostos (sobre todo en el caso de piscos Quebranta de Lima). Además, estudios previos indican que el contenido de  $\beta$ -feniletanol en vinos puede variar dependiendo tanto del tipo de suelo en el que se haya cultivado la uva, como de las condiciones de temperatura y pH durante la fermentación [19].

#### **2.4. Variaciones en la composición según la ubicación geográfica**

Las variaciones de concentración, debidas a las diferentes procedencias de los piscos no fueron muy marcadas, pues se observó que sólo los niveles de 13 de los 64 compuestos analizados estaban relacionados con su origen geográfico. Sin embargo, debe notarse que una de las diferencias correspondió al acetato de  $\beta$ -feniletilo, cuyos niveles en los piscos de Arequipa y Moquegua en particular fueron mucho más pequeños que los encontrados en piscos de Ica y especialmente de Lima. Esta diferencia podría tener relevancia desde el punto de vista sensorial.

Otra diferencia que puede tener algún significado sensorial es la del guaiacol, que presentó niveles máximos en las muestras de Ica y mínimos en Moquegua y en particular en Arequipa. El resto de las diferencias tenían como protagonistas a compuestos con pobre o ninguna relevancia sensorial. A pesar de esto, un análisis de componentes principales (PCA), llevado a cabo con los datos cuantitativos de los 13 compuestos diferenciadores en las 21 muestras, indicó que las diferencias químicas podrían ser suficientes para clasificar las muestras atendiendo a su origen. Como puede apreciarse en la figura 7, los dos primeros componentes, que retienen un 52% de la varianza proporcionan una clara separación en 3 grupos: muestras de Lima, Ica y las procedentes de Moquegua y Arequipa. La diferencia entre estas dos últimas regiones fue menos clara. Se investigó si alguna otra componente, (la tercera, cuarta) lograba separar estas dos regiones, pero no se obtuvo resultado satisfactorio. Este menor nivel de diferenciación entre las muestras de Moquegua y Arequipa puede explicarse por las similares condiciones climáticas que presentan estas dos regiones ubicadas próximas entre sí, al sur de Perú (ver figura 1, capítulo 1), lo cual puede verse reflejado en la composición aromática de esta variedad de uva.

Figura 7. Gráfico del análisis de componentes principales (PCA) aplicado a los datos cuantitativos del pisco Quebranta de cuatro regiones.



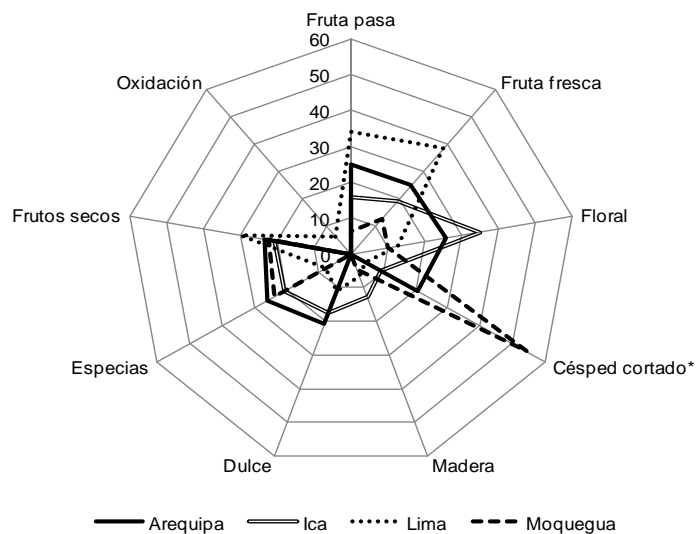
A=Arequipa, I=Ica, L=Lima and M=Moquegua. 1=butirato de etilo, 2=acetato de butilo, 3=benzaldehído, 4=furoato de etilo, 5=acetato de nerilo, 6=acetato de  $\beta$ -feniletilo, 7=guaiacol, 8=m-cresol, 9=4-vinilguaiacol, 10=vanillato de etilo, 11=acetato de metilo, 12=furfural, 13=succinato de dietilo.

El efecto del origen geográfico sobre las propiedades sensoriales del pisco Quebranta se evaluó a través de un análisis sensorial descriptivo. Para ello, se prepararon cuatro muestras representativas de cada una de las cuatro regiones, mezclando alícuotas de los piscos pertenecientes a la misma región, y fueron evaluadas por duplicado, por un panel entrenado, en base a los nueve atributos aromáticos seleccionados, según lo expuesto en el capítulo 4 (apartado 1).

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8 y ponen en relieve que el pisco representante de la región Moquegua presentó el perfil sensorial más diferente, caracterizándose por una alta puntuación en el descriptor “césped cortado” (55 vs 20) y por intensidades más pequeñas de los descriptores “floral”, “fruta fresca”, “pasas” y notas “dulces”, los cuales obtuvieron, en todos los casos, puntuaciones por debajo de 10%. Cabe

señalar que esas diferencias sensoriales no pueden ser atribuidas a las diferencias de un único compuesto. Por ejemplo, en el caso del *c*-3-hexenol, a pesar de que puede ser relacionado con el descriptor de “césped cortado” y que se encontró en niveles máximos en la muestra de Moquegua, su concentración (152 µg/L) fue demasiado baja como para causar tal impacto sensorial. Lo mismo sucedió con el 1-hexanol, cuyos niveles máximos se encontraron de nuevo en piscos de Moquegua, aunque dichos niveles no fueron diferentes al resto de regiones ni tampoco se pueden considerar excesivos, lo cual descarta al 1-hexanol como responsable único de esta diferencia sensorial. El carácter sensorial específico de la muestra de Moquegua se podría atribuir probablemente a los bajos niveles en general de odorantes con características aromáticas dulces (acetato de  $\beta$ -feniletilo,  $\beta$ -feniletanol,  $\beta$ -damascenona y linalol).

Figura 8. Gráfico con los valores medios de frecuencia modificada (FM(%)) de piscos de la variedad Quebranta procedentes de las regiones Arequipa, Lima, Ica y Moquegua.



\* Diferencias significativas a  $p < 0.05$



### 3. Otras variedades no aromáticas: Mollar, Negra Criolla y Uvina

#### 3.1. Muestras

Para llevar a cabo este estudio se contó con 31 muestras de pisco, de las cuales 15 han sido elaborados a partir de uvas de la variedad Negra Criolla, 9 de la variedad Mollar y 7 de la variedad Uvina, procedentes de las diferentes zonas pisqueras de Perú, como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Muestras de pisco analizadas de tres variedades no aromáticas según variedad, procedencia y productor.

Origen	VARIEDAD		
	Negra Criolla	Mollar	Uvina
Arequipa	Cepas del Loro El Encomendador Los Portales Majes Tradición EMAC.2005.5AP Raúl Beltrán LNCM Raúl Beltrán	Majes Tradición	Majes Tradición
Ica		Don Saturnino Viejo Tonel Tres Generaciones Linda Chinita 2006 Linda Chinita 2007 Cachiche Grimaldi	
Lima		Don Amadeo	Don Nepta La Proveedora Rivadeneira San Fernando Mi Lunahuaná 2007 Gran Cruz

Tabla 5. Continuación

Origen	VARIEDAD		
	Negra Criolla	Mollar	Uvina
Moquegua	Parras y Reyes Camilo		
Tacna	Sobraya Don David Don César Cerro Blanco Cuneo Carabantes		

### 3.2. Perfiles olfatométricos

Los resultados del análisis olfatométrico de las tres variedades no aromáticas se muestran en la tabla 6. En ella sólo aparecen los odorantes que obtuvieron un valor de FM (%) superior al 30% en alguna de las variedades y están ordenados de acuerdo a su índice de retención en columna polar (DB-WAX). Un total de 21 compuestos aromáticos fueron detectados e identificados en estos extractos. La identificación de la mayoría de los odorantes se hizo de forma satisfactoria. Sin embargo, en algún caso como en el isobutirato de etilo, el 2-metil-3-furantiol y el sotolón no fue posible obtener una señal clara en el espectro de masas.

Se han comparado los perfiles olfatométricos de estas tres variedades mediante un ANOVA a partir de las intensidades puntuadas por el panel para cada uno de los odorantes detectados en los extractos evaluados. Como resultado de dicho análisis se encontró que son cinco los odorantes discriminantes de forma significativa a un nivel de significatividad del 95%. De éstos, el hexanoato de etilo obtuvo una mayor intensidad en Uvina, al

igual que el ácido 3-metil-butírico y el guaiacol. Por otro lado el octanoato de etilo se identificó con alta intensidad en la muestra de Negra Criolla, mientras que en la variedad Mollar destacaron la  $\beta$ -damascenona y también el guaiacol.

Tabla 6. Odorantes encontrados por GC-O en extractos de tres variedades no aromáticas. Índice de retención cromatográfica, descriptor de olor, identificación química y frecuencia modificada FM (%) de cada compuesto.

IR <sub>polar</sub> DB-WAX	IR <sub>apolar</sub> VF-5ms	Descriptor de olor	Odorante	FM(%)			Anova
				Mollar	Negra Criolla	Uvina	
956	-	Dulce frutal	Isobutirato de etilo <sup>b</sup>	25	24	49	
962	600 <sup>d</sup>	Fresa, nata	2,3-Butanodiona <sup>a</sup>	82	82	88	
1015	771 <sup>d</sup>	Dulce, solvente	Acetato de isobutilo <sup>a</sup>	38	50	50	
1039	812 <sup>d</sup>	Frutal, anisado	Butirato de etilo <sup>a</sup>	65	62	73	
1063	846 <sup>d</sup>	Anisado	2-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	55	73	75	
1078	856 <sup>d</sup>	Anisado	3-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	63	76	82	
1223	719 <sup>d</sup>	Queso	Alcohol isoamílico <sup>a</sup>	78	76	87	
1242	999 <sup>d</sup>	Anisado	Hexanoato de etilo <sup>a</sup>	24	53	71	*
1316	977 <sup>d</sup>	Fritos	2-Metil-3-furantiol <sup>b</sup>	29	61	57	
1381	888	Floral, verde	1-Hexanol <sup>c</sup>	14	0	41	
1439	1201 <sup>d</sup>	Frutal	Octanoato de etilo <sup>a</sup>	0	60	10	*
1457	600 <sup>d</sup>	Vinagre	Ácido acético <sup>a</sup>	41	49	10	
1680	898 <sup>d</sup>	Queso	Ácido 3-metilbutírico <sup>a</sup>	33	73	80	*
1839	1392 <sup>d</sup>	Manzana	$\beta$ -Damascenona <sup>a</sup>	53	45	0	*
1858	1267	Floral, metálico	Geraniol <sup>c</sup>	27	47	22	
1874	1103	Medicinal	Guaiacol <sup>a</sup>	78	33	71	*
1935	1146 <sup>d</sup>	Rosas, floral	$\beta$ -Feniletanol <sup>a</sup>	47	31	49	
2057	1288 <sup>d</sup>	Medicinal, especiado	4-Etilguaiacol <sup>a</sup>	29	38	19	
2096	1103 <sup>d</sup>	Cuero, animal	m-Cresol <sup>a</sup>	49	12	19	
2226	1124 <sup>d</sup>	Curry, regaliz	Sotolón <sup>b</sup>	67	35	24	
2259	1328 <sup>d</sup>	Especiado, fenólico	4-Vinilguaiacol <sup>d</sup>	0	22	36	

a Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en columna DB-WAX, descriptores de olor y espectro de masas. b Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en columna DB-WAX, descriptor de olor, pero no produjo una señal clara en el espectro de masas. c Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en las columnas DB-WAX y VF-5ms, descriptor de olor y espectro de masas. d Valores obtenidos de la recopilación de índices del LAEE.

En concordancia con los datos cuantitativos obtenidos, la variedad Uvina obtuvo puntuaciones olfatométricas máximas en la mayoría de los ésteres y acetatos detectados y también en algunos fenoles volátiles. Sin embargo, las bajas intensidades con las que se percibió la  $\beta$ -damascenona junto con el ácido acético tienen una difícil explicación a la vista de los resultados cuantitativos. Una posible hipótesis se basaría en la existencia de algún tipo de interferencia aromática en estas zonas odoríferas.

### 3.3. Composición química del aroma

Los resultados cuantitativos de las tres variedades de pisco se muestran en las tablas 7 y 8. Teniendo en cuenta los datos reportados para otros destilados de vino, tales como orujo, grappa o brandys, se puede concluir que, en general, los niveles de los compuestos mayoritarios en todas estas bebidas son muy similares. Sin embargo, podemos destacar que las tres variedades de pisco no aromáticas abordadas en este apartado se caracterizan por tener niveles más bajos de algunos ésteres y acetatos (octanoato de etilo, hexanoato de etilo, acetato de isoamilo) y algunos alcoholes tales como propanol y 1-hexanol. También merece la pena señalar que los niveles de  $\beta$ -feniletanol en las tres variedades de pisco (1,8 - 64,7 mg/L) son considerablemente más altos que los referenciados en otros destilados (< 18 mg/L) [10, 11].

Tabla 7. Concentraciones promedio, mínimas, máximas y desviación estándar de los compuestos analizados por GC-FID en piscos de las variedades Negra Criolla, Mollar y Uvina.

mg/L	NEGRA CRIOLLA (n=15)				MOLLAR (n=9)				UVINA (n=7)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetaldehído	18,4	243	54,4	57,1	12,1	72,8	34,1	17,8	28,5	45,8	36,5	5,9	
Isobutanol	1,4	6,2	2,2	1,2	1,6	2,9	2,1	0,5	1,3	1,6	1,5	0,1	
Acetato de metilo	2,2	10	3,7 <sup>b</sup>	1,8	2,7	5,8	3,8 <sup>b</sup>	0,9	4,2	7,5	5,6 <sup>a</sup>	1,2	*
Acetato de etilo	14,7	188	63,4 <sup>b</sup>	44	20	400	120 <sup>b</sup>	115	154	359	224 <sup>a</sup>	82,5	*
Propanol	22	121	45,7	24,4	27,8	82	43,1	17,6	19,3	60,2	43,6	14,2	
Isobutanol	97,9	259	163	46,8	89,8	215	148	41,3	86,2	257	170	63,8	
1-Butanol	1,5	5,2	3,5	1	1,8	33,5	7,1	10,4	2,5	3,8	3,1	0,4	
2-Metil-1-butanol	84,4	300	173	65,6	89,1	169	134	26,5	64,2	179	130	36	
3-Metil-1-butanol	310	1141	614	237	402	658	520	101	223	611	438	121	
3-Hidroxi-2-butanona	9,7	14,1	11,1	1,2	9,6	13,7	10,8	1,3	10,5	68,5	20,9	21,1	
Lactato de etilo	9,5	42,3	19,6 <sup>b</sup>	11,2	11,3	52	26,1 <sup>b</sup>	14,7	15,6	125	65,1 <sup>a</sup>	33,9	*
1-Hexanol	2,0	15,0	4,8	3,1	1,9	5,1	3,3	1,2	2,2	3,8	3,0	0,6	
Octanoato de etilo	0,2	3,2	1,0	0,8	0,3	0,9	0,6	0,2	0,4	2,4	1,1	0,7	
Furfural	0,02	3,5	1,6	1,1	0,8	5,4	2,5	1,4	<0,01	6,3	2,8	1,8	
Ácido acético	24,2	186	94,7 <sup>b</sup>	41	61,1	272	139 <sup>b</sup>	66,2	188	360	270 <sup>a</sup>	69,8	*
2,3-Butanodiol	4,9	65	23,2	13,7	13	37	23,7	8,7	8,7	44,6	30	11,1	
Succinato de dietilo	0,4	6,3	1,6	1,7	0,4	4,8	2	1,4	0,8	7,0	3,2	2	
β-Feniletanol	10,4	64,7	35,2	16,6	13,3	50,5	35,4	11,4	1,8	46,8	31,9	16	

\* Diferencias significativas medidas por ANOVA a  $p < 0,05$  según la variedad. Los resultados del test de Duncan se indican con diferentes letras: a,b,c  
 prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar.  
 La identificación de los compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfico en columna DB-WAX con el de los compuestos puros.

Tabla 8. Concentraciones medias, mínimas, máximas y desviación estándar de los compuestos analizados por SPE y GC-MS en piscos de las variedades Negra Criolla, Mollar y Uvina.

µg/L	NEGRA CRIOLLA				MOLLAR				UVINA				Anova
	(n=15)				(n=9)				(n=7)				
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetato de isobutilo	45,2	292	115 <sup>b</sup>	62,5	26,8	172	87,8 <sup>b</sup>	52,2	154	851	450 <sup>a</sup>	282	*
Butirato de etilo	33,4	642	118	151	26,3	201	78,6	65,5	52,5	381	160	109	
Acetato de butilo	2,2	9,8	4,0 <sup>b</sup>	1,9	3,4	38,6	10,5 <sup>a</sup>	11,3	7,3	16,0	10,8 <sup>a</sup>	3,8	*
2-metilbutirato de etilo	5,6	589	80,3	147	7,7	38,2	22,3	11,4	24,4	162	102	50,8	
Isovalerato de etilo	8,2	615	94,5 <sup>b</sup>	153	14,6	75,5	47,1 <sup>b</sup>	24,6	76,2	396	231 <sup>a</sup>	124	*
Acetato de isoamilo	62,3	482	194 <sup>b</sup>	153	127	664	265 <sup>b</sup>	174	172	837	438 <sup>a</sup>	220	*
Hexanoato de etilo	33,9	135	78,1 <sup>b</sup>	26,3	20,3	65,3	43,8 <sup>c</sup>	13,8	82,2	183	127 <sup>a</sup>	32,4	*
<i>t</i> -Óxido de limoneno	1,2	41,7	7,9	10,5	1,7	14,5	4,7	4,0	1,6	28,1	7,3	9,3	
<i>c</i> -3-Hexenol	42,0	913	212	215	28,1	163	84,8	39,3	103	255	197	50	
<i>c</i> -Óxido de linalol	13,0	324	101	88,2	29,4	267	83,7	73,1	33	900	249	299	
<i>t</i> -Óxido de Linalol	30,3	226	84,2 <sup>b</sup>	54,9	25,7	209	64,2 <sup>b</sup>	57,3	25,5	533	198 <sup>a</sup>	178	*
$\alpha$ -Terpinoleno	4,2	78,5	17,5	21,5	4,0	17,2	9,4	5,0	3,5	63,0	13,3	22	
Benzaldehído	<0,1	315	42,7 <sup>b</sup>	80,7	21,9	50,8	37,1 <sup>b</sup>	9,2	30,8	241	171 <sup>a</sup>	75	*
Linalol	51,3	1582	319	473	73	933	291	264	59,2	3097	522	1136	
Furoato de etilo	2,2	31,3	10,3 <sup>b</sup>	7,1	8,2	25,2	17,7 <sup>a</sup>	5,2	4,9	20,8	12,5 <sup>ab</sup>	5	*
Fenilacetaldehído	<0,3	2,9	0,5 <sup>c</sup>	0,7	4,8	9,5	7,3 <sup>b</sup>	1,8	6,7	25,9	15,4 <sup>a</sup>	5,8	*
Decanoato de etilo	45,3	1355	319 <sup>b</sup>	352	148	1412	514 <sup>b</sup>	419	63,4	11488	3420 <sup>a</sup>	4043	*
$\alpha$ -Terpineol	15,4	596	188	228	26,7	288	93,6	78,5	17,3	1037	193	373	
Acetato de nerilo	0,5	1,7	1,1 <sup>b</sup>	0,4	0,3	1,5	0,9 <sup>b</sup>	0,3	1,3	2,4	1,8 <sup>a</sup>	0,4	*
$\beta$ -Citronelol	47,7	1776	243	436	32,3	200	66,5	51,8	33,1	271	79,2	85,1	
Nerol	7,0	333	68	97,6	13,7	140	47,4	41	19,2	405	86,2	141	
$\beta$ -Damascenona	2,6	30,5	14,8	9,9	6,7	65,3	25,8	19,8	10,8	34,4	26,9	9,2	
Acetato de $\beta$ -feniletilo	19,1	1431	377 <sup>b</sup>	398	159	10640	3457 <sup>a</sup>	3735	49	336	248 <sup>b</sup>	99,9	*
Geraniol	19,2	522	117	162	17,8	188	64,5	57,5	20,2	454	99,6	157	
Guaiacol	1,3	14,7	6,1 <sup>b</sup>	4,0	1,0	9,1	3,7 <sup>b</sup>	2,3	2,1	118,3	64,4 <sup>a</sup>	36	*
Alcohol bencílico	271	1321	721 <sup>a</sup>	327	137	527	332 <sup>b</sup>	167	176	1328	583 <sup>ab</sup>	359	*
Dihidrocinamato de etilo	0,3	2,9	1,7 <sup>b</sup>	0,8	0,6	4,3	2,2 <sup>b</sup>	1,2	0,7	12,3	5,7 <sup>a</sup>	4,2	*
<i>c</i> -Whiskylactona	<0,5				<0,5				<0,5				
<i>o</i> -Cresol	2,5	23,5	8,7 <sup>a</sup>	6,5	1,4	4,3	3,3 <sup>b</sup>	0,9	2,1	17,6	13,2 <sup>a</sup>	5,2	*
$\gamma$ -Nonalactona	8,7	86,4	36,9	24	13,9	43,3	30,5	9,5	9,0	83,1	52,4	22,4	
4-Etilguaiaicol	0,4	686	60,7	175	0,6	73,2	12,7	23,5	6,9	20,1	13,9	4,3	
<i>m</i> -Cresol	1,0	10,3	3,6 <sup>b</sup>	2,4	0,9	3,4	2,3 <sup>b</sup>	0,8	0,7	9,6	7,7 <sup>a</sup>	3,2	*
4-Propilguaiaicol	0,02	1,7	0,2	0,5	0,05	1,5	0,4	0,5	0,04	0,8	0,5	0,3	
Cinamato de etilo	<0,1	5,8	1,9 <sup>b</sup>	1,5	0,5	4,4	1,4 <sup>b</sup>	1,3	12,6	99,5	58,7 <sup>a</sup>	31,3	*
$\gamma$ -Decalactona	1,2	53,4	7,0	12,9	0,7	3,9	2,1	1,0	0,4	9,0	5,1	2,7	
4-Etilfenol	1,4	697	81,0 <sup>b</sup>	181	3,3	85,9	18,1 <sup>b</sup>	26,5	8,0	900	399 <sup>a</sup>	300	*
$\delta$ -Decalactona	<0,1	13,9	1,9	4,7	0,6	6,2	1,7	1,7	<0,1				

Tabla 8. Continuación

µg/L	NEGRA CRIOLLA (n=15)				MOLLAR (n=9)				UVINA (n=7)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
4-Vinilguaiacol	2,0	11,3	5,2 <sup>b</sup>	3,2	1,4	15,8	4,8 <sup>b</sup>	4,6	2,3	26	14,9 <sup>a</sup>	8,1	*
2,6-Dimetoxifenol	<0,1	1,2	0,2	0,3	<0,1				<0,1				
Farnesol	24,1	568	222	165	89,5	747	330	215	8,6	386	207	151	
4-Vinilfenol	6,2	642	128 <sup>b</sup>	161	55,6	285	106 <sup>b</sup>	69,5	133	1171	714 <sup>a</sup>	402	*
Vanillina		<0,03 <sup>b</sup>			0,1	0,8	0,4 <sup>a</sup>	0,3	<0,03 <sup>b</sup>				*
Vanillato de metilo		<0,04			<0,04				<0,04				
Vanillato de etilo	<0,05	2,9	0,6 <sup>ab</sup>	1,0	<0,05 <sup>c</sup>				<0,05	4,9	1,5a	1,8	*
Acetovanillona		<0,03			<0,03				<0,03				
Siringaldehído		<0,02			<0,02				<0,02				

\*Indica diferencias significativas medidas por ANOVA a  $p < 0.05$  según la variedad. Los resultados del test de Duncan son indicados con diferentes letras: a.b.c.

Prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de los compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfica en columna DB-WAX con el de los compuestos puros.

### 3.4. Variaciones en la composición según la variedad de uva

En la última columna de las tablas 7 y 8 se señalan con un asterisco los compuestos que resultaron diferenciados según el Anova realizado con un nivel de significatividad del 95%. Como se puede observar, 27 de los 64 compuestos analizados permiten diferenciar estos tres grupos de pisco según la variedad de uva empleada en su elaboración. Cabe destacar que la variedad Uvina es la más diferente de las tres y puede considerarse como la más aromática ya que los piscos de esta variedad se caracterizan por presentar niveles significativamente superiores de ésteres etílicos (isovalerato de etilo, hexanoato de etilo y decanoato de etilo), acetatos (acetato de isobutilo, acetato de isoamilo), algún terpeno (*t*-óxido de linalol), aldehídos fenólicos (benzaldehído y fenilacetaldéhído) y fenoles volátiles como el *m*-cresol, 4-etilfenol, 4-vinilguaiacol y 4-vinilfenol, además de algunos compuestos mayoritarios como es el caso de acetato de metilo,

acetato de etilo, lactato de etilo y ácido acético. En el caso de los terpenos, cabe señalar que aunque la mayoría no mostraron diferencias significativas, todos ellos presentaron niveles máximos en esta variedad. Por otro lado, los piscos Uvina se caracterizaron también por presentar valores significativamente inferiores del acetato de  $\beta$ -feniletilo, cuyo nivel medio (248  $\mu\text{g/L}$ ) es inferior en más de un orden de magnitud al encontrado en la variedad Mollar (3457  $\mu\text{g/L}$ ). Ésta es precisamente la única diferencia a destacar en los piscos Mollar, mientras que la composición química de los piscos Negra Criolla no destaca por nada en especial que no sean unos bajos niveles de prácticamente todos los volátiles analizados.

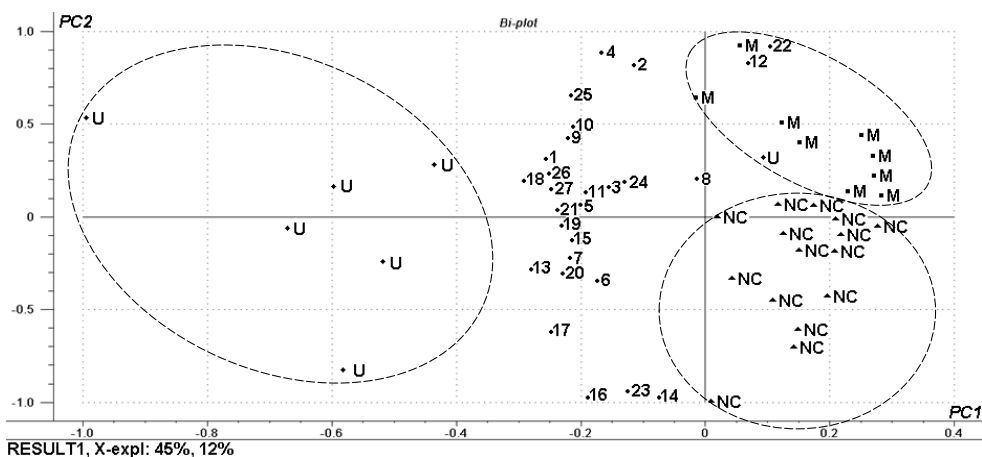
Se llevó a cabo un análisis de componentes principales (PCA) a partir de los datos cuantitativos de los 27 compuestos diferenciadores según el Anova previo. El resultado muestra una clara separación entre variedades, como puede verse en la figura 9. A pesar de que se ha logrado explicar un porcentaje de varianza no muy alto, (57% entre las dos componentes), este estudio nos ha permitido hacer algunas observaciones:

- 1) Las muestras de la variedad Uvina se separan perfectamente de las de las variedades Mollar y Negra Criolla por medio de la componente principal 1. Estos dos últimos grupos presentan valores positivos de la componente 1, (entre 0,0 y 0,4), situándose en los cuadrantes superior e inferior respectivamente. Por su parte, la mayoría de los piscos Uvina, (con excepción de una muestra), presentan valores muy negativos de PC1 (comprendidos entre -0,4 y -1,0).
- 2) También se pueden apreciar diferencias entre las variedades Mollar y Negra Criolla a través de la componente 2. La



variedad Mollar presenta valores positivos en esta segunda componente (0,1 - 0,9), y se encuentra claramente asociada al acetato de  $\beta$ -feniletilo y la vanillina. Por su parte, la variedad Negra Criolla obtuvo valores en la componente 2 comprendidos entre 0,1 y -1,0. El compuesto más cercano es el alcohol bencílico.

Figura 9 Gráfico del análisis de componentes principales (PCA) aplicado a los datos cuantitativos de piscos no aromáticos.



U=Uvina, M=Mollar, NC=Negra Criolla, 1=acetato de isobutilo, 2=acetato de butilo, 3=isovalerato de etilo, 4=acetato de isoamilo, 5=hexanoato de etilo, 6=t-óxido de linalol, 7= benzaldehído, 8=furoato de etilo, 9=fenilacetaldehído, 10=decanoato de etilo, 11=acetato de nerilo, 12= acetato de  $\beta$ -feniletilo, 13=guaiacol, 14=alcohol bencílico, 15=dihidrocinamato de etilo, 16=o-cresol, 17=m-cresol, 18=cinamato de etilo, 19=4-etilfenol, 20=4-vinilguaiacol, 21=4-vinilfenol, 22=vanillina, 23= vainillato de etilo, 24=acetato de metilo, 25=acetato de etilo, 26=lactato de etilo, 27=ácido acético.

Debido a la gran complejidad aromática encontrada en la variedad Uvina se consideró conveniente comparar dicho perfil con el obtenido en la variedad Italia, por ser la variedad aromática más representativa. Los datos cuantitativos obtenidos de los piscos Italia se muestran más adelante (capítulo 7, apartado 2.3). De dicha comparación se concluye que sorprendentemente y a pesar de englobarse dentro del grupo de variedades

no aromáticas, los piscos de la variedad Uvina presentaron niveles mayores en la mayoría de los volátiles analizados (ésteres, acetatos, fenoles volátiles y cinamatos). Sin embargo, esta variedad mostró también niveles muy inferiores de terpenos respecto a los encontrados en Italia, tal y como era de esperar. En concreto, la concentración media del  $\alpha$ -terpineol superó en un factor 13 a la de Uvina, seguida del geraniol, nerol, linalol y  $\alpha$ -terpinoleno, todos ellos superando las concentraciones de Uvina en factores superiores a 7.

#### **4. Comparación del perfil aromático de piscos de las cuatro variedades no aromáticas**

Con el fin de completar la caracterización de los piscos peruanos no aromáticos, se han comparado los resultados obtenidos en piscos de las variedades Quebranta, Mollar, Negra Criolla y Uvina. En la tabla 9 se muestran las concentraciones medias de los compuestos diferenciadores entre las cuatro variedades según el Anova realizado. En términos generales, las concentraciones entre las variedades Negra Criolla, Mollar y Quebranta son muy similares.

Tabla 9. Datos cuantitativos de los compuestos diferenciadores entre las cuatro variedades de pisco no aromático, valores medios y desviación estándar

mg/L	Quebranta (n=21)		Negra Criolla (n=15)		Mollar (n=9)		Uvina (n=7)	
	prom	s	Prom	s	prom	s	prom	s
Acetato de metilo	3,6 <sup>b</sup>	0,8	3,7 <sup>b</sup>	1,8	3,8 <sup>b</sup>	0,9	5,6 <sup>a</sup>	1,2
Acetato de etilo	82,2 <sup>b</sup>	47,2	63,4 <sup>b</sup>	44	120 <sup>b</sup>	115	224 <sup>a</sup>	82,5
2-Metil-1-butanol	100 <sup>b</sup>	25	173 <sup>a</sup>	65,6	134 <sup>b</sup>	26,5	130 <sup>b</sup>	36
3-Metil-1-butanol	443 <sup>b</sup>	118	614 <sup>a</sup>	237	520 <sup>ab</sup>	101	438 <sup>b</sup>	121
3-Hidroxi-2-butanona	10,9 <sup>b</sup>	1,2	11,1 <sup>b</sup>	1,2	10,8 <sup>b</sup>	1,3	20,9 <sup>a</sup>	21,1
Lactato de etilo	22,9 <sup>b</sup>	12,4	19,6 <sup>b</sup>	11,2	26,1 <sup>b</sup>	14,7	65,1 <sup>a</sup>	33,9
1-Hexanol	2,4 <sup>b</sup>	0,8	4,8 <sup>a</sup>	3,1	3,3 <sup>ab</sup>	1,2	3,0 <sup>b</sup>	0,6
Ácido acético	100 <sup>b</sup>	52,5	94,7 <sup>b</sup>	41	139 <sup>b</sup>	66,2	270 <sup>a</sup>	69,8
<b>µg/L</b>								
Acetato de isobutilo	169 <sup>b</sup>	63,2	115 <sup>b</sup>	62,5	87,8 <sup>b</sup>	52,2	450 <sup>a</sup>	282
Acetato de butilo	3,2 <sup>b</sup>	4,4	4,0 <sup>b</sup>	1,9	10,5 <sup>a</sup>	11,3	10,8 <sup>a</sup>	3,8
Isovalerato de etilo	81,8 <sup>b</sup>	65,1	94,5 <sup>b</sup>	153	47,1 <sup>b</sup>	24,6	231 <sup>a</sup>	124
Acetato de Isoamilo	420 <sup>ab</sup>	339	194 <sup>b</sup>	153	265 <sup>ab</sup>	174	438 <sup>a</sup>	220
Hexanoato de etilo	94,3 <sup>b</sup>	38,8	78,1 <sup>b</sup>	26,3	43,8 <sup>c</sup>	13,8	127 <sup>a</sup>	32,4
c-3-Hexen-1-ol	88,3 <sup>b</sup>	37,1	212 <sup>a</sup>	215	84,8 <sup>b</sup>	39,3	197 <sup>a</sup>	50,0
c-Óxido de linalol	60,9 <sup>b</sup>	45,4	101 <sup>b</sup>	88,2	83,7 <sup>b</sup>	73,1	249 <sup>a</sup>	299
t-Óxido linalol	39,8 <sup>b</sup>	31,4	84,2 <sup>b</sup>	54,9	64,2 <sup>b</sup>	57,3	198 <sup>a</sup>	178
α-Terpinoleno	3,1 <sup>b</sup>	1,3	17,5 <sup>a</sup>	21,5	9,4 <sup>ab</sup>	5	13,3 <sup>ab</sup>	22,0
Benzaldehido	54,9 <sup>b</sup>	22,8	42,7 <sup>b</sup>	80,7	37,1 <sup>b</sup>	9,2	171 <sup>a</sup>	75,0
Furoato de etilo	24,3 <sup>a</sup>	10,5	10,3 <sup>b</sup>	7,1	17,7 <sup>ab</sup>	5,2	12,5 <sup>b</sup>	5,0
Fenilacetaldehido	5,0 <sup>b</sup>	2,4	0,5 <sup>c</sup>	0,7	7,3 <sup>b</sup>	1,8	15,4 <sup>a</sup>	5,8
Decanoato de etilo	996 <sup>b</sup>	694	319 <sup>b</sup>	352	514 <sup>b</sup>	419	3420 <sup>a</sup>	4043
Acetato de Nerilo	2,4 <sup>a</sup>	0,3	1,1 <sup>c</sup>	0,4	0,9 <sup>c</sup>	0,3	1,8 <sup>b</sup>	0,4
Acetato de β-feniletilo	3067 <sup>a</sup>	3496	377 <sup>b</sup>	398	3457 <sup>a</sup>	3735	248 <sup>b</sup>	99,9
Guaiacol	7,8 <sup>b</sup>	4,5	6,1 <sup>b</sup>	4,0	3,7 <sup>b</sup>	2,3	64,4 <sup>a</sup>	36,0
Alcohol bencílico	426 <sup>bc</sup>	244	721 <sup>a</sup>	327	332 <sup>c</sup>	167	583 <sup>ab</sup>	359
Dihidrocinnamato de etilo	2,0 <sup>b</sup>	1,4	1,7 <sup>b</sup>	0,8	2,2 <sup>b</sup>	1,2	5,7 <sup>a</sup>	4,2
o-Cresol	5,2 <sup>bc</sup>	2,3	8,7 <sup>b</sup>	6,5	3,3 <sup>c</sup>	0,9	13,2 <sup>a</sup>	5,2
γ-Nonalactona	25,9 <sup>b</sup>	11,6	36,9 <sup>b</sup>	24,0	30,5 <sup>b</sup>	9,5	52,4 <sup>a</sup>	22,4
m-Cresol	3,1 <sup>b</sup>	1,5	3,6 <sup>b</sup>	2,4	2,3 <sup>b</sup>	0,8	7,7 <sup>a</sup>	3,2
Cinamato de etilo	1,5 <sup>b</sup>	0,9	1,9 <sup>b</sup>	1,5	1,4 <sup>b</sup>	1,3	58,7 <sup>a</sup>	31,3
4-Etilfenol	19,4 <sup>b</sup>	16,5	81,0 <sup>b</sup>	181	18,1 <sup>b</sup>	26,5	399 <sup>a</sup>	300
4-Vinilguaiacol	11,8 <sup>ab</sup>	13,5	5,2 <sup>b</sup>	3,2	4,8 <sup>b</sup>	4,6	14,9 <sup>a</sup>	8,1
Farnesol	398 <sup>a</sup>	204	222 <sup>b</sup>	165	330 <sup>ab</sup>	215	207 <sup>b</sup>	151
4-Vinilfenol	709 <sup>a</sup>	421	128 <sup>b</sup>	161	106 <sup>b</sup>	69,5	714 <sup>a</sup>	402
Vanilina	0,9 <sup>a</sup>	0,8	<0,03 <sup>b</sup>	0	0,4 <sup>b</sup>	0,3	<0,03 <sup>b</sup>	0
Vanillato de etilo	0,6 <sup>b</sup>	0,7	0,6 <sup>b</sup>	1,0	0,1 <sup>b</sup>	0	1,5 <sup>a</sup>	1,8

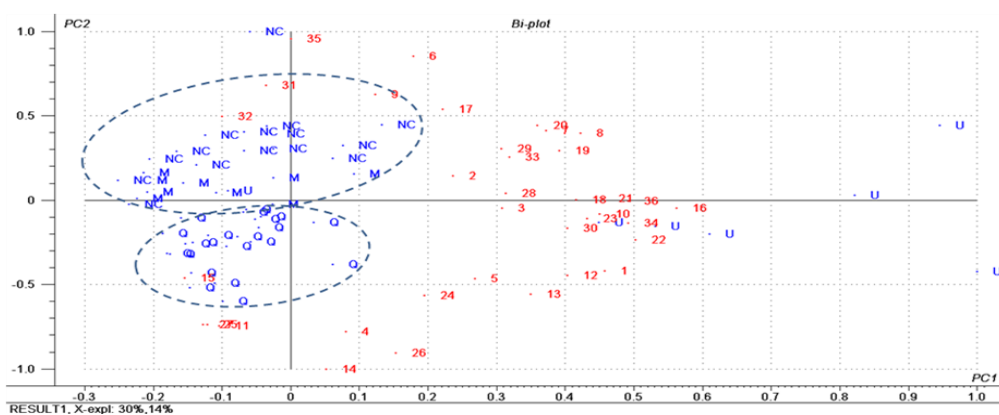
Prom: concentración promedio, s: desviación estándar, n: número de muestras analizadas. Los resultados del test de Duncan son indicados con diferentes letras: a.b.c.

Las principales diferencias entre estas variedades, se deben a los altos niveles de la mayoría de compuestos discriminantes encontrados en las muestras de Uvina como se mostró anteriormente, excepto en el caso de los alcoholes superiores como el 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 1-hexanol, *c*-3-hexenol y alcohol bencílico, que mostraron concentraciones significativamente más altas en los piscos Negra Criolla. Por otro lado, cabe destacar que los altos valores de acetato de  $\beta$ -feniletilo presentes en la variedad Quebranta son comparables con los obtenidos en el pisco Mollar (~3 mg/L valor medio), valores que son muy superiores a los de Uvina y Negra Criolla (<0,4 mg/L). Además, los niveles de otros compuestos como el acetato de isoamilo, acetato de nerilo, farnesol, 4-vinilfenol y vanillina en Quebranta, igualaron o superaron ligeramente los niveles encontrados en Uvina. A pesar de esto, la variedad Uvina sigue destacando por un mayor contenido de ésteres, acetatos y fenoles volátiles principalmente. Estos resultados se han visto reflejados en el análisis de componentes principales realizado para estas muestras, como se puede ver en la figura 10.

Aunque las dos primeras componentes del PCA sólo explican un 44% de la varianza, es posible definir algunas de las características de cada variedad. Por ejemplo, se puede observar que el perfil aromático de las variedades Mollar y Negra Criolla son muy similares y están caracterizados principalmente por unos altos contenidos en alcoholes como el 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 1-hexanol, *c*-3-hexenol y el alcohol bencílico. Por su parte, el perfil de la variedad Quebranta se logra diferenciar de las otras variedades, aunque guarda cierto grado de similitud con Mollar y Negra Criolla. Mayores niveles de: acetato de  $\beta$ -feniletilo, farnesol, vanillina y furoato de etilo están asociados a esta variedad.

La mayor diferencia que se puede observar es debida al especial carácter aromático de los piscos elaborados de uva Uvina, tal y como ya se ha comentado anteriormente. Dicha variedad a pesar de ser considerada una variedad no aromática, posee un elevado nivel de compuestos relevantes aromáticamente, lo cual la hace diferente al resto de variedades no aromáticas. La mayoría de muestras de esta variedad se ubican al lado derecho del gráfico, tomando valores positivos en la componente 1 (0,4 - 1,0), asociadas a un gran número de compuestos.

Figura 10. Gráfico del análisis de componentes principales, PCA, realizado con las cuatro variedades de piscos no aromáticos



M=Mollar, NC=Negra Criolla, Q=Quebranta, U=Uvina, 1=acetato de isobutilo, 2=acetato de butilo, 3=isovalerato de etilo, 4=acetato de isoamilo, 5=hexanoato de etilo, 6=c-3-hexen-1-ol, 7=c-óxido de linalol, 8=t-óxido de linalol, 9= $\alpha$ -terpinoleno, 10=benzaldehído, 11=furoato de etilo, 12=fenilacetaldehído, 13=decanoato de etilo, 14=acetato de nerilo, 15=acetato de  $\beta$ -feniletilo, 16=guaiacol, 17=alcohol bencílico, 18=dihidrocinamato de etilo, 19=o-cresol, 20= $\gamma$ -nonalactona, 21=m-cresol, 22=cinamato de etilo, 23=4-etilfenol, 24=4-vinilguaiacol, 25=farnesol, 26=4-vinilfenol, 27=vanillina, 28=vanillato de etilo, 29=acetato de metilo, 30=acetato de etilo, 31=2-metil-1-butanol, 32=3-metil-1-butanol, 33=3-hidroxi-2-butanona, 34=lactato de etilo, 35=1-hexanol, 36=ácido acético.

#### 4.1. Análisis sensorial descriptivo

El efecto del factor variedad sobre las propiedades sensoriales de estos piscos no aromáticos fue evaluado por medio de un análisis sensorial

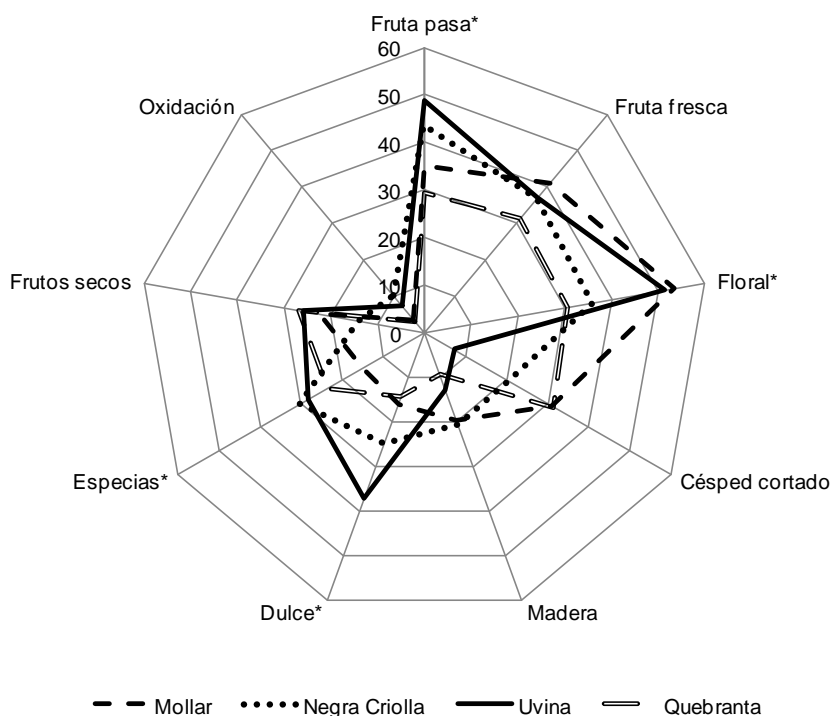
descriptivo llevado a cabo por el panel de jueces en base a los nueve atributos de aroma definidos anteriormente (capítulo 5, apartado 1.5). Las muestras representativas de cada variedad (cuatro en total), fueron evaluadas por duplicado y las puntuaciones medias obtenidas están representadas en la grafica de la figura 11.

Las diferencias significativas entre variedades, según el ANOVA realizado, se deben principalmente a las puntuaciones obtenidas en los descriptores: “fruta pasa”, “floral”, “dulce” y “especias”. Podemos observar que Uvina obtuvo altas puntuaciones en todos estos descriptores, pero especialmente, se destacó por las notas “fruta pasa” (49 %FM), “floral” (52 %FM) y “dulce” (37 %FM), lo que puede ser atribuido a los altos niveles de compuestos aromáticos relacionados con estas notas, como es el caso de las familias de ésteres, acetatos y terpenos.

El descriptor “especias” destacó en Negra Criolla y también en Uvina, mientras que el de “césped cortado” destacó en Mollar y en Quebranta. Ésta última obtuvo además, una mayor intensidad en la nota “frutos secos”, similar a la obtenida por Uvina. El resto de descriptores obtuvieron puntuaciones similares en las cuatro variedades incluyendo la nota “fruta fresca” que ha obtenido altos valores de FM.

Según estas observaciones, se puede decir que la variedad Mollar se caracterizó principalmente por notas florales, frutales y verdes (“césped cortado”), mientras que la Uvina resultó ser más dulce, frutal y también floral, la Negra Criolla destacó en las notas “fruta pasa” y “especias”, mientras que Quebranta se caracterizó por notas verdes y de frutos secos.

Figura 11. Valores medios de FM (%) en piscos elaborados con cuatro variedades de uvas de tipo no aromático: Quebranta, Negra Criolla, Mollar y Uvina.



\* Indica diferencias significativas por ANOVA entre variedades a  $p < 0,05$

## 5. Conclusiones

- El estudio GC-O ha revelado que el pisco peruano elaborado a partir de variedades de uva no aromáticas tiene un perfil aromático relativamente simple formado por entre 19 y 22 odorantes. La mayoría de los odorantes encontrados están relacionados con la fermentación, mientras otros como el guaiacol,  $\beta$ -damascenona, geraniol y el linalol provienen de la uva.
- El análisis químico de los compuestos volátiles del pisco Quebranta ha mostrado un perfil volátil bastante típico de un destilado de vino, con

niveles no muy altos, pero perceptibles, de linalol,  $\alpha$ -terpineol y  $\beta$ -damascenona, entre otros. Sobre todo cabe resaltar los altos niveles de  $\beta$ -feniletanol y acetato de  $\beta$ -feniletilo (hasta 72 mg/L y 13 mg/L, respectivamente), los cuales son compuestos aromáticos claves y potencialmente responsables de las diferencias sensoriales encontradas entre las muestras.

- En general, las diferencias ligadas a la ubicación geográfica en los piscos de la variedad Quebranta no han sido muy importantes, aunque los resultados sugieren que podrían ser suficientes para su clasificación. El carácter sensorial del pisco procedente de Moquegua se podría atribuir probablemente a los bajos niveles en general de odorantes con características aromáticas dulces (acetato de  $\beta$ -feniletilo,  $\beta$ -feniletanol,  $\beta$ -damascenona y linalol).
- Se ha evidenciado la importancia aromática de la variedad Uvina, (tanto desde el punto de vista cuantitativo como olfatométrico y sensorial), que a pesar de estar clasificada dentro del grupo de las variedades no aromáticas, su perfil ha resultado ser mucho más rico en la mayoría de los volátiles analizados con respecto al resto de las variedades no aromáticas.
- Las variedades Negra Criolla y Mollar, presentaron un perfil aromático similar al de la variedad Quebranta. Estas dos últimas destacaron por sus altos niveles de acetato de  $\beta$ -feniletilo, mientras que la Negra Criolla presentó un mayor contenido de alcoholes superiores.



➤ Por último concluir que las diferencias químicas encontradas entre la variedad Uvina y el resto de no aromáticas, se ha visto reflejada en el estudio sensorial ya que esta variedad obtuvo altas intensidades en la mayoría de descriptores y se caracterizó por notas florales y dulces, debido posiblemente al alto contenido en ésteres etílicos, acetatos y terpenos que presentó dicha variedad.

## Capítulo 7. Piscos puros aromáticos

### 1. Introducción

Dentro del grupo de uvas consideradas de tipo aromático, la uva Italia es la más representativa y la más empleada en la elaboración de piscos aromáticos. En Europa recibe el nombre de Muscat d'Italie. Esta variedad es cultivada en todas las zonas pisqueras de Perú, aunque en mayor proporción en las regiones de Moquegua y Tacna [1]. La baya es de color verde-amarillento, tiene forma ovalada-alargada y presenta un tamaño intermedio. Esta variedad de uva produce piscos con aromas que recuerdan a frutas tropicales y que recuerdan en parte al Moscatel [2].

Figura 1. Uvas de la variedad Italia y pisco comercial elaborado con esta variedad



La uva Moscatel, es la más conocida en la producción de vinos. Traída desde las Islas Canarias, esta variedad de uva tiene poca producción en

Perú, debido a su bajo rendimiento. La mayor producción se encuentra en la región de Arequipa [1]. Sus bayas son redondas, con tonos rojo-azulados y sus racimos no son muy abundantes. Está reconocida entre las uvas aromáticas por producir los piscos más exquisitos, elegantes, sofisticados y de gran calidad, con aromas dulces y delicados [2]. La composición aromática de los piscos chilenos elaborados a partir de esta variedad de uva ha sido estudiada anteriormente por Agosín y colaboradores en el año 2000 [13] y por el grupo de Herraiz en 1990 [14], quienes destacaron el aroma floral y frutal de este destilado atribuible a su composición terpénica y a otros componentes relevantes desde el punto de vista aromático.

Figura 2. Uvas de la variedad Moscatel y pisco comercial elaborado con esta variedad



La uva Torontel es una variedad aromática que pertenece a la familia de los moscatos. Esta variedad es conocida en España como “Moscatel Morisco”. En Perú, la mayor producción se encuentra en los valles de Ica y

en menor proporción se cultiva también en las regiones de Arequipa y Moquegua [1]. Las bayas son de color verde pálido que con el sol se tornan de un color dorado-tostado. Ofrece aromas cítricos que permiten obtener piscos muy aromáticos con notas que recuerdan a frutas tropicales. Sus aromas son delicados y bien estructurados similares a los producidos por la uva Italia, pero de mayor finura [2].

Figura 3. Uvas de la variedad Torontel y pisco comercial elaborado con esta variedad



La uva Albilla es una uva similar a la Alban española. La Albilla es una variedad aromática de racimos grandes y de forma cónica que pueden llegar a pesar hasta 2 Kg. La mayor producción se concentra en Ica y en menor porcentaje en las regiones de Arequipa y Moquegua [1]. Las bayas son redondas, translúcidas, de tamaño mediano y de tonalidad entre verde claro y amarillo. Produce piscos con aromas frescos y gustos delicados. Esta cepa tiene menos perfume que las otras aromáticas pero combinada con otras variedades redondea el pisco confiriéndole gran suavidad [2].

Figura 4. Uvas de la variedad Albilla y pisco comercial elaborado con esta variedad



Una característica importante de los piscos elaborados a partir de uvas aromáticas es la intensidad de sus aromas varietales. Los terpenos son considerados como los compuestos principalmente responsables del aroma moscatel en vinos y uvas. Estos compuestos aromáticos son una contribución directa de la uva al pisco, y es importante tener en cuenta que la calidad y las características de estas uvas dependerán de muchos factores, como son las condiciones climáticas, el suelo, y la ubicación geográfica. Así, los terpenos son unos de los principales elementos responsables de la tipicidad y la diferenciación de estos destilados. Agosín y colaboradores publicaron en el año 2000 [13] un trabajo que cuantificaba algunos de los terpenos más relevantes (linalol, nerol y geraniol) en diferentes variedades aromáticas de piscos chilenos, como son la Moscatel Rosada, Moscatel de Austria, Moscatel de Alejandría, Moscatel Amarilla y Torontel entre otras. Sin embargo, hasta el momento no se conocen estudios que aborden el contenido de éstos y otros tipos de compuestos volátiles que permitan

definir y caracterizar el perfil aromático de estas cuatro variedades de pisco peruano.

En este capítulo se dan a conocer los principales resultados obtenidos al emplear las estrategias cromatográficas, olfatométricas y sensoriales descritas en el bloque II en muestras de piscos aromáticos. Esta información nos va a permitir no sólo conocer de forma detallada la composición química de cada variedad de pisco, sino evaluar las posibles diferencias ligadas a la región de origen y especialmente a la variedad.

## 2. Variedad Italia

### 2.1. Muestras

Se han analizado un total de 33 muestras de pisco elaboradas a partir de uvas de variedad Italia y procedentes de las cinco regiones pisqueras de Perú. En la tabla 1 se describen los detalles de su procedencia y productores.

Tabla 1. Lista de muestras de pisco Italia, según su origen y productor

AREQUIPA (n=6)	ICA (n=9)	LIMA (n=6)	MOQUEGUA (n=8)	TACNA (n=4)
Don Maurillo	Sotelo	Don Onorato	El Mocho	Cerro Blanco
Majes Tradición	JH Yanquiza	Pancho fierro	Don Camilo	El Huerto de mi Amada
Cepas de Loro	Cholo Matías	Chumbiauca	Biodi	Don Cesar
La Hacienda del Abuelo	Don Benito	Andrés Arias	Don Cirilo	Carabantes
Mi Ídolo	Cholo Matías (Rosada)	El Sarcay	Omo Zapata	
Los Portales	Viejo Tonel	Gran Cruz	Jiménez	
	Bellavista 2006		Parras y Reyes	
	Tunga		Paredes	
	Grimaldi			

## 2.2. Perfil olfatométrico

Los resultados del análisis olfatométrico se muestran en la tabla 2 y aparecen ordenados de acuerdo con los valores de FM (%), apareciendo en primer lugar aquellos odorantes que recibieron una mayor puntuación olfatométrica. Un total de 25 odorantes alcanzaron una FM (%)  $\geq 20\%$  y 18 de ellos exhibieron valores superiores al 30%. Como era de esperar, dos terpenos (linalol y geraniol) presentaron altas puntuaciones olfatométricas, 55% y 45% respectivamente. Todos los odorantes detectados por el panel pudieron ser identificados, excepto el odorante con  $IR_{\text{polar}}$  2313 y descriptores “especias”, “fenólico” y “verde”, que no pudo ser identificado a pesar de recurrir también a la cromatografía multidimensional. Cabe señalar que en algunos compuestos, no fue posible obtener los correspondientes espectros de masas en el extracto utilizado. Este fue el caso del 2-metil-3-furantiol, sotolón, ácido 3-metilbutírico y ácido butírico.

Tabla 2. Odorantes identificados por GC-O en pisco de la variedad Italia. Índices de retención, descripción de olor, identidad química y frecuencia modificada MF (%) para cada compuesto.

$IR_{\text{polar}}$	$IR_{\text{apolar}}$	Descriptor	Odorante	FM (%)
DB-WAX	VF 5MS			
962	600 <sup>d</sup>	Fresa, nata	2,3-Butanodiona <sup>a</sup>	85
1223	719 <sup>d</sup>	Queso	Alcohol isoamílico <sup>a</sup>	78
1078	856 <sup>d</sup>	Anisado	3-metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	78
1316	890 <sup>d</sup>	Fritos	2-metil-3-furantiol <sup>b</sup>	66
1680	898 <sup>d</sup>	Queso	Ácido 3-metilbutírico <sup>a</sup>	65
2226	1114 <sup>d</sup>	Curry, regaliz	Sotolón <sup>b</sup>	60
1381	939	Floral, verde	1-Hexanol <sup>c</sup>	58

1039	800 <sup>d</sup>	Anisado, frutal	Butirato de etilo <sup>a</sup>	57
1556	1099 <sup>d</sup>	Limón	Linalol <sup>a</sup>	55
1242	999 <sup>d</sup>	Anisado	Hexanoato de etilo <sup>a</sup>	49
1839	1392 <sup>d</sup>	Manzana	$\beta$ -Damascenona <sup>a</sup>	49
1858	1350	Floral	Geraniol <sup>c</sup>	49
1063	846 <sup>d</sup>	Anisado	2-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	45
1641	820 <sup>d</sup>	Queso	Ácido butírico <sup>a</sup>	45
1874	1137 <sup>d</sup>	Medicinal	Guaiacol <sup>a</sup>	41
1433	1198 <sup>d</sup>	Frutal	Octanoato de etilo <sup>a</sup>	33
1457	600 <sup>d</sup>	Vinagre	Ácido acético <sup>a</sup>	31
1129	860 <sup>d</sup>	Plátano	Acetato de isoamilo <sup>a</sup>	31
1935	1108 <sup>d</sup>	Rosas, floral	$\beta$ -Feniletanol <sup>a</sup>	27
2259	1328 <sup>d</sup>	Especias, fenólico	4-Vinilguaiacol <sup>a</sup>	27
2086	1103 <sup>d</sup>	Cuero, animal	p-Cresol <sup>a</sup>	25
1015	771 <sup>d</sup>	Dulce, solvente	Acetato de isobutilo <sup>a</sup>	24
2065	1096 <sup>d</sup>	Caramelo	Furaneol <sup>b</sup>	24
2313	-	Especias, fenólico, verde	Desconocido	22
1660	1045 <sup>d</sup>	Floral	Fenilacetaldehído <sup>b</sup>	20

a Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfica en columna DB-WAX, descriptores de olor y espectro de masas. b Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfica en columna DB-WAX, descriptor de olor, pero no produjo una señal clara en el espectro de masas. c Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en las columnas DB-WAX y VF-5ms, descriptor de olor y espectro de masas. d Valores obtenidos de la recopilación de índices del LAEE.

El perfil olfatométrico presenta como odorantes más importantes la 2,3-butanodiona, el alcohol isoamílico, el butirato de etilo y el 3-metilbutirato de etilo. Se trata de compuestos producidos por levaduras durante la fermentación, que en general pueden aportar aromas dulces y frutales, además de las notas florales aportadas por los terpenos.

### 2.3. Composición química del aroma

Los resultados cuantitativos de los diferentes piscos analizados, agrupados según su origen geográfico, se muestran en las tablas 3 y 4. Las



concentraciones de los principales compuestos mayoritarios, como en el caso del 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, ácido acético, acetato de etilo, isobutanol y propanol, se encuentran dentro de los límites establecidos por la NTP, lo cual indica la buena calidad de estos piscos. Además, teniendo en cuenta los altos niveles de concentración en los que se encuentran estos compuestos, merecen especial atención pues podrían jugar un papel relevante en el aroma global de estos destilados.

Como se puede observar en la tabla 3 y según el ANOVA, son pocas las diferencias significativas de este grupo de compuestos mayoritarios entre muestras de las diferentes regiones. De hecho, sólo los compuestos 2,3-butanodiol y  $\beta$ -feniletanol fueron responsables de dichas diferencias, presentando sus concentraciones máximas de 35,1 mg/L (en piscos de Tacna) y de 22,2 mg/L (en piscos de Lima) respectivamente. Los valores más bajos se encontraron en piscos de la región de Moquegua.

Por otro lado, los compuestos minoritarios que se muestran en la tabla 4 también merecen especial atención por su potencial aromático. Según estos resultados, y comparando entre regiones, podemos resaltar que los piscos de la región de Ica mostraron niveles significativamente más altos de algunos terpenos tales como el *t*-óxido de limoneno, *c*- y *t*-óxido de linalol y  $\alpha$ -terpineol. Otros terpenos como el linalol y  $\beta$ -citronellool obtuvieron también sus niveles máximos en piscos de Ica, aunque no de forma significativa. De hecho, la suma de estos compuestos alcanzó un nivel promedio de hasta 15 mg/L en estas muestras de Ica, mientras que los piscos de Lima, Moquegua y Arequipa presentaron en promedio menores niveles (comprendidos entre 9 y 11 mg/L) y los piscos de Tacna no alcanzaron los 8

mg/L. Es importante tener en cuenta este alto nivel de terpenos en la región de Ica, ya que puede explicar algunas notas percibidas durante el análisis sensorial.

Las muestras de Ica se caracterizan también por niveles significativamente más altos de  $\beta$ -damascenona (alcanzando un nivel medio de 76,1  $\mu\text{g/L}$ ), y por exhibir los máximos niveles de otros compuestos aromáticos tales como el *c*-3-hexenol y el acetato de  $\beta$ -feniletilo. Por otra parte, los piscos procedentes de Arequipa destacaron por concentraciones significativamente superiores de ésteres importantes como el 2-metilbutirato de etilo, isovalerato de etilo y hexanoato de etilo. También destacaron los niveles encontrados en las vanillinas, aunque éstos son muy inferiores en comparación con los obtenidos en otros destilados que han sido envejecidos. Por su parte, las muestras de Lima sólo destacaron por su alto contenido de  $\beta$ -feniletanol y sus bajos niveles de ésteres y terpenos. Se debe mencionar que las concentraciones significativamente más bajas corresponden a muestras procedentes de Moquegua. Finalmente, los piscos de la región de Tacna mostraron bajos niveles en la mayoría de los compuestos diferenciadores, con la excepción de algunos como el 2,3-butanodiol, benzaldehído y cinamato de etilo.

Comparando la composición volátil del pisco Italia, con piscos chilenos elaborados a partir de diferentes variedades de uva moscatel [13, 14] y otros destilados como el orujo [8, 20-24], grappa [9, 21, 25] o diferentes brandys [10, 11], se puede concluir que en general, los niveles de los compuestos mayoritarios en todas estas bebidas son muy similares. Sin embargo, y teniendo en cuenta los limitados datos cuantitativos disponibles

en la bibliografía, se pudieron encontrar algunas diferencias en su composición. En primer lugar, se ha observado que compuestos tales como el 1-butanol, 3-hidroxi-2-butanona y el ácido acético están presentes en niveles más altos en los piscos de la variedad Italia que en el otro tipo de destilados. Sin embargo, en el caso de 1-butanol y 3-hidroxi-2-butanona los niveles altos se presentan en algunas muestras en particular, pero en términos generales los niveles medios son comparables. En el caso del ácido acético los valores medios son superiores, pero cabe mencionar que estos valores se encuentran dentro de los límites establecidos en la (NTP), lo cual no afecta a la calidad del destilado.

Por otro lado, en contraste, esta variedad de pisco se caracteriza por bajos niveles de algunos alcoholes superiores y ésteres como el 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol, succinato de dietilo y hexanoato de etilo. También cabe destacar que el  $\beta$ -feniletanol y su acetato derivado, el acetato de  $\beta$ -feniletilo, que generalmente se describen en la literatura con olor a rosa, alcanzaron altos valores con respecto a otros destilados, que sólo fueron superados en el caso de algún orujo [20] ó grappa [21]. Es importante saber que el  $\beta$ -feniletanol es producido por *S. cerevisiae*, la especie más dominante durante la fermentación, y que su asociación con el ácido acético durante la destilación conduce a la producción de su derivado acetato [26].

Con respecto a los piscos chilenos elaborados a partir de diferentes variedades de uva Moscatel la principal diferencia son las mayores concentraciones de ácido acético y nerol encontradas en las muestras estudiadas de pisco de la variedad Italia.

Tabla 3. Concentraciones medias de los compuestos analizados por GC-FID en muestras de pisco Italia procedentes de diferentes regiones de Perú (Arequipa, Ica, Lima, Moquegua y Tacna).

mg/L	Arequipa (n=6)				Ica (n=9)				Lima (n=6)				Moquegua (n=8)				Tacna (n=4)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetaldehído	14,1	66,8	38,5	22,5	12,1	90,5	41,1	23,6	13,0	49,1	30,7	15,0	24,0	135	55,4	36,5	28,5	144	65,4	52,9	
Isobutanal	1,4	1,8	1,6	0,1	1,5	3,1	2,1	0,6	1,4	3,7	1,9	0,9	1,4	1,7	1,5	0,1	1,5	2,5	1,9	0,4	
Acetato de metilo	2,5	4,3	3,1	0,7	3,4	5,7	4,2	0,7	2,8	5,1	3,4	0,8	2,7	5,4	3,8	1,0	3,0	6,5	4,1	1,6	
Acetato de etilo	37,0	319	115	106	76,1	455	235	128	90,6	367	209	98,1	42,8	407	135	127	132	218	168	37,6	
Propanol	43,3	148	79,4	39,4	43,4	108	64,1	19,9	35,4	60,6	49,2	9,5	47,6	106	80,1	26,5	50,1	59,5	55,6	4,0	
Isobutanol	51,2	148	93,4	32,2	63,1	235	139	58,6	76,8	194	114	46,0	64,8	188	99,8	38,9	53,1	189	107	58,7	
1-Butanol	2,0	3,9	3,2	0,8	2,0	59,8	10,2	18,9	1,3	3,2	2,6	0,7	3,4	5,4	4,2	0,8	3,0	9,2	6,1	3,1	
2-Metil-1-butanol	38,8	97,6	64,8	21,1	38,6	87,8	63,7	18,9	40,8	72,5	55,2	13,0	37,7	67,2	53,2	11,0	35,5	93,8	65,4	28,9	
3-Metil-1-butanol	190	403	295	81,5	182	434	301	95,8	190	354	252	69,6	160	329	237	58,1	170	441	298	130	
3-Hidroxi-2-butanona	9,7	24,6	14,7	5,7	9,7	40,0	21,4	12,8	9,7	14,1	11,3	1,6	10,3	21,9	12,6	3,9	11,0	12,5	11,5	0,7	
Lactato de etilo	11,1	68,9	33,5	20,3	22,4	72,9	44,5	17,7	13,2	167	70,3	55,6	16,0	80,6	36,8	23,5	16,1	28,6	23,8	5,4	
1-Hexanol	1,2	4,9	2,5	1,3	1,9	7,3	3,5	1,9	1,7	5,1	2,5	1,3	2,0	6,2	3,6	1,3	1,1	3,5	2,3	1,0	
Octanoato de etilo	0,4	1,3	0,7	0,4	0,3	0,7	0,5	0,1	0,2	0,7	0,5	0,2	0,2	0,8	0,4	0,2	0,3	1,6	0,7	0,6	
Furfural	0,7	3,7	2,0	1,1	1,4	9,2	5,3	2,7	0,5	8,0	3,1	2,7	1,2	11,0	3,6	3,5	2,6	7,7	4,5	2,3	
Ácido acético	38,1	251	126	72,0	102	512	206	123	139	317	231	80,7	37,6	325	133	97,2	156	200	178	18,2	
2,3-Butanodiol	13,9	43,5	30,8a	10,9	17,3	32,9	26,4ab	6,1	19,8	37,7	27,4ab	7,8	14,6	26,2	19,9b	4,9	32,2	37,9	35,1a	2,5	*
Succinato de dietilo	0,5	2,6	1,3	1,0	0,7	4,4	1,4	1,2	0,5	2,0	1,0	0,6	0,5	0,9	0,6	0,2	0,5	4,5	1,6	2,0	
β-Feniletanol	12,1	37,5	17,6ab	9,8	8,0	30,9	17,9ab	9,3	11,4	42,1	22,2a	10,8	3,7	9,2	7,6b	2,0	9,0	39,4	21,5a	12,9	*

\* Diferencias significativas estadísticamente medidas por ANOVA a  $p < 0.05$  según la región of origen. Los resultados del test de Duncan se indican con diferentes letras: a,b,c, prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de todos estos compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfica en columna DB-WAX con los compuestos puros.

Tabla 4. Concentraciones medias de los compuestos analizados por SPE y GC-MS en muestras de pisco Italia procedentes de diferentes regiones de Perú (Arequipa, Ica, Lima, Moquegua y Tacna).

µg/L	Arequipa (n=6)				Ica (n=9)				Lima (n=6)				Moquegua (n=8)				Tacna (n=4)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetato de isobutilo	44	350	170	121	125	920	304	241	74,3	633	206	213	20,2	162	80,8	44,5	95,6	452	222	157	
Butirato de etilo	42	325	177	108	62,2	1141	244	349	34,9	207	80,3	63,8	23,4	142	65,2	44,9	49,8	351	229	134	
Acetato de butilo	3,8	12,1	7,5	3,2	9,1	78,1	20,6	22,1	2,2	13,4	5,5	4,3	1,0	5,6	3,2	1,7	7,1	8,9	7,9	0,8	
2-metilbutirato de etilo	14	201	74,3a	79,5	8,0	58,4	25,5b	15,7	8,0	53,1	28,9b	19,7	2,8	14,7	8,8b	3,8	34,4	69,3	50,1ab	16,5	*
Isovalerato de etilo	36	494	171a	182	21,5	168	68,6ab	43,7	20,4	134	71,7ab	48	9,1	38,3	22,9b	9,6	79,8	265	149a	87,1	*
Acetato de isoamilo	56	1110	409	383	170	535	315	143	84,3	279	205	72	40	343	131	115	147	2132	707	952	
Hexanoato de etilo	60	163	118a	40,4	48,9	140	83,6b	28,1	40	82,4	61,3bc	18,4	15,7	77,8	39,6c	22,1	68	97,8	79,6b	13,7	*
<i>t</i> -Óxido de limoneno	4,6	77,5	39,7ab	28,7	44,6	113	71,6a	23,4	2,4	105	41,1ab	41	16,9	60,4	29,0b	15,1	3,7	45,9	23,4b	17,7	*
<i>c</i> -3-Hexenol	144	2356	639	845	288	1499	845	425	72,2	1045	399	369	193	1733	571	498	67,3	541	241	213	
<i>c</i> -Óxido de linalol	79	1645	928a	618	1115	2492	1701a	517	48,6	1800	853b	723	339	1155	625b	267	61,9	977	562b	388	*
<i>t</i> -Óxido de linalol	55	930	577ab	353	548	1105	758a	163	32,5	585	326b	234	175	415	314b	91,1	39,6	556	324b	218	*
$\alpha$ -Terpinoleno	8,0	466	150	163	44,3	293	122	75,8	5,9	158	82,6	62,7	56,4	195	111	45,1	6,3	271	128	110	
Benzaldehído	64	97,1	87,0b	13,6	29,3	543	186b	154	40,9	419	135b	142	13,3	108	49,5b	36,3	69,4	2482	831a	1135	*
Linalol	170	10425	3977	4344	3766	8780	5851	1880	128	6684	3510	2864	3476	6508	4821	959	128	6195	3087	2478	
Furoato de etilo	9,8	28,9	18,6a	7,5	10,6	39,3	24,8a	10,2	16,5	24,5	20,6a	3,4	4,0	8,9	6,8b	1,5	5,3	18,3	10,2b	5,7	*
Fenilacetaldéhído	3,4	17,1	7,6a	5,0	2,1	10,1	4,9ab	2,3	3,3	16,3	6,6a	4,8	0,5	2,4	1,4c	0,8	2,4	14	6,8a	5,0	*
Decanoato de etilo	352	1734	838	519	252	1274	510	312	44,6	1485	447	525	72,8	1011	242	313	242	1485	691	561	
$\alpha$ -Terpineol	74	4290	2778ab	1502	2312	5597	3814a	1252	55,9	4229	2328ab	1791	1250	3856	2098b	905	55,8	2527	1301b	1009	*
Acetato de nerilo		<0,2				<0,2			<0,2	2,5	1,0	1,0	<0,2	1,9	0,4	0,6	<0,2	2,0	0,6	0,9	
$\beta$ -Citronellol	47	1507	687	521	383	1307	821	344	36,9	806	472	338	440	688	575	77,6	36,9	975	555	387	
Nerol	29	2024	892	838	282	1227	804	313	27,8	1012	573	472	642	1257	885	237	28,5	1273	629	509	
$\beta$ -Damascenona	23	89,4	52,9b	31,2	60,2	90,8	76,1a	11,5	20,5	66,7	36,6b	16,4	29,4	71,9	44,3b	14,6	21	52,3	31,0b	14,3	*
Acetato de $\beta$ -feniletilo	26	1787	647	651	250	3262	982	900	130	2539	791	974	54,2	759	263	255	133	2515	885	1097	

Tabla 4. Continuación

µg/L	Arequipa (n=6)				Ica (n=9)				Lima (n=6)				Moquegua (n=8)				Tacna (n=4)				
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	Anova
Geraniol	44	3262	1592	1370	554	2053	1424	492	38,2	2094	1046	902	993	2413	1451	477	38,2	2431	1031	1006	
Guaiacol	2,6	9,9	6,7	2,6	3,0	7,6	5,0	1,4	3,4	21,3	8,6	6,7	2,9	4,5	3,6	0,5	3,6	7,4	5,5	1,9	
Alcohol bencílico	120	1007	518	293	139	856	355	221	232	704	415	174	106	843	261	253	139	371	248	113	
Dihidrocinnamato de etilo	0,6	4,5	2,2	1,5	<0,1	8,6	2,7	2,6	1,6	22	7,3	8,1	0,6	6,0	2,0	1,8	2,1	11,9	5,8	4,4	
c-Whiskylactona	3,4	12,8	9,0	4,0	5,9	13,3	8,0	2,4	3,1	8,7	6,1	2,1	3,2	12,3	7,0	2,9	5,6	10,8	7,6	2,2	
o-Cresol	<0,1	9,0	6,0	3,1	3,0	6,9	4,7	1,5	2,9	25,3	8,2	8,5	3,4	6,9	5,0	1,3	2,1	4,2	3,3	0,9	
γ-Nonalactona	40	259	125	91,1	18,5	536	126	156	38,5	250	109	86,4	32,9	250	106	72,3	38,5	140	68,2	48,1	
4-Etilguaiacol	<0,1	10,0	2,8	4,4	1,5	486	65,4	158	6,1	1176	242	465	0,5	67,9	19,5	27,3	2,9	424	183	208	
m-Cresol	<0,1	4,3	2,4	1,9	<0,1	4,1	2,0	1,7	<0,1	8,6	3,2	3,0	<0,1	3,6	2,0	1,2	0,9	3,0	1,9	0,9	
4-Propilguaiacol	<0,02	0,2	0,1	0,1	<0,02	0,7	0,1	0,2	<0,02	7,8	1,6	3,1	<0,02	0,1	0,03	0,02	0,2	3,0	0,9	1,4	
Cinnamato de etilo	<0,1	5,3	2,3b	1,9	<0,1	3,7	0,8b	1,3	<0,1	4,7	2,7b	1,9	<0,1	3,3	1,8b	1,1	1,9	12,3	7,0a	5,1	*
γ-Decalactona	4,7	12,1	6,4	2,9	1,6	25,7	7,9	7,1	3,0	16,3	7,2	5,0	1,3	10,1	4,4	2,9	3,3	9,1	5,0	2,8	
4-Etilfenol	3,2	25,2	13,1	9,8	2,0	317	47,1	101,9	18,7	2771	665	1053	1,5	64,8	21,7	26,2	8,1	409	208	224	
δ-Decalactona	<0,1	0,7	0,2	0,2	<0,1	15,9	5,6	7,2	<1,0	12,2	5,4	4,1	2,5	4,4	3,3	0,7	<0,1	4,1	2,6	1,8	
4-Vinilguaiacol	5,3	46,3	20,2	15,2	2,7	62	12,7	18,6	5,3	31,6	15	9,6	1,1	33	9,9	9,7	4,4	51,9	19,8	22,2	
2,6-Dimetoxifenol		<0,1				<0,1				<0,1				<0,1				<0,1			
Farnesol	88	633	345	223	90,9	375	259	97,4	60,8	544	233	206	68,8	393	192	114	188	528	306	153	
4-Vinilfenol	32	493	213	169	32,7	272	117	88,4	97,6	467	209	134	26,7	263	126	98,4	23	1375	413	644	
Vanillina	1,6	4,3	2,9a	1,1	0,3	3,4	1,2b	1,0	0,5	1,6	1,0b	0,4	0,3	2,6	1,0b	0,7	0,03	0,8	0,3b	0,4	*
Vanillato de metilo	<0,04	0,2	0,1	0,1		<0,04				<0,04				<0,04				<0,04			
Vanillato de etilo	<0,05	1,4	0,6a	0,6		<0,05b				<0,05b				<0,05b				<0,05b			*
Acetovanillona	<0,03	0,6	0,2a	0,3		<0,03b				<0,03b				<0,03b				<0,03b			*
Siringaldehído	<0,02					<0,02				<0,02				<0,02				<0,02			

\* Diferencias significativas estadísticamente medidas por ANOVA a  $p < 0.05$  según la región de origen. Los resultados del test de Duncan se indican con diferentes letras: <sup>a,b,c</sup>.  
 prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de todos estos compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfica en columna DB-WAX con los compuestos puros.

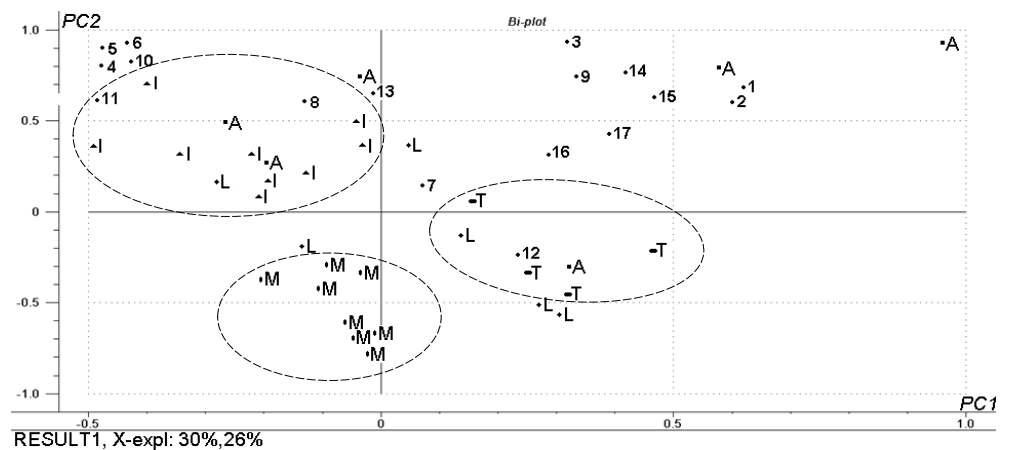
#### 2.4. Variaciones en la composición según la ubicación geográfica

Los niveles de tan sólo 17 compuestos de los 64 analizados mostraron diferencias significativas ligadas al origen geográfico según el ANOVA realizado. Un estudio por análisis de componentes principales (PCA) llevado a cabo con los datos cuantitativos de estos 17 compuestos, mostró las diferencias entre muestras de acuerdo a su origen. Como se puede ver en la gráfica de la figura 5, los dos primeros componentes reteniendo el 56 % de la varianza, proporcionan una clara separación de las muestras de Ica, Moquegua y Tacna. Sin embargo, los grupos de muestras de las regiones de Arequipa y Lima se muestran más dispersas y no tienen una posición definida. La falta de homogeneidad puede deberse a diferencias en el proceso de elaboración por parte de los productores.

Por otro lado, la figura 5 revela otra información útil sobre la composición aromática de las muestras de cada una de las regiones. Por ejemplo, las muestras de Ica parecen estar caracterizados por altos niveles de terpenos tales como: *c*- y *t*-óxido de linalol (compuestos 5 y 6), *t*-óxido de limoneno (compuesto 4),  $\alpha$ -terpineol (compuesto 10) y también por un alto nivel de  $\beta$ -damascenona (compuesto 11). Esta región también se caracteriza por los niveles más bajos de algunos ésteres de etilo (compuestos 1 y 2). Algunas muestras de Arequipa destacan por mayores contenidos en ésteres etílicos como: 2-metilbutirato de etilo, isovalerato de etilo y hexanoato de etilo.

Moquegua no se asocia a ninguno compuesto en particular, y los datos cuantitativos muestran bajas concentraciones en todos los compuestos diferenciadores, 2,3-butanodiol,  $\beta$ -feniletanol, 2-metilbutirato de etilo, isovalerato de etilo, hexanoato de etilo, *t*-óxido de linalol, benzaldehído, furoato de etilo y fenilacetaldehído. Las muestras de Tacna difieren del resto por los altos niveles de cinamato de etilo (compuesto 12) y se caracteriza por niveles bajos en la mayoría de los compuestos diferenciadores (al igual que las muestras de Moquegua).

Figura 5. Gráfico del análisis de componentes principales (PCA) aplicado a los datos cuantitativos de piscos Italia procedentes de las cinco principales regiones pisqueras.



A= Arequipa, I= Ica, L= Lima, M= Moquegua and T= Tacna. 1= 2-metilbutirato de etilo, 2= isovalerato de etilo, 3= hexanoato de etilo 4= *t*-óxido de limoneno, 5= *c*-óxido de linalol, 6= *t*-óxido de linalol, 7= benzaldehído, 8= furoato de etilo, 9= fenilacetaldehído, 10=  $\alpha$ -terpineol, 11=  $\beta$ -damascenona, 12= cinamato de etilo, 13= vanillina, 14= vanillato de etilo, 15= acetovanillona, 16= 2,3-butanodiol, 17=  $\beta$ -feniletanol.

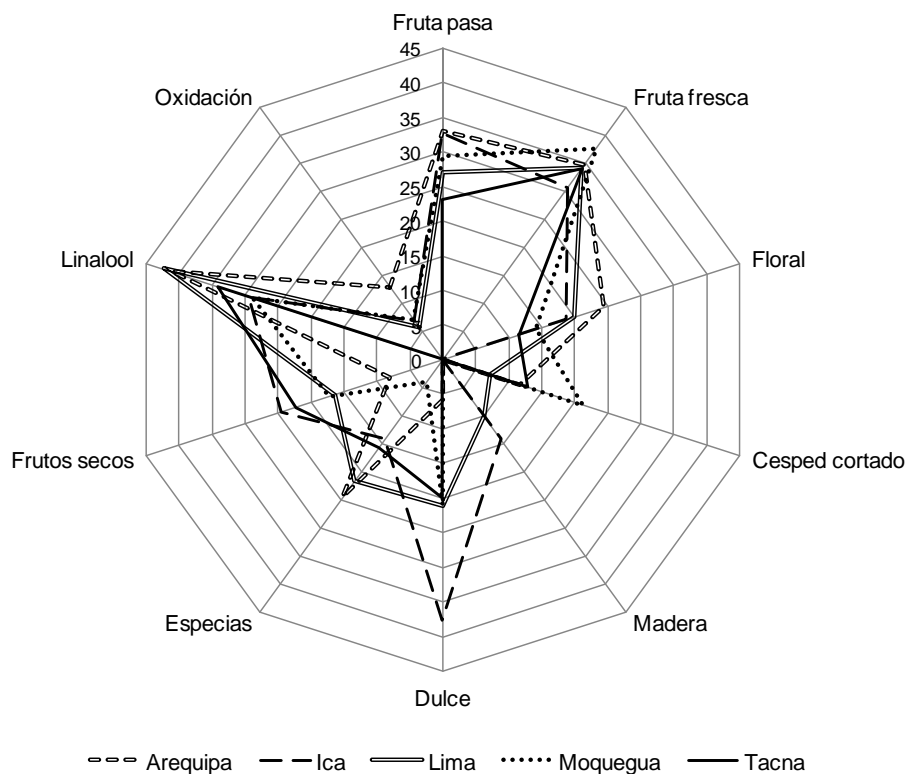
El efecto del origen geográfico sobre las propiedades sensoriales del pisco se estudió por medio de un análisis sensorial descriptivo. Para esto se tomaron las cinco muestras representativas de cada región, preparadas como se describe en el (capítulo 5, apartado 1.5). Estas cinco muestras fueron



evaluadas por duplicado por el panel mediante un análisis sensorial descriptivo. Las puntuaciones medias atribuidas a los descriptores previamente seleccionados para las muestras de las diferentes regiones se presentan en la figura 6. Las intensidades en los descriptores no mostraron diferencias significativas entre las cinco regiones, pero, se puede apreciar que, en concordancia con los datos cuantitativos, el descriptor “linalol” recibió altos valores de frecuencia modificada en las cinco muestras independientemente de su origen, al igual que el descriptor “fruta fresca” que recibió valores de FM (%) entre 31% y 38 %. Sin embargo, hay que señalar que el prototipo de Ica se caracterizó por una mayor intensidad del descriptor “dulce” (38% frente a valores inferiores al 20% FM). Esta diferencia sensorial podría ser atribuida a los niveles superiores de los terpenos presentes en estas muestras de Ica, como se ha comentado anteriormente.

Por otro lado la muestra de Moquegua está caracterizada por una baja intensidad de la nota “especias” que podría ser justificada por los bajos niveles de fenoles (guaiacol, 4-etilguaiacol, 4-propilguaiacol, 4-vinilguaiacol y 4-vinilfenol, por ejemplo). La muestra de Tacna, obtuvo valores de FM (%) inferiores a 35% en todos los casos, posiblemente debido a las bajas concentraciones de los compuestos de mayor importancia aromática como son los ésteres y los terpenos.

Figura 6. Gráfico de las puntuaciones medias sensoriales FM (%) de piscos Italia de las regiones estudiadas.



### 3. Otras variedades aromáticas: Moscatel, Torontel y Albilla

#### 3.1. Muestras

Las muestras empleadas en este estudio se clasifican de acuerdo a su variedad y origen en la tabla 5.

Tabla 5. Lista de muestras de pisco analizadas de las variedades Albilla, Moscatel y Torontel, según procedencia y productor.

	<b>Lima</b>	<b>Ica</b>	<b>Arequipa</b>	<b>Moquegua</b>
<b>ALBILLA</b> (n=11)	El Sarcay Gran Cruz	Bodega Yanquiza Cholo Matías Tunga Sotelo Tres Generaciones Demonio de los Andes Viejo Tonel	Majes Tradición	Biondi
<b>MOSCADEL</b> (n=20)	Zapata Sarcay Gran Cruz	Don Saturnino Viejo Tonel Sotelo JH Álvarez Bellavista Cholo Matías Gran Racimo. Sotelo	Curaca El Encomendador Reynoso Los Portales Cepas de Loro 2007 De la Gala Majes Tradición Moisés Ramíres LNCM Moisés Ramíres LSCM	Biondi
<b>TORONTEL</b> (n=14)	Gran Cruz 1 El Sarcay Gran Cruz 2	Tres Generaciones Sotelo El Catador Lovera Viejo Tonel Cholo Matías Don Saturnino Payet Grimaldi	Cepas de Loro	Biondi

### 3.2. Perfiles olfatométricos

Los resultados del estudio GC-O de las tres variedades aromáticas de pisco se proporcionan en la tabla 6, donde los odorantes aparecen ordenados de acuerdo con sus valores de FM (%). Se han detectado 28 odorantes en cada una de las tres variedades estudiadas, de los cuales sólo uno no pudo ser identificado, con índice de retención polar de 2313 y descrito como especiado y fenólico, cuya máxima intensidad apareció en la variedad Torontel (43%). El resto de odorantes han sido identificados de forma

adecuada. Sin embargo, en los casos del 2-metil-3-furantiol, ácido 3-metilbutírico, sotolón, ácido butírico, furaneol, 3-etilfenol y fenilacetaldehído, no se pudo obtener un espectro de masas específico en el extracto. Se debe mencionar la identificación del compuesto 3-metil-2,4-nonadiona, con notas dulce y miel, mediante el uso del sistema cromatográfico multidimensional. Esta estrategia permitió la estimación de los índices de retención en las dos columnas, aunque no fue suficiente para obtener una señal espectrométrica.

En general, entre 20 y 22 odorantes obtuvieron valores de frecuencia modificada superiores a 30% y entre 9 y 10 odorantes recibieron puntuaciones por encima de 55%. Este último grupo de compuestos podría ser considerado como la base del aroma de estos piscos. Este es el caso de la 2,3-butanodiona, alcohol isoamílico, 2 - y 3-metilbutirato de etilo, 2-metil-3-furantiol y ácido 3-metilbutírico. Por otra parte, sólo un odorante mostró diferencias significativas como resultado de un análisis de varianza (ANOVA). Este compuesto fue la 2,3-pentanodiona, que sólo se detectó en el pisco Albilla (57% MF). Además, ésta muestra obtuvo altas puntuaciones de frecuencia modificada para el fenilacetaldehído (43%) y se caracterizó por la baja intensidad de linalol que recibió sólo un 10%. Por su parte, el pisco Moscatel mostró valores elevados en guaiacol (73%) y 4-etilguaicol (35%) y el pisco Torontel valores altos de sotolón (69%), ácido acético (55%), geraniol (53%), linalol (47%) y p-cresol (38%).

Tabla 6. Odorantes identificados por GC-O en muestras de pisco Moscatel, Torontel y Albilla. Índices de retención, descriptores de olor, identificación química y frecuencia modificada MF (%) para cada compuesto.

IR <sub>polar</sub> DB-WAX	IR <sub>apolar</sub> VF 5MS	Descriptor	Odorante	FM (%)			Anova
				Moscatel	Torontel	Albilla	
962	600 <sup>e</sup>	Fresa, nata	2,3-Butanediona <sup>a</sup>	83	80	78	
1223	719 <sup>e</sup>	Queso	Alcohol isoamílico <sup>a</sup>	80	66	82	
1078	856 <sup>e</sup>	Anisado	3-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	80	76	78	
1063	846 <sup>e</sup>	Anisado	2-Metilbutirato de etilo <sup>a</sup>	69	55	63	
1039	800 <sup>e</sup>	Anisado, frutal	Butirato de etilo <sup>a</sup>	51	67	71	
1316	890 <sup>e</sup>	Fritos	2-Metil-3-furantiol <sup>b</sup>	71	57	55	
1680	898 <sup>e</sup>	Queso	Ácido 3-metilbutírico <sup>b</sup>	73	59	59	
1874	1137 <sup>c</sup>	Medicinal	Guaiacol <sup>a</sup>	73	55	43	
2226	1114 <sup>e</sup>	Curry, regaliz	Sotolon <sup>b</sup>	55	69	35	
1242	999 <sup>e</sup>	Anís	Hexanoato de etilo <sup>a</sup>	39	47	61	
1015	771 <sup>e</sup>	Dulce, solvente	Acetato de isobutilo <sup>a</sup>	57	43	53	
1935	1108 <sup>e</sup>	Rosas, floral	β-Feniletanol <sup>a</sup>	51	43	53	
1839	1392 <sup>e</sup>	Manzana	β-Damascenona <sup>a</sup>	50	45	47	
1457	600 <sup>e</sup>	Vinagre	Ácido acético <sup>a</sup>	33	55	33	
1858	1350	Floral, metálico	Geraniol <sup>c</sup>	25	53	31	
1381	939	Floral, verde	1-Hexanol <sup>c</sup>	41	37	33	
1129	860 <sup>e</sup>	Plátano	Acetato de isoamilo <sup>a</sup>	24	22	19	
2259	1328 <sup>e</sup>	Especias, fenólico	4-Vinilguaiacol <sup>a</sup>	33	12	36	
2096	1070 <sup>e</sup>	Cuero, animal	m-Cresol <sup>a</sup>	37	45	31	
1641	820 <sup>e</sup>	Queso	Ácido butírico <sup>b</sup>	12	25	24	
2057	1285 <sup>e</sup>	Especias, medicina	4-Etilguaiacol <sup>a</sup>	35	10	19	
1556	1099 <sup>e</sup>	Limón	Linalol <sup>a</sup>	45	47	10	
2313	-	Especias, fenólico	Desconocido	10	43	17	
2065	1096 <sup>e</sup>	Caramelo	Furaneol <sup>b</sup>	24	41	37	
1747	1181 <sup>e</sup>	Dulce, miel	3-Metil-2,4-nonadiona <sup>d</sup>	48	19	26	
2086	1103 <sup>e</sup>	Cuero, animal	p-Cresol <sup>a</sup>	24	38	10	
2211	1169 <sup>e</sup>	Animal	3-Etilfenol <sup>b</sup>	22	31	31	
1660	1045 <sup>e</sup>	Floral	Fenilacetaldehído <sup>b</sup>	19	12	43	
1068	706 <sup>e</sup>	Fresa, nata	2,3-Pentanediona <sup>a</sup>	0	0	57	*

a Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfica en columna DB-WAX, descriptores de olor y espectro de masas. b Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfica en columna DB-WAX, descriptor de olor, pero no produjo una señal clara en el espectro de masas. c Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en las columnas DB-WAX y VF-5ms, descriptor de olor y espectro de masas. d Identificación basada en la coincidencia de los índices de retención cromatográfico en las columnas DB-WAX y VF-5ms, descriptor de olor, pero no produjo una señal clara en el espectro de masas e Valores obtenidos de la recopilación de índices del LAEE.

La mayoría de estos resultados olfatométricos son consistentes con los datos cuantitativos. De hecho, un estudio de correlación aplicado a estos datos indicó una buena correlación para ocho de los compuestos que se muestran en la tabla 6. Este es el caso de 2-metilbutirato de etilo, 3-metilbutirato de etilo, guaiacol, hexanoato de etilo, ácido acético, y fenilacetaldehído, para los que se obtuvieron coeficientes de correlación superiores a 0,95, mientras que para el alcohol isoamílico y el acetato de isoamilo estos coeficientes fueron algo inferiores ( $> 0,80$ ), pero aceptables.

### 3.3. Composición química del aroma

Los resultados cuantitativos de las muestras analizadas, agrupados por variedad, se muestran en las tablas 7 y 8. En general, los resultados cuantitativos obtenidos son los propios de un destilado de vino. Se han comparado estos datos con las composiciones volátiles de otros piscos y destilados de vinos como el orujo [8], grappa [9] o diferentes brandys [10, 11]. Se puede concluir que, en general, los niveles de los compuestos mayoritarios en todas estas bebidas son muy similares. Sin embargo, podemos resaltar algunas diferencias en su composición. Estas tres variedades aromáticas de pisco se caracterizan por altos niveles de ácido acético (hasta 328 mg/L), alcohol bencílico (hasta 3,6 mg/L) y  $\beta$ -feniletanol (hasta 75,8 mg/L) y por bajos niveles de hexanoato de etilo ( $<0,2$  mg/L), acetato de isoamilo ( $<1,5$  mg/L) y 1-hexanol ( $<7,2$  mg/L).

**Torontel** se caracterizó por presentar el mayor contenido de terpenos, incluyendo 1) linalol (que alcanzó 11,7 mg/L), y fue el más abundante de esta familia de compuestos; 2)  $\alpha$ -terpineol cuyo valor máximo fue de 5,95

mg/L; 3) geraniol que alcanzó los 3,7 mg/L; 4) nerol que alcanzó 2,4 mg/L y 5)  $\beta$ -citronelol cuyos valores máximos fueron cercanos a 2 mg/L. Algunos de estos niveles fueron superiores a los publicados en otros piscos Moscatel [13, 14] y destilados de vino [22, 24]. La  $\beta$ -damascenona también mostró valores máximos en muestras de esta variedad, (hasta 0,146 mg/L) y ligeramente superiores a los valores reportados por Lukic y colaboradores (hasta 0,12 mg/L) [25]. Comparando con los niveles encontrados en muestras de la variedad Italia, que se pueden ver en la tabla 9, se concluye que en todos los casos Torontel es más rica aromáticamente.

**Albilla** exhibió los mínimos contenidos de terpenos. El linalol sólo alcanzó 1,2 mg/L como valor máximo, casi 10 veces menor que el valor máximo encontrado en Torontel. Del mismo modo, compuestos tales como el  $\alpha$ -terpineol (<0,4 mg/L), geraniol (<0,2 mg L<sup>-1</sup>), nerol (<0,2 mg/L) y  $\beta$ -citronelol (<0,1 mg/L), junto con  $\alpha$ -terpinoleno, alcohol bencílico y  $\beta$ -damascenona, se encontraron en niveles más bajos en comparación con los datos reportados para otros piscos aromáticos [13, 14] y destilados [22, 24, 25]. Sin embargo, esta variedad se distingue de las otras variedades en que tiene los valores más altos en furfural (hasta 9,1 mg/L), furoato de etilo (hasta 0,051 mg/L), y algunos vinilfenoles como el 4-vinilguaiacol (hasta 0,096 mg/L) y 4-vinilfenol (hasta 2,8 mg/L).

**Moscatel**, por su parte, mostró máximos contenidos en 2-metil- y 3-metil-1-butanol (216 mg/L y 1006 mg/L, respectivamente),  $\gamma$ -nonalactona (hasta 0,245 mg/L) y en particular en  $\beta$ -feniletanol y alcohol bencílico alcanzando los 74,5 mg/L y 3,64 mg/L respectivamente. Otros autores han observado concentraciones más bajas de estos compuestos (sólo hasta 40

mg/L y 0,4 mg/L, respectivamente) [13, 14]. Además, Moscatel presentó un mínimo contenido de propanol (<71,1 mg/L), furfural (< 7,2 mg/L), *c*-3-hexenol (< 0,33 mg/L), furoato de etilo (< 0,021 mg/L) y especialmente de fenoles tales como 4-vinilguaiacol (< 0,03 mg/L) y 4-vinilfenol (< 1,4 mg/L). En relación a los terpenos, esta variedad obtuvo valores intermedios y la  $\beta$ -damascenona mostró concentraciones comparables con los reportados por otros piscos de tipo Moscatel [13, 14]. Sin embargo, el nerol presentó concentraciones muy superiores (1,6 mg/L) en comparación con los 0,4 mg/L reportado por Herraiz y colaboradores [14]. Otros compuestos tales como el *c*-3-hexenol, lactato de etilo, succinato de dietilo y butirato de etilo mostraron valores inferiores a los reportados para otros piscos [14] y destilados de vino [9, 23].

Tabla 7. Compuestos analizados por GC-FID en piscos de la variedad Albilla, Moscatel y Torontel. Niveles de concentración promedio y desviación estándar.

mg/L	ALBILLA (n=11)				MOSCATEL (n=20)				TORONTEL (n=14)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetaldehído	22,4	76,6	43,1	17,7	13,8	106	38,3	25,9	12,6	118	38	25,4	
Isobutanol	1,3	3,3	2,1	0,6	1,3	2,5	1,7	0,3	1,4	3,6	1,9	0,6	
Acetato de metilo	2,8	7,7	4,6	1,6	2,9	6,3	4	0,9	2,1	5,6	3,6	1	
Acetato de etilo	17,9	210	90	62,2	22,1	215	97,1	55,7	28,1	245	145	72,9	
Propanol	33,8	149	65,2 <sup>b</sup>	35,7	14,4	71,1	42,5 <sup>a</sup>	12,8	40,2	146	81,4 <sup>b</sup>	30,5	*
Isobutanol	21,9	236	133	55,5	80,5	225	140	37,5	83,9	195	125	41	
1-Butanol	2,3	6,5	4	1,5	1,3	8,8	3,4	1,7	2,1	53,1	8,5	13,7	
2-Metil-1-butanol	46,1	155	97,6 <sup>b</sup>	32,2	75,7	216	115 <sup>b</sup>	33	43,3	94,7	62,4 <sup>a</sup>	14,9	*
3-Metil-1-butanol	304	784	477 <sup>b</sup>	137	329	1006	553 <sup>b</sup>	150	218	510	317 <sup>a</sup>	81,3	*
3-Hidroxi-2-butanona	9,8	13,1	10,7 <sup>a</sup>	1	9,7	15	11,1 <sup>a</sup>	1,6	9,7	23,6	13,8 <sup>b</sup>	4,6	*
Lactato de etilo	9,4	82	25,4	21,6	13,6	79,1	34,7	19,8	10,8	102	47,8	29	
1-Hexanol	0,8	3,5	2,4 <sup>a</sup>	0,8	1,8	5,7	3,2 <sup>b</sup>	1	2,8	7,2	4,9 <sup>c</sup>	1,3	*
Octanoato de etilo	0,3	7,4	1,3	2	0,2	1,7	0,8	0,3	0,3	1,7	0,7	0,4	
Furfural	1,1	9,1	4,9 <sup>b</sup>	2,6	0,2	7,2	2,4 <sup>a</sup>	2,2	1,2	8	4,1 <sup>b</sup>	1,9	*
Ácido acético	7,6	231	93,2 <sup>a</sup>	62,5	23,6	216	96,5 <sup>a</sup>	53,5	26,1	328	171 <sup>b</sup>	97,1	*
2,3-Butanodiol	12,9	37,6	21,9	8,4	10,2	35,8	19,9	8,3	11,9	41,9	23,3	8,2	
Succinato de dietilo	0,4	5,3	1,6 <sup>ab</sup>	1,5	0,4	4,9	2,2 <sup>b</sup>	1,3	0,4	2,5	1,2 <sup>a</sup>	0,7	*
$\beta$ -Feniletanol	9,3	75,8	34,8 <sup>b</sup>	21,1	16,5	74,5	37,1 <sup>b</sup>	13,8	2,1	41	14,9 <sup>a</sup>	9,6	*

\* Diferencias significativas estadísticamente medidas por ANOVA a  $p < 0.05$  según la región de origen. Los resultados del test de Duncan son indicados con diferentes letras: <sup>a,b,c</sup> prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de todos estos compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfico en columna DB-WAX con los compuestos puros.



Tabla 8. Compuestos analizados por SPE y GC-MS en piscos de las variedades Albilla, Moscatel y Torontel. Niveles de concentración promedio y desviación estándar.

$\mu\text{g/L}$	ALBILLA (n=11)				MOSCATEL (n=20)				TORONTEL (n=14)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Acetato de isobutilo	34,1	211	111 <sup>a</sup>	55,1	47,2	307	131 <sup>a</sup>	68,6	66,2	331	193 <sup>b</sup>	99,9	*
Butirato de etilo	36,6	235	125	70,9	41,4	479	129	98,8	16	730	181	196	
Acetato de butilo	2	7,2	4,6 <sup>a</sup>	1,7	0,8	13,1	5,7 <sup>a</sup>	3,5	2,7	61,7	13,3 <sup>b</sup>	15,6	*
2-metilbutirato de etilo	7,3	120	36,2	34,2	7,9	192	51,6	43,8	1,1	86,2	21,4	21,4	
Isovalerato de etilo	16,9	242	79,3	67	17,4	439	125	105	2,9	223	57,2	57,4	
Acetato de isoamilo	97	1155	411	299	119	1051	382	211	73,9	1433	384	390	
Hexanoato de etilo	44,3	188	88,4	44,5	35,9	184	110	32,8	12,6	171	102	43,7	
<i>t</i> -Óxido de limoneno	3	9,8	6,8 <sup>a</sup>	2,2	8,8	80,5	37,4 <sup>b</sup>	23,3	38,2	262	94,5 <sup>c</sup>	58,7	*
<i>c</i> -3-Hexenol	76,4	1431	532 <sup>b</sup>	381	44	328	132 <sup>a</sup>	82,4	338	1070	666 <sup>b</sup>	245	*
<i>c</i> -Óxido de linalol	80,8	315	184 <sup>a</sup>	80,2	195	1644	690 <sup>b</sup>	462	961	3338	2190 <sup>c</sup>	720	*
<i>t</i> -Óxido de linalol	51,4	209	117 <sup>a</sup>	48,9	145	1834	564 <sup>b</sup>	425	594	1665	1139 <sup>c</sup>	277	*
$\alpha$ -Terpinoleno	2,4	23,1	10,5 <sup>a</sup>	6,9	24,8	257	79,7 <sup>b</sup>	53,6	68	377	138 <sup>c</sup>	81,1	*
Benzaldehído	22,6	133	71,4	30,7	31,7	163	74,3	38,3	26,9	163	88,7	46,4	
Linalool	169	1239	454 <sup>a</sup>	318	474	4664	2239 <sup>b</sup>	1079	4813	11695	6891 <sup>c</sup>	2323	*
Furoato de etilo	6,6	51,5	29,1 <sup>b</sup>	14,4	4,7	20,5	11,6 <sup>a</sup>	5,2	5	35	18,0 <sup>a</sup>	7,6	*
Fenilacetaldéhid	1,8	12,8	4,9	2,9	2,5	13	6,7	2,3	2,4	25,5	7,2	5,8	
Decanoato de etilo	158	11850	1968	3359	200	2791	1074	773	89	6285	1046	1606	
$\alpha$ -Terpineol	64,1	362	173 <sup>a</sup>	85,3	303	1590	779 <sup>b</sup>	380	1786	5954	3113 <sup>c</sup>	1313	*
Acetato de nerilo	0,9	1,4	1,1 <sup>a</sup>	0,2	0,9	1,7	1,3 <sup>b</sup>	0,3	0,6	1,9	1,3 <sup>b</sup>	0,3	*
$\beta$ -Citronellol	12,5	99,6	50,9 <sup>a</sup>	21,3	181	1485	749 <sup>b</sup>	351	493	1959	886 <sup>b</sup>	442	*
Nerol	32,7	168	65,0 <sup>a</sup>	38,8	119	1624	764 <sup>b</sup>	458	371	2411	1161 <sup>c</sup>	502	*
$\beta$ -Damascenona	11,1	36,8	24,6 <sup>a</sup>	10,2	9,1	76,1	38,3 <sup>a</sup>	16,9	4,6	146,3	65,1 <sup>b</sup>	36,4	*
Acetato de $\beta$ -feniletilo	50,3	2629	1530	765	32,3	2521	1078	841	201	3340	1322	851	
Geraniol	41,5	189	78,7 <sup>a</sup>	41,4	162	1887	868 <sup>b</sup>	557	629	3715	1855 <sup>c</sup>	789	*
Guaiacol	1,1	9,5	4,7	2,5	1,9	36,1	9,9	7,8	2,6	13,2	7,6	3,2	
Alcohol bencílico	170	1519	726 <sup>a</sup>	554	435	3645	1596 <sup>b</sup>	862	252	1054	649 <sup>a</sup>	322	*
Dihidrocinamato de etilo	0,6	2,3	1,5	0,6	0,7	7,5	2,5	1,8	0,5	7,3	2,9	2,4	
<i>c</i> -Whiskylactona	0,5	16,1	3,0 <sup>a</sup>	4,4	0,5	35,6	14,5 <sup>b</sup>	10,5	9,7	27	16,1 <sup>b</sup>	5,4	*
<i>o</i> -Cresol	1,1	7,5	3,5 <sup>a</sup>	1,9	1,6	12,3	5,7 <sup>ab</sup>	3,4	2,7	13,4	6,9 <sup>b</sup>	3,1	*
$\gamma$ -Nonalactona	3,8	70,4	41,2 <sup>a</sup>	21,3	32	245	83,9 <sup>b</sup>	54,7	23,4	184	69,5 <sup>ab</sup>	41,5	*
4-Etilguaiacol	0,6	139	29,9	46,3	0,6	740	86,5	201	0,7	736	81,3	197	
<i>m</i> -Cresol	0,4	8,9	2,7	2,4	1,2	10	4,3	2,7	0,5	6,4	3,9	2	
4-Propilguaiacol	0,05	0,6	0,2	0,2	0,04	2,7	0,4	0,6	0,1	2	0,6	0,6	
Cinamato de etilo	1,3	4	2,1	0,9	0,3	5,2	1,5	1,2	0,5	4	1,4	1	
$\gamma$ -Decalactona	1,2	6,9	3,2	1,6	1,5	9,5	4,5	2,3	1,3	14,6	5,3	3,4	
4-Etilfenol	1,4	634	130	188	2,1	824	108	221	1	609	135	204	
$\delta$ -Decalactona	0,8	4	2,5 <sup>a</sup>	1,1	1,9	16,2	5,2 <sup>a</sup>	4,4	6,7	37	17,6 <sup>b</sup>	8,2	*
4-Vinilguaiacol	7	95,8	36,2 <sup>b</sup>	32,6	3,7	26,9	11,7 <sup>a</sup>	6,5	1,4	112	23,8 <sup>ab</sup>	31,9	*
2,6-Dimetoxifenol		<0,1				<0,1				<0,1			

Tabla 8. Continuación

$\mu\text{g/L}$	ALBILLA (n=11)				MOSCATEL (n=20)				TORONTEL (n=14)				Anova
	min	max	prom	s	min	max	prom	s	min	max	prom	s	
Farnesol	134	1016	434	263	177	1221	512	295	205	963	433	214	
4-Vinilfenol	305	2785	1257 <sup>b</sup>	774	38	1377	446 <sup>a</sup>	313	152	1809	534 <sup>a</sup>	427	*
Vanillina	0,3	5,8	2,6	2,1	0,5	26	2,7	5,6	0,4	14	4,5	3,4	
Vanillato de metilo		<0,04				<0,04				<0,04			
Vanillato de etilo	0,8	5,2	2,4	1,4	0,3	15,2	2,7	3,3	0,2	6,7	2,2	1,8	
Acetovanillona		<0,03				<0,03				<0,03			
Siringaldehído		<0,02				<0,02				<0,02			

\* Diferencias significativas medidas por ANOVA a  $p < 0.05$  según la variedad. Los resultados del test de Duncan son indicados con diferentes letras: a.b.c

prom: Concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima y s: desviación estándar. La identificación de todos estos compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención cromatográfico en columna DB-WAX con el de los compuestos puros.

Tabla 9. Niveles de terpenos encontrados en pisco de la variedad Italia [27].

$\mu\text{g/L}$	Pisco Italia (33 muestras)		
	min	max	prom
<i>t</i> -Óxido de limoneno	2,4	113	44,1
<i>c</i> -Óxido de linalol	49	2492	1007
<i>t</i> -Óxido de linalol	33	1105	486
$\alpha$ -Terpinoleno	5,9	466	118
Linalol	128	10425	4500
$\alpha$ -Terpineol	56	5597	2635
$\beta$ -Citronelol	37	1507	641
Nerol	28	2024	776
Geraniol	38	3262	1345

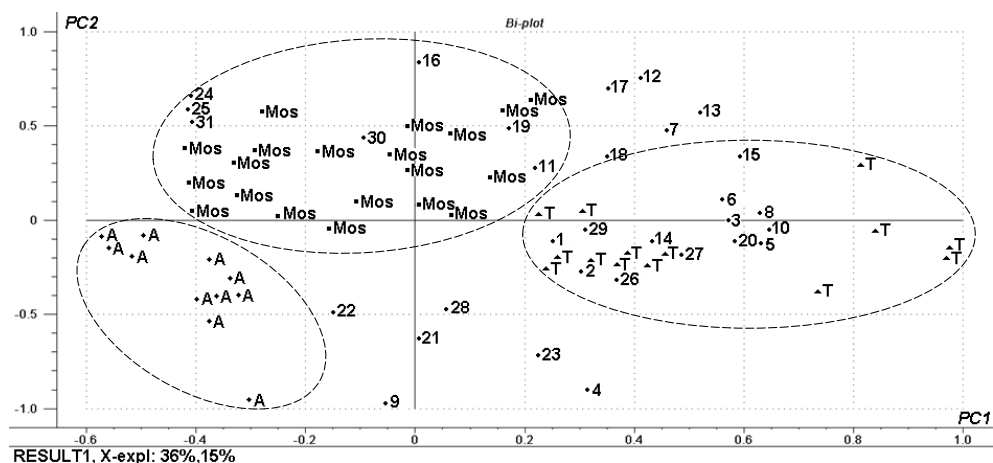
min: valor mínimo, max: valor máximo, prom: valor medio

### 3.4. Variaciones en la composición según la variedad de uva

Las variaciones ligadas a la variedad de la uva corresponden a los niveles de 31 compuestos de los 64 analizados, como se puede ver en las tablas 7 y 8. Cabe destacar que las diferencias más importantes tienen que ver principalmente con las altas concentraciones de terpenos, tales como *t*-óxido de limoneno, *c*- y *t*-óxido de linalol,  $\alpha$ -terpinoleno, linalol,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -citronelol, geraniol y nerol, encontrados en las muestras de la

variedad Torontel en comparación con las encontradas en los piscos de Albilla, en los que se obtuvieron los niveles más bajos para estos compuestos. Es importante tener en cuenta esta contribución de terpenos, porque su efecto puede explicar algunas notas percibidas durante el análisis sensorial descriptivo. Como se verá más adelante, estos volátiles tienen relevancia aromática sobre todo en muestras de Moscatel y Torontel. Otra diferencia que puede tener alguna importancia sensorial hace referencia al 4-vinilguaiacol y 4-vinilfenol, que mostraron niveles máximos en muestras de Albilla (hasta 0,096 mg/L y 2,8 mg/L, respectivamente), y  $\beta$ -damascenona que exhibió el máximo valor en muestras Torontel (alcanzando 146  $\mu$ g/L). Las concentraciones de alcohol bencílico y  $\gamma$ -nonalactona fueron mayores en las muestras de la variedad Moscatel (hasta 3,6 mg/L y 0,24 mg/L, respectivamente). El resto de diferencias varietales involucran compuestos a priori con poca relevancia sensorial. Un análisis por componentes principales (PCA) llevado a cabo con los datos cuantitativos de los 31 compuestos diferenciadores en las 45 muestras indicó que las diferencias químicas observadas pueden ser suficientes para clasificar las muestras en función de su variedad. Como se puede ver en la figura 7, las dos primeras componentes, que explican un 51% de la varianza total, proporcionan una separación clara entre muestras de las variedades Albilla, Moscatel y Toronel.

Figura 7. Gráfico del análisis por componentes principales (PCA) aplicado a los datos cuantitativos de tres variedades de piscos aromáticos.



A=Albilla, Mos=Moscatel, T=Torontel, 1=acetato de isobutilo, 2=acetato de butilo, 3=*t*-óxido de limoneno, 4=*c*-3-hexenol, 5=*c*-óxido de linalol, 6=*t*-óxido de linalol, 7= $\alpha$ -terpinoleno, 8=linalol, 9=furoato de etilo, 10= $\alpha$ -terpineol, 11=acetato de nerilo, 12= $\beta$ -citronelol, 13= nerol, 14= $\beta$ -damascenona, 15=geraniol 16= alcohol bencílico, 17=*c*-whisky lactona, 18=*o*-cresol, 19= $\gamma$ -nonalactona, 20= $\delta$ -decalactona, 21=4-vinilguaiacol, 22=4-vinilfenol, 23=propanol, 24=2-metil-1-butanol, 25=3-metil-1-butanol, 26=3-hidroxi-2-butanona, 27=1-hexanol, 28=furfural, 29=ácido acético, 30=succinato de dietilo, 31= $\beta$ -feniletanol.

#### 4. Comparación del perfil aromático de piscos de las cuatro variedades aromáticas

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en las cuatro variedades de piscos aromáticos, se han agrupado en la tabla 10 los datos correspondientes a los 37 compuestos que mostraron diferencias significativas al llevar a cabo un ANOVA considerando todas estas variedades. Estas diferencias han sido representadas en la gráfica de la figura 8, por medio de un análisis de componentes principales (PCA).

Tabla 10. Valores medios y desviación estándar de las concentraciones encontradas en muestras de las cuatro variedades aromáticas de pisco.

mg/L	Albilla (n=11)		Moscatel (n=21)		Torontel (n=14)		Italia (n=33)	
	prom	s	prom	s	prom	s	prom	s
Acetato de etilo	90,0 <sup>b</sup>	62,2	97,1 <sup>b</sup>	55,7	145 <sup>ab</sup>	72,9	176 <sup>a</sup>	115
Propanol	65,2 <sup>a</sup>	35,7	42,5 <sup>b</sup>	12,8	81,4 <sup>a</sup>	30,5	67,0 <sup>a</sup>	25,7
2-Metil-1-butanol	97,6 <sup>b</sup>	32,2	115 <sup>a</sup>	33	62,4 <sup>c</sup>	14,9	60,0 <sup>c</sup>	17,8
3-Metil-1-butanol	477 <sup>a</sup>	137	553 <sup>a</sup>	150	317 <sup>b</sup>	81,3	275 <sup>b</sup>	84,9
1-Hexanol	2,4 <sup>b</sup>	0,8	3,2 <sup>b</sup>	1,0	4,9 <sup>a</sup>	1,3	3,0 <sup>b</sup>	1,5
Octanoato de etilo	1,3 <sup>a</sup>	2,0	0,8 <sup>ab</sup>	0,3	0,7 <sup>b</sup>	0,4	0,5 <sup>b</sup>	0,3
Furfural	4,9 <sup>a</sup>	2,6	2,4 <sup>b</sup>	2,2	4,1 <sup>ab</sup>	1,9	3,8 <sup>ab</sup>	2,8
Ácido acético	93,2 <sup>b</sup>	62,5	96,5 <sup>b</sup>	53,5	171 <sup>a</sup>	97,1	175 <sup>a</sup>	97,3
2,3-Butanediol	21,9 <sup>ab</sup>	8,4	19,9 <sup>b</sup>	8,3	23,3 <sup>ab</sup>	8,2	26,9 <sup>a</sup>	8,2
Succinato de dietilo	1,6 <sup>ab</sup>	1,5	2,2 <sup>a</sup>	1,3	1,2 <sup>b</sup>	0,7	1,1 <sup>b</sup>	1,0
β-Feniletanol	34,8 <sup>a</sup>	21,1	37,1 <sup>a</sup>	13,8	14,9 <sup>b</sup>	9,6	16,6 <sup>b</sup>	10,1
<b>μg/L</b>								
Hexanoato de etilo	88,4 <sup>ab</sup>	44,5	110 <sup>a</sup>	32,8	102 <sup>ab</sup>	43,7	74,6 <sup>b</sup>	36,6
<i>c</i> -Óxido de limoneno	6,8 <sup>c</sup>	2,2	37,4 <sup>b</sup>	23,3	94,5 <sup>a</sup>	58,7	44,1 <sup>b</sup>	30,6
<i>c</i> -3-Hexen-1-ol	532 <sup>a</sup>	381	132 <sup>b</sup>	82,4	666 <sup>a</sup>	245	587 <sup>a</sup>	527
<i>c</i> -Óxido de linalol	184 <sup>c</sup>	80,2	690 <sup>b</sup>	462	2190 <sup>a</sup>	720	1007 <sup>b</sup>	663
<i>l</i> -Óxido de linalol	117 <sup>c</sup>	48,9	564 <sup>b</sup>	425	1139 <sup>a</sup>	277	486 <sup>b</sup>	281
α-Terpinoleno	10,5 <sup>c</sup>	6,9	79,7 <sup>b</sup>	53,6	138 <sup>a</sup>	81,1	118 <sup>ab</sup>	90,7
Linalol	454 <sup>a</sup>	318	2239 <sup>c</sup>	1079	6891 <sup>a</sup>	2323	4500 <sup>b</sup>	2629
Furoato de etilo	29,1 <sup>a</sup>	14,4	11,6 <sup>b</sup>	5,2	18,0 <sup>b</sup>	7,6	16,8 <sup>b</sup>	9,6
α-Terpineol	173 <sup>b</sup>	85,3	779 <sup>b</sup>	380	3113 <sup>a</sup>	1313	2634 <sup>a</sup>	1492
Acetato de nerilo	1,1 <sup>a</sup>	0,2	1,3 <sup>a</sup>	0,3	1,3 <sup>a</sup>	0,3	0,5 <sup>b</sup>	0,6
β-Citronelol	50,9 <sup>b</sup>	21,3	749 <sup>a</sup>	351	886 <sup>a</sup>	442	641 <sup>a</sup>	350
Nerol	65,0 <sup>c</sup>	38,8	764 <sup>b</sup>	458	1161 <sup>a</sup>	502	776 <sup>b</sup>	471
β-Damascenona	24,6 <sup>c</sup>	10,2	38,3 <sup>bc</sup>	16,9	65,1 <sup>a</sup>	36,4	51,5 <sup>ab</sup>	23,9
Acetato de β-feniletilo	1530 <sup>a</sup>	765	1078 <sup>ab</sup>	841	1322 <sup>a</sup>	851	700 <sup>c</sup>	788
Geraniol	78,7 <sup>c</sup>	41,4	868 <sup>b</sup>	557	1855 <sup>a</sup>	789	1345 <sup>b</sup>	819
Guaiacol	4,7 <sup>c</sup>	2,5	9,9 <sup>a</sup>	7,8	7,6 <sup>ab</sup>	3,2	5,7 <sup>c</sup>	3,4
Alcohol benéfico	726 <sup>b</sup>	554	1596 <sup>a</sup>	862	649 <sup>b</sup>	322	360 <sup>b</sup>	234
<i>c</i> -whiskylactona	3,0 <sup>c</sup>	4,4	14,5 <sup>a</sup>	10,5	16,1 <sup>a</sup>	5,4	7,5 <sup>b</sup>	2,8
γ-Nonalactona	41,2 <sup>b</sup>	21,3	83,9 <sup>ab</sup>	54,7	69,5 <sup>ab</sup>	41,5	111 <sup>a</sup>	101
m-Cresol	2,7 <sup>ab</sup>	2,4	4,3 <sup>a</sup>	2,7	3,9 <sup>a</sup>	2,0	2,3 <sup>b</sup>	1,8
δ-Decalactona	2,5 <sup>b</sup>	1,1	5,2 <sup>b</sup>	4,4	17,6 <sup>a</sup>	8,2	3,7 <sup>b</sup>	4,5
4-Vinilguaiaicol	36,2 <sup>a</sup>	32,6	11,7 <sup>b</sup>	6,5	23,8 <sup>ab</sup>	31,9	14,6 <sup>b</sup>	14,8
Farnesol	434 <sup>a</sup>	263	512 <sup>a</sup>	295	433 <sup>a</sup>	214	259 <sup>c</sup>	157
4-Vinilfenol	1257 <sup>a</sup>	774	446 <sup>bc</sup>	313	534 <sup>b</sup>	427	189 <sup>c</sup>	243
Vanillina	2,6 <sup>ab</sup>	2,1	2,7 <sup>ab</sup>	5,6	4,5 <sup>a</sup>	3,4	1,3 <sup>b</sup>	1,1
Vanillato de etilo	2,4 <sup>a</sup>	1,4	2,7 <sup>a</sup>	3,3	2,2 <sup>a</sup>	1,8	0,2 <sup>b</sup>	0,3

prom: concentración promedio, s: desviación estándar, n: número de muestras analizadas. Los resultados del test de Duncan son indicados con diferentes letras: a.b.c.

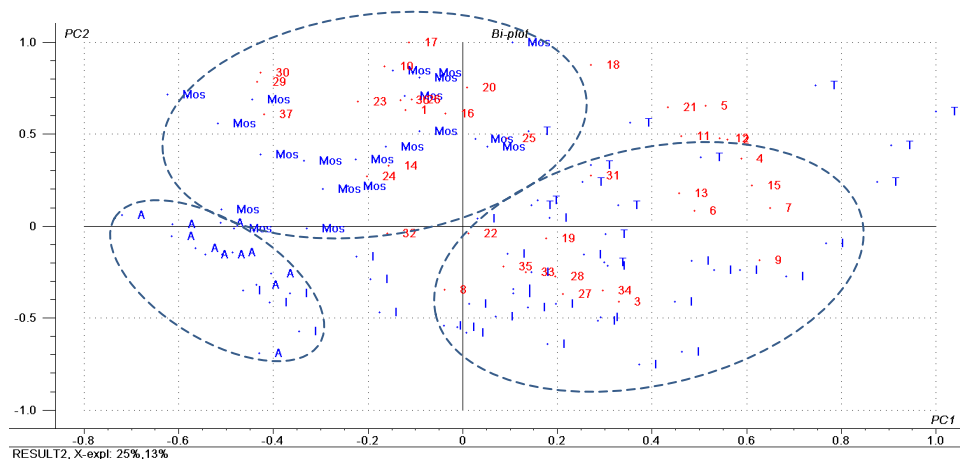
Este análisis permite visualizar las principales diferencias dentro de este grupo de piscos. Las dos primeras componentes de este PCA fueron capaces de explicar sólo un 38% de la varianza, lo cual no parece suficiente para poder clasificarlas de una manera satisfactoria. Sin embargo, la distribución de las muestras en el gráfico merece algún comentario. Como se puede observar, las variedades Italia y Torontel tienen un perfil aromático muy similar, ya que estas muestras se encuentran ubicadas entre el cuadrante superior e inferior derechos respectivamente, tomando todos valores positivos en la PC1. La mayor parte de las muestras de la variedad Italia se ubican en la parte inferior tomando valores negativos en la PC2 y están más asociadas a compuestos como: furoato de etilo, 4-vinilguaiacol, 2,3-butanodiol, furfural, propanol, acetato de etilo, ácido acético, *c*-3-hexenol,  $\alpha$ -terpineol y  $\gamma$ -nonalactona. Mientras que las muestras de Torontel se ubican en la parte superior, tomando valores positivos en la PC2 y están asociadas a los terpenos principalmente.

Al otro lado del PCA se ubican los piscos de la variedad Albilla, tomando todos ellos valores negativos en la PC1 y en la PC2. Las muestras de esta variedad no se encuentran asociadas a ningún compuesto en particular, revelando la pobre composición aromática de esta variedad, comparada con las otras tres.

Por su parte, la variedad Moscatel mostró un perfil aromático diferente, ya que no se caracterizó por un alto nivel de terpenos como las variedades Italia y Torontel, pero sí presentó niveles superiores de otros compuestos como los alcoholes 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol,  $\beta$ -feniletanol y el alcohol bencílico, algunos ésteres y acetatos como el

hexanoato de etilo, succinato de dietilo, acetato de nerilo y acetato de  $\beta$ -feniletilo y algunos fenoles (guaiacol, m-cresol y 4-vinilfenol), entre otros. Por lo tanto, tampoco se puede considerar que esta variedad sea menos aromática como en el caso de la variedad Albilla, sólo que, son otros los compuestos que destacan.

Figura 8. Análisis de componentes principales de piscos de las cuatro variedades aromáticas.



A=Albilla, I=Italia, Mos=Moscatel, T=Torontel, 1=hexanoato de etilo, 2=*c*-óxido de limoneno, 3=*c*-3-hexenol, 4=*c*-óxido de linalol, 5=*t*-óxido de linalol, 6= $\alpha$ -terpinoleno, 7=linalol, 8=furoato de etilo, 9= $\alpha$ -terpineol, 10=acetato de nerilo, 11= $\beta$ -citronellol, 12=Nerol, 13= $\beta$ -damascenona, 14=acetato de  $\beta$ -feniletilo, 15=geraniol, 16=guaiacol, 17=alcohol bencílico, 18=*c*-whiskylactona, 19= $\gamma$ -nonalactona, 20=m-cresol, 21= $\delta$ -decalactona, 22=4-vinilguaiacol, 23=farnesol, 24=4-vinilfenol, 25=vanillina, 26=vanillato de etilo, 27=acetato de etilo, 28=propanol, 29=2-metil-1-butanol, 30=3-metil-1-butanol, 31=1-hexanol, 32=octanoato de etilo, 33=furfural, 34=ácido acético, 35=2,3-butanediol, 36=succinato de dietilo, 37= $\beta$ -feniletanol.

#### 4.1. Análisis sensorial descriptivo

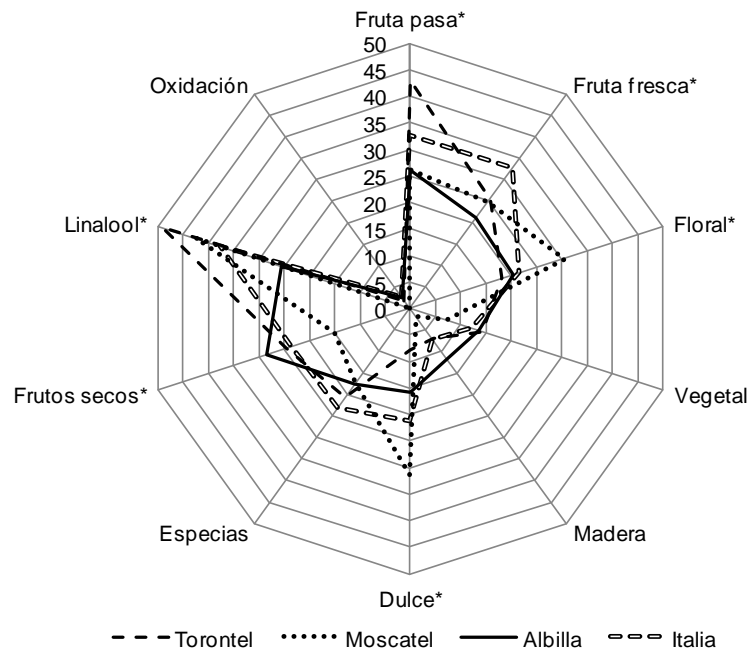
El efecto del factor “variedad” en las propiedades sensoriales del pisco se estudió por medio de un *análisis sensorial descriptivo*. Para ello, se preparó una muestra representativa de cada una de las cuatro variedades, las cuales fueron evaluadas por duplicado por el panel en base a los diez

atributos aromáticos preseleccionados (ver capítulo 5, apartado 1). Seis descriptores, (“fruta pasa”, “fruta fresca”, “floral”, “dulce”, “frutos secos” y “linalol”), mostraron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre variedades (ver figura 9). Se debe mencionar que el prototipo de Torontel se caracterizó por una mayor intensidad de los descriptores "linalol" y "fruta pasa" (49 % FM y 42 % FM, respectivamente). Estos resultados están en concordancia con los resultados cuantitativos porque las muestras de Torontel se caracterizaron por altos valores de linalol y  $\beta$ -damascenona, los cuales podrían explicar el carácter sensorial de este pisco.

La variedad Moscatel también se caracterizó por una alta intensidad en la nota “linalol” (42 % FM), y también en las notas "floral" y "dulce" (32% FM y 30% FM respectivamente) y por las bajas intensidades en el atributo “frutos secos”. La variedad Albilla presentó una baja intensidad en todos los descriptores, los cuales obtuvieron valores de FM inferiores a 27 %, con la excepción de los atributos “frutos secos” y “césped cortado”. El especial carácter sensorial del pisco Albilla puede ser explicado por los bajos niveles en general de los compuestos sensorialmente relevantes, tales como los terpenos, cuyos valores mínimos se encontraron en las muestras de esta variedad y que difirieron significativamente de los de las otras variedades, como se puede ver en los resultados cuantitativos. Por su parte, la variedad Italia mostró una mayor intensidad en el descriptor “fruta fresca” (33 % FM) y también presentó altos valores en los descriptores “linalol” y “fruta pasa”, descriptores que están relacionados con los altos niveles de terpenos y ésteres presentes en esta variedad, como se vio anteriormente.



Figura 9. Puntuaciones medias obtenidas del análisis sensorial descriptivo en piscos no aromáticos.



\* Diferencias significativas a  $p < 0,05$

## 5. Conclusiones

- El estudio GC-O ha puesto de manifiesto que el perfil olfatométrico obtenido para las cuatro variedades aromáticas de pisco ha sido en todos los casos el típico de una bebida alcohólica obtenida por fermentación. Dentro de los odorantes más importantes están: la 2,3-butanodiona, alcohol isoamílico, 2-metilbutirato de etilo, 3-metilbutirato de etilo, 2-metil-3-furantiol y ácido 3-metilbutírico, los cuales constituyen la base del aroma de estos destilados, aportando notas anisadas y frutales principalmente. Además, también es destacable las altas intensidades de terpenos, familia de compuestos responsables de notas florales principalmente.
  
- En general, los resultados olfatométricos están en concordancia con los resultados cuantitativos. La variedad Torontel se caracterizó por presentar el mayor contenido de terpenos y  $\beta$ -damascenona, lo cual es un indicio del gran potencial aromático de esta variedad. Albilla exhibió los mínimos contenidos de terpenos y máximos niveles de algunos vinilfenoles, mientras los piscos Moscatel mostraron una composición intermedia de terpenos y  $\beta$ -damascenona y unos niveles notablemente elevados de  $\beta$ -feniletanol.
  
- El análisis por GC-FID y GC-MS mostró que los piscos aromáticos se caracterizan por altas concentraciones de terpenos, de los cuales el linalol resultó el más abundante. Este hecho también se ha visto reflejado en el análisis sensorial al obtener su descriptor altos valores de FM (%).

- Las diferencias obtenidas según el origen geográfico en piscos Italia no fueron muy marcadas. Las muestras procedentes de la región de Ica exhibieron los niveles más altos de algunos terpenos y de muchos odorantes relevantes como la  $\beta$ -damascenona y el acetato de  $\beta$ -feniletilo. Estos niveles pueden explicar la alta puntuación del descriptor “dulce” atribuido a la muestra de Ica. Moquegua mostró bajos niveles en la mayoría de compuestos aromáticos. Arequipa destacó por altos niveles en ésteres etílicos y Tacna sólo destacó por altos niveles de cinamato de etilo. Sin embargo, estas diferencias químicas observadas entre regiones no introdujeron diferencias sensoriales significativas.
  
- El perfil aromático del pisco de la variedad Italia resultó muy similar al del pisco Torontel, caracterizado por altos niveles de terpenos aunque ligeramente inferiores a los encontrados en Torontel. Por lo cual, podría decirse que esta última variedad es la más aromática dentro del grupo de piscos aromáticos.
  
- El pisco Moscatel se caracterizó por tener mayores niveles de ésteres y acetatos como el hexanoato de etilo y acetato de  $\beta$ -feniletilo y también por altas concentraciones de alcoholes de fusel. Además, presentó concentraciones de terpenos inferiores a las de Torontel e Italia. La variedad Albilla resultó ser la menos aromática dentro de las cuatro variedades, debido a los bajos contenidos en general de alcoholes, ésteres y terpenos, lo cual se evidenció durante el análisis sensorial.
  
- En general, se puede concluir que la variedad de uva utilizada en la elaboración de pisco podría ser el factor más determinante en su composición aromática, ya que la mayoría de los compuestos analizados

presentaron diferencias significativas entre variedades y un gran número de éstos proceden de las uvas.

## **Capítulo 8. Influencia de los diferentes procesos de elaboración en cuanto a la fermentación, el equipo de destilación y la escala de producción en la composición aromática de los piscos de Perú.**

### **1. Introduction**

La composición química y las características aromáticas de los destilados están estrechamente ligadas con los procesos empleados en su fabricación (maceración, fermentación, destilación y maduración), debido a las muchas reacciones llevadas a cabo en este proceso [11, 28].

En el caso del pisco peruano, la variación en el tiempo de fermentación del mosto ha permitido obtener piscos de diferente carácter aromático[29]. Por otro lado, es sabido que el proceso de destilación es un punto crítico en la producción de destilados [11], y teniendo en cuenta los diversos equipos de destilación empleados en la elaboración de pisco, es lógico pensar que ésta podría también ser una fuente importante de variaciones en la composición aromática. A esto se suman las variaciones que pueden ser introducidas por la diferente escala de producción, como se ha visto en otros destilados[20]. Aunque un alto porcentaje del pisco del Perú es elaborado de forma artesanal, actualmente la producción a nivel industrial o en grandes volúmenes también es llevada a cabo logrando cubrir una gran parte de la producción total.

Las condiciones de elaboración y los equipos permitidos según el reglamento de la Denominación de Origen, han sido descritos en La Norma Técnica Peruana, (NTP 211.001) [30]. Uno de los términos contempla, que la destilación del mosto puede realizarse sin haber completado el proceso de fermentación. En este caso, el producto final recibe el nombre de “*pisco mosto verde*”. Los parámetros en la elaboración de esta clase de pisco no han sido establecidos hasta el momento, por lo que los productores se basan en sus propios conocimientos empíricos adquiridos con el tiempo, aunque por lo general, la fermentación se corta cuando se alcanzan unos 25 gramos de azúcar por litro, y esto suele ocurrir entre el cuarto y décimo día de fermentación.

En cuanto al proceso de destilación, la norma establece que la elaboración de pisco debe hacerse exclusivamente por destilación directa y discontinua separando las cabezas y las colas para seleccionar únicamente la parte central del producto y no está permitido una rectificación con agua destilada. Los equipos permitidos para esta operación son la falca, el alambique y el alambique con calentavinos. Ambos tipos de alambique deben estar hechos de cobre o estaño, pero la falca se construye a base de ladrillo y barro, recubierta de cemento y cal (ver capítulo 1, apartado 4). La falca, por ser un equipo mucho más rústico que el alambique, permite un menor nivel de condensación de los vapores alcohólicos y deja pasar más fácilmente un mayor contenido de impurezas[31].

Por último, cabe destacar que el proceso artesanal de elaboración de pisco sigue las costumbres tradicionales adquiridas por los productores, en el que el empleo de maquinaria especializada es escaso y el volumen

obtenido es muy reducido, en comparación con el producido a escala industrial en el cual se emplea un sistema mecanizado logrando obtener grandes volúmenes de producto. Esta diferencia de escala podría verse reflejada en la composición aromática del producto final.

La influencia de los diferentes procesos de elaboración en cuanto a la fermentación, el equipo de destilación y la escala de producción de los piscos de Perú y su efecto en la composición aromática no ha sido estudiada hasta el momento. Sin embargo, los resultados obtenidos acerca del pisco peruano mostrados anteriormente, han permitido conocer de forma detallada el perfil aromático de las diferentes variedades de pisco. Parte de esta información ha sido tomada como referencia en este estudio con el fin de poder ver el efecto de los diferentes procesos de elaboración en la composición aromática de las dos variedades más representativas de pisco.

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos a partir del análisis cuantitativo por GC-FID y SPE-GC-MS de muestras de pisco de las variedades Quebranta e Italia que han sido sometidas a diferentes procesos de elaboración. Se ha llevado a cabo una comparación en la composición aromática de: 1) los piscos obtenidos de mostos de fermentación completa y fermentación incompleta (mosto verde), 2) piscos elaborados mediante destilación con falca y alambique y 3) piscos elaborados de forma artesanal e industrial.

## **2. Muestras**

Se han empleado un total de 51 muestras de pisco: 28 de la variedad Italia y 23 de la variedad Quebranta. Nueve de los piscos Quebranta se

elaboraron a partir de mostos con fermentación completa, de forma artesanal y destiladas en alambique (Q.C.A.A), estas han sido tomadas como muestras de referencia. El resto de los piscos Quebranta analizados se obtuvieron variando alguna de las tres etapas de elaboración. En concreto, seis se obtuvieron a partir de mostos fermentados de forma incompleta, ocho mediante un proceso a gran escala (industrial) y tres fueron destilados en falca en lugar de alambique.

De las muestras de Italia, nueve se obtuvieron en lo que consideramos condiciones de referencia (I.C.A.A). Del resto, siete proceden de una fermentación incompleta del mosto, cinco se obtuvieron a escala industrial y siete fueron destilados en falca. La tabla 1 presenta información detallada acerca de estas muestras.

Tabla 1. Muestras de pisco analizadas en este estudio de acuerdo a su variedad, proceso de fermentación, escala de producción, origen y productor.

<b>Marca ó Productor</b>	<b>Variedad</b>	<b>Fermentación</b>	<b>Equipo de destilación</b>	<b>Escala de producción</b>	<b>Abreviatura</b>
Sotelo	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
JH Yanquiza	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Cholo Matías	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Don Benito	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Cholo Matías (rosada)	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Viejo Tonel	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Bellavista 2006	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Tunga	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Grimaldi	Italia	Completa	Alambique	Artesanal	I-C-A-A
Don Octavio	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V
Don Amadeo	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V
Don Santiago	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V
Andrés Arias	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V
Gran Cruz	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V
Cepas de Loro	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V
Biondi	Italia	Incomplete	Alambique	Artesanal	I. M.V



Tabla 1. Continuación

Marca ó Productor	Variedad	Fermentación	Equipo de destilación	Escala de producción	Abreviatura
La Botija	Italia	Completa	Alambique	Industrial	I. Industrial
Montesierpe	Italia	Completa	Alambique	Industrial	I. Industrial
Vargas	Italia	Completa	Alambique	Industrial	I. Industrial
Ocucaje	Italia	Completa	Alambique	Industrial	I. Industrial
Queirolo	Italia	Completa	Alambique	Industrial	I. Industrial
Don Fede	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
Tres Generaciones IFC1SO	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
Tres Generaciones IFC2SO	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
Tres Generaciones IFC1CO	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
Tres Generaciones IFC2CO	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
La Blanco	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
Soria	Italia	Completa	Falca	Artesanal	I. Falca
Clásico	Quebranta	Completa	Alambique	Artesanal	Q-C-A-A
Grimaldi	Quebranta	Completa	Alambique	Artesanal	Q-C-A-A
Bellavista	Quebranta	Completa	Alambique	Artesanal	Q-C-A-A
Bodega Yanquiza	Quebranta	Completa	Alambique	Artesanal	Q-C-A-A
Don Fede 2009	Quebranta	Completa	Alambique	Artesanal	Q-C-A-A
Payet	Quebranta	Completa	Alambique	Artesanal	Q-C-A-A
Don Santiago	Quebranta	Incomplete	Alambique	Artesanal	Q. M.V
Tres Generaciones	Quebranta	Incomplete	Alambique	Artesanal	Q. M.V
Andrés Arias	Quebranta	Incomplete	Alambique	Artesanal	Q. M.V
El Sarcay	Quebranta	Incomplete	Alambique	Artesanal	Q. M.V
Viejo Tonel	Quebranta	Incomplete	Alambique	Artesanal	Q. M.V
Viña Don Satumino	Quebranta	Incomplete	Alambique	Artesanal	Q. M.V
La Botija	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Montesierpe	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Vargas	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Ocucaje	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Queirolo	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Barsol	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Demonio de los Andes	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Sol de Ica	Quebranta	Completa	Alambique	Industrial	Q. Industrial
Don Fede	Quebranta	Completa	Falca	Artesanal	Q. Falca
La Blanco	Quebranta	Completa	Falca	Artesanal	Q. Falca
Soria	Quebranta	Completa	Falca	Artesanal	Q. Falca

### 3. Diferencias en la composición química

Las tablas 2 y 3 muestran los resultados obtenidos del análisis cuantitativo de 64 compuestos volátiles en piscos de las variedades

Quebranta e Italia respectivamente, elaborados siguiendo diferentes procedimientos. En ambas tablas se han agrupado las muestras en 4 grupos. El primero se consideró como el grupo referencia, ya que incluye piscos obtenidos mediante fermentación completa, destilación en alambique y de forma artesanal, que son los más habituales de encontrar en el mercado. El segundo grupo incluye piscos mosto verde que han sido destilados en alambique y de forma artesanal. Comparando este grupo con el grupo referencia se ha podido evaluar el efecto de trabajar con fermentación completa o incompleta (mosto verde) en la composición volátil de estos piscos. El tercer grupo está formado por piscos con una fermentación completa, destilados en alambique y elaborados a nivel industrial, por lo que este grupo sirvió para evaluar el efecto de trabajar a diferentes escalas de producción, y por último, el cuarto grupo incluye piscos con una fermentación completa, destilados esta vez en falca y de forma artesanal. Por lo tanto, a través de este grupo de muestras se ha evaluado la influencia del equipo de destilación entre falca y alambique.

Estas dos tablas presentan los niveles mínimos, máximos y promedio para cada uno de los cuatro grupos de muestras, junto con sus correspondientes desviaciones estándar, las cuales informan del grado de homogeneidad entre las muestras pertenecientes al mismo grupo.

Se realizaron diferentes análisis de varianza (ANOVA) de un factor, con el fin de evaluar: 1) el factor grado de fermentación del mosto, 2) la escala del proceso de producción y 3) el equipo empleado en la destilación. En las tablas se señalan con diferentes letras (a,b,c) aquellos compuestos

que presentaron diferencias significativas según el ANOVA ( $p < 0.05$ ) entre cada grupo y el grupo de referencia.

### 3.1. Grado de fermentación del mosto

Como puede verse en la tabla 2, son pocas las diferencias significativas encontradas entre las muestras de pisco Quebranta elaboradas a partir de mosto fermentado de forma completa o incompleta, (comparación de las dos primeras columnas de la tabla). De hecho, sólo 5 de los 64 compuestos analizados mostraron diferencias significativas por ANOVA. Estos son el acetaldehído, acetato de butilo, hexanoato de etilo,  $\beta$ -damascenona y  $\gamma$ -nonalactona. En todos los casos los máximos niveles correspondieron a muestras de pisco mosto verde. Es de notar que tanto el hexanoato de etilo como el acetaldehído se encuentran en concentraciones superiores a su umbral de olfacción, tal y como se expone más adelante en el capítulo 9, lo cual nos lleva a pensar en un posible efecto sensorial de ambos compuestos aromáticos en el aroma característico de la variedad Quebranta. Además, para la mayoría de las familias estudiadas (ésteres, acetatos, terpenos, cinamatos, fenoles volátiles y lactonas), se han observado niveles ligeramente más altos en las muestras de pisco mosto verde.

Con respecto a la variedad Italia (ver tabla 3), las diferencias encontradas en función del grado de fermentación pudieron atribuirse sólo a 6 compuestos. El nerol, cinamato de etilo, farnesol y acetovanillona (detectado en bajas concentraciones), se mostraron significativamente superiores en las muestras que han sido elaboradas con mosto verde. Mientras que otros compuestos como el 2,3-butanodiol y fenilacetaldehído

mostraron los niveles más bajos en este último grupo. Cabe destacar que la mayoría de estos compuestos discriminantes se encontraron en bajas concentraciones, muy inferiores a sus correspondientes umbrales de olfacción (ver capítulo 9, tabla 1), lo cual puede ser un indicio del bajo potencial aromático de estos compuestos, por lo menos, de forma individual. Sin embargo, se podría destacar que algunos compuestos de mayor importancia aromática como los ésteres 2-metilbutirato de etilo e isovalerato de etilo se hallaron en concentraciones ligeramente superiores en las muestras producidas a partir de mostos completamente fermentados, mientras que algunos terpenos como linalol, nerol y geraniol fueron ligeramente superiores en piscos mosto verde. El linalol se encontró en concentraciones de hasta 14,96 mg/L en estas muestras, (casi el doble que el máximo valor encontrado en las muestras obtenidas de mostos de fermentación completa). Estos resultados pueden ser relevantes desde el punto de vista sensorial.

Como se ha visto, las diferencias entre los dos tipos de fermentación no han sido muy marcadas en ninguna de las dos variedades, lo que puede ser debido al poco control de las condiciones de elaboración de los piscos mosto verde.

### **3.2. Equipo de destilación**

En el caso de las muestras de la variedad *Quebranta* algunos compuestos como el acetato de nerilo y el 4-vinilfenol se mostraron significativamente superiores en los piscos destilados en alambique mientras que otros compuestos como el acetato de butilo,  $\alpha$ -terpinoleno,

dihidrocinamato de etilo, o-cresol y  $\delta$ -decalactona obtuvieron valores significativamente mayores en muestras destiladas en falca.

En términos generales, las muestras destiladas en falca se caracterizaron por mayores concentraciones de terpenos, cinamatos, vanillinas y en menor medida de alcoholes superiores. Llama la atención la presencia de vanillato de etilo y vanillato de etilo en concentraciones que alcanzan los 121  $\mu\text{g/L}$  y 92  $\mu\text{g/L}$  respectivamente, aunque sólo en algunas muestras, no siendo una característica general de las muestras destiladas en falca. Por su parte, las muestras destiladas en alambique presentaron mayores niveles en la familia de los ésteres y también en algunos fenoles volátiles como es el caso del 4-vinilfenol, cuyas medias empleando alambique superan a las de falca en un factor de 8.

Con respecto a la variedad *Italia*, sólo 9 compuestos mostraron diferencias significativas, 8 de los cuales fueron superiores en las muestras destiladas en falca, 3 forman parte de la familia de los terpenos (*t*-óxido de limoneno, *c*- y *t*-óxido de linalol) y otros 3 son fenoles volátiles (guaiacol, o-cresol y m-cresol). Por su parte, las muestras destiladas en alambique mostraron valores más altos de forma significativa únicamente en el caso del 2,3-butanodiol.

De estos resultados parece deducirse que los piscos obtenidos por destilación en falca parecen ser más aromáticos, lo cual está en concordancia con lo observado por Palma y Schuler en 2004 [31]. Según estos autores, la destilación en falca proporciona un pisco con unas mejores características organolépticas.

### 3.3. Escala de producción

En muestras de pisco de la variedad *Quebranta* 16 de los 64 compuestos analizados han mostrado diferencias significativas al comparar la escala de producción, según sea industrial o artesanal (ver tabla 2). Las muestras elaboradas de forma artesanal mostraron contenidos significativamente superiores en alcoholes como el 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y  $\beta$ -feniletanol, además de fenoles volátiles (guaiacol, m-cresol y 4-vinilfenol) y algunos acetatos y vanillinas. Sin embargo, las muestras producidas a nivel industrial fueron más ricas en general en la mayoría de los compuestos analizados. Entre éstos, el acetato y lactato de etilo han sido relacionados anteriormente con condiciones inadecuadas de almacenamiento de la materia prima [20], común en muestras elaboradas industrialmente. Además, teniendo en cuenta que son compuestos mayoritarios, sus concentraciones pueden influir negativamente en el destilado. También la concentración de furfural es mayor en las muestras de pisco industriales lo cual puede estar relacionado al sistema de calentamiento empleado. Además, cabe destacar que los niveles encontrados de los aldehídos (acetaldehído y fenilacetaldehído), de algunos ésteres y cinamatos (butirato de etilo, acetato de butilo y cinamato de etilo) fueron superiores significativamente a los hallados en los piscos artesanales.

Por otro lado, en las muestras de la variedad *Italia* se observaron menos diferencias, tal y como puede apreciarse en la tabla 3. De hecho, sólo 3 compuestos permitieron diferenciar estadísticamente los dos procesos de elaboración. Se trata del guaiacol y los cinamatos (cinamato de etilo y dihidrocinamato de etilo), los cuales mostraron valores superiores en

muestras elaboradas a escala industrial. En general, se puede concluir que los perfiles aromáticos observados en los dos tipos de procesos para la variedad Italia, son muy similares. Además, los compuestos que mostraron diferencias significativas se hallaron en bajas concentraciones, lo cual a priori no es suficiente para poder distinguirlas sensorialmente.

Se debe mencionar que las concentraciones de  $\beta$ -feniletanol y de su acetato derivado, el acetato de  $\beta$ -feniletanol, conocidos por aportar un olor a rosas, fueron mayores en muestras artesanales tanto de la variedad Quebranta como de la variedad Italia. De hecho las muestras industriales presentaron los valores más bajos respecto al resto de muestras.

Tabla 2. Compuestos analizados por GC-FID y GC-MS en muestras de pisco Quebranta producidas por fermentación completa e incompleta del mosto, en una escala industrial y artesanal, y destilados en falca y alambique.

QUEBRANTA	Q-C-A-A* (n=6)			Q. Mosto Verde (Fermentación incompleta) (n=6)			Q. Industrial (n=8)			Q. Falca (n=3)		
	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom
Acetaldehído <i>a, b</i>	21,0	69	37,3	30,5	169	90,9	35,7	88,1	57,6	5,8	34,1	22,3
Isobutanol	1,5	2,4	2,0	1,4	3,2	2,2	1,7	4,5	2,5	1,3	2,1	1,7
Acetato de metilo	2,9	5,4	4,2	3,3	6,9	5,3	3,4	7,6	5,3	3,6	4,3	4,0
Acetato de etilo	33,1	116	63,8	54,7	129	82,4	79,2	618	218	2,6	95,1	63,3
Propanol	19,7	52,2	34,5	26,1	77,6	43,1	31	163	66,2	22,4	57,8	42,6
Isobutanol	89,4	206	136	39,3	204	133	25,8	188	83,7	93,3	211	159
1-Butanol	2,1	8,2	4,2	2,7	7,8	4,1	1,9	5,8	3,9	7,5	65,7	31,2
2-Metil-1-butanol <i>b</i>	71,7	121	104	48,7	127	102	34,5	120	66,1	70,6	132	110
3-Metil-1-butanol <i>b</i>	328	598	497	207	658	516	132	556	326	378	619	533
3-Hidroxi-2-butanona	9,8	12,3	11,2	10,3	16,1	12,5	10,8	31,7	14,6	10,0	11,5	10,8
Lactato de etilo	11,2	41,8	24,1	11,1	36,4	22,2	10,6	343	72,8	22,4	33,4	27,8
1-Hexanol	1,7	3,9	2,4	1,7	5,2	3,5	1,3	3,4	2,4	1,6	4,7	3,4
Octanoato de etilo	0,5	1,3	0,8	0,7	3,9	1,4	0,4	5,6	1,8	0,1	1,2	0,6
Furfural	1,3	5,1	3,5	1,6	6,9	3,6	1,5	24,4	8,8	1,2	3,7	2,4
Ácido acético	15,6	124	84,1	39,7	141	93,3	38,6	319	139	89,1	173	140
2,3-Butanodiol	11,7	32,2	22,1	14,4	22,3	19,1	10,5	31,7	21,9	10,7	23,5	18,8
Succinato de dietilo	0,6	2,9	2,1	0,5	2,0	1,3	0,5	4,3	2,1	0,9	2,6	1,9
$\beta$ -Feniletanol <i>b</i>	16,6	48,8	37,5	6,4	53,1	33,8	5,2	37,8	17,2	26,3	48,3	39

Tabla 2. Continuación

µg/L	Q-C-A-A* (n=6)			Q. Mosto Verde (Fermentación incompleta) (n=6)			Q. Industrial (n=8)			Q. Falca (n=3)		
	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom
Acetato de isobutilo	117	281	171	103	316	209	72,1	407	227	19,4	187	95
Butirato de etilo <b>b</b>	89,3	206	147	110	460	203	65,6	588	343	135	380	255
Acetato de butilo <b>a, b, c</b>	0,8	5,7	2,0	3,6	18,8	9,5	6,7	31,3	15,6	11,9	13,1	12,4
2-Metilbutirato de etilo	8,9	126	54	8,8	84,4	39,6	14,2	248	71	8,5	34,5	20,5
Isovalerato de etilo	19,5	252	102	24,9	199	93,6	52,7	524	169	22,1	69,1	41,2
Acetato de isoamilo	176	1593	502	447	2300	973	142	3422	918	29,6	388	199
Hexanoato de etilo <b>a</b>	69,9	142	100	113	179	137	78,3	244	157	11,5	230	94
Óxido de <i>t</i> -limoneno	1,9	7,8	4,0	2,5	29	11,6	1,2	61,3	14,9	2,4	154	67,2
<i>c</i> -3-Hexenol	49,8	177	105	82,7	412	155	59,7	556	209	108	397	230
<i>c</i> -Óxido de linalool	33,4	185	82,8	49,5	574	221	18,1	2387	462	78,1	759	305
<i>l</i> -Óxido de linalool	22,5	119	56,9	30,6	318	137	12,6	1347	249	33,1	737	273
$\alpha$ -Terpinoleno <b>c</b>	1,5	3,7	2,8	2,8	39,6	15,4	2,6	79,1	15,9	4,5	21,1	13,5
Benzaldehído	40,2	102	74,1	51,5	262	124	66,8	556	201	55,7	159	110
Linalool	99,2	548	272	90,8	2198	832	47,2	5562	810	193	425	286
Furoato de etilo	18,2	35,7	26,1	13,3	56,6	34,5	21,2	128	53,3	10,3	32,9	23,5
Fenilacetaldéido <b>b</b>	1,8	5,8	3,8	0,7	13,1	7,2	6,3	16,5	10,5	2,4	106	44
Decanoato de etilo	660	1612	1099	518	11541	3495	81,8	9800	1957	37,6	2487	888
$\alpha$ -Terpineol	41	211	107	38,1	1072	324	17,7	4539	692	52,2	262	136
Acetato de nerilo <b>b, c</b>	2,5	2,7	2,6	0,9	3,3	2,2	<0,2	1,6	0,9	0,7	1,8	1,4
$\beta$ -Citronelol	29,6	62,3	43,3	22,9	313	129	9,4	662	106	45,8	110	71,6
Nerol	14,5	71,1	37,2	26,1	256	107	9,8	837	123	39,5	71,2	51,3
$\beta$ -Damascenona <b>a</b>	6,1	31,9	20,6	38,7	90,5	63	8,8	66,2	28,9	16,9	58,9	32,5
Acetato de $\beta$ -feniletilo	603	5885	2711	1059	9865	4311	120	1948	881	917	3743	2350
Geraniol	24,1	82,2	51,6	31,4	486	186	14,7	1108	158	43,3	100	66,6
Guaiacol <b>b</b>	8,5	15,2	12,5	0,1	54,4	15,1	<0,1	2,5	0,5	7,9	18,5	12,6
Alcohol bencílico	303	932	456	150	525	319	106	2514	628	385	4054	1664
Dihidrocinamato de etilo <b>c</b>	1,1	4,0	2,2	1,4	19,7	6,4	1,0	12,7	3,5	3,0	41,1	22,1
<i>c</i> -Whiskylactona		<0,5		<0,5	7,2	1,6	<0,5	15,5	5,5	0,5	0,5	0,5
<i>o</i> -Cresol <b>c</b>	4,7	6,4	5,5	3,0	13,6	6,1	2,6	9,8	6,1	8,1	20,4	12,5
$\gamma$ -Nonalactona <b>a</b>	18,1	44,2	29	30,1	98,9	55,5	9,5	110	48,2	32	121	64
4-Etilguaicol	3,2	35,1	14,4	3,7	309	57,9	<0,1	23,3	5,6	3,5	26,8	11,7
<i>m</i> -Cresol <b>b</b>	2,3	5,3	4,0	0,1	5,3	3,2	<0,1	5,0	2,3	4,3	10,7	7,0
4-Propilguaicol	0,1	0,8	0,3	<0,02	1,5	0,4	<0,02	0,7	0,2	0,5	3,4	1,5
Cinamato de etilo <b>b</b>	0,4	1,7	1,1	0,8	54,7	10,4	0,8	4,5	2,6	0,9	16,5	6,3
$\gamma$ -Decalactona	2,0	6,3	3,9	2,5	6,0	4,6	1,5	8,3	3,9	2,2	4,2	3,5
4-Etilfenol	5,2	48,6	21,1	8,9	207	71,9	0,2	261	80,1	10,6	39,4	22,9
$\delta$ -Decalactona <b>c</b>		<0,1		<0,1	10,5	2,4	<0,1	6,2	1,5	1,0	2,2	1,7
4-Vinilguaicol	3,3	21	9,1	4,0	32,7	11,6	0,3	22,3	8,0	1,6	4,5	3,4
2,6-Dimetoxifenol		<0,1			<0,1			<0,1			<0,1	
Farnesol <b>b</b>	242	1015	473	405	912	623	15,8	188	63,1	121	356	277
4-Vinilfenol <b>b, c</b>	437	777	552	65,4	1320	520	18,6	291	108	32,5	97,2	67,8
Vanillina <b>b</b>	0,5	2,4	1,3	0,8	5,0	2,4	<0,03	1,0	0,1	0,2	8,2	3,1
Vanillato de metilo		<0,04		<0,04	2,0	0,4		<0,04		<0,04	121	40,7
Vanillato de etilo	0,3	1,4	0,9	<0,05	9,7	4,1		<0,05b		<0,05	92	31,4
Acetovanillona		<0,03			<0,03		<0,03	0,09	0,04		<0,03	
Siringaldehído		<0,02			<0,02			<0,02		<0,02	64,2	21,4

\* Muestras de pisco de la variedad Quebranta producidas con mostos de fermentación completa, destilados en alambique y de forma artesanal. **a** Diferencias significativas medidas por ANOVA a  $p < 0,05$  según el proceso de fermentación, **b** escala del proceso y **c** equipo de destilación. prom: concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima, s: desviación estándar y n: número de muestras analizadas. La identificación de todos los compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención en columna DB-WAX y espectro de masas con el de los compuestos puros.



Tabla 3. Compuestos analizados por GC-FID y GC-MS en muestras de pisco Italia, producidas por fermentación completa e incompleta del mosto, en una escala industrial y artesanal, y destilados en falca y alambique.

ITALIA	I-C-A-A* (n=9)			I. Mosto Verde (fermentación incompleta) (n=7)			I. Industrial (n=5)			I. Falca (n=7)		
	mg/L	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom	min	max
Acetaldehído	12,1	90,5	41,1	32,1	618	157	20,2	59,4	47,1	17,4	280	57,7
Isobutanol	1,5	3,1	2,1	1,5	2,1	1,8	2,0	3,8	2,8	1,7	2,5	2,1
Acetato de metilo <i>c</i>	3,4	5,7	4,2	3,6	5,6	4,2	3,5	10,5	5,7	4,4	7,0	6,1
Acetato de etilo	76,1	455	235	49,0	260	141	66,8	172	121	67,0	547	162
Propanol	43,4	108	64,1	36,7	153	83,5	50,5	194	94,9	37,9	80,9	47,2
Isobutanol	63,1	235	139	68,3	152	106	27,7	138	91,8	99,4	172	117
1-Butanol	2,0	59,8	10,2	1,9	17,6	5,9	2,7	4,4	3,6	4,6	70,2	15,7
2-Metil-1-butanol	38,6	87,8	63,7	44,0	92,6	61,6	33,9	79,2	60,6	59,8	74,4	65,4
3-Metil-1-butanol	182	434	301	218	565	345	220	390	292	298	371	330
3-Hidroxi-2-butanona	9,7	40,0	21,4	9,9	45,2	18,1	10,3	22,5	13,0	9,7	15,7	11,2
Lactato de etilo	22,4	72,9	44,5	11,0	67,7	32,1	12,8	355	125	32,5	91,9	47,4
1-Hexanol	1,9	7,3	3,5	1,1	9,6	3,5	1,1	3,4	2,1	1,6	4,5	2,8
Octanoato de etilo	0,3	0,7	0,5	0,5	3,1	1,1	0,4	2,4	1,0	0,3	0,9	0,6
Furfural	1,4	9,2	5,3	0,6	16,0	6,4	4,4	38,7	14,4	0,7	7,1	4,7
Ácido acético	102	512	206	8,0	338	148	7,7	180	81,3	30,4	316	145
2,3-Butanodiol <i>a,c</i>	17,3	32,9	26,4	6,5	23,7	15,1	13,1	28,5	19,3	15,1	20,2	17,2
Succinato de dietilo	0,7	4,4	1,4	0,5	1,9	0,8	0,6	1,9	1,3	0,6	2,5	1,9
$\beta$ -Feniletanol	8,0	30,9	17,9	6,4	26,2	14,0	6,8	26,9	13,0	13,6	28,9	22,5
Acetato de isobutilo	125	920	304	112	457	189	98,2	247	156	121	979	268
Butirato de etilo	62,2	1141	244	56,7	391	139	121	427	217	152	2681	563
Acetato de butilo	9,1	78,1	20,6	<0,8	12,5	7,8	6,4	27,2	12,7	8,5	204	38,7
2-Metilbutirato de etilo	8,0	58,4	25,5	5,4	53,4	18,4	9,4	76,1	28,7	6,3	329	79,5
Isovalerato de etilo	21,5	168	68,6	15,1	82,7	43,8	37,7	187	80,9	17,3	716	183
Acetato de isoamilo	170	535	315	164	1727	579	84,5	2770	789	154	589	329
Hexanoato de etilo	48,9	140	83,6	76,7	135	103	68,0	202	127	58,1	154	102
Óxido de <i>t</i> -limoneno <i>c</i>	44,6	113	71,6	30,0	101	62,2	40,9	272	120	73,9	118	106
<i>c</i> -3-Hexanol	288	1499	845	78,9	935	477	342	928	543	451	946	684
Óxido de <i>c</i> -linalol <i>c</i>	1115	2492	1701	754	2112	1489	1127	3329	2111	1842	2449	2245
Óxido de <i>t</i> -linalol <i>c</i>	548	1105	758	442	1742	797	446	880	665	935	1354	1129
$\alpha$ -Terpinoleno	44,3	293	122	51,9	209	119	35,7	69,0	54,1	39,1	220	109
Benzaldehído	29,3	543	186	51,3	205	122	139	809	418	102	257	148
Linalol	3766	8780	5851	3086	14965	8425	3078	6852	4899	4502	8047	5816
Furoato de etilo	10,6	39,3	24,8	11,0	46,9	24	18,8	61,8	41,4	12,4	46,9	34,3
Fenilacetaldéhid <i>a</i>	2,1	10,1	4,9	1,4	3,5	2,5	1,6	7,1	4,2	3,3	8,3	5,0
Decanoato de etilo	252	1274	510	222	9473	2062	69,8	2070	629	250	1254	654
$\alpha$ -Terpineol	2312	5597	3814	1695	5727	3710	2428	6803	4660	3117	5301	4086
Acetato de nerilo	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,8	1,1	<0,2	1,4	0,7	<0,2	1,6	0,5
$\beta$ -Citronelol	383	1307	821	196	1212	770	132	828	551	490	1188	733
Nerol <i>a</i>	282	1227	804	425	2050	1324	253	1222	639	623	1227	788
$\beta$ -Damascenona	60,2	90,8	76,1	55,4	368	138	43,9	119	85,8	31,8	143	101
Acetato de $\beta$ -feniletilo	250	3262	982	341	2157	1143	121	1768	790	80,4	4137	1456
Geraniol	554	2053	1424	737	3922	2276	402	2249	1096	1041	2461	1413
Guaiacol <i>b,c</i>	3,0	7,6	5,0	2,4	11,2	5,7	5,5	9,2	7,5	5,1	17,2	11,6
Alcohol bencílico	139	856	355	78,5	398	254	44,0	1394	580	188	846	581
Dihidrocinnamato de etilo <i>b</i>	0,1	8,6	2,7	<0,1	18,8	6,0	1,9	18,5	9,2	1,7	62,0	11,0

Tabla 3. Continuación

$\mu\text{g/L}$	I-C-A-A* (n=9)			L Mosto Verde (fermentación incompleta) (n=7)			L Industrial (n=5)			L Falca (n=7)		
	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom	min	max	prom
c-Whiskylactona	5,9	13,3	8,0	<0,5	17,8	7,8	<0,5	11,6	5,2	<0,5	20,1	9,7
o-Cresol <i>c</i>	3,0	6,9	4,7	2,7	10,9	5,9	3,4	10,2	6,8	4,7	16,2	8,4
$\gamma$ -Nonalactona	18,5	536	126	15,6	160	96,6	53,9	182	106	50,6	67,9	58,5
4-Etilguaiaicol	1,5	486	65,4	<0,1	192	36,2	<0,1	97,5	47,7	5,6	97,3	52,5
m-Cresol <i>c</i>	<0,1	4,1	2,0	1,5	4,0	2,3	<0,1	5,7	3,3	3,8	10,6	5,9
4-Propilguaiaicol	<0,02	0,7	0,1	<0,02	1,0	0,2	<0,02	1,6	0,5	<0,02	0,5	0,3
Cinamato de etilo <i>a,b</i>	<0,1	3,7	0,8	0,5	9,2	3,5	<0,1	7,1	4,0	<0,1	3,1	2,1
$\gamma$ -Decalactona	1,6	25,7	7,9	1,5	16,3	6,9	5,2	10,7	7,7	3,4	7,4	5,0
4-Etilfenol	2,0	317	47,1	<0,2	1913	361	0,2	470	184	11,6	404	70,1
$\delta$ -Decalactona <i>c</i>	<0,1	15,9	5,6	3,3	9,9	6,2	5,4	31,3	15,6	6,2	21,2	12,6
4-Vinilguaiaicol	2,7	62	12,7	12,6	50,3	29,2	0,3	50,5	15,9	0,3	51,2	23,1
2,6-Dimethoxifenol		<0,1			<0,1			<0,1			<0,1	
Farnesol <i>a</i>	90,9	375	259	140	743	457	13,1	489	138	101	619	295
4-Vinilfenol	32,7	272	117	51,1	747	305	95,1	306	195	19,2	1354	308
Vanillina	0,3	3,4	1,2	1,0	7,4	2,4	0,6	12,6	3,7	<0,03	4,4	2,2
Vanillato de metilo		<0,04			<0,04			<0,04			<0,04	
Vanillato de etilo		<0,05		<0,05	4,1	1,1	<0,05	10,6	3,0		<0,05	
Acetovanillona <i>a</i>		<0,03		<0,03	1	0,42	<0,03	1,2	0,4		<0,03	
Siringaldehído		<0,02			<0,02			<0,02			<0,02	

\* Muestras de pisco de la variedad Italia producidas con mostos de fermentación completa, destilados en alambique y de forma artesanal. *a* Diferencias significativas medidas por ANOVA a  $p < 0,05$  según el proceso de fermentación, *b* escala del proceso y *c* equipo de destilación. prom: concentración promedio, min: concentración mínima, max: concentración máxima, s: desviación estándar y n: número de muestras analizadas. La identificación de todos los compuestos está basada en la coincidencia del índice de retención en columna DB-WAX y espectro de masas con el de los compuestos puros.

### 3.4. Representación grafica de los resultados cuantitativos

De estos resultados cuantitativos se concluye que las diferencias atribuidas a variaciones en los procesos evaluados (grado de fermentación, destilación y escala de producción) dependen sobre todo de la variedad de la uva, ya que no han coincidido los compuestos diferenciadores en las dos variedades, excepto en el caso de o-cresol y  $\delta$ -decalactona que presentaron niveles significativamente superiores en las muestras destiladas en falca tanto en muestras de variedad Italia como de Quebranta, y cinamato de etilo

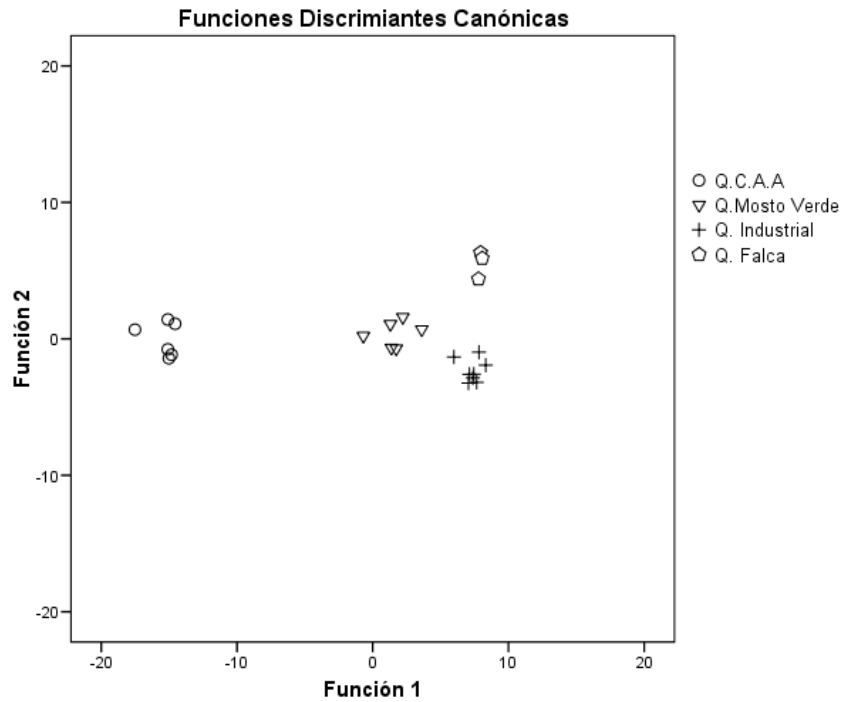
que presentó mayores concentraciones en muestras elaboradas a escala industrial en las dos variedades.

Con el fin de observar gráficamente las diferencias entre muestras elaboradas a partir de los diferentes procesos, se ha llevado a cabo un análisis discriminante a partir de todos los datos cuantitativos, agrupando las muestras de acuerdo a su proceso de elaboración. La figura 1 muestra la representación grafica de las muestras de la variedad Quebranta ubicadas en el espacio definido por las dos funciones canónicas obtenidas, de las cuales la función canónica 1, explicó el 92% de la varianza y permitió separar claramente 3 grupos de muestras. En esta gráfica se aprecia con claridad que el grupo considerado como referencia (piscos con fermentación completa, destilados en alambique y de forma artesanal, Q.C.A.A) aparece alejado del resto de grupos, los cuales han sufrido algún tipo de variación tecnológica en su proceso de elaboración. Por lo tanto, se pone de manifiesto que cualquiera de los parámetros evaluados introduce diferencias en la composición volátil de los piscos resultantes. La mayor distancia se obtuvo entre el grupo de referencia, que tomó valores negativos entre -10 y -20, y las muestras destiladas con falca y también las elaboradas a escala industrial (que se ubicaron ambos grupos entre 0 y 10). Por su parte, la función 2 fue capaz de explicar sólo el 6,1% de la varianza y no permitió observar alguna separación clara entre grupos.

De esto se puede concluir que las mayores diferencias en la composición volátil de los piscos Quebranta se han encontrado al cambiar de equipo de destilación (falca/alambique) y la escala de producción

(artesanal/industrial), mientras que entre las muestras de mosto verde y mosto completamente fermentado las diferencias fueron menores.

Figura 1. Grafica obtenida del análisis discriminante aplicado en las muestras de la variedad Quebranta con diferentes procesos de elaboración.



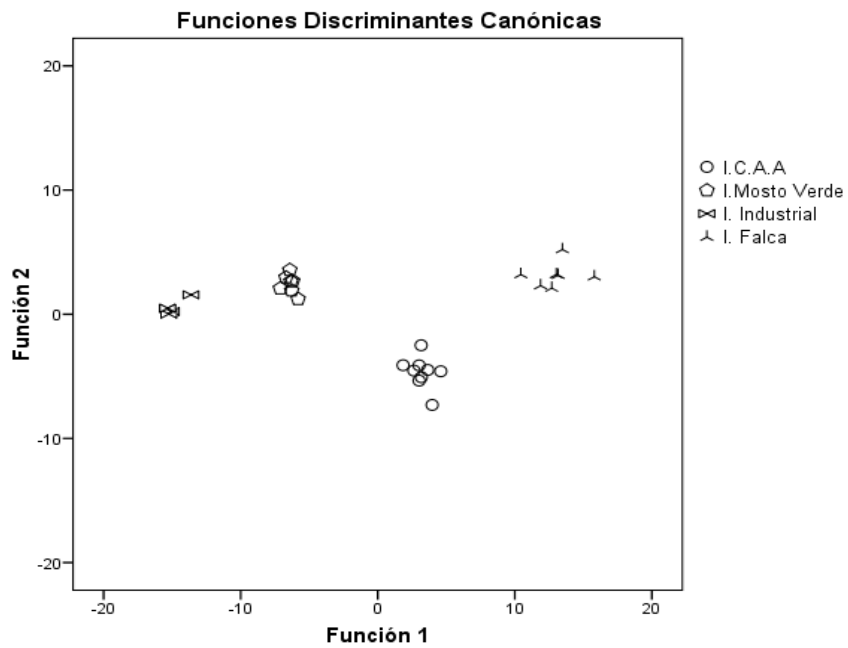
92 % Función 1, 6,1% Función 2

De igual manera, la figura 2 muestra la distribución resultante del análisis discriminante aplicado a las muestras de la variedad Italia. La función 1, que logró explicar un 84,5% de la varianza total, mostró una clara separación entre los cuatro grupos de muestras.

En este caso, la mayor distancia apareció entre las muestras referencia (I.C.A.A) y las elaboradas a escala industrial. Un menor y similar distanciamiento se observó entre las primeras y las elaboradas con mosto

verde y las destiladas en falca. La segunda función, que solo fue capaz de explicar un 9,8% de la varianza, permitió diferenciar ligeramente entre el grupo referencia (I.C.A.A), que tomó valores negativos en esta componente, del resto de muestras que tomaron valores positivos.

Figura 2. Gráfica obtenida del análisis discriminante aplicado en las muestras de la variedad Italia con diferentes procesos de elaboración.



84,5 % Función 1; 9,8% Función 2

#### 4. Conclusiones

- De los resultados obtenidos en este estudio se evidencia la existencia de diferencias químicas debidas a las variantes en el proceso de elaboración del pisco.
- Los piscos mosto verde mostraron niveles ligeramente superiores en muchos de los volátiles cuantificados comparando con los piscos elaborados a partir de mostos completamente fermentados, especialmente en el caso de la variedad Quebranta.
- Por otro lado, los piscos destilados en falca presentaron mayores niveles de volátiles en comparación con los destilados en alambique. La escala de producción también afectó al perfil aromático en las dos variedades de pisco.
- Solamente unos pocos compuestos mostraron el mismo comportamiento en las dos variedades de uva estudiadas. Estos fueron el o-cresol y la  $\delta$ -decalactona, los cuales presentaron niveles superiores tras destilar con falca en ambas variedades y el cinamato de etilo que se halló en niveles significativamente superiores al trabajar en escala industrial tanto en Quebranta como en Italia.

## Referencias

1. Ministerio de Agricultura, *Informe de Registro de Productores de Uva en Regiones de Ica, Arequipa, Moquegua, Tacna y Lima Provincias. Dirección General de Información Agraria. Dirección de Estadística*. 2008: Lima, Perú.
2. Hatta, B., Tonietto, J., *El clima vitícola de regiones productoras de uvas para vinos y piscos del Perú*, in *Clima, Zonificación y Tipicidad del Vino en Regiones Vitícolas Iberoamericanas*, J. Tonietto, Editor. 2012, CYTED: Madrid. p. 411.
3. Schuler, J., *Pasión por el pisco*. 2004, Lima.
4. López, L.R., *Origen de la Viticultura*, II Congreso Nacional del Pisco, 2003: Tacna, Perú.
5. Ferreira, A.C.S., Barbe, J.C., Bertrand, A., *3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone: A key odorant of the typical aroma of oxidative aged Port wine*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003. **51**(15): p. 4356-4363.
6. Ferreira, A.C.S., Hogg, T., de Pinho, P.G., *Identification of key odorants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003. **51**(5): p. 1377-1381.
7. Rodríguez, R., Mangas, J.J., *Obtención de aguardiente de sidra mediante alambique con columna de rectificación*. *Alimentaria*, 1996(277): p. 89-93.
8. López-Vázquez, C., Bollainn, H. M., Berstsch, K., Orriols, I., *Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits*. *Food Control*, 2010. **21**(11): p. 1436-1441.

9. Masino, F., Montevicchi, G., Piponi, C., Antonelli, A., *Composition of some commercial grappas (grape marc spirit): the anomalous presence of 1,1-diethoxy-3-methylbutane: a case study*. *European Food Research and Technology*, 2009. **228**: p. 565-569.
10. Nykänen, L. Suomalainen, H., *Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages*. 1983, D.Reidel Publishing companyD.Reidel Publishing company: Dordrecht, Holland / Boston, USA/ London, England.
11. Nykänen, L., & Nykänen, I., *Distilled beverages*, in *Volatile compounds in foods and beverages*, H. Maarse, Editor. 1991: New York.
12. Ferreira, V., López, R., Cacho, J., *Quantitative determination of the odorants of young red wine from different grape varieties*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000. **80**: p. 1659-1667.
13. Agosín, E., Belancic, A., Ibacache, A., Baumes, R., Bordeu, E., Crawford, A., Bayonove, C., *Aromatic potential of certain Muscat grape varieties important for Pisco production in Chile*. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2000. **51**(4): p. 404-408.
14. Herraiz, M., Reglero, G., Herraiz, T., Loyola, E., *Analysis of wine distillates made from muscat grapes (Pisco) by multidimensional gas chromatography and mass spectrometry*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990. **38**: p. 1540-1543.
15. San-Juan, F., Ferreira, V., Cacho, J., Escudero, A., *Quality and Aromatic Sensory Descriptors (Mainly Fresh and Dry Fruit Character) of Spanish Red Wines can be Predicted from their Aroma-Active Chemical Composition*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011. **59**(14): p. 7916-7924.



16. Campo, E., Cacho, J., Ferreira, V., *The chemical characterization of the aroma of dessert and sparkling white wines (Pedro Ximenez, Fino, Sauternes, and Cava) by gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative analysis*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008. **56**(7): p. 2477 - 2484.
17. Schreier, P., Drawert, F., Winkler, F., *COMPOSITION OF NEUTRAL VOLATILE CONSTITUENTS IN GRAPE BRANDIES*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1979. **27**(2): p. 365-372.
18. Zhao, Y., Xu, Y., Li, J., Fan, W., Jiang, W., *Profile of Volatile Compounds in 11 Brandies by Headspace Solid-Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Journal of Food Science, 2009. **74**(2): p. C90-C99.
19. Rankine, B.C., Pocock, K.F., *beta-Phenethanol an n-hexanol in wines: influence of yeast strain, grape variety and other factors; and taste-thresholds*. Vitis, 1969. **8**(1): p. 23-37.
20. Cortés, S., Gil, M.L., Fernández, E., *Volatile composition of traditional and industrial Orujo spirits*. Food Control, 2005. **16**: p. 383-388.
21. Cortés, S., Rodríguez, R., Salgado, J.M., Domínguez, J.M., *Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds*. Food Control, 2011. **22**: p. 673-680.
22. Diéguez, S.C., de la Peña, M.L.G., Gómez, E.F., *Approaches to spirit aroma: Contribution of some aromatic compounds to the primary aroma in samples of Orujo spirits*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**(25): p. 7385-7390.

23. Diéguez, S.C., De la Peña, M.L.G., Gómez, E.F., *Volatile composition and sensory characters of commercial Galician orujo spirits*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **53**(17): p. 6759-6765.
24. Peña, R.M., Barciela, J., Herrero, C., Garcia-Martin, S., *Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatiles in orujo spirits from a defined geographical origin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008. **56**(8): p. 2788-2794.
25. Lukic, I., Milicevic, B., Banovic, M., Tomas, S., Radeka, S., Persuric, D., *Characterization and Differentiation of Monovarietal Grape Marc Distillates on the Basis of Varietal Aroma Compound Composition*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. **58**(12): p. 7351-7360.
26. Ledauphin, J., Guichard, H., Saint-Clair, J.-F., Picoche, B., Barillier, D., *Chemical and Sensorial Aroma Characterization of Freshly Distilled Calvados. 2. Identification of Volatile Compounds and Key Odorants*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**: p. 433-442.
27. Cacho, J., Moncayo, L., Palma, J.C., Ferreira, V., Culleré, L., *Characterization of the aromatic profile of the Italia variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography coupled with flame ionization and mass spectrometry detection systems*. Food Research International, 2012. **49**: p. 117-145.
28. Silva, M.L., Malcata, F.X., *Effects of time of grape pomace fermentation and distillation cuts on the chemical composition of*

- grape marcs*. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung a-Food Research and Technology, 1999. **208**(2): p. 134-143.
29. Concha, E., *Caracterización del Pisco Mosto verde Quebranta*, II Congreso Nacional del Pisco, 2003: Tacna, Perú.
  30. INDECOPI, *Norma Técnica Peruana NTP 211.001. Bebidas Alcohólicas. Pisco. Requisitos* 2006: Lima, Perú.
  31. Palma, J.C., Schuler, J., *Evaluación del efecto de tres sistemas de destilación en la calidad del pisco de uva Quebranta en el Perú*. III Congreso Nacional del pisco. 2004: Lunahuaná, Perú.

## **BLOQUE IV- EVALUACION SENSORIAL**

- ✓ **Capítulo 9.** Contribución aromática de las principales familias y odorantes en los piscos peruanos



## **Capítulo 9. Contribución aromática de las principales familias y odorantes en los piscos peruanos**

### **1. Introducción**

Como se ha visto en los capítulos anteriores, el análisis cuantitativo ha permitido determinar la composición aromática del pisco, la cual se ha visto que está influenciada por la variedad de uva empleada, el origen geográfico y también por el proceso de elaboración. A raíz de estos estudios, es necesario evaluar el potencial aromático de ciertos odorantes, los cuales pueden jugar un importante papel en el aroma de estos destilados. Tal y como se ha explicado en capítulos anteriores, en un primer momento se llevó a cabo un análisis sensorial descriptivo de una serie de muestras representativas de cada variedad de pisco y de diversas regiones pisqueras. Sin embargo, se ha visto la necesidad de evaluar sensorialmente más a fondo la contribución aromática de algunos compuestos en las diferentes notas aromáticas percibidas en el pisco, razón por la cual se han realizado otra serie de estudios sensoriales.

En primer lugar se ha llevado a cabo la estimación de los umbrales de olfacción de algunos odorantes en agua/etanol al 40% (intentado simular al máximo la base de los piscos). Este cálculo ha permitido obtener los valores de aroma (OAV), dividiendo la concentración de cada uno de los compuestos entre su respectivo umbral de olfacción. Esta estrategia ha sido

ampliamente usada para evaluar la importancia de los constituyentes del vino [1-5].

Sin embargo, no es suficiente, pues se ha demostrado que solo unos pocos compuestos ejercen por si mismos un alto impacto en el aroma, un ejemplo de esto es el efecto del linalol en el aroma del vino Moscatel [6]. Por otro lado, existen grupos de compuestos o familias de compuestos que por tener estructuras químicas similares pueden impartir notas específicas en el aroma de un vino, independientemente de que sus concentraciones no superen el umbral de olfacción [7], lo cual nos ha llevado a estimar el valor de aroma de la familia de terpenos en algunos piscos aromáticos. Finalmente, es posible evaluar el impacto real de un odorante o un grupo de odorantes mediante la preparación de modelos reconstituidos y ensayos de supresión [8, 9]. Estos estudios se han llevado a cabo en base a las concentraciones encontradas en las variedades Quebranta e Italia.

Los procedimientos aplicados han sido descritos anteriormente en el capítulo 5, (apartado 2). A continuación se dan a conocer los resultados obtenidos de los diferentes tests sensoriales realizados.

## **2. Estimación de umbrales de olfacción**

Dentro del grupo de compuestos analizados en las muestras de pisco, se seleccionaron 35 compuestos, los cuales han mostrado ser responsables potencialmente de las principales diferencias entre los diversos grupos de muestras evaluadas. Los umbrales de olfacción de forma ortonasal obtenidos se presentan en la tabla 1. Los compuestos han sido agrupados de

acuerdo a la familia aromática a la que pertenecen, ya sean ésteres, acetatos, alcoholes, terpenos, aldehídos, fenoles volátiles, cinamatos, lactonas u otros. En la misma tabla se incluyen también los valores umbrales que aparecen en la literatura para vino, los cuales son determinados generalmente en una matriz sintética con un contenido de etanol del 12%(v/v) aproximadamente.

Como era de esperar, los umbrales estimados en esta matriz (40% etanol) son superiores a los estimados en disoluciones menos alcohólicas. Esto es debido a que el alto contenido de alcohol dificulta la percepción sensorial por parte de los jueces y enmascara los aromas de los compuestos volátiles. Sin embargo, se ha pretendido llevar a cabo esta estimación en las mismas condiciones que se presentan en las muestras reales de pisco y de esta manera poder más adelante evaluar el posible efecto de cada uno de los odorantes en este medio altamente alcohólico.

Tabla 1. Umbrales de olfacción individuales estimados en disolución de etanol/agua al 40% (v/v) y valores umbrales reportados en la literatura para vino (etanol/agua al 12% v/v)

Compuesto	Umbral de olfacción en pisco (mg/L)	Umbrales de olfacción en vino (mg/L)
<b>Ésteres</b>		
Butirato de etilo	0,25	0,02 [10]
Isovalerato de etilo	0,005	0,003 [10]
2-Metilbutirato de etilo	0,1	0,018 [10]
Hexanoato de etilo	0,05	0,014 [10]
<b>Acetatos</b>		
Acetato de metilo	>500	-
Acetato de butilo	10	1,8 [11]
Acetato de β-feniletilo	2,5	0,25 [12]



Tabla 1. Continuación

Compuesto	Umbral de olfacción en pisco (mg/L)	Umbral de olfacción en vino (mg/L)
<b>Alcoholes</b>		
1-Butanol	>1000	150 [11]
2-Metil-1-butanol	75	-
3-Metil-1-butanol	100	30 [12]
2,3-Butanodiol	250	-
$\beta$ -Feniletanol	20	14 [10]
<b>Terpenos</b>		
<i>t</i> -Óxido de limoneno	5	-
<i>c</i> -Óxido de linalol	5	-
<i>c</i> -Óxido de linalol	5	-
$\alpha$ -Terpinoleno	2,5	-
Linalol	1	0,025 [10]
Geraniol	3	0,030 [12]
$\alpha$ -Terpineol	300	0,25 [10]
$\beta$ -Citronelol	1	0,1 [11]
Nerol	40	0,4 [13]
<b>Sesquiterpeno</b>		
Farnesol	>1000	-
<b>Aldehídos</b>		
Acetaldehído	25	0,5 [12]
Fenilacetaldehído	0,3	0,001 [14]
<b>Fenóles volátiles</b>		
Guaiacol	0,1	0,0095 [10]
m-Cresol	0,1	0,068 [10]
o-Cresol	0,5	0,031 [11]
4-Vinilfenol	>100	0,18 [3]
4-Vinilguaiacol	2,5	0,04 [12]
<b>Norisoprenoide</b>		
$\beta$ -Damascenona	10	0,00005 [12]
<b>Cinamatos</b>		
Cinamato de etilo	>1	0,0011 [10]
Dihidrocinnamato etilo	0,03	0,0016 [10]
<b>Lactonas</b>		
$\gamma$ -Nonalactona	0,625	0,03 [10]
$\delta$ -Decalactona	2	0,386 [10]
<b>Ácidos</b>		
Ácido Acético	600	200 [12]

Teniendo en cuenta los resultados, se puede decir que el grupo de los ésteres presenta los umbrales de olfacción más bajos (entre 5 y 250  $\mu\text{g/L}$ ), destacando principalmente el isovalerato y el hexanoato de etilo, con valores que pueden ser fácilmente superados por las concentraciones obtenidas en los diferentes tipos de piscos. Este hecho refleja la importancia aromática de estos compuestos y su posible efecto sobre el aroma global de estos destilados. Por otro lado, la familia de terpenos también ha mostrado bajos umbrales, excepto en el caso del  $\alpha$ -terpineol (300 mg/L) y nerol (40 mg/L), cuyos umbrales fueron mucho más altos que las concentraciones encontradas en los piscos, lo cual podría indicar su poca relevancia aromática. Los umbrales más bajos de esta familia corresponden a linalol,  $\beta$ -citronelol,  $\alpha$ -terpinoleno y geraniol con valores entre 1 y 3 mg/L; el linalol es sin duda el terpeno más importante, teniendo en cuenta que es el terpeno más abundante y que se ha encontrado en altas concentraciones, sobre todo en piscos de carácter aromático. Por otro lado, observando el grupo de los alcoholes, aunque los valores umbrales son altos, también lo son los niveles encontrados en los piscos, por lo cual pueden ser fácilmente percibidos. Esto también ocurre para el acetaldehído (25 mg/L),  $\beta$ -feniletanol (20 mg/L) y el acetato de  $\beta$ -feniletilo (2,5 mg/L).

Por otro lado, en el caso de los fenoles volátiles, a pesar de obtener bajos umbrales de detección, especialmente para guaiacol, m-cresol y o-cresol, en general se ha observado que las concentraciones encontradas en los piscos son inferiores a estos umbrales, lo cual en principio no parece que puedan ejercer un efecto sensorial significativo. Este también puede ser el caso de las lactonas y los cinamatos. Otros odorantes como el ácido acético,  $\beta$ -damascenona, 4-vinilfenol, farnesol, 1-butanol y acetato de metilo

obtuvieron valores umbrales muy superiores a los niveles encontrados, lo cual hace que sean de difícil percepción sensorial, al menos de forma individual.

### **3. Determinación de valores de aroma (OAV)**

#### **3.1. Determinación de OAVs individuales en las ocho variedades de pisco**

A partir de los umbrales de olfacción obtenidos, se estimaron los valores de aroma en las diferentes muestras de pisco analizadas. Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3. La tabla 2 corresponde a las cuatro variedades de pisco de tipo no aromático y la tabla 3 a los de tipo aromático. El número de muestras que lograron superar su respectivo umbral de olfacción ( $OAV > 1$ ) en cada grupo, se ha expresado en términos de porcentaje (%).

Como se puede apreciar en la tabla 2, 12 de los 35 compuestos evaluados mostraron valores de aroma superiores o iguales a la unidad en alguna de las muestras de piscos no aromáticos y cuatro de ellos superaron sus respectivos umbrales en un porcentaje de muestras superior al 70% en las cuatro variedades. Estos compuestos fueron el isovalerato de etilo y los alcoholes 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y  $\beta$ -feniletanol. Otros dos odorantes como el hexanoato de etilo y el acetaldehído, también mostraron  $OAV > 1$  en un alto porcentaje de muestras ( $> 44\%$ ). Un dato relevante es el alto porcentaje de piscos Uvina (57%) portadores del 2-metilbutirato de etilo en concentraciones superiores a su umbral. Además, el isovalerato de etilo destaca por su altísimo valor de aroma (123 unidades) alcanzado en la

variedad Negra Criolla, lo que parece indicar que la contribución aromática de este éster puede ser relevante en este tipo de pisco. Hipótesis de esta índole pueden ser confirmadas llevando a cabo test de reconstitución y omisión sobre compuestos específicos en una matriz sintética, lo que podría confirmar su impacto real en las muestras de pisco.

Por otro lado, también cabe destacar la importancia del acetato de  $\beta$ -feniletilo en las variedades Quebranta y Mollar, ya que este compuesto presentó OAVs superiores a la unidad en un 33% y 44% de las muestras respectivamente, mientras que en las otras dos variedades no se superó el umbral en ninguna de las muestras. Otro resultado a resaltar es que a pesar del carácter no aromático de este grupo de muestras, en las variedades Negra Criolla y Uvina el linalol superó el umbral obteniendo valores de aroma máximos de 1,6 y 3,1 respectivamente, aunque el porcentaje de muestras que lo superaron fue bajo comparándolo con el porcentaje en los piscos aromáticos, tal y como se discute más adelante. También el  $\beta$ -citronelol mostró valores de aroma superiores a la unidad, pero solo en un bajo porcentaje de las muestras de Negra Criolla. Situación parecida es la del guaiacol en la variedad Uvina. Sin embargo, en estos casos el bajo porcentaje de muestras que superaron el umbral, hacen que estos datos no resulten relevantes.

Tabla 2. Valores de aroma (OAVs) mínimos, máximos y medios, estimados en las 52 muestras de piscos de tipo no aromático y porcentaje de muestras con OAV mayores que 1.

Esteres	Quebranta (n=21)				Negra Criolla (n=15)				Mollar (n=9)				Uvina (n=7)			
	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%
Butirato de etilo	0,1	1,0	0,4	5,0	0,1	2,6	0,5	7,0	0,1	0,8	0,3	0	0,2	1,5	0,6	14
2-Metilbutirato de etilo	<0,1	1,3	0,4	10	<0,1	5,9	0,8	20	<0,1	0,4	0,2	0	0,2	1,6	1,0	57
Isovalerato de etilo	3,8	50	16	100	1,6	123	19	100	2,9	15	9,4	100	15	79	46	100
Hexanoato de etilo	0,5	3,8	1,9	90	0,7	2,7	1,6	93	0,4	1,3	0,9	44	1,6	3,7	2,5	100
<b>Acetatos</b>																
Acetato de butilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	14
Acetato de β-feniletilo	<0,1	5,2	1,2	33	<0,1	0,6	0,2	0	<0,1	4,3	1,4	44	<0,1	0,1	<0,1	0
Acetato de metilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Alcoholes</b>																
1-Butanol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
2-Metil-1-butanol	0,8	2,0	1,3	81	1,1	4,0	2,3	100	1,2	2,2	1,8	100	0,9	2,4	1,7	86
3-Metil-1-butanol	3,0	7,1	4,4	100	3,1	11,4	6,1	100	4,0	6,6	5,2	100	2,2	6,1	4,4	100
2,3-Butanediol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
β-Feniletanol	0,5	3,6	1,6	76	0,5	3,2	1,8	80	0,7	2,5	1,8	89	<0,1	2,3	1,6	71
<b>Terpenos</b>																
<i>l</i> -Óxido de limoneno	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<i>c</i> -Óxido de inalo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0
<i>l</i> -Óxido de linalol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0
<i>α</i> -terpinoleno	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Linalol	<0,1	0,7	0,3	0	<0,1	1,6	0,3	13	<0,1	0,9	0,3	0	<0,1	3,1	0,5	14
<i>α</i> -Terpineol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
β-Citronelol	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	1,8	0,2	7	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,3	<0,1	0
Nerol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Geraniol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0
<b>Sesquiterpeno</b>																
Farnesol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Aldehídos</b>																
Acetaldehído	0,6	2,8	1,3	57	0,7	9,7	2,2	80	0,5	2,9	1,4	67	1,1	1,8	1,5	100
Fenilacetaldehído	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Fenoles Volátiles</b>																
Guaiacol	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	1,2	0,6	14
<i>o</i> -Cresol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<i>m</i> -Cresol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
4-Vinilguaiaacol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
4-Vinilfenol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Norisoprenoide</b>																
β-Damascenona	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Cinamatos</b>																
Cinamato de etilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Dihidrocinnamato de etilo	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0,4	0,2	0
<b>Lactonas</b>																
γ-Nonalactona	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0
δ-Decalactona	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Ácido</b>																
Ácido acético	<0,1	0,4	0,2	0	<0,1	0,3	0,2	0	0,1	0,5	0,2	0	0,3	0,6	0,4	0

OAV min: valor mínimo de OAV, OAV max: valor máximo de OAV, OAV medio: valor medio de OAV, %: porcentaje de muestras en las que el OAV es mayor que 1 en cada grupo, n: número de muestras en cada grupo.

En el caso de los piscos aromáticos, los odorantes que presentaron valores de aroma superiores a la unidad fueron prácticamente los mismos que los mencionados en los piscos no aromáticos, salvo el geraniol.

De nuevo y al igual que lo observado en los piscos no aromáticos, el isovalerato de etilo y el 3-metil-1-butanol presentaron OAVs superiores a la

unidad en prácticamente todas las muestras y el hexanoato en más de un 70% de ellas. Por su parte, el 2-metil-1-butanol apareció importante ( $OAV > 1$ ) en más del 80% de los piscos, (al igual que en los no aromáticos), con la excepción de las variedades Torontel e Italia.

De todas formas y tal y como se podría esperar el marcador diferenciante entre piscos aromáticos y no aromáticos fue el linalol. Este terpeno destacó al obtener valores de aroma superiores a la unidad en más del 85% de los piscos de las variedades Moscatel, Torontel e Italia. Lo extraño fue el caso de los piscos Albilla, que sólo un 9% de ellos presentaron concentraciones de linalol superiores a su umbral, y aún con todo el OAV máximo fue de tan sólo de 1,2. Este bajo contenido en este terpeno resulta raro al tratarse de una variedad aromática y desde luego marca una diferencia importancia respecto al resto. Además, los terpenos  $\beta$ -citronelol y geraniol también superaron sus umbrales, pero en un menor porcentaje de las muestras. El resto de terpenos obtuvo valores de aroma inferiores a la unidad en todas las muestras, lo cual indica una menor relevancia aromática. Sin embargo, aunque estos terpenos no parecen ser muy importantes individualmente desde un punto de vista aromático, no debe descartarse algún tipo de cooperación entre ellos.

Por otro lado, se puede observar que en estas variedades aromáticas, un bajo número de muestras han superado el umbral para el acetato de  $\beta$ -feniletilo ( $\leq 9\%$  en las cuatro variedades), con OAVs inferiores a 1,3 unidades, en comparación con los mayores porcentajes observados en las muestras de tipo no aromático como Quebranta (33%) y Mollar (44%) que mostraron OAVs máximos de 5 y 4 unidades respectivamente. Por lo tanto,

este odorante podría tener una contribución relevante en el aroma de estas variedades no aromáticas de pisco.

Tabla 3. Valores de aroma (OAVs) mínimos, máximos y medios, estimados en las 78 muestras de piscos de tipo aromático y porcentaje de muestras con OAV mayores que 1.

	Albilla (n=11)				Moscatel (n=20)				Torontel (n=14)				Italia (n=33)			
	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%	OAV <sub>min</sub>	OAV <sub>max</sub>	OAV <sub>medio</sub>	%
<b>Esteres</b>																
Butirato de etilo	0,1	0,9	0,5	0	0,2	1,9	0,5	5	<0,1	2,9	0,7	21	<0,1	4,6	0,6	18
2-Metilbutirato de etilo	<0,1	1,2	0,4	9	<0,1	1,9	0,5	10	<0,1	0,9	0,2	0	<0,1	2,0	0,3	6
Isovalerato de etilo	3	48	16	100	3,5	88	25	100	0,6	45	11	93	2	99	17	100
Hexanoato de etilo	0,9	3,8	1,8	73	0,7	3,7	2,2	95	0,3	3,4	2,0	86	0,3	3,3	1,5	73
<b>Acetatos</b>																
Acetato de metilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Acetato de butilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Acetato de β-feniletilo	<0,1	1,1	0,6	9	<0,1	1,0	0,4	5	<0,1	1,3	0,5	7	<0,1	1,3	0,3	9
<b>Alcoholes</b>																
1-Butanol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
2-Metil-1-butanol	0,6	2,1	1,3	82	1,0	2,9	1,5	100	0,6	1,3	0,8	21	0,5	1,3	0,8	21
3-Metil-1-butanol	3,0	7,8	4,8	100	3,3	10	5,5	100	2,2	5,1	3,2	100	1,6	4,4	2,8	100
2,3-Butanodiol	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,2	0,1	0
β-Feniletanol	0,5	3,8	1,7	64	0,8	3,7	1,9	95	0,1	2,0	0,7	14	0,2	2,1	0,8	27
<b>Terpenos</b>																
<i>l</i> -Óxido de limoneno	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<i>c</i> -Óxido de linalol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,3	0,1	0	0,2	0,7	0,4	0	<0,1	0,5	0,2	0
<i>l</i> -Óxido de linalol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,4	0,1	0	0,1	0,3	0,2	0	<0,1	0,2	0,1	0
α-Terpinoleno	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0
Linalol	0,2	1,2	0,5	9	0,5	4,7	2,2	95	4,8	12	7	100	0,1	10	4,5	85
α-Terpineol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
β-Citronelol	<0,1	<0,1	<0,1	0	0,2	1,5	0,7	30	0,5	2,0	0,9	21	<0,1	1,5	0,6	15
Nerol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Geraniol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,6	0,3	0	0,2	1,2	0,6	7	<0,1	1,1	0,4	3
<b>Sesquiterpeno</b>																
Famesol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Aldehídos</b>																
Acetaldehído	0,9	3,1	1,7	82	0,6	4,3	1,5	55	0,5	4,7	1,5	79	0,5	5,7	1,8	79
Fenilacetaldéhid	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Fenoles volátiles</b>																
Guaiacol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,4	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0
o-Cresol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
m-Cresol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
4-Vinilguaiacol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
4-Vinilfenol	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Norisoprenoide</b>																
β-Damascenona	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Cinamatos</b>																
Cinamato de etilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
Dihidrocinamato de etilo	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,2	<0,1	0	<0,1	0,7	0,1	0
<b>Lactonas</b>																
γ-Nonalactona	<0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0,4	0,1	0	<0,1	0,3	0,1	0	<0,1	0,9	0,2	0
δ-Decalactona	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	<0,1	<0,1	0
<b>Ácido</b>																
Ácido acético	<0,1	0,4	0,2	0	<0,1	0,4	0,2	0	<0,1	0,5	0,3	0	<0,1	0,9	0,3	0

OAV<sub>min</sub>: valor mínimo de OAV, OAV<sub>max</sub>: valor máximo de OAV, OAV<sub>medio</sub>: valor medio de OAV, %: porcentaje de muestras en las que el OAV es mayor que 1 en cada grupo, n: número de muestras en cada grupo.

También los alcoholes 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y β-feniletanol mostraron mayores OAVs en las variedades Albilla y Moscatel

con respecto a las variedades Italia y Torontel, y además un mayor número de muestras de estas variedades superaron su umbral, lo cual podría tener algún efecto significativo en el aroma de estas variedades de pisco de tipo aromático.

### **3.2. Evaluación de la contribución sensorial de los terpenos en las variedades aromáticas (Albilla, Moscatel y Torontel) mediante estimación del OAV de una mezcla**

Una segunda estrategia para evaluar la importancia sensorial de la familia de los terpenos fue el cálculo de los valores de aroma de diferentes mezclas de terpenos en solución hidroalcohólica (etanol/agua 40% v/v) mediante test triangulares. El propósito de estos experimentos fue comprobar si los compuestos similares en olor, estructura química y origen bio-químico podrían actuar juntos sobre la base de una respuesta sensorial cuantitativamente similar, mayor o menor que la esperada por los OAVs individuales. Para esto, se prepararon tres mezclas que contenían los niveles medios de los terpenos encontrados correspondientes a las variedades de pisco Albilla, Moscatel y Torontel. Las concentraciones de los compuestos de cada mezcla se indican en la tabla 4. Estas mezclas fueron evaluadas por el panel sensorial para obtener el OAV experimental ( $OAV_{mezcla}$ ) en cada caso. Además se calculó también el OAV de la mezcla a partir de la suma de los OAV individuales ( $OAV_i$ ) obtenidos anteriormente para cada compuesto. Estos valores fueron comparados para determinar el efecto de esta familia de compuestos en cada variedad de pisco según lo expuesto en el capítulo 5 (apartado 2.3.2.). Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 4.



Se puede observar que en el caso de la primera mezcla, (modelo Albilla), se encontró que la disolución inicial no fue detectada por el panel de forma significativa. Por lo tanto, fue necesario concentrar esta disolución en un factor de 2 (dilución 1/0,5) y esta fue evaluada nuevamente por el panel. Como esta disolución resultó significativa a un nivel de 99%, se ensayó una concentración intermedia y el panel la detectó al 95% de significancia ( $p < 0,05$ ), por lo tanto esta concentración fue considerada como el umbral de olfacción de esta mezcla (dilución 1/0,75) de acuerdo con Guadagni y colaboradores (1965). Esto significa que el valor de aroma de dicha mezcla fue de 0,75. Este valor es ligeramente superior al obtenido de la suma de los OVAs individuales (0,60), como se puede ver en la tabla 4, lo cual revela un fuerte grado de cooperación entre los componentes de la mezcla, sin llegar a hablar de algún efecto de sinergismo o hipoadición por tratarse de un tema más complejo que requiere un estudio más detallado.

Un enfoque similar se siguió para evaluar el efecto de esta familia de componentes en las variedades Moscatel y Torontel. En estos dos casos, el prototipo inicial fue detectado por el panel de forma significativa, por lo cual fue necesario realizar varias diluciones hasta encontrar los respectivos umbrales. De esta manera se determinó que el OAV de la mezcla del modelo Moscatel fue de 4,5, valor que fue ligeramente mayor que la suma de los OVAs individuales (3,6), lo cual indica también un fuerte grado de cooperación entre los componentes de esta muestra, revelando de nuevo el importante efecto de estos compuestos aún estando por debajo de sus umbrales individuales. Finalmente, en el tercer modelo correspondiente a la variedad Torontel se encontró que el OAV de la mezcla (9,0) fue

ligeramente inferior al obtenido por el sumatorio de los OAVs individuales (9,2), lo cual sugiere un menor grado de cooperación en este caso.

Tabla 4. Valores aroma (OAVs) y efecto sensorial de terpenos en diferentes variedades de piscos aromáticos.

	<b>Albilla</b>		<b>Moscatel</b>		<b>Torontel</b>	
	<b>C<sup>a</sup></b> ( $\mu\text{g/L}$ )	<b>OAV</b> individual	<b>C<sup>a</sup></b> ( $\mu\text{g/L}$ )	<b>OAV</b> individual	<b>C<sup>a</sup></b> ( $\mu\text{g/L}$ )	<b>OAV</b> individual
<b>Terpenos</b>						
<i>t</i> -Óxido de limoneno	6,8	0,001	37,4	0,007	94,5	0,02
<i>c</i> -Óxido de linalol	184	0,04	690	0,14	2190	0,44
<i>t</i> -Óxido de linalol	117	0,02	564	0,11	1139	0,23
$\alpha$ -Terpinoleno	10,5	0,004	79,7	0,03	138	0,05
Linalol	454	0,45	2239	2,24	6891	6,89
$\alpha$ -Terpineol	173	0,001	779	0,003	3113	0,01
$\beta$ -Citronellol	50,9	0,05	749	0,75	886	0,89
Nerol	65	0,002	764	0,02	1161	0,03
Geraniol	78,7	0,03	868	0,29	1855	0,62
$\Sigma$ (OAV) <sub>i</sub> <sup>b</sup>		0,60		3,6		9,2
<b>OAV</b> <sub>mezcla</sub> <sup>c</sup>		0,75		4,5		9,0

a concentración promedio de terpenos encontrados en cada variedad de pisco, b valor de aroma de la mezcla estimada por la suma de los OAVs individuales en la matriz específica, c Valor de aroma de la mezcla estimada experimentalmente.

De esta manera queda demostrada la importante contribución aromática de la familia de terpenos en el aroma de los piscos de variedades aromáticas. A pesar que los niveles de algunos de estos compuestos no superaron sus respectivos umbrales de olfacción individuales, se ha evidenciado la existencia de un grado de cooperación entre ellos. Cabe destacar el caso de los piscos Albilla, en los cuales a pesar de presentar sólo uno de los terpenos (el linalol), en concentraciones superiores a su umbral en el 9% de las muestras, el efecto conjunto se verá realizado al evidenciarse un importante grado de cooperación entre ellos.

Por otro lado, aunque este valor de aroma nos da una idea de la interacción de un odorante con otros odorantes presentes en una mezcla, el impacto real de un odorante no puede ser predicho de esta manera. Para esto es necesario llevar a cabo experimentos sensoriales adicionales como la reconstitución de modelos sintéticos o ensayos de supresión [6], como se verá más adelante.

### **3.3. Determinación de valores de aroma (OAV) en piscos Quebranta e Italia elaborados siguiendo diferentes procesos**

En las tablas 5 y 6 se muestran los valores de aroma promedios estimados en las muestras de pisco de las variedades Quebranta e Italia obtenidas a partir de los diferentes procesos de fabricación: fermentación completa o incompleta del mosto, destilación en falca o alambique y escala de producción artesanal o industrial.

De los resultados obtenidos en piscos de la variedad Quebranta (ver tabla 5), se puede extraer las siguientes conclusiones:

1)- Si se comparan los piscos elaborados con mostos de fermentación completa, que corresponden a las muestras de referencia (Q.C.A.A) como se mencionó anteriormente en el capítulo 8 (apartado 2), con los piscos mosto verde, se aprecian en estos últimos ligeros incrementos en la concentración de algunos de los odorantes estudiados, destacando el acetaldehído, cuyo OAV<sub>medio</sub> se ha visto incrementado de 1,5 a 3,6.

2)- Si se comparan los piscos destilados en alambique (Q.C.A.A) con aquellos que han sido destilados en falca se observa una considerable

disminución en el nivel del isovalerato de etilo. El valor de aroma promedio de éste compuesto pasa de 20 cuando se ha empleado alambique a 8,2 con el uso de falca. Además se observa un descenso en el nivel del acetaldehído y un aumento del dihidrocinamato de etilo, aunque su OAV promedio no llega a alcanzar la unidad en ningún caso.

3)- Si se enfrentan los piscos elaborados de forma artesanal (Q.C.A.A) con los piscos elaborados de forma industrial, se aprecian ligeros aumentos en tres de los ésteres, en el linalol y el acetaldehído para las muestras industriales. Así mismo, también se aprecian ligeros detrimentos en algunos acetatos y alcoholes.

En general, y considerando todos los grupo de piscos, se llega a la conclusión que las muestras elaboradas de forma industrial presentaron los mayores niveles de ésteres y por el contrario exhibieron los niveles más bajos de otros compuestos como el acetato de  $\beta$ -fenieltilo y los alcoholes 2- y 3-meti-1-butanol y  $\beta$ -feniletanol.

Además, se debe mencionar que sólo en piscos elaborados industrialmente y en piscos mosto verde los niveles de linalol superaron su correspondiente umbral de olfacción, en algunos casos. Estos dos grupos de muestras también coincidieron en unos altos contenidos de acetaldehído que en la totalidad de las muestras superaron su umbral en 4 y 2 unidades respectivamente.

Tabla 5. Valores de aroma (OAV) medios de diferentes compuestos obtenidos en muestras de pisco Quebranta obtenidos por diferentes procesos de elaboración.

	Q.C.A.A (n=6)		Q. Mosto Verde (n=6)		Q. Industrial (n=8)		Q. Falca (n=3)	
	OAVmedio n (OAV>1)		OAVmedio n (OAV>1)		OAVmedio n (OAV>1)		OAVmedio n (OAV>1)	
<b>Esteres</b>								
Butirato de etilo	0,6	0	0,8	1	1,4	5	1	2
2-Metilbutirato de etilo	0,5	1	0,4	0	0,7	2	0,2	0
Isovalerato de etilo	20	6	19	6	34	8	8,2	3
Hexanoato de etilo	2	6	2,7	6	3,1	8	1,8	1
<b>Acetatos</b>								
Acetato de metilo	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
Acetato de butilo	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
Acetato de β-feniletilo	1,1	3	1,7	3	0,4	0	0,9	1
<b>Alcoholes</b>								
1-Butanol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
2-Metil-1-butanol	1,4	5	1,4	5	0,9	2	1,5	2
3-Metil-1-butanol	5	6	5,2	6	3,3	8	5,3	3
2,3-Butanodiol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
β-Feniletanol	1,9	5	1,7	5	0,9	2	1,9	3
<b>Terpenos</b>								
<i>l</i> -Óxido de limoneno	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
<i>c</i> -Óxido de linalol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
<i>l</i> -Óxido de linalol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
α-Terpinoleno	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
Linalol	0,3	0	0,8	2	0,8	1	0,3	0
α-Terpineol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
β-Citronelol	<0,1	0	0,1	0	0,1	0	<0,1	0
Nerol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
Ceraniol	<0,1	0	0,06	0	<0,1	0	<0,1	0
<b>Sesquiterpeno</b>								
Famesol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
<b>Aldehídos</b>								
Acetaldehído	1,5	4	3,6	6	2,3	8	0,9	2
Fenilacetaldehído	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	0,2	0
<b>Fenoles volátiles</b>								
Guaiacol	0,12	0	0,15	0	<0,1	0	0,1	0
o-Cresol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
m-Cresol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
4-Vinilguaiacol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
4-Vinilfenol	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
<b>Norisoprenoide</b>								
β-Damascenona	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
<b>Cinamatos</b>								
Cinamato de etilo	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
Dihidrocinnamato de etilo	<0,1	0	0,2	0	0,1	0	0,7	1
<b>Lactonas</b>								
γ-Nonalactona	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	0,1	0
δ-Decalactona	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
<b>Ácido</b>								
Ácido acético	0,14	0	0,16	0	0,2	0	0,2	0

Q-C-A-A: Muestras de pisco de variedad Quebranta producidas a partir de mostos de fermentación completa, destiladas en alambique y de forma artesanal. OAV<sub>medio</sub>: Valor medio de OAV, n (OAV>1): número de muestras que superan el umbral de olfacción.

Por otro lado, las muestras destiladas en falca destacaron por OAVs ligeramente superiores en los alcoholes 2- y 3-metil-1-butanol y por el mayor contenido de dihidrocinamato de etilo, que logró superar en algún caso su valor umbral. Sin embargo, destacaron también por obtener el OAV medio más bajo para el isovalerato de etilo (8,2 unidades).

Por su parte, de los resultados obtenidos en piscos de la variedad Italia, presentes en la tabla 6, se puede extraer las siguientes conclusiones:

1)- Si se comparan los piscos de referencia, (con fermentación completa), con aquellos piscos con una fermentación incompleta (mosto verde) se observa en estos últimos una disminución en ésteres como el butirato e isovalerato de etilo y un aumento en otros compuestos como el linalol, geraniol y acetaldehído.

2)- Si se comparan los piscos de referencia (elaborados a escala artesanal) con los elaborados a escala industrial, se aprecia un ligero descenso en los niveles de los terpenos y un ligero incremento en algún éster, pero en resumen, nada reseñable.

3)- Por último, cuando se comparan los piscos destilados en alambique con los destilados en falca se observó un aumento importante en los niveles de los ésteres, sobre todo en el caso del isovalerato de etilo.

En términos generales cabe señalar que los piscos de la variedad Italia destiladas en falca son las que presentaron mayores OAVs medios para los ésteres, sobre todo en el caso del isovalerato de etilo y el butirato de etilo. La mayoría de estos piscos con destilación en falca también se han caracterizado por superar los niveles de  $\beta$ -feniletanol a su respectivo umbral.

En algún caso más aislado los niveles del dihidrocinamato de etilo también han sido importantes (OAVs >1) en este grupo de muestras.

Por otro lado, las muestras de pisco mosto verde presentaron el máximo contenido de linalol, obteniendo un OAV medio de 8 unidades, y de acetaldehído. Como se vio anteriormente, estos resultados son similares a los observados en la variedad Quebranta, lo cual indica que el grado de fermentación del mosto puede afectar la composición del destilado principalmente en el contenido de terpenos como el linalol y de aldehídos como el acetaldehído, independientemente de la variedad de uva empleada, aunque el contenido de ésteres presente otro comportamiento.

En cuanto a los piscos Italia elaborados de forma industrial solo se puede destacar los altos OAVs medios de los ésteres como el isovalerato de etilo (16 unidades) y el hexanoato de etilo (2,5 unidades), mayores que los obtenidos en muestras elaboradas de forma artesanal. El resto de odorantes presentaron valores similares comparando las dos escalas de producción.

Finalmente, los OAVs de compuestos como los fenoles volátiles, lactonas, algunos terpenos y acetatos, el ácido acético,  $\beta$ -damascenona, farnesol y fenilacetaldehído fueron inferiores a 0,1 unidades en todas las muestras analizadas, tanto de la variedad Quebranta como de la variedad Italia, lo cual sugiere que a simple vista éstos compuestos no ejercen una gran influencia sensorial de forma individual.

Tabla 6. Valores de aroma (OAV) medios de diferentes compuestos obtenidos en muestras de pisco Italia obtenidos por diferentes procesos de elaboración.

	I.C.A.A (n=9)		I. Mosto Verde (n=7)		I. Industrial (n=5)		I. Falca (n=7)	
	OAV <sub>medio</sub>	n (OAV>1)	OAV <sub>medio</sub>	n (OAV>1)	OAV <sub>medio</sub>	n (OAV>1)	OAV <sub>medio</sub>	n (OAV>1)
<b>Esteres</b>								
Butirato de etilo	1	2	0,6	1	0,9	1	2,3	3
2-Metilbutirato de etilo	0,3	0	0,2	0	0,3	0	0,8	1
Isovalerato de etilo	14	9	8,8	7	16	5	37	7
Hexanoato de etilo	1,7	8	2,1	7	2,5	5	2	7
<b>Acetatos</b>								
Acetato de metilo	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
Acetato de butilo	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
Acetato de $\beta$ -feniletilo	0,4	1	0,5	0	0,3	0	0,6	1
<b>Alcoholes</b>								
1-Butanol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
2-Metil-1-butanol	0,8	3	0,8	1	0,8	2	0,9	0
3-Metil-1-butanol	3	9	3,5	7	2,9	5	3,3	7
2,3-Butanodiol	0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
$\beta$ -Feniletanol	0,9	3	0,7	1	0,6	1	1,1	5
<b>Terpenos</b>								
<i>r</i> -Óxido de limoneno	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<i>c</i> -Óxido de linalol	0,3	0	0,3	0	0,4	0	0,4	0
<i>r</i> -Óxido de linalol	0,15	0	0,2	0	0,1	0	0,2	0
$\alpha$ -Terpinoleno	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
Linalol	5,8	9	8	7	4,9	5	5,8	7
$\alpha$ -Terpineol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
$\beta$ -Citronelol	0,8	3	0,8	1	0,6	0	0,7	2
Nerol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
Geraniol	0,5	0	0,8	2	0,4	0	0,5	0
<b>Sesquiterpeno</b>								
Farnesol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<b>Aldehídos</b>								
Acetaldehído	1,6	7	6	7	1,9	4	2,3	2
Fenilacetaldéhid	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<b>Fenoles volátiles</b>								
Guaiacol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	0,12	0
<i>o</i> -Cresol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<i>m</i> -Cresol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
4-Vinilguaicol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
4-Vinilfenol	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<b>Norisoprenoide</b>								
$\beta$ -Damascenona	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<b>Cinamatos</b>								
Cinamato de etilo	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
Dihidrocinamato de etilo	0,1	0	0,2	0	0,3	0	0,4	1
<b>Lactonas</b>								
$\gamma$ -Nonalactona	0,2	0	0,2	0	0,2	0	< 0,1	0
$\delta$ -Decalactona	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0	< 0,1	0
<b>Ácido</b>								
Ácido acético	0,3	0	0,2	0	0,1	0	0,2	0

I-C-A-A: Muestras de pisco de variedad Italia producidas a partir de mostos de fermentación completa, destiladas en alambique y de forma artesanal. OAV<sub>medio</sub>: Valor medio de OAV, n (OAV>1): número de muestras que superan el umbral de olfacción.



#### 4. Evaluación sensorial del efecto “proceso de elaboración” mediante test triangulares

Con el fin de comparar y evaluar desde el punto de vista sensorial si los cambios químicos fruto de los diferentes procesos de elaboración mencionados en el capítulo 8, tenían o no cierta importancia en el aroma final de los piscos, se llevaron a cabo diferentes test triangulares. En éstos test se comparó una muestra representativa de cada grupo de muestras, con respecto a la muestra de referencia, tanto para la variedad Quebranta como para la variedad Italia. Para ello, se prepararon ocho muestras representativas (cuatro de cada variedad), mezclando alícuotas iguales de los piscos elaborados en las mismas condiciones de fabricación. Éstas fueron sometidas a la evaluación sensorial por parte de los jueces mediante tests triangulares. Los resultados se resumen en la tabla 7. El número de respuestas correctas hace referencia al número de veces en que los jueces fueron capaces de diferenciar sensorialmente entre muestras de la misma variedad pero con diferentes procesos de fabricación con un cierto nivel de significancia según el valor de probabilidad  $p$ .

Tabla 7. Resultados del test triangular

		<i>Respuestas correctas/ respuestas totales</i>	<i>p</i>
Efecto: “grado de fermentación del mosto”	Quebranta	18/24	< 0,001
	Italia	16/24	0,001
Efecto: “equipo de destilación”	Quebranta	15/24	0,01
	Italia	11/24	NS
Efecto: “escala de producción”	Quebranta	13/24	0,05
	Italia	17/24	< 0,001

$p$ : nivel de significancia, NS: No hay diferencias significativas

Como se puede apreciar, las muestras elaboradas a partir de mosto verde fueron significativamente diferentes sensorialmente a las muestras elaboradas con mostos completamente fermentados para las dos variedades de uva. Según el panel de catadores, el pisco de mosto verde Quebranta presentó un aroma más “dulce”, más “terpénico” y de mayor intensidad aromática, lo cual puede estar justificado por los mayores niveles en terpenos y acetatos encontrados en este tipo de muestras, que superan el umbral de olfacción, como se vio anteriormente en el apartado 2 de este capítulo. Por su parte el pisco de mosto verde de variedad Italia se definió como portador de un aroma más “floral” y “pasas”, lo que podría estar relacionado también por el mayor contenido de terpenos como el linalol, conocido por aportar aromas florales y también, en parte, por los mayores niveles (aunque no de forma significativa) de compuestos como los acetatos (acetato de isoamilo y acetato de  $\beta$ -feniletilo), ésteres lineales (hexanoato de etilo) y  $\beta$ -damascenona (ver tabla 3, capítulo 8).

Entre las muestras destiladas en falca y alambique, solo las de variedad Quebranta lograron ser diferenciadas sensorialmente, atribuyéndose a la destilada en falca un aroma más intenso descrito por algunos jueces como “canela” y “avellana”. Esto podría ser atribuido a niveles ligeramente mayores de los alcoholes superiores, algunos terpenos, y a valores significativamente más altos de dihidrocinamato de etilo que en algún caso superó su umbral de olfacción. Por su parte, en la variedad Italia no se percibieron diferencias significativas entre las dos muestras comparadas, a pesar de encontrar algunas diferencias significativas en los datos cuantitativos.

Finalmente, el efecto “escala de producción” fue más significativo en la variedad Italia. La muestra elaborada de forma artesanal fue descrita como más “dulce” y de mayor intensidad aromática. Este resultado está en concordancia con la distribución obtenida en la figura 2 del capítulo 8, aunque el ANOVA realizado no reflejó grandes diferencias cuantitativas. Sin embargo, el mayor nivel de algunos terpenos como el linalol y el geraniol en muestras artesanales puede haber contribuido a esta mayor intensidad aromática. En el caso de la variedad Quebranta, las muestras de elaboración industrial mostraron una mayor intensidad aromática, lo cual puede ser atribuido a los mayores niveles de ésteres como el isovalerato y hexanoato de etilo, que superaron el umbral en varias unidades, y de algunos terpenos y a los menores niveles de alcoholes superiores encontrados en estas muestras.

## **5. Evaluación del impacto real de odorantes en las variedades Quebranta e Italia mediante ensayos de supresión**

Con el fin de evaluar el impacto real de algunos compuestos que han mostrado ser potencialmente relevantes desde el punto de vista sensorial, por encontrarse en concentraciones que superan el umbral de olfacción, se ha llevado a cabo la reconstitución de dos modelos de pisco, uno representativo de las variedades aromáticas de pisco (Italia) y otro representativo de las no aromáticas (Quebranta). Para esto, se han adicionado, en un medio sintético de agua/etanol al 40% v/v, las

concentraciones medias obtenidas para cada uno de los compuestos analizados en cada variedad, como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Concentraciones adicionadas para la reconstitución de los modelos de pisco de las variedades Quebranta (modelo 1) e Italia (modelo 2).

Compuesto	Modelo 1	Modelo 2	Compuesto	Modelo 1	Modelo 2
	Quebranta	Italia		Quebranta	Italia
	<i>Concentración (mg/L)</i>			<i>Concentración (µg/L)</i>	
Acetaldehído	33,2	45,2	Benzaldehído	54,9	204
Isobutanol	1,8	1,8	Linalol	253	4500
Acetato de metilo	3,6	3,7	Furoato de etilo	24,3	16,8
Acetato de etilo	82,2	176	Fenilacetaldéhído	5	5,1
Propanol	41,8	67	Decanoato de etilo	996	515
Isobutanol	130	113	$\alpha$ -Terpineol	93,3	2634
1-Butanol	3,4	5,6	Acetato de Nerilo	2,4	0,5
2-Metil-1-butanol	100	60	$\beta$ -Citronelol	45,8	641
3-Metil-1-butanol	443	275	Nerol	39,5	776
3-Hidroxi-2-butanona	10,9	15	$\beta$ -Damascenona	22,2	51,5
Lactato de etilo	22,9	42,8	Acetato de $\beta$ -feniletilo	3067	700
1-Hexanol	2,4	3	Geraniol	45,7	1345
Octanoato de etilo	0,8	0,5	Guaiacol	7,8	5,7
Furfural	2,5	3,8	Alcohol bencílico	426	360
Ácido acético	100	175	Dihidrocinnamato de etilo	2	3,7
2,3-Butanodiol	24,2	26,9	c-Whiskylactona	0,5	7,5
Succinato de dietilo	2	1,1	o-Cresol	5,2	5,5
$\beta$ -Feniletanol	31,7	16,6	$\gamma$ -Nonalactona	25,9	111
	<i>Concentración (µg/L)</i>		4-Etilguaiacol	7,2	89,3
Acetato de isobutilo	169	198	m-Cresol	3,1	2,3
Butirato de etilo	107	157	4-Propilguaiacol	0,2	0,4
Acetato de butilo	3,2	9,7	Cinamato de etilo	1,5	2,4
2-Metilbutirato de etilo	43,5	33,9	$\gamma$ -Decalactona	3	6,3
Isovalerato de etilo	81,8	86,4	4-Etilfenol	19,4	167
Acetato de Isoamilo	420	315	$\delta$ -Decalactona	0,1	3,7
Hexanoato de etilo	94,3	74,6	4-Vinilguaiacol	11,8	14,6
<i>t</i> -Óxido de limoneno	2,9	44,1	Farnesol	398	259
<i>c</i> -3-Hexen-1-ol	88,3	587	4-Vinilfenol	709	189
<i>c</i> -Óxido de linalol	60,9	1007	Vanillina	0,94	1,3
<i>t</i> -Óxido de linalol	39,8	486	Vanillato de etilo	0,6	0,2
$\alpha$ -Terpinoleno	3,1	118			

A partir de estos modelos originales, se construyeron otros omitiendo uno o varios compuestos que estaban inicialmente. De esta manera se obtuvieron ocho modelos correspondientes a la variedad Quebranta y siete modelos de la variedad Italia, que se presentan a continuación:

### Quebranta

Modelo 1: Reconstituido completo, conteniendo los 59 compuestos volátiles cuantificados, en los niveles medios encontrados en esta variedad.

Modelo 1A: Reconstituido suprimiendo solo isovalerato de etilo del modelo 1

Modelo 1B: Reconstituido suprimiendo solo hexanoato de etilo del modelo 1.

Modelo 1C: Reconstituido suprimiendo solo acetaldehído del modelo 1.

Modelo 1D: Reconstituido suprimiendo solo 2-metil-1-butanol del modelo 1.

Modelo 1E: Reconstituido suprimiendo solo 3-metil-1-butanol del modelo 1.

Modelo 1F: Reconstituido suprimiendo solo  $\beta$ -feniletanol del modelo 1.

Modelo 1G: Reconstituido suprimiendo: isovalerato de etilo, hexanoato de etilo, acetaldehído, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y  $\beta$ -feniletanol del modelo 1.

### Italia

Modelo 2: Reconstituido completo conteniendo los 62 compuestos volátiles cuantificados en los niveles medios encontrados en esta variedad.

Modelo 2A: Reconstituido suprimiendo solo isovalerato de etilo del modelo 1.

Modelo 2B: Reconstituido suprimiendo hexanoato de etilo del modelo 1.

Modelo 2C: Reconstituido suprimiendo acetaldehído del modelo 1.

Modelo 2D: Reconstituido suprimiendo linalol del modelo 1.

Modelo 2E: Reconstituido suprimiendo 3-metil-1-butanol del modelo 1.

Modelo 2F: Reconstituido suprimiendo: isovalerato de etilo, hexanoato de etilo, acetaldehído, linalol y 3-metil-1-butanol del modelo 1.

Finalmente, cada modelo en el que se suprimió algún (os) compuesto (s) fue comparado con el modelo inicial, por medio de test triangulares, para evaluar el efecto sensorial de la omisión. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 9. El número de respuestas correctas corresponde al número de jueces que fueron capaces de diferenciar las muestras comparadas.

Tabla 9. Resultados de los test triangulares para evaluar el efecto de la omisión de odorantes en modelos reconstituidos de las variedades Quebranta e Italia.

<b>Muestras Comparadas</b>	<i>Respuestas correctas / Respuestas totales</i>	<b>Nivel de Significancia</b>	<b>Efecto sensorial</b>
<b>Modelo Quebranta</b>			
Modelo 1 / Modelo 1A	8/20	NS	
Modelo 1 / Modelo 1B	3/20	NS	
Modelo 1 / Modelo 1C	7/20	NS	
Modelo 1 / Modelo 1D	10/20	NS	
Modelo 1 / Modelo 1E	13/20	99%	+verde, +floral
Modelo 1 / Modelo 1F	8/20	NS	
Modelo 1 / Modelo 1G	14/20	99,9%	-floral
<b>Modelo Italia</b>			
Modelo 2 / Modelo 2A	10/20	NS	
Modelo 2 / Modelo 2B	16/20	>99,9%	-dulce
Modelo 2 / Modelo 2C	8/20	NS	
Modelo 2 / Modelo 2D	17/20	>99,9%	-floral, -cítrico
Modelo 2 / Modelo 2E	8/20	NS	
Modelo 2 / Modelo 2F	13/20	99%	-floral

Los resultados indican que la omisión de un grupo de compuestos a la vez (modelos 1G y 2F) ejerce un efecto significativo en la percepción sensorial en las dos variedades evaluadas, como se puede ver en la tabla 9. En concreto, la omisión de cada grupo de compuestos, según la variedad, produjo en general, un efecto sensorial negativo en la nota “floral”, lo que es razonable, tratándose de una combinación de ésteres y alcoholes en su mayoría, y un terpeno (en el modelo Italia), que son conocidos por aportar aromas florales y dulces.

Por otro lado, en el modelo Quebranta sólo resultó significativa la omisión individual del 3-metil-1-butanol, que es un compuesto encontrado en altas concentraciones en el pisco. El efecto de esta omisión se reflejó en una mayor intensidad de las notas verdes y florales. Es preciso mencionar que los valores máximos de este alcohol se encontraron en muestras de la variedad Negra Criolla (1141 mg/L), seguida de Moscatel (1006 mg/L), Albilla (784 mg/L), Mollar (658 mg/L) y Quebranta (598 mg/L), las cuales a su vez, mostraron tener en general, una composición menos aromática que las otras variedades, obteniendo además, bajos valores de frecuencia modificada durante el análisis sensorial descriptivo con respecto a las otras variedades. Por el contrario, las variedades Italia, Torontel y Uvina que mostraron los menores concentraciones de este compuesto, con valores medios de 275 mg/L, 317 mg/L y 438 mg/L respectivamente, han sido consideradas las más aromáticas, no sólo por los altos contenidos de otros compuestos importantes, sino por las mayores intensidades atribuidas a estas variedades en el análisis sensorial. Esto lleva a pensar, que el menor contenido de este tipo de alcoholes, puede favorecer la percepción sensorial de los otros odorantes y al contrario, mayores concentraciones pueden

dificultarla. Por lo tanto, se ha evidenciado que los alcoholes pueden ser determinantes en el aroma de este destilado.

En cuanto a los modelos reconstituidos de Italia, las diferencias significativas correspondieron a la omisión de hexanoato de etilo y linalol. En el primer caso el modelo en el que se suprimió el éster fue definido como menos dulce, lo que es lógico teniendo en cuenta que este compuesto proporciona notas dulces y por lo tanto, el resultado refleja la importancia de este compuesto en el aroma del pisco. Cabe mencionar que la variedad Mollar mostró los niveles más bajos de hexanoato de etilo, con concentraciones inferiores a 65  $\mu\text{g/L}$ , lo que puede explicar la baja intensidad aromática percibida en el análisis sensorial. También la variedad Italia mostró bajos valores (75  $\mu\text{g/L}$  de valor medio), mientras que Uvina, Moscatel y Torontel mostraron en promedio los mayores niveles (127  $\mu\text{g/L}$ , 110  $\mu\text{g/L}$  y 102  $\mu\text{g/L}$  respectivamente).

En el caso de la omisión de linalol, el efecto fue descrito como menos “floral” y menos “cítrico”, descriptores que corresponden a este compuesto, por lo tanto se ha comprobado su importancia aromática especialmente en las variedades aromáticas de pisco. Como se ha visto anteriormente los mayores niveles promedio de este terpeno se encontraron en muestras de las variedades Torontel (~7 mg/L), Italia (4,5 mg/L) y Moscatel (2,2 mg/l), mientras que los niveles más pequeños se encontraron en las variedades no aromáticas y también en la variedad Albilla.

Por otro lado, odorantes como el isovalerato de etilo, 2-metil-1-butanol y acetaldehído, que estaban presentes en concentraciones que



---

superaron en todos los casos sus respectivos umbrales de olfacción, no han ejercido un efecto significativo al suprimirlos individualmente, lo cual ha permitido verificar su bajo impacto sensorial de forma individual. Sin embargo, no se descarta que exista algún grado de cooperación entre grupos de compuestos con similares características estructurales y sensoriales (ésteres, alcoholes,...) como se ha demostrado anteriormente para el caso de los terpenos.

## 6. Conclusiones

- Teniendo en cuenta los valores de aroma obtenidos en las diferentes muestras de pisco, se puede decir que los compuestos isovalerato de etilo, los alcoholes 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol y el linalol, (en el caso de los piscos aromáticos), son los odorantes con mayor potencial aromático de forma individual.
- El linalol ha presentado valores de aroma superiores a la unidad en la mayoría de los piscos aromáticos de las variedades Italia, Moscatel y Torontel. Sin embargo, sólo el 9% de los piscos de la variedad aromática Albilla presentaron OAVs  $\geq 1$  para este compuesto. Esta diferencia en el nivel del linalol puede considerarse un marcador diferenciante de los piscos Albilla.
- El acetato de  $\beta$ -feniletilo se ha caracterizado por presentar OAVs  $\geq 1$  en un alto porcentaje de piscos Quebranta y Mollar (33% y 44% respectivamente), mientras que en el resto de las variedades estudiadas, ya sean aromáticas o no aromáticas, no fue tan importante su contenido. Por lo tanto, de nuevo este compuesto podría ser un marcador de estas dos variedades no aromáticas.
- Todas las variantes en el proceso de elaboración que han sido estudiadas han dado lugar a diferencias sensoriales significativas en piscos de la variedad Quebranta e Italia, con la excepción del cambio de equipo de destilación, que en la variedad Italia no se vio reflejado a nivel sensorial.

- Se ha demostrado la importancia de los terpenos presentes incluso en concentraciones inferiores a sus umbrales, los cuales ejercen cierto grado de cooperación entre ellos cuando se encuentran en una mezcla. Se han estudiado tres modelos correspondientes a las variedades Torontel, Albilla y Moscatel y en las tres se ha evidenciado la existencia de un cierto grado de cooperación entre los terpenos.
- En el modelo Quebranta se ha puesto de manifiesto la influencia que los alcoholes superiores pueden tener en la percepción del aroma del pisco. Cuanto menor es el contenido de estos alcoholes, más se favorece la percepción sensorial del resto de odorantes.
- Los estudios de omisión indicaron que el 3-metil-1-butanol es un compuesto fundamental en el aroma del pisco Quebranta y que el hexanoato de etilo y el linalol lo son para el pisco de tipo aromático Italia, ya que su omisión, ya sea de forma individual o junto a una serie de odorantes preseleccionados, ha afectado significativamente el aroma de este destilado.

## Referencias

1. Culleré, L., Escudero, A., Cacho, J., Ferreira, V., *Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(6): p. 1653-1660.
2. Escudero, A., Gogorza, B., Melús, M.A., Ortin, N., Cacho, J., Ferreira, V., *Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(11): p. 3516-3524.
3. Ferreira, V., Ortin, N., Escudero, A., López, R., Cacho, J., *Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines: Aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002. **50**(14): p. 4048-4054.
4. San-Juan, F., Cacho, J., Ferreira, V., Escudero, A., *Aroma Chemical Composition of Red Wines from Different Price Categories and Its Relationship to Quality*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. **60**(20): p. 5045-5056.
5. San-Juan, F., Ferreira, V., Cacho, J., Escudero, A., *Quality and Aromatic Sensory Descriptors (Mainly Fresh and Dry Fruit Character) of Spanish Red Wines can be Predicted from their Aroma-Active Chemical Composition*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. **59**(14): p. 7916-7924.

6. Ferreira, V., Cacho, J., *Identification of Impact Odorants of Wine*, in *Wine Chemistry and Biochemistry*, M.V. Moreno-Arriwas and M.C. Polo, Editors. 2009, Springer Science+Business Media. p. 393-415.
7. Guadagni, D.G., Burr, H.K., Buttery, R.G., Okano, S., *Additive effect of sub-threshold concentrations of some organic compounds associated with food aromas*. *Nature*, 1963. **200**(491): p. 1288-&.
8. Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., Cacho, J., *Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005. **53**(14): p. 5682-5690.
9. Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., Ferreira, V., *Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007. **55**(11): p. 4501-4510.
10. Ferreira, V., López, R., Cacho, J., *Quantitative determination of the odorants of young red wine from different grape varieties*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000. **80**: p. 1659-1667.
11. Etievant, P.X., *Wine*, in *Volatile compounds in foods and beverages*, M. Dekker, Editor. 1991: New York. p. 483-546.
12. Guth, H., *Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997. **45**(8): p. 3027-3032.
13. Diéguez, S.C., de la Peña, M.L.G., Gómez, E.F., *Approaches to spirit aroma: Contribution of some aromatic compounds to the primary aroma in samples of Orujo spirits*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003. **51**(25): p. 7385-7390.

- 
14. Culleré, L., Cacho, J., Ferreira, V., *An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007. **55**(3): p. 876-881.



## **CONCLUSIONES**





## CONCLUSIONES

Del trabajo realizado y expuesto en la presente memoria se extraen las siguientes conclusiones:

1. Se ha realizado una completa caracterización de los piscos peruanos elaborados a partir de 8 variedades de uva, procedentes de las principales regiones pisqueras de Perú y con diferentes procesos de elaboración.
2. La optimización de las metodologías empleadas ha permitido llevar a cabo la evaluación del aroma del pisco desde el punto de vista cuantitativo, olfatométrico y sensorial.
3. La evaluación del proceso de olfatometría ha ratificado la importancia de llevar a cabo este análisis en columnas de diferente polaridad, sobre todo en el caso de que existan posibles interacciones con las fases estacionarias, o que hayan interferencias que puedan enmascarar algunos odorantes.
4. El estudio olfatométrico (GC-O) ha puesto de manifiesto que el perfil olfatométrico de los piscos de tipo no aromático esta conformado por entre 19 y 22 odorantes mientras que para los piscos aromáticos el número de odorantes detectados fue mayor, (entre 25 y 28), revelando en éstos un mayor contenido de volátiles sobre todo de naturaleza terpénica. La mayoría de odorantes detectados son productos de la fermentación mientras que

otros odorantes como el guaiacol,  $\beta$ -damascenona, geraniol y el linalol provienen de la uva.

5. El análisis químico por GC-FID y GC-MS en los piscos estudiados ha mostrado un perfil volátil típico de un destilado de vino, con niveles de alcoholes y ésteres que se encuentran dentro de los límites establecidos en la Norma Técnica Peruana (NTP).

6. En general, se puede concluir que la variedad de uva utilizada en la elaboración de pisco podría ser el factor más determinante en su composición aromática, ya que la mayoría de los compuestos analizados presentaron diferencias significativas entre variedades y un gran número de éstos procedían de las uvas.

7. Las variedades Negra Criolla y Mollar, presentaron un perfil aromático similar al de la variedad Quebranta. Estas dos últimas destacaron por altos niveles de  $\beta$ -feniletanol y acetato de  $\beta$ -feniletilo, los cuales son compuestos aromáticos claves y potencialmente responsables de las diferencias sensoriales encontradas entre las muestras evaluadas, mientras que la Negra Criolla presentó un mayor contenido de alcoholes superiores. Por su parte se ha evidenciado la importancia aromática de la variedad Uvina, que a pesar de estar clasificada dentro del grupo de las variedades no aromáticas, su perfil ha resultado ser mucho más rico en la mayoría de los volátiles analizados con respecto al resto de las variedades no aromáticas. Este hecho se ha visto reflejado en el análisis sensorial al obtener altas puntuaciones en notas florales y dulces, debido posiblemente a los altos niveles en ésteres etílicos, acetatos y terpenos que presentó dicha variedad.

8. Los piscos aromáticos se caracterizan por altas concentraciones de terpenos, de los cuales el linalol resultó ser el más abundante. Este hecho también se ha visto reflejado en el análisis sensorial al obtener su descriptor altos valores de frecuencia modificada, FM (%).

9. El perfil aromático del pisco de la variedad Italia resultó muy similar al del pisco Torontel, caracterizado por altos niveles de terpenos aunque ligeramente inferiores a los encontrados en Torontel. Por lo cual, podría decirse que esta última variedad es la más aromática dentro del grupo de piscos aromáticos.

El pisco de Moscatel se caracterizó por tener mayores niveles que el resto de variedades aromáticas, en cuanto al contenido de ésteres y acetatos como el hexanoato de etilo y acetato de  $\beta$ -feniletilo y también por altas concentraciones de alcoholes de fusel. Además, presentó concentraciones de terpenos inferiores a las de Torontel e Italia.

La variedad Albilla resultó ser la menos aromática dentro de las cuatro variedades, debido a los bajos contenidos en general de alcoholes, ésteres y terpenos, lo cual se evidenció durante el análisis sensorial.

10. Se han evaluado las diferencias desde el punto de vista aromático ligadas a la ubicación geográfica en los piscos de las variedades Quebranta e Italia. El carácter sensorial del pisco de la variedad Quebranta procedente de la región Moquegua (altas intensidades en el descriptor “césped cortado”) no se puede atribuir a ningún compuesto en particular. Sin embargo, esta nota podría explicarse probablemente a los bajos niveles de odorantes con

características aromáticas dulces, como son el acetato de  $\beta$ -feniletilo,  $\beta$ -feniletanol,  $\beta$ -damascenona y linalol

11. Las muestras de la variedad Italia procedentes de la región de Ica exhibieron los niveles más altos de algunos terpenos y de muchos odorantes relevantes como la  $\beta$ -damascenona y el acetato de  $\beta$ -feniletilo. Estos niveles pueden explicar la alta puntuación del descriptor “dulce” atribuido a la muestra de Ica. Moquegua mostró bajos niveles en la mayoría de compuestos aromáticos. Arequipa destacó por altos niveles en ésteres etílicos y Tacna sólo destacó por altos niveles de cinamato de etilo. Sin embargo, estas diferencias químicas observadas entre regiones no introdujeron diferencias sensoriales significativas.

12. Variaciones en el proceso de elaboración del pisco, se han visto traducidas en cambios cuantitativos de su composición aromática. Los piscos mosto verde mostraron niveles ligeramente superiores en muchos de los volátiles cuantificados comparando con los piscos elaborados a partir de mostos completamente fermentados, especialmente en el caso de la variedad Quebranta.

Por otro lado, los piscos destilados en falca presentaron mayores niveles de sustancias volátiles en comparación con los destilados en alambique. La escala de producción también afectó al perfil aromático en las dos variedades de pisco, aunque de forma más significativa en la variedad Quebranta.

13. Teniendo en cuenta los valores de aroma obtenidos en las diferentes muestras de pisco, se puede decir que los compuestos isovalerato de etilo, los alcoholes 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol y el linalol, (en el caso de los piscos aromáticos), son los odorantes con mayor potencial aromático de forma individual.

14. El linalol ha presentado valores de aroma superiores a la unidad en la mayoría de los piscos aromáticos (variedades Italia, Moscatel y Torontel). Sin embargo, sólo el 9% de los piscos de la variedad aromática Albilla presentaron OAVs  $\geq 1$  para este compuesto. Esta diferencia en el nivel del linalol puede considerarse un marcador diferenciante para los piscos Albilla.

15. El acetato de  $\beta$ -feniletilo se ha caracterizado por presentar OAVs  $\geq 1$  en un alto porcentaje de piscos Quebranta y Mollar (33% y 44% respectivamente), mientras que en el resto de las variedades estudiadas, ya sean aromáticas o no aromáticas no fue tan importante su contenido.

16. Todas las variantes en el proceso de elaboración que han sido estudiadas han dado lugar a diferencias sensoriales significativas en piscos de la variedad Quebranta e Italia, con la excepción del cambio de equipo de destilación, que en la variedad Italia no se vio reflejado a nivel sensorial.

17. Se ha demostrado la importancia de los terpenos presentes incluso en concentraciones inferiores a sus umbrales, los cuales ejercen cierto grado de cooperación entre ellos cuando se encuentran en una mezcla.

18. En el modelo reconstituido representativo del pisco Quebranta se ha puesto de manifiesto la influencia que los alcoholes superiores pueden tener en la percepción de su aroma. Cuanto menor es el contenido de estos alcoholes, más se favorece la percepción sensorial del resto de odorantes.

19. Los estudios de omisión indicaron que el 3-metil-1-butanol es un compuesto fundamental en el aroma del pisco Quebranta y que el hexanoato de etilo y el linalol lo son para el pisco de tipo aromático Italia, ya que su omisión, ya sea de forma individual o junto a una serie de odorantes preseleccionados, ha afectado significativamente el aroma de este destilado.

## **ANEXOS**





## ANEXO I. Resultados analíticos individuales de las muestras de pisco

Muestra	QA-1	QA-2	QA-3	QA-4	QA-5	QI-5
<b>Variedad</b>	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta
<b>Procedencia</b>	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Ica
<b>Marca ó productor</b>	Majes Tradición	Cepas de Loro 2007	La Hacienda del Abuelo	Cepas de Loro 2008	Mi Ídolo	Clásico
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>					
Acetaldehído	59,2	18,4	26,4	24,1	20,9	24,2
Isobutanol	1,5	1,5	1,7	2,2	1,7	2,1
Acetato de metilo	4,2	2,6	3,9	3,3	3,0	5,4
Acetato de etilo	60,7	133	53,6	88,6	46,9	116
Propanol	14,9	79,2	27,8	26,6	48,5	33,4
Isobutanol	111	92,4	164	173	96,5	97,3
1-Butanol	2,8	3,6	2,4	2,8	2,7	8,2
2-Metil-1-butanol	96,2	60,0	120	140	73,0	71,7
3-Metil-1-butanol	433	302	567	706	369	328
3-Hidroxi-2-butanona	10,4	10,3	10,7	9,9	10,6	11,5
Lactato de etilo	12,4	27,6	17,0	23,2	35,9	41,8
1-Hexanol	2,2	1,9	2,6	1,7	2,2	1,7
Octanoato de etilo	0,9	2,1	0,8	1,8	0,4	0,5
Furfural	1,1	2,1	1,3	0,9	1,8	4,0
Ácido acético	61,9	186	63,1	121	64,6	106
2,3-Butanodiol	14,4	39,4	23,6	15,4	33,2	11,7
Succinato de dietilo	1,1	3,6	2,4	4,2	2,0	1,8
$\beta$ -Feniletanol	17,2	11,7	48,3	30,0	25,2	25,3
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>					
Acetato de isobutilo	90,9	279	172	233	76,3	204
Butirato de etilo	73,7	125	81,9	86,5	61,1	206
Acetato de butilo	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	5,7
2-Metilbutirato de etilo	135	31,5	20,1	51,0	26,8	34,5
Isovalerato de etilo	229	65,3	42,6	116	53,9	63,7
Acetato de Isoamilo	77,2	582	568	770	166	176
Hexanoato de etilo	100	192	93,3	142	58,9	69,9
<i>c</i> -Óxido de limoneno	2,7	5,3	1,8	1,3	2,0	7,8
<i>c</i> -3-Hexenol	77,1	89,4	76,2	50,2	50,7	177
<i>c</i> -Óxido de linalol	96,3	134	26,4	30,5	28,6	185
<i>l</i> -Óxido de linalol	66,1	99,4	11,6	17,7	16,6	84,1
$\alpha$ -Terpinoleno	3,1	4,3	3,1	1,5	4,0	3,4
Benzaldehído	33,4	70,9	42,5	35,0	30,9	85,3
Linalol	206	614	214	200	121	548
Furoato de etilo	17,0	9,1	28,9	22,9	22,9	20,8
Fenilacetaldehído	1,6	3,2	6,4	6,2	6,7	1,8
Decanoato de etilo	566	1818	2052	2947	605	660
$\alpha$ -Terpineol	236	145	47,1	39,2	34,4	211
Acetato de Nerilo	1,9	2,8	3,1	2,7	2,8	2,5
$\beta$ -Citronellol	47,6	48,5	34,3	22,7	45,1	60,7



## Anexo 1. Continuación

Muestra	QI-6	QI-7	QI-8	QI-11	QI-12	QL-1
Variedad	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta
Procedencia	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica	Lima
Marca/productor	Grimaldi	Bellavista	Bodega Yanquiza	Don Fede 2009	Payet	El Sarcay
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	31,5	21,0	35,7	42,4	69,0	26,3
Isobutanol	2,4	1,9	2,1	2,2	1,5	1,8
Acetato de metilo	4,7	4,3	4,9	2,9	3,0	3,7
Acetato de etilo	71,0	35,6	62,4	65,3	33,1	73,1
Propanol	19,7	48,8	30,0	23,1	52,2	58,5
Isobutanol	136	206	131	157	89,4	105
1-Butanol	2,2	2,1	4,9	5,8	2,3	2,9
2-Metil-1-butanol	114	121	109	121	84,7	79,3
3-Metil-1-butanol	524	547	522	598	467	313
3-Hidroxi-2-butanona	12,3	9,8	10,9	10,8	11,6	10,7
Lactato de etilo	18,2	15,6	34,5	23,5	11,2	27,2
1-Hexanol	2,2	2,3	2,8	3,9	1,7	3,9
Octanoato de etilo	1,2	0,6	0,6	0,6	1,3	0,5
Furfural	4,6	2,3	5,1	1,3	3,6	4,6
Ácido acético	88,6	76,2	94,4	124	15,6	142
2,3-Butanodiol	32,2	23,6	22,6	22,6	19,7	38,2
Succinato de dietilo	2,3	2,6	2,6	2,9	0,6	1,2
$\beta$ -Feniletanol	44,1	46,5	43,5	48,8	16,6	23,2
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	153	144	117	128	281	157
Butirato de etilo	89,3	139	132	128	185	81,1
Acetato de butilo	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	3,2	<0,8
2-Metilbutirato de etilo	126	44,2	54,2	56,1	8,9	29,1
Isovalerato de etilo	252	78,8	99,2	99,6	19,5	51,2
Acetato de Isoamilo	339	347	266	289	1593	304
Hexanoato de etilo	142	81,6	86,9	81,3	141	83,7
c-Óxido de limoneno	2,6	1,9	5,7	4,0	2,2	2,8
c-3-Hexenol	52,1	119	116	114,0	49,8	64,2
c-Óxido de linalol	48,0	33,4	143	38,6	49,9	52,3
t-Óxido de linalol	48,2	30,7	119	22,5	37,4	27,6
$\alpha$ -Terpinoleno	1,5	1,8	2,9	3,3	3,7	3,7
Benzaldehído	76,7	87,4	102	53,1	40,2	71,1
Linalol	99,2	124	348	280	231	177
Furoato de etilo	35,7	18,2	27,5	23,2	31,0	15,3
Fenilacetaldéhído	4,1	6	4	4,8	2,3	2,4
Decanoato de etilo	1209	729	903	1478	1612	873
$\alpha$ -Terpineol	71,1	41,0	147	110	59,7	65,0
Acetato de Nerilo	2,7	2,6	2,6	2,7	2,7	1,8



## Anexo 1. Continuación

Muestra	QM-3	QM-4	QM-5	NCA-1	NCA-2	NCA-3
Variedad	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla
Procedencia	Moquegua	Moquegua	Moquegua	Arequipa	Arequipa	Arequipa
Marca/productor	Biondi 2008	OMO Zapata	Jiménez	Cepas de Loro	El Encomendador	Los Portales
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	31,7	14,0	20,0	29,6	29,9	26,3
Isobutanol	1,7	1,4	1,7	1,5	1,8	2,4
Acetato de metilo	2,6	2,1	3,2	3,0	3,2	4,1
Acetato de etilo	65,9	93,2	200	24,4	82,5	45,4
Propanol	34,8	82,9	36,8	58,4	32,6	44,5
Isobutanol	84,6	119	172	97,9	157	144
1-Butanol	2,6	4,3	2,8	2,9	5,2	4,8
2-Metil-1-butanol	107	70,2	84,1	97,6	188	131
3-Metil-1-butanol	448	323	388	351	600	543
3-Hidroxi-2-butanona	10,3	9,8	9,8	11,9	10,1	11,0
Lactato de etilo	14,7	60,2	26,8	11,9	31,4	32,4
1-Hexanol	2,9	3,8	2,9	2,1	2,0	3,6
Octanoato de etilo	0,7	0,3	0,8	0,9	0,9	0,6
Furfural	1,5	0,5	2,1	1,3	1,1	2,7
Ácido acético	15,8	99,0	220	74,4	103	117
2,3-Butanodiol	13,3	19,7	10,9	65,0	26,4	20,5
Succinato de dietilo	1,9	2,4	3,9	1,2	4,7	2,9
$\beta$ -Feniletanol	17,7	10,9	21,3	27,0	59,7	45,9
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	154	146	286	89,2	91,0	51,6
Butirato de etilo	116	65,9	250	114	108	642
Acetato de butilo	12,7	9,9	13,3	3,5	3,4	2,7
2-Metilbutirato de etilo	20,4	10,7	86,4	9,4	58,3	29,9
Isovalerato de etilo	34,4	20,6	177	18,1	72,2	38,8
Acetato de Isoamilo	801	247	229	206	142	66,5
Hexanoato de etilo	117	65,1	114	68,4	70,9	57,7
<i>c</i> -Óxido de limoneno	1,5	1,4	2,6	1,6	3,2	6,8
<i>c</i> -3-Hexenol	64,7	133	152	42,0	64,9	122
<i>c</i> -Óxido de linalol	21,6	21,9	51,1	29,4	58,5	98,6
<i>t</i> -Óxido de linalol	12,2	13,4	26,5	51,3	69,7	85,5
$\alpha$ -Terpinoleno	2,8	2,6	2,4	5,2	6,0	9,2
Benzaldehído	23,9	31,9	49,7	10,4	7,2	8,9
Linalol	146	198	212	85,1	104	149
Furoato de etilo	24,9	8,0	15,2	5,6	6,9	9,2
Fenilacetaldéhído	3,5	4,8	5,7	0,3	2,9	0,3
Decanoato de etilo	789	196	721	508	219	115
$\alpha$ -Terpineol	28,7	34,4	91,6	24,7	55,5	66,7
Acetato de Nerilo	2,0	2,2	2,2	1,7	0,5	0,5



## Anexo 1. Continuación

Muestra	NCA-4	NCA-5	NCA-6	NCA-7	NCM-2	NCM-3
Variedad	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla
Procedencia	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Moquegua	Moquegua
Marca/productor	Majes Tradición	EMAC 2005 5AP	Raúl Beltrán LNCM	Raúl Beltrán	Parras y Reyes	Camilo
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	96,8	243	23,8	24,3	26,4	46,6
Isobutanol	1,4	6,2	1,9	1,8	2,8	1,5
Acetato de metilo	2,7	10,0	3,1	3,8	2,2	4,2
Acetato de etilo	65,3	37,1	57,5	52,8	14,7	109
Propanol	24,4	121	43,2	38,7	55,8	45,0
Isobutanol	102	259	186	203	160	106
1-Butanol	3,7	2,8	4,4	1,5	3,8	4,2
2-Metil-1-butanol	134	300	270	247	216	84,4
3-Metil-1-butanol	486	1141	983	843	696	310
3-Hidroxi-2-butanona	12,2	10,3	10,1	10,1	10,4	9,9
Lactato de etilo	12,1	10,9	42,3	10,8	20,2	12,2
1-Hexanol	2,9	15,0	5,4	4,8	3,7	4,2
Octanoato de etilo	1,2	3,2	2,3	1,3	0,9	0,3
Furfural	0,7	0,02	1,0	0,8	0,5	0,9
Ácido acético	112	42,7	81,0	45,9	24,2	113
2,3-Butanodiol	18,1	4,9	17,1	14,9	15,1	12,6
Succinato de dietilo	0,6	0,5	6,3	0,6	1,5	0,5
$\beta$ -Feniletanol	14,9	21,8	64,7	54,3	18,4	10,4
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	72,8	98,8	131	118	121	188
Butirato de etilo	62,7	181	74,5	50,1	62,7	101
Acetato de butilo	3,0	2,8	4,1	5,0	3,4	4,8
2-Metilbutirato de etilo	130,7	154	27,0	22,2	5,6	12,3
Isovalerato de etilo	148	199	47,2	32,5	8,2	14,4
Acetato de Isoamilo	62,3	77,7	482	444	445	334
Hexanoato de etilo	85,3	85,1	127	93,2	72,5	57,1
<i>c</i> -Óxido de limoneno	3,8	2,2	3,3	41,7	1,2	8,7
<i>c</i> -3-Hexenol	80,1	913	148	126	108	151
<i>c</i> -Óxido de linalol	64,6	127	17,8	324	13,0	169
<i>t</i> -Óxido de linalol	65,9	56,2	30,3	226	38,1	145
$\alpha$ -Terpinoleno	18,6	4,2	5,8	78,5	5,4	39,0
Benzaldehído	17,2	7,5	4,0	7,2	0,1	4,0
Linalol	66,7	60,2	52,7	1582	51,3	1046
Furoato de etilo	9,9	2,2	7,3	12,4	6,8	6,7
Fenilacetaldéhído	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Decanoato de etilo	161	420	1355	742	502	69
$\alpha$ -Terpineol	120	596	17	583	15	406
Acetato de Nerilo	0,5	1,5	0,8	1,6	1,1	1,5
$\beta$ -Citronellol	109	133	99,5	1776	68,2	434
Nerol	7,6	9,0	14,8	333	26,9	238
$\beta$ -Damascenona	4,7	7,6	23,6	27,4	30,5	3,4





## Anexo 1. Continuación

Muestra	NCT-1	NCT-2	NCT-3	NCT-4	NCT-5	NCT-6
Variedad	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla	Negra Criolla
Procedencia	Tacna	Tacna	Tacna	Tacna	Tacna	Tacna
Marca/productor	Sobraya	Don David	Don César	Cerro Blanco	Cuneo	Carabantes
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	18,4	40,4	30,9	89,9	37,0	52,7
Isobutanol	1,5	2,6	1,9	2,2	1,9	2
Acetato de metilo	2,3	3,5	3,2	3,0	4,5	3,3
Acetato de etilo	46,2	37,6	45,8	188	36,4	109
Propanol	22,0	28,2	38,1	29,0	38,6	65,6
Isobutanol	177	156	162	176	239	125
1-Butanol	2,4	2,4	3,5	3,6	2,9	4,4
2-Metil-1-butanol	179	200	157	173	124	91,1
3-Metil-1-butanol	597	745	535	597	427	349
3-Hidroxi-2-butanona	9,7	11,0	11,3	12,3	11,7	14,1
Lactato de etilo	39,0	9,5	18,2	18,4	12,5	11,6
1-Hexanol	4,9	5,1	3,8	2,4	5,9	5,5
Octanoato de etilo	0,3	0,5	0,6	1,5	0,2	0,5
Furfural	1,8	3,0	2,2	1,4	3,5	3,4
Ácido acético	109	59	119	186	104	129
2,3-Butanodiol	17,8	17,6	30,7	27,1	29,2	30,7
Succinato de dietilo	1,6	0,4	1,2	1,2	0,5	0,6
$\beta$ -Feniletanol	33,0	47,6	38,7	38,2	31,6	22,3
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	73,5	45,2	84,9	292	99,4	167
Butirato de etilo	33,4	42,1	60,7	141	39,9	58,3
Acetato de butilo	2,7	2,2	2,8	9,8	3,7	5,8
2-Metilbutirato de etilo	15,2	40,1	31,7	589	26,0	53,6
Isovalerato de etilo	21,9	60,9	45,7	615	28,3	67,2
Acetato de Isoamilo	137	63,6	103	145	86,9	109
Hexanoato de etilo	52,7	74,4	76,7	135	33,9	81,1
<i>c</i> -Óxido de limoneno	5,2	5,1	4,5	3,8	5,9	21,4
<i>c</i> -3-Hexenol	186	174	243	147	256	427
<i>c</i> -Óxido de linalol	74,1	56,3	64,8	105	58,5	260
<i>t</i> -Óxido de linalol	70,7	58,9	56,9	90,0	45,9	172
$\alpha$ -Terpinoleno	12,4	8,2	7,2	5,0	8,7	49,1
Benzaldehído	79,3	26,2	29,1	21,4	103	315
Linalol	184	91,3	76,3	64,1	211	955
Furoato de etilo	6,0	31,3	15,3	5,5	11,5	18,6
Fenilacetaldehído	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Decanoato de etilo	45,3	202	135	173	55,3	86,3
$\alpha$ -Terpineol	80,0	32,5	30,7	121,6	82,8	588
Acetato de Nerilo	1,1	0,8	1,2	1,0	1,0	1,5
$\beta$ -Citronellol	106	82,5	68,3	65,9	108	303
Nerol	46,9	16,5	17,8	7,0	30,7	163
$\beta$ -Damascenona	9,8	25,4	18,1	2,6	10,2	29,4



## Anexo 1. Continuación

Muestra	MA-1	MI-1	MI-2	MI-3	MI-4	MI-5
Variedad	Mollar	Mollar	Mollar	Mollar	Mollar	Mollar
Procedencia	Arequipa	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica
Marca/productor	Majes Tradición	Don Saturnino	Viejo Tonel	Tres Generaciones	Linda Chinita 2006	Linda Chinita 2007
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	42,7	30,2	21,1	43,0	12,1	34,4
Isobutanol	1,8	2,9	2,6	2,8	1,6	1,7
Acetato de metilo	3,1	3,5	5,8	4,4	2,7	3,3
Acetato de etilo	84,4	400	126	162	72,9	20,0
Propanol	28,1	82,0	28,8	48,1	32,2	55,5
Isobutanol	123	181	111	196	140	89,8
1-Butanol	2,3	33,5	12	3,1	3,2	2,7
2-Metil-1-butanol	127	89,1	119	165	142	113
3-Metil-1-butanol	477	402	454	658	568	426
3-Hidroxi-2-butanona	9,8	10,9	9,9	10,2	9,6	10,9
Lactato de etilo	27,4	52,0	47,2	23,2	27,6	11,3
1-Hexanol	1,9	4,8	2,8	3,4	2,5	4,6
Octanoato de etilo	0,6	0,8	0,4	0,8	0,8	0,6
Furfural	0,8	3,1	2,9	3,1	1,7	2,0
Ácido acético	113	272	174	176	169	82,3
2,3-Butanodiol	13,7	25,7	18,8	19,6	29,5	34,8
Succinato de dietilo	2,2	1,5	2,8	2,3	4,8	0,5
$\beta$ -Feniletanol	13,3	22,7	37,3	42,1	45,0	39,1
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	50,5	172	89,0	171	103	26,8
Butirato de etilo	45,6	201	180	79,5	52,0	26,3
Acetato de butilo	4,1	38,6	14,9	12,6	6,7	4,9
2-Metilbutirato de etilo	28,0	23,6	38,2	17,8	29,9	7,7
Isovalerato de etilo	58,1	62,2	67,3	36,8	71,0	14,6
Acetato de Isoamilo	127	181	155	664	417	148
Hexanoato de etilo	42,7	50,5	50,4	65,3	53,4	35,6
<i>c</i> -Óxido de limoneno	1,9	4,4	5,1	14,5	3,0	2,6
<i>c</i> -3-Hexenol	70,1	163	112	107	73,4	28,1
<i>c</i> -Óxido de linalol	48,6	106	91,3	267	74,5	29,4
<i>t</i> -Óxido de linalol	46,6	87,5	57,6	209	50,7	25,7
$\alpha$ -Terpinoleno	6,9	16,8	5,7	17,2	12,4	6,5
Benzaldehído	21,9	38,6	50,8	46,2	39,2	33,4
Linalol	101	351	216	933	403	73,0
Furoato de etilo	8,2	16,7	15,5	20,0	12,7	17,7
Fenilacetaldehído	4,8	5,0	9,4	8,1	8,2	8,4
Decanoato de etilo	152	416	158	1412	555	937
$\alpha$ -Terpineol	53,4	104	78,1	288	122	26,7
Acetato de Nerilo	0,3	0,5	0,9	1,5	1,0	1,0
$\beta$ -Citronellol	56,0	76,5	41,7	200	57,9	35,1
Nerol	17,7	73,4	34,0	140	66,3	13,7
$\beta$ -Damascenona	6,7	42,4	21,3	65,3	14,5	12,4



## Anexo 1. Continuación

Muestra	MI-6	MI-7	ML-1	U3	U4	U5
Variedad	Mollar	Mollar	Mollar	Uvina	Uvina	Uvina
Procedencia	Ica	Ica	Lima	Lima	Lima	Lima
Marca/productor	Cachiche	Grimaldi	Don Amadeo	Don Nepta	La Proveedora	Rivadeneira
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	19,9	31,1	72,8	30,8	38,4	40,9
Isobutanol	1,8	2,4	1,6	1,4	1,6	1,5
Acetato de metilo	3,5	3,9	3,7	5,9	6,7	5,9
Acetato de etilo	31,7	58,9	126	279	359	171
Propanol	44,2	27,8	41,0	35,4	57,0	60,2
Isobutanol	215	130	147	145	224	209
1-Butanol	1,8	2,3	3,3	2,8	3,4	3,4
2-Metil-1-butanol	157	123	169	132	179	159
3-Metil-1-butanol	617	439	643	465	611	511
3-Hidroxi-2-butanona	10,7	11,7	13,7	16,4	11,8	11,4
Lactato de etilo	15,5	19,1	11,3	65,3	125	55,3
1-Hexanol	5,1	2,5	1,9	2,2	3,0	3,8
Octanoato de etilo	0,4	0,9	0,3	0,7	2,4	1,2
Furfural	2,6	5,4	1,1	2,3	2,6	2,6
Ácido acético	61,1	127	77,3	274	295	205
2,3-Butanodiol	21,2	37,0	13,0	29,4	29,0	28,1
Succinato de dietilo	0,7	2,4	0,4	4,0	7,0	3,1
$\beta$ -Feniletanol	50,5	33,5	34,9	42,1	41,6	37,7
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	60,5	58,3	58,6	494	807	359
Butirato de etilo	35,9	49,6	37,0	110	202	137
Acetato de butilo	3,4	4,6	4,7	8,1	16,0	15,0
2-Metilbutirato de etilo	9,7	35,2	10,4	134	162	46,5
Isovalerato de etilo	18,8	75,5	19,7	328	396	99,9
Acetato de Isoamilo	227	185	281	542	837	422
Hexanoato de etilo	28,1	48,2	20,3	117	183	120
<i>c</i> -Óxido de limoneno	2,7	6,0	1,7	3,6	5,2	3,8
<i>c</i> -3-Hexenol	86,3	48,0	75,3	193	175	242
<i>c</i> -Óxido de linalol	51,1	45,1	40,5	126	132	99,3
<i>t</i> -Óxido de linalol	34,3	30,8	36,4	130	123	86,2
$\alpha$ -Terpinoleno	4,0	5,6	9,1	3,9	4,5	3,6
Benzaldehído	26,0	43,0	35,0	133	221	222
Linalol	145	163	231	71,4	69,0	59,2
Furoato de etilo	20,7	22,8	25,2	12,4	13,2	11,9
Fenilacetaldéhid	9,5	6,1	5,7	16,1	13,6	13,6
Decanoato de etilo	456	395	148	1390	11488	5689
$\alpha$ -Terpineol	50,4	59,7	59,8	51,9	42,9	17,3
Acetato de Nerilo	0,9	0,8	0,8	1,9	2,2	2,4
$\beta$ -Citronellol	48,5	32,3	50,4	34,8	49,1	57,4
Nerol	18,7	19,2	43,5	28,9	44,4	36,2
$\beta$ -Damascenona	14,6	11,7	43,0	34,4	30,3	33,1



## Anexo 1. Continuación

Muestra	U6	U7	U8	U9	AA-1	AI-1
<b>Variedad</b>	Uvina	Uvina	Uvina	Uvina	Albilla	Albilla
<b>Procedencia</b>	Lima	Lima	Lima	Arequipa	Arequipa	Ica
<b>Marca/productor</b>	San Fernando	Mi Lunahuaná 2007	Gran Cruz	Majes Tradición	Majes Tradición	Bodega Yanquiza
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>					
Acetaldehído	45,8	36,8	28,5	34,1	76,6	49,7
Isobutanol	1,6	1,4	1,4	1,3	2,1	2,1
Acetato de metilo	7,5	4,2	4,8	4,4	4,1	5,6
Acetato de etilo	285	155	154	166	101	89,7
Propanol	52,0	37,8	43,5	19,3	60,2	84,7
Isobutanol	257	169	86,2	101	96,7	133
1-Butanol	3,8	2,5	2,9	3,2	4,4	6,5
2-Metil-1-butanol	132	127	64,2	115	77,7	87,0
3-Metil-1-butanol	448	444	223	366	388	397
3-Hidroxi-2-butanona	15,1	12,6	68,5	10,5	9,9	13,1
Lactato de etilo	70,7	43,3	80,2	15,6	14,1	22,8
1-Hexanol	2,4	3,6	3,2	3,0	2,8	1,8
Octanoato de etilo	1,3	1,0	0,4	0,4	1,6	0,8
Furfural	2,9	2,6	6,3	0,0	2,3	5,2
Ácido acético	360	217	351	188	70,4	99,3
2,3-Butanodiol	31,8	38,4	44,6	8,7	19,5	27,2
Succinato de dietilo	3,6	3,0	0,8	1,2	0,6	1,3
$\beta$ -Feniletanol	46,8	34,7	18,8	1,8	19,9	27,9
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>					
Acetato de isobutilo	851	294	154	189	81,1	103
Butirato de etilo	381	83,3	52,5	151,2	140	235
Acetato de butilo	13,1	8,0	7,3	7,8	4,0	5,5
2-Metilbutirato de etilo	143	109	24,4	93,1	120	67,6
Isovalerato de etilo	311	256	76,2	148	242	135
Acetato de Isoamilo	512	294	172	289	97,0	195
Hexanoato de etilo	153	108,5	82,2	128	188	103
<i>c</i> -Óxido de limoneno	5,6	3,1	28,1	1,6	5,7	7,9
<i>c</i> -3-Hexenol	216	197	255	103	778	754
<i>c</i> -Óxido de linalol	305	147	900	33,0	120	213
<i>t</i> -Óxido de linalol	348	143	533	25,5	82,4	209
$\alpha$ -Terpinoleno	3,5	5,0	63,0	9,3	13,4	10,3
Benzaldehído	140	212	241	30,8	57,9	109
Linalol	122,0	96,0	3097	137	232	320
Furoato de etilo	8,7	20,8	15,6	4,9	49,4	28,2
Fenilacetaldéhid	25,9	17,8	14,2	6,7	6,0	4,7
Decanoato de etilo	2298	2892	121	63,4	1062	997
$\alpha$ -Terpineol	36,7	116	1037	50,5	272	137
Acetato de Nerilo	1,7	2,0	1,3	1,3	1,1	1,4
$\beta$ -Citronellol	33,1	54,4	271	54,9	59,8	39,4
Nerol	37,7	31,5	405	19,2	36,4	46,2
$\beta$ -Damascenona	17,5	28,3	34,1	10,8	11,1	12,8





## Anexo 1. Continuación

Muestra	AI-2	AI-3	AI-4	AI-5	AI-6	AI-7
Variedad	Albilla	Albilla	Albilla	Albilla	Albilla	Albilla
Procedencia	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica
Marca/productor	Cholo Matías	Tunga	Sotelo	Tres Generaciones	Demonio de los Andes	Viejo Tonel
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	36,5	34,7	23,2	69,1	55,9	33,3
Isobutanol	2,2	2,4	3,3	2,2	1,6	2,6
Acetato de metilo	7,7	5,0	3,3	5,8	3,4	6,2
Acetato de etilo	59,4	160	210	115	23,4	140
Propanol	57,7	33,9	35,3	40,6	149	33,8
Isobutanol	173	159	172	236	21,9	136
1-Butanol	2,5	2,6	6,0	4,2	2,3	5,8
2-Metil-1-butanol	143	91,2	89,5	155	46,1	117
3-Metil-1-butanol	622	455	491	784	304	526
3-Hidroxi-2-butanona	10,0	10,6	11,1	10,7	11,4	9,8
Lactato de etilo	21,6	15,0	82,0	13,0	9,6	48,6
1-Hexanol	2,8	0,8	2,5	2,6	3,3	1,7
Octanoato de etilo	0,8	0,3	1,0	0,7	7,4	0,4
Furfural	6,5	9,1	8,1	4,2	1,7	6,7
Ácido acético	48,7	149	231	129	28,3	101
2,3-Butanodiol	26,2	33,4	23,2	15,5	13,0	13,4
Succinato de dietilo	2,8	2,6	5,3	1,1	0,4	1,9
$\beta$ -Feniletanol	39,3	75,8	38,0	61,4	9,3	52,2
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	107	162	211	129	34,1	94,6
Butirato de etilo	83,9	150	234	65,0	188	111
Acetato de butilo	3,3	4,3	7,1	4,8	4,3	7,2
2-Metilbutirato de etilo	26,3	36,7	37,8	25,1	9,7	51,9
Isovalerato de etilo	57,0	83,5	104	54,9	38,6	103
Acetato de Isoamilo	552	406	353	543	582	168
Hexanoato de etilo	75,1	44,3	90,7	68,5	127	45,6
<i>c</i> -Óxido de limoneno	7,1	4,3	9,8	5,4	3,0	7,9
<i>c</i> -3-Hexenol	166	76,4	303	381	1431	405
<i>c</i> -Óxido de linalol	185	121	315	125	121	282
<i>t</i> -Óxido de linalol	113	66,2	145	82,7	87,8	147
$\alpha$ -Terpinoleno	6,6	6,0	6,2	6,7	2,4	5,6
Benzaldehído	58,1	66,6	76,9	133	34,4	72,0
Linalol	446	169	293	321	259	344
Furoato de etilo	25,1	6,6	19,7	20,4	51,5	16,5
Fenilacetaldehído	4,8	5,9	12,8	4,1	1,8	3,4
Decanoato de etilo	934	158	1249	1805	11850	215
$\alpha$ -Terpineol	181	64,1	147	108	95,9	160
Acetato de Nerilo	1,1	0,9	1,1	0,9	0,9	0,9
$\beta$ -Citronellol	52,0	35,8	52,1	43,2	12,5	47,8
Nerol	42,7	32,7	59,1	55,2	41,2	74,1
$\beta$ -Damascenona	31,8	15,8	25,1	15,5	32,1	17,9



## Anexo 1. Continuación

Muestra	AL-2	AM-1	MosA-2	MosA-3	MosA-4	MosA-5
<b>Variedad</b>	Albilla	Albilla	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel
<b>Procedencia</b>	Lima	Moquegua	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa
<b>Marca/productor</b>	Gran Cruz	Biondi	Curaca	El Encomendador	Reynoso	Los Portales
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>					
Acetaldehído	22,4	38,7	28,9	19,5	13,8	24,6
Isobutanol	1,3	1,6	1,6	1,5	1,5	1,8
Acetato de metilo	2,8	3,0	3,8	3,6	3,3	4,2
Acetato de etilo	33,3	17,9	88,7	53,5	121	22,1
Propanol	77,8	101	48,5	36,1	47,5	33,5
Isobutanol	81,7	122	225	151	164	110
1-Butanol	3,6	3,6	3,1	8,8	2,8	5,2
2-Metil-1-butanol	61,1	106	216	154	134	92,9
3-Metil-1-butanol	315	484	1006	620	654	470
3-Hidroxi-2-butanona	10,8	9,8	9,7	10,5	9,7	10,7
Lactato de etilo	22,6	9,4	20,0	31,9	30,1	20,4
1-Hexanol	1,7	3,5	5,7	2,3	2,6	3,5
Octanoato de etilo	0,5	1,0	1,5	0,5	0,8	0,5
Furfural	5,9	1,1	0,2	0,7	1,7	1,8
Ácido acético	106	7,6	62,4	51,5	216	61,7
2,3-Butanodiol	37,6	12,9	10,8	22,2	21,9	16,8
Succinato de dietilo	0,6	0,4	1,0	2,8	4,2	2,6
$\beta$ -Feniletanol	19,3	11,8	74,5	60,0	29,2	36,6
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>					
Acetato de isobutilo	40,9	178	154	119	167	47,2
Butirato de etilo	36,6	96,3	98,8	227	111	479
Acetato de butilo	2,5	5,8	5,6	10,9	4,9	4,5
2-Metilbutirato de etilo	7,7	7,4	118	49,3	42,9	33,8
Isovalerato de etilo	20,2	17,3	329	99,3	109	85,7
Acetato de Isoamilo	197	1155	425	611	538	222
Hexanoato de etilo	60,3	124	184	115	144	94,3
<i>c</i> -Óxido de limoneno	9,4	5,2	22,7	11,5	80,5	33,1
<i>c</i> -3-Hexenol	355	429	166	44,0	120	100
<i>c</i> -Óxido de linalol	287	80,8	301	226	1175	747
<i>t</i> -Óxido de linalol	177	51,4	260	200	902	572
$\alpha$ -Terpinoleno	22,3	13,2	49,9	55,3	144	118
Benzaldehído	77,2	22,6	46,5	66,0	78,6	63,0
Linalol	1239	835	1696	1323	4664	2323
Furoato de etilo	22,1	42,1	16,0	6,3	9,6	9,9
Fenilacetaldéhid	3,3	3,0	10,1	13,0	10,4	7,5
Decanoato de etilo	457	2607	2791	454	855	799
$\alpha$ -Terpineol	362	155	563	384	1590	703
Acetato de Nerilo	1,2	1,4	1,4	1,4	1,2	1,5
$\beta$ -Citronellol	99,6	55,4	961	1019	1223	754
Nerol	167,7	96,3	476	673	1624	1171
$\beta$ -Damascenona	36,1	36,8	27,5	29,1	76,1	21,3



## Anexo 1. Continuación

Muestra	MosA-6	MosA-7	MosA-8	MosA-9	MosA-10	MosI-1
Variedad	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel
Procedencia	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Ica
Marca/productor	Cepas de Loro 2007	De la Gala	Majes Tradición	Moisés Ramírez LNCM	Moisés Ramírez LSCM	Don Saturnino
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	27,7	50,1	72,2	64,7	25,2	54,3
Isobutanol	1,4	1,6	2,5	1,5	1,8	1,9
Acetato de metilo	3,4	3,4	2,9	3,6	3,8	4,1
Acetato de etilo	68,0	79,2	65,3	36,9	131	65,8
Propanol	71,1	47,5	14,4	20,4	44,1	33,7
Isobutanol	104	171	137	156	158	103
1-Butanol	3,1	1,3	3,3	1,4	2,6	5,8
2-Metil-1-butanol	103	90,9	131	132	140	81,8
3-Metil-1-butanol	497	498	615	691	711	405
3-Hidroxi-2-butanona	10,4	14,4	10,0	10,6	11,1	13,0
Lactato de etilo	17,5	20,8	13,6	14,7	28,8	47,2
1-Hexanol	1,8	3,6	2,8	4,5	4,2	2,9
Octanoato de etilo	1,1	0,7	1,1	0,6	0,7	0,8
Furfural	1,1	0,3	0,5	0,6	0,6	4,2
Ácido acético	109	31,4	58,3	27,7	91,8	85,2
2,3-Butanodiol	28,1	11,8	10,2	12,5	12,2	35,8
Succinato de dietilo	2,5	0,9	0,7	0,5	1,5	2,5
$\beta$ -Feniletanol	31,1	36,3	21,9	40,9	54,6	32,1
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	100	83,4	89,5	65,1	110	73,3
Butirato de etilo	80,6	97,8	99,7	55,9	53,8	152
Acetato de butilo	5,6	5,6	0,8	1,9	1,4	10,7
2-Metilbutirato de etilo	50,7	10,6	192	31,0	38,8	24,1
Isovalerato de etilo	118	27,4	439	87,3	106	47,7
Acetato de Isoamilo	419	307	119	256	327	246
Hexanoato de etilo	127	118	134	92,3	86,2	96,8
c-Óxido de limoneno	51,2	17,4	8,8	16,7	16,4	49,4
c-3-Hexenol	75,4	163	55,4	102	75,0	292
c-Óxido de linalol	898	346	195	264	314	1122
t-Óxido de linalol	815	288	145	185	219	845
$\alpha$ -Terpinoleno	107	35,1	82,2	92,3	48,4	89,7
Benzaldehído	62,2	37,7	50,8	33,4	31,7	85,1
Linalol	3432	1907	474	1221	1262	3700
Furoato de etilo	5,0	19,1	12,0	7,1	6,6	9,4
Fenilacetaldehído	6,1	6,5	4,2	6,3	7,4	5,7
Decanoato de etilo	1836	472	802	584	1057	869
$\alpha$ -Terpineol	1052	467	586	303	324	1216
Acetato de Nerilo	1,7	1,0	1,1	0,9	1,2	1,4
$\beta$ -Citronellol	1035	713	721	1485	1233	614
Nerol	1422	571	119	690	680	877



## Anexo 1. Continuación

Muestra	MosI-2	MosI-3	MosI-4	MosI-5	MosI-6	MosI-7
Variedad	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Moscatel
Procedencia	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica
Marca/productor	Viejo Tonel	Sotelo	JH Álvarez	Bellavista	Cholo Matías	Gran Racimo.Sotelo
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	17,7	19,3	21,4	84,4	22,8	22,9
Isobutanol	2,0	2,2	1,6	1,5	1,7	2,5
Acetato de metilo	3,9	4,2	5,8	3,9	6,3	4,7
Acetato de etilo	103	183	131	61,1	215	196
Propanol	34,1	49,3	41,5	56,2	52,3	47,9
Isobutanol	106	144	129	91,1	193	173
1-Butanol	5,0	3,1	2,5	2,8	2,3	3,5
2-Metil-1-butanol	77,0	88,8	97,1	106	109	98,4
3-Metil-1-butanol	410	424	470	550	508	504
3-Hidroxi-2-butanona	9,9	10,5	11,2	11,6	11,0	10,4
Lactato de etilo	67,5	79,1	44,4	42,9	35,7	71,9
1-Hexanol	3,9	3,7	1,8	3,4	3,7	3,6
Octanoato de etilo	0,8	0,8	0,6	1,7	0,7	0,9
Furfural	2,3	7,2	2,7	0,8	4,1	7,0
Ácido acético	119	175	110	23,6	98,3	164
2,3-Butanodiol	13,6	18,8	24,1	28,4	23,7	19,4
Succinato de dietilo	2,5	3,5	4,9	0,5	2,5	3,5
$\beta$ -Feniletanol	25,7	28,8	38,9	25,1	33,0	37,3
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	116	232	150	207	307	221
Butirato de etilo	118	163	112	223	70,2	190
Acetato de butilo	13,1	7,6	7,8	7,8	6,0	8,3
2-Metilbutirato de etilo	29,3	54,1	97,0	14,4	37,4	58,2
Isovalerato de etilo	90,6	145	220	31,8	97,1	147
Acetato de Isoamilo	244	362	244	1051	580	386
Hexanoato de etilo	110	119	93,2	173	86,7	107
<i>c</i> -Óxido de limoneno	74,2	73,9	61,1	32,7	63,8	46,4
<i>c</i> -3-Hexenol	174	328	133	50,3	103	289
<i>c</i> -Óxido de linalol	1172	1549	1644	415	856	1059
<i>t</i> -Óxido de linalol	1194	888	1834	374	642	636
$\alpha$ -Terpinoleno	44,3	46,8	66,9	103	47,0	33,0
Benzaldehído	101	129	97,8	45,7	88,4	163
Linalol	3597	2109	2267	3531	2452	1577
Furoato de etilo	14,6	20,5	11,5	6,6	11,3	20,1
Fenilacetaldéhído	6,1	5,9	7,6	5,8	5,6	5,9
Decanoato de etilo	930	658	406	2616	522	1073
$\alpha$ -Terpineol	1329	1216	997	841	1101	905
Acetato de Nerilo	1,7	1,5	1,4	1,6	1,5	1,3
$\beta$ -Citronellol	626	364	518	671	504	261
Nerol	1290	369	631	1351	405	256
$\beta$ -Damascenona	59,1	41,9	37,8	56,5	43,0	40,9





## Anexo 1. Continuación

Muestra	MosL-2	MosL-3	MosM-1	TA-1	TI-3	TI-4
Variedad	Moscatel	Moscatel	Moscatel	Torontel	Torontel	Torontel
Procedencia	Lima	Lima	Moquegua	Arequipa	Ica	Ica
Marca/productor	Sarcay	Gran Cruz	Biondi	Cepas de Loro	Tres Generaciones	Sotelo
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	46,9	14,9	28,9	38,7	16,9	27,2
Isobutanol	1,5	1,5	1,3	1,5	2,1	2,2
Acetato de metilo	4,3	3,1	3,0	3,4	4,0	2,9
Acetato de etilo	79,1	30,0	60,3	28,1	145	245
Propanol	54,2	33,1	35,9	126	100	51,9
Isobutanol	159	95,5	80,5	96,6	176	153
1-Butanol	1,7	3,9	2,4	2,5	4,7	3,3
2-Metil-1-butanol	75,7	115	119	66,5	78,5	71,7
3-Metil-1-butanol	329	505	498	303	399	367
3-Hidroxi-2-butanona	15,0	9,8	9,7	10,6	10,2	10,3
Lactato de etilo	47,6	17,8	25,4	13,7	31,7	102
1-Hexanol	2,6	2,4	2,4	3,8	7,2	3,8
Octanoato de etilo	0,2	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6
Furfural	2,8	3,4	0,5	2,0	2,7	6,8
Ácido acético	177	98,7	57,2	30,7	150	188
2,3-Butanodiol	33,3	32,1	10,2	41,9	20,7	15,9
Succinato de dietilo	0,4	2,4	3,8	1,5	1,8	2,2
$\beta$ -Feniletanol	30,6	49,6	16,5	13,3	16,6	23,4
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	89,8	50,1	78,3	68,4	221	156
Butirato de etilo	41,4	60,7	89,9	44,9	114	104
Acetato de butilo	1,7	5,4	3,0	2,9	11,0	18,0
2-Metilbutirato de etilo	7,9	35,4	17,8	16,3	11,0	29,0
Isovalerato de etilo	17,4	73,7	33,8	42,4	27,1	71,7
Acetato de Isoamilo	130	403	525	213	506	282
Hexanoato de etilo	35,9	92,2	91,7	78,4	130	134
<i>c</i> -Óxido de limoneno	24,8	16,0	26,2	40,8	133	89,9
<i>c</i> -3-Hexenol	99,0	81,8	92,8	356	1021	734
<i>c</i> -Óxido de linalol	520	278	351	1397	2901	1803
<i>t</i> -Óxido de linalol	440	207	343	967	1537	1029
$\alpha$ -Terpinoleno	257	38,2	110	156	112	72,7
Benzaldehído	61,0	52,9	39,0	60,6	118	119
Linalol	2669	1396	2141	5396	9223	4828
Furoato de etilo	7,8	17,3	4,7	5,0	20,6	28,5
Fenilacetaldehído	4,7	5,5	2,5	3,7	7,8	25,5
Decanoato de etilo	200	1154	766	666	993	600
$\alpha$ -Terpineol	725	400	439	1786	4191	2556
Acetato de Nerilo	0,9	1,3	1,0	1,0	1,2	1,6
$\beta$ -Citronellol	1016	181	787	976	959	493
Nerol	1242	207	1017	1117	1547	371
$\beta$ -Damascenona	26,1	42,5	59,4	10,8	146	58,7



## Anexo 1. Continuación

Muestra	TI-5	TI-6	TI-7	TI-8	TI-9	TI-10
Variedad	Torontel	Torontel	Torontel	Torontel	Torontel	Torontel
Procedencia	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica
Marca/productor	El Catador	Lovera	Viejo Tonel	Cholo Matías	Don Saturnino	Payet
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	31,2	28,3	38,0	25,7	46,4	40,9
Isobutanal	1,4	1,8	2,0	1,8	2,2	1,4
Acetato de metilo	2,8	3,3	4,3	5,6	4,9	3,9
Acetato de etilo	221	244	244	162	131	64,4
Propanol	70,7	64,8	68,0	78,6	59,8	122
Isobutanol	127	163	97,6	190	83,9	88,9
1-Butanol	53,1	11,0	18,6	2,4	8,7	2,3
2-Metil-1-butanol	58,9	94,7	46,7	82,1	43,3	56,9
3-Metil-1-butanol	306	510	218	404	230	341
3-Hidroxi-2-butanona	23,6	10,9	23,4	12,7	15,0	9,7
Lactato de etilo	64,0	63,8	65,8	32,1	89,8	22,7
1-Hexanol	6,4	2,8	5,7	6,3	4,2	3,9
Octanoato de etilo	0,9	0,6	0,5	0,3	0,3	1,0
Furfural	3,2	2,6	5,6	5,1	5,0	2,8
Ácido acético	180	182	226	154	167	41,6
2,3-Butanodiol	26,5	21,9	18,7	21,7	18,4	11,9
Succinato de dietilo	2,0	2,5	1,1	1,2	0,9	0,4
$\beta$ -Feniletanol	14,2	41,0	8,7	19,0	5,9	3,5
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	268	315	190	291	107	331
Butirato de etilo	730	387	368	77,3	195	197
Acetato de butilo	61,7	16,8	27,0	4,9	10,8	9,0
2-Metilbutirato de etilo	39,9	86,2	19,6	28,8	12,2	4,5
Isovalerato de etilo	129	223	57,1	69,6	28,3	14,0
Acetato de Isoamilo	258	350	159	417	152	1433
Hexanoato de etilo	130	107	83,5	111	82,6	171
<i>c</i> -Óxido de limoneno	83,1	69,9	159	108	81,4	63,7
<i>c</i> -3-Hexenol	1070	646	735	770	375	596
<i>c</i> -Óxido de linalol	3234	1778	3338	2782	2231	1747
<i>t</i> -Óxido de linalol	1665	966	1397	1344	1139	999
$\alpha$ -Terpinoleno	72,3	77,4	170	68,0	86,2	178
Benzaldehído	163	93,8	138	163	103	35,8
Linalol	5711	5077	8442	5172	5445	8190
Furoato de etilo	20,3	19,4	20,5	19,1	15,6	13,5
Fenilacetaldehído	5,7	8,9	3,5	6,7	5,3	6,1
Decanoato de etilo	705	828	473	347	242	2353
$\alpha$ -Terpineol	2894	2261	5148	2652	2618	2555
Acetato de Nerilo	1,3	1,4	1,1	1,5	1,3	1,2
$\beta$ -Citronellol	563	682	1080	550	624	687
Nerol	962	941	1520	741	821	1500
$\beta$ -Damascenona	81,8	79,2	99,2	68,6	58,0	4,6



## Anexo 1. Continuación

Muestra	TI-11	TL-1	TL-2	TL-3	TM-1	IA-2
Variedad	Torontel	Torontel	Torontel	Torontel	Torontel	Italia
Procedencia	Ica	Lima	Lima	Lima	Moquegua	Arequipa
Marca/productor	Grimaldi	Gran Cruz	El Sarcay	Gran Cruz 2	Biondi	Don Maurillo
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	20,6	12,6	44,6	43,1	118	66,8
Isobutanal	3,6	1,5	1,5	2,0	1,6	1,7
Acetato de metilo	4,2	2,2	3,8	2,1	3,5	2,5
Acetato de etilo	84,8	84,9	180	117	83,5	319
Propanol	68,5	68,2	74,9	40,2	146	43,3
Isobutanol	195	99,3	99,5	91,3	94,6	148
1-Butanol	2,3	2,8	3,0	2,1	2,1	2,0
2-Metil-1-butanol	65,1	51,6	52,3	48,1	57,4	97,6
3-Metil-1-butanol	281	262	270	233	311	403
3-Hidroxi-2-butanona	15,6	10,5	15,9	11,0	14,2	17,0
Lactato de etilo	77,1	26,8	28,1	40,7	10,8	44,3
1-Hexanol	5,6	5,4	4,7	4,0	4,7	2,3
Octanoato de etilo	0,5	0,4	0,5	0,3	1,7	0,8
Furfural	8,0	3,9	4,2	4,3	1,2	0,7
Ácido acético	127	328	326	272	26,1	251
2,3-Butanodiol	28,3	36,3	28,3	19,9	15,9	36,5
Succinato de dietilo	1,1	0,6	0,5	0,4	0,4	2,6
$\beta$ -Feniletanol	12,7	15,7	14,0	18,4	2,1	37,5
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	161	72,0	121	66,2	329	350
Butirato de etilo	72,3	23,3	45,3	16,0	162	129
Acetato de butilo	5,6	2,8	4,4	2,7	8,8	12,1
2-Metilbutirato de etilo	21,5	6,8	11,6	1,1	11,3	201
Isovalerato de etilo	53,5	15,8	34,2	2,9	31,0	494
Acetato de Isoamilo	214	80,0	186	73,9	1052	490
Hexanoato de etilo	94,3	46,4	80,1	12,6	169	146
<i>c</i> -Óxido de limoneno	262	38,2	59,7	81,0	53,8	22,5
<i>c</i> -3-Hexenol	938	488	443	811	338	317
<i>c</i> -Óxido de linalol	2853	1758	1758	2118	961	444
<i>t</i> -Óxido de linalol	1153	958	972	1227	594	290
$\alpha$ -Terpinoleno	148	106	117	377	195	55,1
Benzaldehído	71,8	34,7	57,9	56,3	26,9	95,2
Linalol	11695	4813	4845	10460	7179	2092
Furoato de etilo	35,0	18,5	16,7	11,5	8,5	11,9
Fenilacetaldehído	10,8	4,4	6,5	2,4	2,9	17,1
Decanoato de etilo	457	191	409	89,4	6285	352
$\alpha$ -Terpineol	5954	2515	2052	4601	1804	2130
Acetato de Nerilo	1,5	0,6	1,0	1,5	1,9	0,2
$\beta$ -Citronellol	1717	796	757	1959	565	484
Nerol	1376	808	821	2411	1324	230
$\beta$ -Damascenona	54,8	67,8	70,4	24,3	87,1	28,9



## Anexo 1. Continuación

Muestra	IA-3	IA-4	IA-5	IA-6	IA-7	II-2
<b>Variedad</b>	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia
<b>Procedencia</b>	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Arequipa	Ica
<b>Marca/productor</b>	Majes Tradición	Cepas de Loro	La Hacienda del Abuelo	Mi Ídolo	Los Portales	Sotelo
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>					
Acetaldehído	66,4	14,1	29,3	28,4	26,0	32,5
Isobutanal	1,4	1,5	1,4	1,5	1,8	2,2
Acetato de metilo	4,3	2,6	2,8	2,8	3,2	4,1
Acetato de etilo	37,0	66,7	54,8	70,0	141	187
Propanol	43,7	95,3	82,5	63,9	148	46,1
Isobutanol	83,5	79,3	93,0	51,2	106	204
1-Butanol	3,9	3,7	2,6	3,6	3,6	2,0
2-Metil-1-butanol	81,6	56,7	56,8	38,8	57,5	87,8
3-Metil-1-butanol	360	268	227	190	325	411
3-Hidroxi-2-butanona	10,7	9,7	15,8	10,7	24,6	10,6
Lactato de etilo	11,1	25,7	68,9	26,3	24,7	45,4
1-Hexanol	1,8	1,2	2,1	2,5	4,9	2,6
Octanoato de etilo	1,2	1,3	0,4	0,4	0,4	0,4
Furfural	1,1	2,8	2,0	3,7	1,8	6,9
Ácido acético	38,1	77,3	118	141	128	148
2,3-Butanodiol	22,0	36,7	32,3	43,5	13,9	17,3
Succinato de dietilo	0,6	2,6	0,8	0,5	0,7	0,7
$\beta$ -Feniletanol	14,7	12,7	14,8	13,9	12,1	29,9
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>					
Acetato de isobutilo	43,7	251	124	48,5	200	297
Butirato de etilo	111	173	284	42,3	325	75,1
Acetato de butilo	5,1	8,4	10,0	3,8	5,5	11,6
2-Metilbutirato de etilo	144	15,5	51,9	13,7	19,3	36,6
Isovalerato de etilo	277	36,4	110	39,6	68,4	76,4
Acetato de Isoamilo	55,6	1110	368	86,4	343	310
Hexanoato de etilo	148	163	89,9	60,2	98,9	65,3
<i>c</i> -Óxido de limoneno	19,1	65,3	4,6	77,5	49,3	59,0
<i>c</i> -3-Hexenol	324	318	144	375	2356	1499
<i>c</i> -Óxido de linalol	702	1486	79,1	1645	1211	1152
<i>t</i> -Óxido de linalol	512	880	54,7	930	793	548
$\alpha$ -Terpinoleno	98,4	151,5	8,0	466	123	101
Benzaldehído	64,2	96,9	92,3	76,4	97,1	543
Linalol	1814	871	170	10425	8492	4074
Furoato de etilo	25,1	9,8	28,9	20,5	15,4	34,5
Fenilacetaldéhid	5,1	5,3	8,7	5,7	3,4	6,0
Decanoato de etilo	642	1734	1074	855	373	514
$\alpha$ -Terpineol	3694	3273	74	4290	3204	4258
Acetato de Nerilo	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
$\beta$ -Citronellol	387	630	47,1	1507	1064	1117
Nerol	211	1467	29,4	2024	1390	446
$\beta$ -Damascenona	22,5	64,8	25,1	89,4	86,5	60,2





## Anexo 1. Continuación

Muestra	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8
Variedad	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia
Procedencia	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica	Ica
Marca/productor	JH Yanquiza	Cholo Matías	Don Benito	Cholo Matías (Rosada)	Viejo Tonel	Bellavista 2006
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	90,5	12,1	41,9	37,1	53,0	56,7
Isobutanol	1,7	1,7	1,9	3,1	2,1	1,5
Acetato de metilo	4,9	4,3	3,5	5,7	4,0	3,4
Acetato de etilo	388	113	125	455	292	228
Propanol	43,4	63,7	67,2	77,1	52,4	65,6
Isobutanol	63,1	162	144	235	72,8	81,3
1-Butanol	5,3	2,0	3,2	2,6	12,1	2,4
2-Metil-1-butanol	38,6	86,9	54,3	79,4	40,6	49,5
3-Metil-1-butanol	182	434	225	370	195	272
3-Hidroxi-2-butanona	40,0	9,7	12,8	31,4	32,2	10,8
Lactato de etilo	40,0	23,1	36,4	69,4	72,9	22,4
1-Hexanol	2,4	2,3	3,1	7,3	3,6	5,9
Octanoato de etilo	0,6	0,7	0,4	0,6	0,3	0,5
Furfural	1,7	3,9	6,0	8,4	4,8	1,4
Ácido acético	512	166	102	158	247	219
2,3-Butanodiol	22,6	32,9	32,4	20,3	20,8	29,2
Succinato de dietilo	0,7	4,4	0,8	1,3	0,8	1,7
$\beta$ -Feniletanol	10,9	28,1	14,1	12,6	8,0	9,0
Compuesto	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	198	229	197	920	182	225
Butirato de etilo	326	227	64,3	72,6	159	69,8
Acetato de butilo	16,6	9,4	11,7	14,1	25,2	10,0
2-Metilbutirato de etilo	22,0	35,1	19,8	23,7	10,0	8,0
Isovalerato de etilo	62,4	95,1	62,5	60,9	33,3	21,5
Acetato de Isoamilo	208	528	170	535	181	404
Hexanoato de etilo	70,4	140	64,6	106	48,9	101
<i>c</i> -Óxido de limoneno	65,0	54,3	44,6	64,3	113	76,7
<i>c</i> -3-Hexenol	1241	502	1273	406	788	288
<i>c</i> -Óxido de linalol	2381	1587	1394	1325	2093	1115
<i>t</i> -Óxido de linalol	788	734	704	626	895	679
$\alpha$ -Terpinoleno	147	47,2	70,4	44,3	159	293
Benzaldehído	235	108	84,9	235	166	29,3
Linalol	5143	4778	5860	3766	8780	7280
Furoato de etilo	26,3	16,9	19,7	39,3	19,7	18,3
Fenilacetaldehído	3,3	5,6	5,4	4,0	2,1	3,6
Decanoato de etilo	1274	263	405	436	252	542
$\alpha$ -Terpineol	4987	2376	3619	2312	5205	2748
Acetato de Nerilo	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
$\beta$ -Citronellol	559	515	646	383	905	1282
Nerol	700	683	880	282	1227	1048
$\beta$ -Damascenona	63,9	79,3	90,8	89,8	86,0	65,1



## Anexo 1. Continuación

Muestra	II-9	II-10	IL-2	IL-3	IL-4	IL-5
Variedad	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia
Procedencia	Ica	Ica	Lima	Lima	Lima	Lima
Marca/productor	Tunga	Grimaldi	Don Onorato	Pancho Fierro	Chumbiauca	Andrés Arias
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	19,1	27,2	49,0	27,7	13,0	49,1
Isobutanol	1,8	3,1	1,4	3,7	1,5	1,6
Acetato de metilo	4,1	3,6	3,3	5,1	2,8	3,1
Acetato de etilo	255	76,1	260	367	168	90,6
Propanol	108	52,7	60,6	57,9	44,0	35,4
Isobutanol	149	142	79,9	194	137	115
1-Butanol	59,8	2,7	2,8	3,2	1,3	2,7
2-Metil-1-butanol	68,7	67,9	40,8	60,7	65,8	72,5
3-Metil-1-butanol	366	251	190	200	354	324
3-Hidroxi-2-butanona	9,9	34,9	14,1	10,2	9,7	11,7
Lactato de etilo	50,6	39,9	33,6	167	37,6	13,2
1-Hexanol	2,4	1,9	5,1	2,1	1,8	1,7
Octanoato de etilo	0,3	0,6	0,4	0,7	0,2	0,7
Furfural	5,6	9,2	0,5	1,3	2,6	2,4
Ácido acético	177	123	273	317	154	185
2,3-Butanodiol	32,6	29,6	36,7	22,9	22,8	37,7
Succinato de dietilo	1,5	0,7	0,5	1,2	2,0	1,1
β-Feniletanol	30,9	17,3	20,1	18,1	42,1	25,5
	Concentración (μg/L)					
Acetato de isobutilo	362	125	95,6	633	193	98,0
Butirato de etilo	1141	62,2	207	66,9	50,5	77,5
Acetato de butilo	78,1	9,1	7,4	13,4	3,5	2,2
2-Metilbutirato de etilo	58,4	15,8	40,5	53,1	45,6	15,5
Isovalerato de etilo	168	37,0	84,3	134	120	37,5
Acetato de Isoamilo	288	208	279	230	162	262
Hexanoato de etilo	85,3	69,9	70,2	82,4	40,3	77,3
c-Óxido de limoneno	60,2	107	3,6	76,0	26,9	2,4
c-3-Hexenol	640	965	112	263	1045	72,2
c-Óxido de linalol	1769	2492	61,9	1800	758	48,6
t-Óxido de linalol	747	1105	39,6	423	401	32,5
α-Terpinoleno	117	117	5,9	84,5	103	11,1
Benzaldehído	212	62,0	66,3	419	40,9	69,5
Linalol	4532	8449	128	2714	5660	330
Furoato de etilo	10,6	37,8	21,3	24,1	16,5	24,5
Fenilacetaldéhid	4,2	10,1	5,1	16,3	6,0	4,7
Decanoato de etilo	304	602	1485	286	44,6	442
α-Terpineol	3220	5597	56	3342	2721	146
Acetato de Nerilo	<0,2	<0,2	2,5	<0,2	<0,2	1,2
β-Citronellol	673	1307	36,9	485	681	79,4
Nerol	831	1138	27,8	385	983	59,3
β-Damascenona	77,8	72,4	20,5	33,3	24,3	33,9



## Anexo 1. Continuación

Muestra	IL-6	IL-7	IM-1	IM-2	IM-3	IM-4
<b>Variedad</b>	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia
<b>Procedencia</b>	Lima	Lima	Moquegua	Moquegua	Moquegua	Moquegua
<b>Marca/productor</b>	El Sarcay	Gran Cruz	El Mocho	Don Camilo	Biondi	Don Cirilo
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>					
Acetaldehído	24,0	21,4	72,4	65,6	30,2	135
Isobutanol	1,6	1,8	1,4	1,5	1,4	1,6
Acetato de metilo	3,2	3,2	3,2	5,4	4,2	5,1
Acetato de etilo	143	226	68,0	135	50,6	407
Propanol	52,3	44,8	63,1	56,7	106	47,6
Isobutanol	79,8	76,8	107	94,1	79,7	64,8
1-Butanol	3,0	2,6	4,3	3,9	5,4	3,4
2-Metil-1-butanol	44,3	46,9	67,2	54,2	51,8	37,8
3-Metil-1-butanol	215	227	293	214	243	160
3-Hidroxi-2-butanona	10,4	11,7	10,8	10,8	10,3	21,9
Lactato de etilo	81,8	89,2	16,8	21,2	16,5	42,5
1-Hexanol	2,6	2,0	2,1	3,3	2,0	4,2
Octanoato de etilo	0,4	0,5	0,8	0,3	0,6	0,3
Furfural	4,0	8,0	1,7	1,6	3,2	11,0
Ácido acético	139	315	75,4	194	37,6	325
2,3-Butanodiol	19,8	24,1	21,3	15,0	25,7	14,6
Succinato de dietilo	0,5	0,5	0,9	0,5	0,5	0,5
$\beta$ -Feniletanol	11,4	15,9	9,1	5,9	9,2	3,7
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>					
Acetato de isobutilo	74,3	144	81,7	85,3	79,1	162
Butirato de etilo	34,9	45,1	121	71,5	64,8	33,6
Acetato de butilo	3,1	3,6	4,6	2,6	3,0	5,0
2-Metilbutirato de etilo	8,0	10,6	10,3	6,9	9,4	14,7
Isovalerato de etilo	20,4	34,4	28,4	15,9	25,0	31,5
Acetato de Isoamilo	84,3	216	343	71,1	278	126
Hexanoato de etilo	40,0	57,4	77,8	39,0	65,8	38,9
<i>c</i> -Óxido de limoneno	32,9	105	31,1	16,9	24,2	60,4
<i>c</i> -3-Hexenol	606	294	384	193	311	328
<i>c</i> -Óxido de linalol	940	1507	685	339	737	1155
<i>t</i> -Óxido de linalol	476	585	415	204	398	380
$\alpha$ -Terpinoleno	133	158	142	76,8	84,1	195
Benzaldehído	94,4	123	26,9	36,4	38,0	106
Linalol	5545	6684	6508	4201	4091	4672
Furoato de etilo	17,1	20,0	7,3	7,4	6,2	7,4
Fenilacetaldéhid	3,3	4,1	2,4	1,7	2,3	0,5
Decanoato de etilo	171	255	1011	130	183	107
$\alpha$ -Terpineol	3473	4229	2242	1579	1658	3856
Acetato de Nerilo	1,8	<0,2	1,9	<0,2	<0,2	<0,2
$\beta$ -Citronellol	741	806	532	530	563	650
Nerol	970	1012	1176	748	703	762
$\beta$ -Damascenona	40,8	66,7	71,9	29,4	50,8	31,3



## Anexo 1. Continuación

Muestra	IM-6	IM-7	IM-8	IT-2	IT-4	IT-5	IT-6
Variedad	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia
Procedencia	Moquegua	Moquegua	Moquegua	Tacna	Tacna	Tacna	Tacna
Marca/productor	Jiménez	Parras y Reyes	Paredes	Cerro Blanco	El Huerto de mi Amada	Don César	Carabantes
Compuesto	Concentración (mg/L)						
Acetaldehído	37,7	31,9	46,2	144	38,6	28,5	50,8
Isobutanol	1,7	1,4	1,5	1,9	1,5	2,5	1,7
Acetato de metilo	3,6	2,7	2,8	6,5	3,2	3,0	3,6
Acetato de etilo	230	42,8	46,6	172	132	148	218
Propanol	55,5	103	103	50,1	57,5	55,4	59,5
Isobutanol	71,4	86,3	107	104	53,1	189	80,5
1-Butanol	3,5	5,2	4,8	8,4	3,0	9,2	3,8
2-Metil-1-butanol	37,7	54,1	65,4	93,8	35,5	86,1	46,1
3-Metil-1-butanol	169	264	329	441	170	374	207
3-Hidroxi-2-butanona	13,8	10,3	11,1	11,1	11,5	11,0	12,5
Lactato de etilo	56,0	16,0	44,3	16,1	25,1	28,6	25,6
1-Hexanol	3,3	3,3	4,1	2,0	2,6	1,1	3,5
Octanoato de etilo	0,4	0,2	0,3	1,6	0,3	0,6	0,4
Furfural	6,8	1,8	1,4	3,3	7,7	2,6	4,2
Ácido acético	99,4	77,6	60,8	156	179	179	200
2,3-Butanodiol	26,2	23,7	16,7	32,2	34,0	36,2	37,9
Succinato de dietilo	0,7	0,5	0,9	0,7	0,5	4,5	0,6
$\beta$ -Feniletanol	6,9	9,0	7,9	39,4	9,0	20,7	16,9
	Concentración ( $\mu$ g/L)						
Acetato de isobutilo	83,2	20,2	27,6	452	185	158	95,6
Butirato de etilo	142	23,4	29,8	351	308	49,8	208
Acetato de butilo	5,6	1,6	1,0	8,9	7,1	7,5	8,2
2-Metilbutirato de etilo	12,4	2,8	5,9	58,2	69,3	34,4	38,5
Isovalerato de etilo	38,3	9,1	16,3	265	165	79,8	84,3
Acetato de Isoamilo	81,9	54,5	40,0	270	2132	147	279
Hexanoato de etilo	37,7	15,7	20,2	97,8	82,5	68,0	70,1
c-Óxido de limoneno	41,5	18,9	19,2	17,1	26,7	45,9	3,7
c-3-Hexenol	543	339	742	67,3	244	541	112
c-Óxido de linalol	728	458	349	490	719	977	61,9
t-Óxido de linalol	355	257	175	294	407	556	39,6
$\alpha$ -Terpinoleno	113	137	85,6	138	94,8	271	6,3
Benzaldehído	108	13,3	36,3	671	102	2482	69,4
Linalol	4895	5006	3476	2970	3057	6195	128
Furoato de etilo	8,9	4,0	7,6	7,7	5,3	9,4	18,3
Fenilacetaldehído	0,8	0,7	0,8	6,0	2,4	14,0	5,0
Decanoato de etilo	181	107	73	677	359	242	1485
$\alpha$ -Terpineol	3036	1475	1250	1302	1317	2527	55,8
Acetato de Nerilo	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
$\beta$ -Citronellol	688	585	609	616	593	975	36,9
Nerol	745	1046	642	637	577	1273	28,5





## Anexo 1. Continuación

Muestra	MVNA-3	MVNA-4	MVNA-6	MVNA-8	MVNA-9	MVNA-10
Variedad	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta	Quebranta
Procedencia	Lima	Lima	Lima	Ica	Ica	Ica
Marca/productor	Don Santiago	Andrés Arias	El Sarcay	Tres Generaciones	Viejo Tonel	Viña Don Saturnino
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	30,5	38,3	112	88,0	107	169
Isobutanol	1,6	2,4	2,1	1,4	3,2	2,3
Acetato de metilo	3,3	4,8	5,2	6,9	6,2	5,8
Acetato de etilo	54,7	129	82,6	87,6	67,8	73,2
Propanol	44,9	39,9	36,7	77,6	26,1	33,3
Isobutanol	39,3	167	138	204	118	132
1-Butanol	2,9	3,2	2,7	3,9	7,8	3,9
2-Metil-1-butanol	48,7	113	101	127	105	117
3-Metil-1-butanol	207	552	560	557	559	658
3-Hidroxi-2-butanona	10,3	10,3	15,1	12,2	11,4	16,1
Lactato de etilo	11,1	20,9	24,0	15,9	36,4	25,1
1-Hexanol	1,7	3,2	3,4	5,2	3,5	3,9
Octanoato de etilo	3,9	0,7	0,7	1,5	0,7	0,9
Furfural	1,6	2,9	4,5	2,1	3,4	6,9
Ácido acético	39,7	141	94,1	128	69,7	87,2
2,3-Butanodiol	21,0	14,4	20,4	22,3	14,5	22,1
Succinato de dietilo	0,6	2,0	1,3	0,5	1,9	1,3
$\beta$ -Feniletanol	6,4	35,8	40,5	32,5	34,1	53,1
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	236	284	195	316	103	122
Butirato de etilo	460	137	164	110	185	164
Acetato de butilo	18,8	10,1	3,6	8,7	9,5	6,4
2-Metilbutirato de etilo	8,8	34,8	84,4	21,6	27,3	60,7
Isovalerato de etilo	24,9	77,8	199	58,0	53,9	148
Acetato de Isoamilo	2300	988	568	1044	447	492
Hexanoato de etilo	179	130	144	137	113	122
<i>c</i> -Óxido de limoneno	3,0	29,0	21,3	2,5	5,3	8,5
<i>c</i> -3-Hexenol	83,9	143	412	105	106	82,7
<i>c</i> -Óxido de linalol	49,5	422	574	63,6	63,4	151
<i>t</i> -Óxido de linalol	30,6	303	318	49,4	35,5	86,8
$\alpha$ -Terpinoleno	2,8	28,1	39,6	3,6	7,5	10,9
Benzaldehído	51,5	103	262	95,5	64,8	167
Linalol	213	1766	2198	90,8	285	442
Furoato de etilo	56,6	34,2	30,5	13,3	32,3	40,4
Fenilacetaldéhid	0,7	6,2	13,1	6,4	8,0	9,0
Decanoato de etilo	11541	2029	607	5492	518	783
$\alpha$ -Terpineol	49,6	525	1072	38,1	88,1	173
Acetato de Nerilo	0,9	2,8	3,3	2,1	1,9	2,1
$\beta$ -Citronellol	22,9	313	280	47,6	53,1	54,5
Nerol	32,1	231	256	26,1	47,7	50,2
$\beta$ -Damascenona	70,1	90,5	85,3	38,7	46,5	46,8



## Anexo 1. Continuación

Muestra	MVA-3	MVA-5	MVA-6	MVA-8	MVA-9	MVA-10
<b>Variedad</b>	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia	Italia
<b>Procedencia</b>	Lima	Lima	Lima	Arequipa	Arequipa	Moquegua
<b>Marca/productor</b>	Don Santiago	Andrés Arias	Gran Cruz	Cepas de Loro	Don Octavio	Biondi
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>					
Acetaldehído	45,5	144	618	39,8	32,1	97,6
Isobutanol	1,7	1,6	1,7	2,1	1,5	2,0
Acetato de metilo	5,6	3,8	4,0	3,7	3,6	4,8
Acetato de etilo	224	165	62	49,0	260	145
Propanol	73,3	67,7	153	87,8	42,8	36,7
Isobutanol	68,3	115	152	89,0	93,2	100
1-Butanol	3,7	3,4	4,0	1,9	17,6	6,8
2-Metil-1-butanol	44,0	57,8	92,6	54,4	67,1	48,3
3-Metil-1-butanol	218	280	565	349	370	246
3-Hidroxi-2-butanona	11,8	22,9	45,2	10,9	9,9	14,6
Lactato de etilo	67,7	28,5	11,0	12,7	51,8	37,2
1-Hexanol	2,7	2,6	3,9	2,0	9,6	1,1
Octanoato de etilo	0,9	0,7	3,1	1,6	0,5	0,6
Furfural	9,3	2,0	1,1	5,5	10,1	16,0
Ácido acético	148	168	8,5	8,0	338	303
2,3-Butanodiol	23,3	23,7	14,4	8,8	6,5	18,7
Succinato de dietilo	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8
$\beta$ -Feniletanol	10,5	12,5	11,6	18,6	12,0	26,2
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>					
Acetato de isobutilo	144	112	457	113	193	124
Butirato de etilo	113	61,2	142	136	56,7	391
Acetato de butilo	7,1	5,6	12,5	8,5	0,8	11,9
2-Metilbutirato de etilo	19,8	13,3	13,6	6,1	53,4	17,5
Isovalerato de etilo	53,2	46,2	39,2	22,5	82,7	47,6
Acetato de Isoamilo	279	164	1727	784	296	170
Hexanoato de etilo	107	89,9	124	135	76,7	92,3
<i>c</i> -Óxido de limoneno	55,2	43,3	86,0	75,8	101,4	43,7
<i>c</i> -3-Hexenol	589	711	935	370	420	78,9
<i>c</i> -Óxido de linalol	1655	1186	2112	1540	1741	1435
<i>t</i> -Óxido de linalol	720	737	1742	833	618	442
$\alpha$ -Terpinoleno	86,9	136	209	66,4	107	51,9
Benzaldehído	205	84,7	160	67,1	149	140
Linalol	6330	10542	14965	7702	8289	3086
Furoato de etilo	19,0	18,5	20,3	46,9	35,0	11,0
Fenilacetaldéhid	3,3	2,0	1,4	3,2	2,0	3,5
Decanoato de etilo	222	674	9473	1891	370	779
$\alpha$ -Terpineol	3684	4078	5174	3113	5727	1695
Acetato de Nerilo	<0,2	<0,2	3,8	<0,2	<0,2	<0,2
$\beta$ -Citronellol	846	1212	872	570	815	196
Nerol	933	2034	2050	930	1153	425
$\beta$ -Damascenona	79,1	122	368	55,4	117	75,2



## Anexo 1. Continuación

Muestra	QP-1	QP-2	QP-3	QP-4	QP-5	QP-6
Variedad	Quebranta Grandes Volúmenes	Quebranta Grandes Volúmenes	Quebranta Grandes Volúmenes	Quebranta Grandes Volúmenes	Quebranta Grandes Volúmenes	Quebranta Grandes Volúmenes
Procedencia	-	-	-	-	-	-
Marca/productor	La Botija	Montesierpe	Vargas	Ocucaje	Queirolo	Barsol
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	59,2	45,1	52,7	54,8	53,7	35,7
Isobutanal	2,3	4,5	1,7	2,4	2,5	3,0
Acetato de metilo	6,5	6,1	3,9	3,4	5,7	7,6
Acetato de etilo	79,2	618	436	110	100	166
Propanol	105	45,1	31,0	44,7	36,2	44,6
Isobutanol	25,8	88,9	77,2	86,6	122	188
1-Butanol	2,6	5,8	1,9	4,0	2,5	5,7
2-Metil-1-butanol	35,3	66,6	34,5	67,0	104	120
3-Metil-1-butanol	266	300	132	326	446	556
3-Hidroxi-2-butanona	12,8	31,7	11,1	10,8	11,5	12,1
Lactato de etilo	10,6	343	32,5	53,9	59,3	21,9
1-Hexanol	1,9	3,4	1,9	2,6	1,3	2,7
Octanoato de etilo	4,5	0,5	0,5	0,4	1,6	0,9
Furfural	10,6	24,4	6,6	3,5	2,7	6,4
Ácido acético	38,6	319	265	71,9	80,2	166
2,3-Butanodiol	31,7	12,1	10,5	15,1	29,6	21,2
Succinato de dietilo	0,6	3,8	0,5	2,2	4,3	2,9
$\beta$ -Feniletanol	13,6	14,9	13,5	5,2	31,3	37,8
Compuesto	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	142	407	374	72,1	195	288
Butirato de etilo	588	369	65,6	108	180	300
Acetato de butilo	16,8	29,4	9,0	6,7	10,9	10,7
2-Metilbutirato de etilo	14,2	55,1	34,2	19,0	71,9	248
Isovalerato de etilo	55,0	172	82,7	52,7	152	524
Acetato de Isoamilo	1927	372	257	156	815	251
Hexanoato de etilo	244	123	78,3	95,2	195	160
c-Óxido de limoneno	5,7	26,4	61,3	6,9	2,5	8,8
c-3-Hexenol	205	146	556	139	59,7	227
c-Óxido de linalol	102	429	2387	128	61,6	243
t-Óxido de linalol	59,8	153	1347	69,6	36,8	134
$\alpha$ -Terpinoleno	2,6	7,2	79,1	14,1	6,0	9,1
Benzaldehído	224	556	161	90,0	79,8	147
Linalol	78,0	112	5562	198	87,8	295
Furoato de etilo	128	74,1	30,9	32,5	21,2	29,7
Fenilacetaldhído	10,5	10,1	11,2	10,2	12,0	16,5
Decanoato de etilo	1613	81,8	800	257	2614	402
$\alpha$ -Terpineol	67,4	218	4539	158	76,4	309
Acetato de Nerilo	1,6	<0,2	<0,2	1,1	1,2	1,1
$\beta$ -Citronellol	11,6	39,7	662	31,0	28,7	43,7
Nerol	17,7	15,4	837	25,1	20,5	32,8
$\beta$ -Damascenona	29,2	38,5	66,2	13,5	15,1	18,6



## Anexo 1. Continuación

Muestra	QP-7	QP-8	IP-1	IP-2	IP-3	IP-4
Variedad	Quebranta Industrial	Quebranta Industrial	Italia Industrial	Italia Industrial	Italia Industrial	Italia Industrial
Procedencia	-	-	-	-	-	-
Marca/productor	Demonio de los Andes	Sol de Ica	La Botija	Montesierpe	Vargas	Ocucaje
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	71,2	88,1	55,5	51,9	20,2	59,4
Isobutanol	1,7	1,9	2,2	3,8	3,1	3,0
Acetato de metilo	3,4	5,5	5,7	10,5	5,0	3,5
Acetato de etilo	104	136	66,8	172	155	84,0
Propanol	163	60,2	194	86,2	92,4	50,5
Isobutanol	30,1	52,1	27,7	103	138	92,7
1-Butanol	3,3	5,7	2,9	4,3	3,9	4,4
2-Metil-1-butanol	44,6	56,5	33,9	59,5	52,9	77,5
3-Metil-1-butanol	328	253	255	232	220	390
3-Hidroxi-2-butanona	13,7	13,0	10,3	22,5	10,4	10,4
Lactato de etilo	10,6	50,3	12,8	355	176	37,7
1-Hexanol	2,2	2,9	1,1	3,4	2,1	2,3
Octanoato de etilo	5,6	0,4	2,4	0,4	0,5	0,5
Furfural	1,5	14,5	11,5	38,7	11,7	4,4
Ácido acético	39,7	132	7,7	85,3	180	19,6
2,3-Butanodiol	30,5	24,2	16,4	20,3	28,5	13,1
Succinato de dietilo	0,5	2,0	0,6	1,5	1,6	1,9
$\beta$ -Feniletanol	9,5	11,8	6,8	10,9	12,7	7,7
	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	233	109	247	106	158	98,2
Butirato de etilo	561	569	427	151	139	247
Acetato de butilo	31,3	10,0	27,2	6,4	7,9	11,5
2-Metilbutirato de etilo	16,8	108	9,4	15,6	22,6	19,7
Isovalerato de etilo	67,7	249	37,7	52,6	66,2	60,6
Acetato de Isoamilo	3422	142	2770	84,5	118	441
Hexanoato de etilo	229	133	202	68,0	71,2	141
<i>c</i> -Óxido de limoneno	1,2	6,7	90,5	272	131	66,5
<i>c</i> -3-Hexenol	119	220	342	566	928	518
<i>c</i> -Óxido de linalol	18,1	328	2210	3329	2550	1339
<i>t</i> -Óxido de linalol	12,6	177	854	446	880	595
$\alpha$ -Terpinoleno	2,8	6,6	69,0	68,3	56,1	41,6
Benzaldehído	66,8	284	583	809	379	139
Linalol	47,2	101	5389	3078	6852	4847
Furoato de etilo	48,8	60,7	59,5	61,8	25,9	41,1
Fenilacetaldehído	6,3	7,0	1,6	4,0	1,9	7,1
Decanoato de etilo	9800	91,4	665	69,8	134	205
$\alpha$ -Terpineol	17,7	154	4730	6803	5640	3698
Acetato de Nerilo	1,0	1,0	<0,2	<0,2	<0,2	1,4
$\beta$ -Citronellol	9,4	21,6	132	680	828	534
Nerol	9,8	22,9	461	253	1222	580
$\beta$ -Damascenona	41,6	8,8	91,9	119	111	43,9





## Anexo 1. Continuación

Muestra	IP-5	FNA-1	FNA-3	FNA-4	FA-1	FA-2
Variedad	Italia Industrial	Quebranta Falca	Quebranta Falca	Quebranta Falca	Italia Falca	Italia Falca
Procedencia	-	-	-	-	-	-
Marca/productor	Queirolo	Don Fede	La Blanco	Soria	Don Fede	Tres Generaciones IFCISO
Compuesto	Concentración (mg/L)					
Acetaldehído	48,6	34,1	5,8	26,9	29,4	19,7
Isobutanol	2,0	2,1	1,3	1,6	1,8	2,2
Acetato de metilo	4,1	4,1	3,6	4,3	4,4	6,3
Acetato de etilo	127	95,1	2,6	92,3	125	103
Propanol	51,8	22,4	47,6	57,8	50,5	41,5
Isobutanol	97,4	171	93,3	211	106	117
1-Butanol	2,7	7,5	65,7	20,4	4,6	5,8
2-Metil-1-butanol	79,2	132	70,6	127	63,8	68,6
3-Metil-1-butanol	362	619	378	601	338	345
3-Hidroxi-2-butanona	11,3	10,0	11,5	10,8	11,7	9,8
Lactato de etilo	42,3	27,6	33,4	22,4	91,9	41,3
1-Hexanol	1,6	4,7	1,6	4,0	4,5	2,4
Octanoato de etilo	1,2	1,2	0,1	0,4	0,9	0,6
Furfural	5,6	2,4	3,7	1,2	3,6	5,4
Ácido acético	114	158	173	89,1	111	140
2,3-Butanodiol	18,3	22,1	23,5	10,7	20,2	15,1
Succinato de dietilo	1,0	2,6	2,2	0,9	1,4	2,4
$\beta$ -Feniletanol	26,9	42,4	48,3	26,3	18,1	23,5
Compuesto	Concentración ( $\mu$ g/L)					
Acetato de isobutilo	172	187,1	19,4	78,5	207	163
Butirato de etilo	121	135	251	380	311	190
Acetato de butilo	10,3	13,1	11,9	12,2	11,7	11,7
2-Metilbutirato de etilo	76,1	34,5	8,5	18,7	32,7	48,1
Isovalerato de etilo	187	69,1	22,1	32,4	82,6	119
Acetato de Isoamilo	529	388	29,6	180	557	274
Hexanoato de etilo	150	230,3	11,5	40,3	154	101
<i>c</i> -Óxido de limoneno	40,9	154	44,9	2,4	97,9	115
<i>c</i> -3-Hexenol	361	185	397	108	451	692
<i>c</i> -Óxido de linalol	1127	79,0	759	78,1	1842	2347
<i>t</i> -Óxido de linalol	548	49,5	737	33,1	1013	1165
$\alpha$ -Terpinoleno	35,7	21,1	15,1	4,5	220	101
Benzaldehído	179	159	115	55,7	102	133
Linalol	4331	239	425	193	8047	6153
Furoato de etilo	18,8	27,3	32,9	10,3	16,5	44,5
Fenilacetaldehído	6,5	105,7	24,1	2,4	3,7	5,2
Decanoato de etilo	2070	2487	38	139	1254	798
$\alpha$ -Terpineol	2428	93	262	52	3117	4156
Acetato de Nerilo	1,4	1,8	1,6	0,7	<0,2	1,6
$\beta$ -Citronellol	581	59,4	110	45,8	1188	571
Nerol	678	43,3	71,2	39,5	1227	801

Muestra	IP-5	FNA-1	FNA-3	FNA-4	FA-1	FA-2
Variedad	Italia Industrial	Quebranta Falca	Quebranta Falca	Quebranta Falca	Italia Falca	Italia Falca
Procedencia	-	-	-	-	-	-
Marca/productor	Queirolo	Don Fede	La Blanco	Soria	Don Fede	Tres Generaciones IFCISO
Compuesto	Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )					
$\beta$ -Damascenona	62,8	58,9	21,8	16,9	113	143
Acetato de $\beta$ -feniletilo	734	2389	3743	917	753	1321
Geraniol	1031	43,3	100	56,1	2461	1264
Guaiacol	9,2	11,4	18,5	7,9	10,2	12,1
Alcohol bencílico	371	553	4054	385	472	752
Dihidrocinamato de etilo	9,3	3,0	41,1	22,2	2,0	2,0
c-Whiskylactona	7,7	<0,5	<0,5	<0,5	20,1	8,8
o-Cresol	10,2	9,0	20,4	8,1	7,7	7,0
$\gamma$ -Nonalactona	85,8	38,6	121	32,0	65,1	55,0
4-Etilguaiacol	97,5	4,7	3,5	26,8	5,6	63,2
m-Cresol	3,4	6,1	10,7	4,3	5,2	5,8
4-Propilguaiacol	1,6	0,5	0,6	3,4	<0,02	0,4
Cinamato de etilo	4,4	1,5	16,5	0,9	1,4	3,1
$\gamma$ -Decalactona	6,4	4,1	4,2	2,2	7,4	3,5
4-Etilfenol	470	10,6	18,6	39,4	11,6	13,1
$\delta$ -Decalactona	5,4	2,2	1,9	1,0	21,2	14,2
4-Vinilguaiacol	18,2	4,2	4,5	1,6	51,2	23,7
2,6-Dimetoxifenol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Farnesol	489	356	355	121	619	312
4-Vinilfenol	222	97,2	32,5	73,8	1354	170
Vanillina	1,8	8,2	1,0	0,2	2,7	4,3
Vanillato de metilo	<0,04	121	0,7	<0,04	<0,04	<0,04
Vanillato de etilo	4,5	92,0	2,1	<0,05	<0,05	<0,05
Acetovanillona	0,5	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Siringaldehído	<0,02	64,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

## Anexo 1. Continuación

Muestra	FA-3	FA-4	FA-5	FA-6	FA-7
Variedad	Italia Falca	Italia Falca	Italia Falca	Italia Falca	Italia Falca
Procedencia	-	-	-	-	-
Marca/productor	Tres Generaciones IFC2SO	Tres Generaciones IFICO	Tres Generaciones IFC2SO	La Blanco	Soria
<b>Compuesto</b>	<i>Concentración (mg/L)</i>				
Acetaldehído	17,4	17,6	18,8	20,8	280
Isobutanol	2,4	1,9	2,4	2,5	1,7
Acetato de metilo	7,0	5,6	6,6	6,6	6,4
Acetato de etilo	102	81,7	107	67,0	547
Propanol	37,9	39,6	39,1	41,2	80,9
Isobutanol	99,4	110	103	110	172
1-Butanol	5,2	5,6	5,3	12,9	70,2
2-Metil-1-butanol	59,8	67,5	61,1	74,4	62,8
3-Metil-1-butanol	298	333	306	318	371
3-Hidroxi-2-butanona	9,7	9,7	9,7	11,9	15,7
Lactato de etilo	39,9	42,5	41,4	42,0	32,5
1-Hexanol	2,2	2,5	2,3	1,6	3,9
Octanoato de etilo	0,5	0,5	0,4	0,3	0,7
Furfural	5,4	5,3	5,6	7,1	0,7
Ácido acético	142	140	135	30,4	316
2,3-Butanodiol	17,2	16,3	16,0	17,8	18,0
Succinato de dietilo	2,3	2,5	2,4	1,5	0,6
$\beta$ -Feniletanol	24,2	24,5	24,9	28,9	13,6
	<i>Concentración (<math>\mu</math>g/L)</i>				
Acetato de isobutilo	144	131	130	121	979
Butirato de etilo	185	152	168	252	2681
Acetato de butilo	10,1	9,7	8,5	15,5	204
2-Metilbutirato de etilo	55,4	36,7	48,0	6,3	329
Isovalerato de etilo	135	93,1	117	17,3	716
Acetato de Isoamilo	163	229	154	334	589
Hexanoato de etilo	90,2	86,8	80,2	58,1	145
c-Óxido de limoneno	118	104	114	73,9	117
c-3-Hexenol	690	694	645	667	946
c-Óxido de linalol	2449	2409	2327	1950	2390
t-Óxido de linalol	1127	1179	1129	935	1354
$\alpha$ -Terpinoleno	80,1	96,0	73,7	39,1	154
Benzaldehído	143	127	134	257	144
Linalol	5446	6078	4842	5645	4502
Furoato de etilo	46,9	42,9	42,1	34,8	12,4
Fenilacetaldehído	4,7	3,3	5,1	8,3	5,0
Decanoato de etilo	463	621	375	250	814
$\alpha$ -Terpineol	4314	4083	3946	3683	5301
Acetato de Nerilo	<0,2	<0,2	1,3	<0,2	<0,2
$\beta$ -Citronellol	521	566	490	633	1163
Nerol	726	800	692	646	623

Muestra	FA-3	FA-4	FA-5	FA-6	FA-7
Variedad	Italia Falca	Italia Falca	Italia Falca	Italia Falca	Italia Falca
Procedencia	-	-	-	-	-
Marca/productor	Tres Generaciones IFC2SO	Tres Generaciones IF1CO	Tres Generaciones IFC2CO	La Blanco	Soria
Compuesto	Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )				
$\beta$ -Damascenona	127	134	118	31,8	39,5
Acetato de $\beta$ -feniletilo	1255	1403	1245	4137	80,4
Geraniol	1198	1258	1145	1041	1526
Guaiacol	13,9	12,0	10,6	5,1	17,2
Alcohol bencílico	846	764	745	188	303
Dihidrocinamato de etilo	1,9	2,0	1,7	5,7	62,0
c-Whiskylactona	10,2	11,1	6,8	10,6	<0,5
o-Cresol	8,8	7,2	7,6	4,7	16,2
$\gamma$ -Nonalactona	58,2	53,4	50,6	67,9	59,3
4-Etilguaiacol	68,3	60,3	60,5	12,4	97,3
m-Cresol	5,8	5,3	4,8	3,8	10,6
4-Propilguaiacol	0,5	0,4	0,4	<0,02	<0,02
Cinamato de etilo	2,9	3,0	2,6	0,1	1,3
$\gamma$ -Decalactona	3,7	3,5	3,4	7,2	6,1
4-Etilfenol	13,8	12,6	12,0	24,0	404
$\delta$ -Decalactona	14,0	13,9	12,4	6,3	6,2
4-Vinilguaiacol	38,9	18,4	29,0	0,3	0,3
2,6-Dimetoxifenol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Farnesol	286	307	243	194	101
4-Vinilfenol	193	186	136	96,0	19,2
Vanillina	1,1	4,4	1,4	1,2	<0,03
Vanillato de metilo	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Vanillato de etilo	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Acetovanillona	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Siringaldehído	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02