INTERÉS DE LA ESPECTROSCOPÍA VIS-NIR PARA LA CARACTERIZACIÓN GLOBAL DE LA MADURACIÓN DE LA CABERNET FRANC

Marine LE MOIGNE[1], Chantal MAURY[1], Ronan SYMONEAUX[1], René SIRET[1], Dominique BERTRAND[2] & Frédérique JOURJON[1*]
[1] UMT VINITERA, Ecole Supérieure d'Agriculture, Laboratoire GRAPPE, Angers, Francia
[2] UMR de Sensométrie et de Chimiométrie, INRA/ENITIAA, Nantes, Francia
* E-mail address: f.jourjon@groupe-esa.com

Póster presentado en el Congreso OIV 2008

RESUMEN
La calidad de la fruta es un concepto complejo que tiene varias dimensiones. En el sector vitivinícola, se reconoce que la calidad del vino depende en gran medida de la calidad de la uva en el momento de la vendimia. Hoy en día, la evaluación de únicamente los parámetros tecnológicos clásicos de maduración (azúcares y acidez) ya no es suficiente para predecir, de forma completa y objetiva, el potencial enológico de las uvas. La búsqueda de nuevos indicadores de madurez acompañada, si es posible, de nuevas mediciones rápidas y no destructivas son los objetivos perseguidos por los profesionales del sector. Los métodos espectroscópicos pueden ser una alternativa eficaz a los análisis bioquímicos tradicionales. Su rapidez representa una ventaja importante y pueden ser aplicados además efectuando un control no destructivo de la muestra. En este contexto , el trabajo llevado a cabo por el laboratorio GRAPPE ha consistido en enfocar la madurez de las uvas a través de un planteamiento multicriterio basado en la reproducción de los métodos de detección. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para caracterizar la calidad global de las uvas Cabernet franc mediante el método visible/infrarrojo cercano.

INTRODUCCIÓN
Hoy en día, la degustación de las uvas [1, 2] directamente en el viñedo está siendo cada vez más utilizada por los profesionales del vino ya que ha demostrado ser un buena herramienta para la decisión de la fecha de cosecha. La degustación, a diferencia de los análisis químicos, permite evaluar la madurez fenólica, aromática y tecnológica de las uvas. Sin embargo, la degustación de las uvas se basa principalmente en la experiencia personal y hasta ahora existen pocos trabajos realizados para la validación del método. Por otro lado, la caracterización reológica de las uvas parece ser importante para efectuar el seguimiento del ablandamiento de las uvas durante la maduración [3]. Las modificaciones en la estructura de la pared celular implican cambios en las propiedades mecánicas. El conocimiento de los índices de textura puede, por lo tanto, proporcionar informaciones útiles para definir la madurez tecnológica y para optimizar la extracción fenólica. En otras frutas como las manzanas o los tomates, la textura es la principal característica a la hora de determinar la madurez de la fruta [4-7]. Además, la espectroscopía en el visible y en las regiones del infrarrojo [8] se está convirtiendo en una interesante técnica analítica para la determinación de parámetros cualitativos de los alimentos, como por ejemplo la textura. El NIR proporciona en pocos segundos un espectro que puede ser utilizado como un huella gracias a las herramientas quimiométricas. El principal objetivo de este estudio era evaluar la capacidad de los perfiles sensoriales y de las mediciones de la compresión para efectuar el seguimiento de la madurez de las uvas de dos añadas. En un segundo momento, se establecieron modelos de regresión (PLSR) para predecir parámetros reológicos a través de los espectros VisNIR.

MATERIALES Y MÉTODOS

El muestreo consistió en uvas de Cabernet Franc recogidas una vez a la semana durante los meses de septiembre de 2005 y 2006 (a estas añadas se les asignaron respectivamente los códigos A y B), y procedentes de tres parcelas situadas en el Valle del Loira: Chinon, Bourgueil y

Saint-Nicolas de Bourgueil (codificadas como P1, P2, P3, respectivamente). El punto de referencia para las dos vendimias fue el final del envero (t3= 3 semanas después del final del envero).

Perfil sensorial: un análisis sensorial descriptivo fue efectuado por un panel de 12 y 16 sujetos entrenados (vendimias 2005 y 2006 respectivamente). El análisis descriptivo cuantitativo durante la maduración de las uvas (4 estadios de maduración para cada vendimia) se baso en 30 descriptores [9, 10], y permitió una caracterización completa de las bayas, hollejos y pepitas. Los jurados (o panelistas) evaluaron la intensidad percibida de cada descriptor según una escala no estructurada comprendida entre los términos "muy débil" y "muy intenso". Todos los productos fueron evaluados por duplicado dentro de una misma sesión.

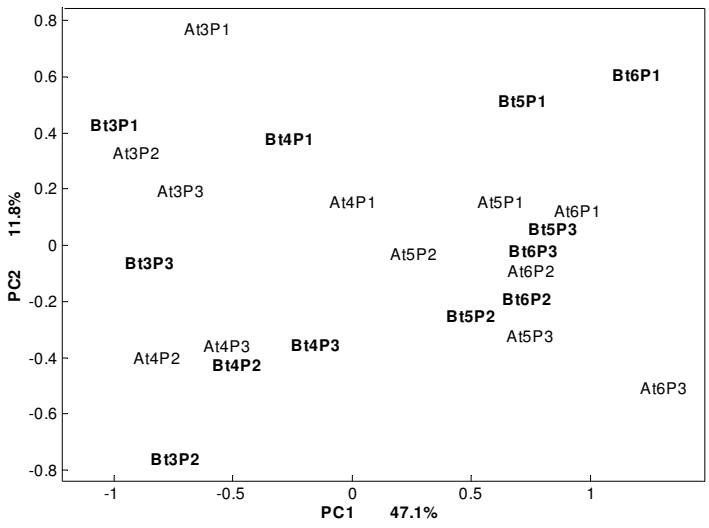
La compresión de las uvas, en dirección ecuatorial, fue llevada a cabo mediante una máquina de ensayo universal que utiliza dos placas paralelas. Las uvas fueron comprimidas en dos ocasiones con una deformación del 20 % de su altura a 50 $mm.min^{-1}$. Se analizaron las presiones comparándolas con las curvas de porcentajes de deformación y se estudiaron ocho parámetros. Los resultados fueron expresados en presión para que no dependiesen del diámetro de la fruta.

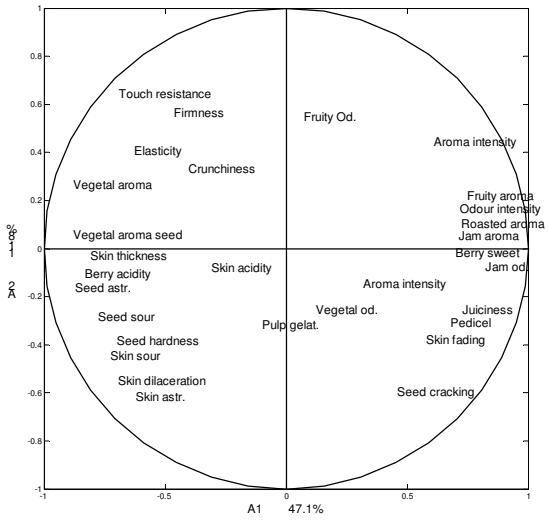
Los espectros VisNIR (de 400 a 2500 nm) fueron obtenidos directamente de dos caras opuestas de un mismo grano de uva intacto utilizando un espectrómetro Visible-NIR. El espectro de reflectancia obtenido, formado por 1050 valores individuales de log 1/R, fueron corregidos utilizando la corrección variable normal estándar [11].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución de las uvas durante la maduración utilizando el análisis sensorial y la compresión

Se efectuó el análisis de varianza de los 30 parámetros estudiados. Veinticinco descriptores fueron significativos a un nivel del 5% según la añada , 24 descriptores según el estadio de maduración y 13 descriptores según el tipo de parcela. Se efectuó un análisis de componentes principales (PCA) de los datos sensoriales (Figura 1), que fueron normalizados por añada para estudiar la posición relativa de cada uva dentro de la añada. El primer eje del PCA mostró que *la facilidad para separar el pedicelo, la dulzura, las notas de mermelada, el aroma tostado y el resquebrajamiento de las pepitas* aumentaba desde el estadio t3 hasta el estadio t6. Por el contrario *la resistencia, la elasticidad, la percepción de firmeza, las notas vegetales, el amargo y la astringencia de los hollejos y de las pepitas* disminuía durante la maduración. Por lo tanto las uvas evolucionaron de forma regular a lo largo de los 4 estadios. El segundo eje del PCA permitió distinguir las uvas en función del tipo de parcela. Las uvas de la parcela 1 eran más *resistentes*, menos *difíciles de dilacerar los hollejos*, menos *astringentes* los hollejos y las pepitas respecto a las uvas de las otras dos parcelas.





(a)

Figure 1: *(a) gráfico PCA de datos sensoriales en el plano definido por los componentes principales 1 y 2; (b) PCA de los descriptores significativos en el plano definido por los componentes principales 1 y 2*

Se estudió la capacidad de comprender los parámetros para diferenciar los estadios de madurez y el tipo de parcela aplicando el FDA con validación cruzada. Si dos elipses baricéntricas de FDA correspondientes a dos estadios de maduración no se sobreponían, entonces estos dos estadios eran diferentes y podían ser predecidos. La Figura 2 muestra el gráfico factorial obtenido por FDA para predecir los estadios de maduración de las dos añadas. Para cada añada, se han representado los últimos cinco estadios. En el caso de la añada 2005, las uvas se clasificaron lógicamente de acuerdo con la primera puntuación discriminante al contrario de la añada 2006. Estos resultados pueden relacionarse con las precipitaciones. La añada 2005 fue muy seca y las uvas se fueron ablandando a lo largo de la maduración, al contrario que la añada 2006, que fue muy lluviosa. La segunda puntuación discriminante acentuó la diferencia entre las parcelas. Las uvas de la parcela 1 eran más duras que las de las otras parcelas, como se demostró en el análisis sensorial. Las propiedades reológicas de las uvas durante la vendimia podrían ofrecer informaciones cualitativas fundamentales para la extracción fenólica.

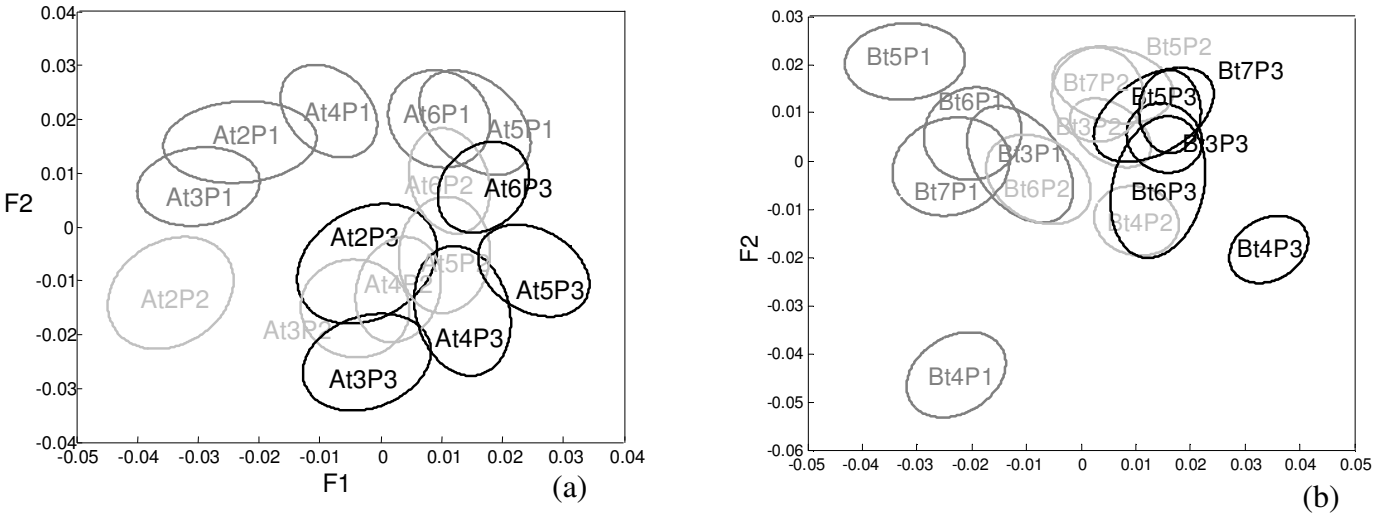


Figura 2: *Gráfico FDA de los datos de compresión en el plano definido por los componentes principales 1 y 2: (a) añada 2005 y (b) añada 2006 . La elipse muestra los intervalos de confianza del baricentro a un umbral de probabilidad del 0.05 para un estadio de maduración.*

Predicción de los parámetros de compresión con el espectro VisNIR

Con el fin de evaluar la espectroscopía VisNIR como herramienta para predecir los parámetros reológicos, se efectuaron regresiones PLS con validación cruzada (Tabla 1). Los modelos de predicción fueron significativos en términos de regresión para todos los parámetros, excepto para la "Gomosidad'". El mejor parámetro, el que dio unos coeficientes de correlación más elevados y unos errores cuadráticos medio bajos, fue Grad2.

Parámetros	LV	R^2_c	R^2_{cv}	RMSEC	RMSECV	Intervalo
Presión1 (kPa)	7	0.68	0.71	2.68	4.28	62-84
Presión2 (kPa)	6	0.70	0.89	2.38	3.69	58-77
Grad1	8	0.87	0.87	0.50	0.76	9-15
Grad2	**6**	**0.92**	**0.93**	**1.04**	**1.37**	**17-32**
Wp1 ($kJ.m^{-2}$)	6	0.77	0.95	0.98	0.99	8-15
Wp2 ($kJ.m^{-2}$)	6	0.82	0.82	218	274	2100-3600
Cohesión ‘	6	0.80	0.93	0.0061	0.0077	0.215 -0.275
Gomosidad ‘	7	0.57	0.75	632	1059	15000-21000

Tabla 1: *Valores PLS de predicción de parámetros de compresión.*

LV: número de variables latentes introducidas en lkos modelos PLS
R^2_c: determinación coeficiente del modelo de calibración
R^2_{cv}: determinación coeficiente del modelo de validación cruzada
RMSEC: Error cuadrático medio de calibración
RMSECV: Error cuadrático medio de validación cruzada

CONCLUSIÓN

Los perfiles sensoriales proporcionaron una descripción coherente de la maduración de la uva. De una fecha para otra, el avance de la maduración fue evaluado a nivel aromático, de textura, fenólico y tecnológico. Este método pronto será ofrecido a los profesionales para su aplicación directa en campo. Los resultados de la compresión ilustraron el ablandamiento de las uvas durante la vendimia 2005. Por último, aplicando la regresión PLS, se obtuvieron muy buenos resultados en la predicción de los parámetros reológicos mediante los espectros VisNIR. La espectroscopía en el infrarrojo cercano permitió estimaciones satisfactorias de los indicadores tecnológicos (azúcares y ácidos) para 2005 y 2006. Los indicadores fenólicos fueron estimados para la añada 2006. Los espectros en el Visible/infrarrojo cercano permitieron estimar de forma bastante satisfactoria 12 descriptores sensoriales, que representan las maduraciones tecnológicas, fenólicas, aromáticas y de textura.

La espectroscopía en el visible/infrarrojo cercano por lo tanto permite estimar de manera fiable los indicadores tecnológicos, indicadores fenólicos y descriptores sensoriales. Esta técnica ha resultado ser muy prometedora para el sector del vino.

REFERENCIAS

(1) J. Rousseau and D. Delteil, (2000). *Revue Française d'oenologie* **183**, 10-13
(2) L. Martinez (2002). *Revue des Oenologues* **105**, 19-21
(3) P. Ribereau-Gayon, D. Dubourdieu, B. Doneche and A. Lonvaud, (1998). Dunod, Paris.
(4) J.A. Abbot (1994). *J. Amer. Hort. Sci.* **119**, 510-515.
(5) C. Camps, P. Guillermin, J.C. Mauget and D. Bertrand, (2005). *Journal of texture studies* **36**, 387-401
(6) M.M. Lana, L.M.M. Tijskens and O.V. Kooten, (2005). *Postharvest Biology and Technology* **35**, 87-95
(7) E. Mehinagic, G. Royer, R. Symoneaux, D. Bertrand and J. Jourjon, (2004). *Postharvest Biol. and Tech.* **34**, 257-269
(8) D. Bertrand and E. Dufour, (2006). Editions Tec&Doc, Lavoisier, Paris.
(9) M. Le Moigne, C. Maury, D. Bertrand and F. Jourjon, (2007). *Food Quality and preference* **doi:10.1016**
(10) M. Le Moigne, R. Symoneaux and F. Jourjon, (2007). *Revue des Oenologues* **122**, 49-52
(11) R.J. Barnes, M.S. Dhanoa and S.J. Lister, (1989). *Applied Spectrosc.* **45**, 772-777