

Estado del arte sobre determinación de β -damascenona en bebidas fermentadas y destiladas

Dacelis Borroto-Mato*, Manuel Díaz-de los Ríos, Magdalena Lorenzo-Izquierdo, Arlyn Reyes-Linares y Yanay Martínez-Pérez
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Vía Blanca 804 y Carretera Central, San Miguel de Padrón, La Habana, Cuba
* dacelis.borroto@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Las damascenonas son una serie de compuestos químicos que se encuentran en una gran variedad de aceites esenciales. La β -damascenona contribuye, de manera importante, al aroma de las rosas a concentraciones muy bajas, también se han identificado en uvas, duraznos y tomates. Es una sustancia química fragante, muy demandada en perfumería, que da frescura y naturalidad a cualquier perfume. En este trabajo se presenta el estado del arte sobre la identificación de β -damascenona en bebidas fermentadas y destiladas. Se abordan aspectos generales sobre el origen de la β -damascenona, así como sus propiedades físico-químicas, su uso en perfumería y su mecanismo de formación. Se comentan, además, los trabajos reportados hasta la actualidad relacionados con los métodos que se emplean en su identificación y recuperación: las identificaciones se realizan por cromatografía de gases - espectrometría de masas - análisis de olfatometría (GC-MS-O) y su recuperación de la misma se puede hacer a través de operaciones tales como la pervaporación con el objetivo de deshidratarla para lograr una mejor separación y, luego, mediante destilación. Con este estudio se arriba a una conclusión importante y es que en el proceso de obtención de etanol, como una impureza de este proceso, se obtiene el aceite de fusel, en el cual hay presencia de la β -damascenona. Esta proviene de las mieles empleadas en el proceso de fermentación alcohólica, y el efecto de la temperatura durante el proceso de almacenamiento de la miel, juega un papel importante en su formación.

Palabras clave: β -damascenona, aroma, bebidas fermentadas y destiladas.

ABSTRACT

Damascenones are a series of chemical compounds found in a wide variety of essential oils. β -damascenone contributes significantly to the aroma of roses at very low concentrations, they have also been identified in grapes, peaches and tomatoes. It is a fragrant chemical substance so it is highly demanded in perfumery, giving freshness and naturalness to any perfume. This paper presents the state of the art on the identification of β -damascenone in fermented and distilled beverages. General aspects about the origin of β -damascenone, as well as its physical-chemical properties, its use in perfumery and its formation mechanism are addressed. The works reported to date related to the methods used in their identification and recovery are also commented. Where it is found: that the identifications are made by gas chromatography - mass spectrometry - olfactometry analysis (GC-MS-O) and that the recovery of the same can be done through operations such as pervaporation with the aim of dehydrate to achieve a better separation and then by distillation. With this study an important conclusion is reached and that in the process of obtaining ethanol, as an impurity of this process, fusel oil is obtained, in which there is presence of β -damascenone. This comes from the honeys used in the alcoholic fermentation process and the effect of temperature during the honey storage process plays an important role in its formation.

Key words: β -damascenone, aroma, fermented and distilled beverages.

INTRODUCCIÓN

Los carotenoides son pigmentos orgánicos del grupo de los isoprenoides, que se encuentran de forma natural en plantas y otros organismos fotosintéticos como algas, algunas clases de hongos y bacterias. Se conoce la existencia de más de 700 compuestos pertenecientes a este grupo.

Su color, que varía desde amarillo pálido, pasando por anaranjado, hasta rojo oscuro, se encuentra directamente relacionado con su estructura. Existen carotenoides de color verde (ζ -Caroteno), amarillo (β -caroteno), y anaranjado (neurosporaxantina) (1).

Entre los compuestos aromáticos derivados de las plantas, la β -damascenona es una de las más extendidas, a veces se encuentra presente de forma natural en el aceite de rosas. Los compuestos clave que contribuyen al sabor y olor distintivo del aceite de rosas son, sin embargo, la beta-damascenona, la beta-damascona, la beta-ionona, y el óxido de rosas. La presencia y cantidad de beta-damascenona es considerada como un indicador de calidad del aceite de rosas. Aunque estos compuestos existan en menos de un 1 %, contribuyen en la generación de más del 90 % del contenido aromático de los aceites de rosas. Debido a que la β -damascenona tiene uno de los umbrales de detección y retronasal más bajos. Sin embargo su contribución a las características sensoriales de muchos productos sigue siendo poco conocida (2).

La β -damascenona es más frecuente que aparezca en los alimentos y bebidas alcohólicas, sobre todo en los vinos. En los vinos la β -damascenona puede sufrir un proceso de degradación, en particular por reacción con el anhídrido sulfuroso(3).

Aspectos generales de la β -damascenona

Las damascenonas son una serie de compuestos químicos que se encuentran en una gran variedad de aceites esenciales. La β -damascenona (figura 1) contribuye de manera importante al aroma de las rosas a concentraciones muy bajas, también se han identificado en uvas (*Vitis*), duraznos (*Prunus*) y tomates (*Solanum lycopersicum*), entre otros (4). Algunas propiedades de las mismas se muestran en la tabla 1.

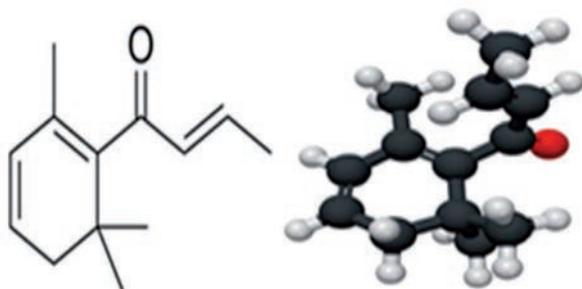


Figura 1. Estructura de la β -damascenona.

Uso de la β -damascenona

En la naturaleza encontramos una gran variedad de plantas, algunas de ellas tienen un valor comercial importante, ya que se pueden emplear como materia prima para la elaboración de colorantes, saborizantes y fragancias. En el caso de estas últimas, hacia fines del siglo XIX todas se obtenían directamente de las plantas, de tal manera que su uso era limitado. Una fuente de fragancia son las rosas. Tradicionalmente las rosas empleadas en la industria del perfume se cosechan manualmente durante la madrugada, cuando el aroma es más intenso. Hasta la década 1990 el principal país proveedor de aceite de rosa era Bulgaria, donde se cultiva la especie *Rosa damascena* (llamada así por ser originaria de la región de Damasco, en Siria). En el siglo XX su producción llegó a ser el 50 % del total a nivel mundial. Sin embargo, su cultivo se alteró notablemente a partir de la década 1990, ya que se eliminaron los subsidios en el gobierno post-comunista, se iniciaron

una serie de reformas y se introdujeron nuevos cultivos más lucrativos. Su producción ha decaído a un 35 % aproximadamente y son, en la actualidad, Rusia, Siria, Turquía, Marruecos y la India otros productores importantes. El precio aproximado actual de un kilogramo del aceite esencial de rosas, provenientes de Bulgaria, es de 3 500 dólares y los principales consumidores son la Unión Europea y los Estados Unidos. Los principales componentes de su aroma son el citronelol, el geraniol, el alcohol fenético y la β -damascenona (componente presente en trazas). La β -damascenona transmite frescura, naturalidad, luminosidad, intensidad, amplitud, uniformidad y carácter a cualquier perfume (5).

Mecanismos de formación de la β -damascenona

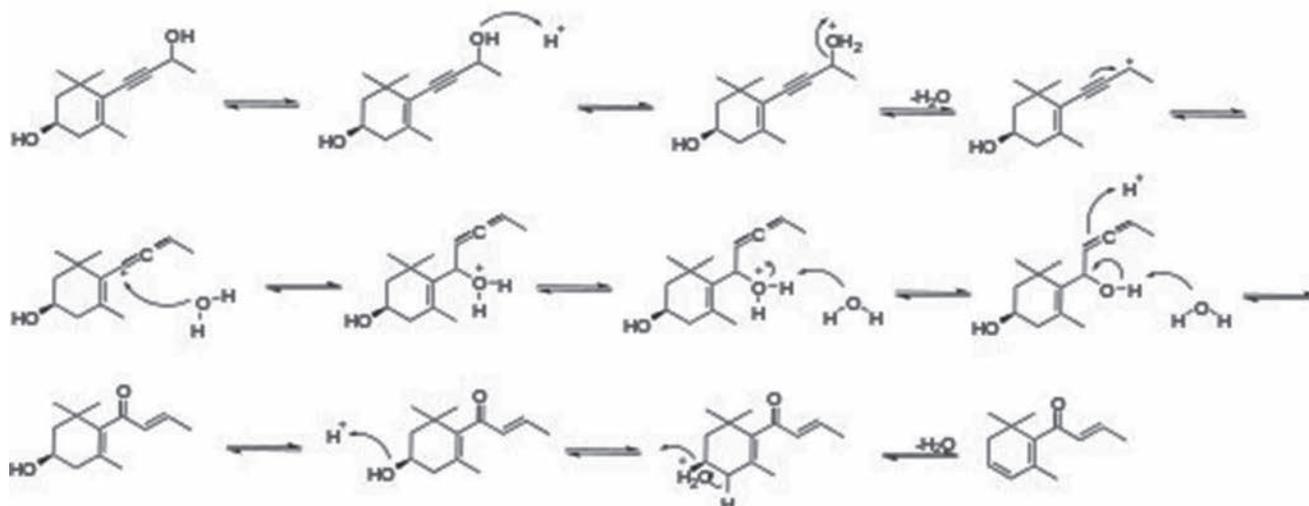


Figura 2. Mecanismos de formación de la β -damascenona.

La β -damascenona se puede formar por hidrólisis ácida de los carotenoides derivados de las plantas, tanto de forma aglicónica como glicoconjugada. Estas reacciones pueden dar lugar a la formación de damascenona en algunos productos, aunque no en todos (2) (figura 3 y 4).

Presencia en vinos y bebidas alcohólicas

En los últimos 20 años, las investigaciones sobre los olores penetrantes en los vinos tintos ha resaltado la posible importancia de la β -damascenona, un compuesto C13-norisoprenoide. Identificado como un olor clave en varias bebidas (café, cerveza y vino), generalmente se asocia con descriptores como “manzana” y “manzana al horno”. En los estudios de los aromas del vino tinto, la β -damascenona se ha establecido claramente como un odorante clave en los extractos de vino tinto. Siempre se encontró en cromatografía de gases - espectrometría de masas - análisis de olfatometría (GC-MS-O) y también se percibió consistentemente, con el factor de dilución más alto (FD) en el análisis de dilución de extracto de aroma (AEDA). Todas las fuentes coinciden en umbrales de olor de la β -damascenona extremadamente bajos en agua y en solución hidroalcohólica, mientras que los valores en el vino varían considerablemente, variando de 4 a 7 $\mu\text{g} / \text{L}$ aproximadamente. Hasta ahora, no existe consenso sobre un valor promedio en el vino tinto que pueda verse como una referencia. Sin embargo, los autores a menudo explican la contribución de la β -damascenona al aroma del vino, por su valor de actividad del olor (OAV). Caracterizada en muchos vinos tintos y rosados por un OAV muy alto, se considera que la β -damascenona tiene una contribución importante al aroma del vino (6).

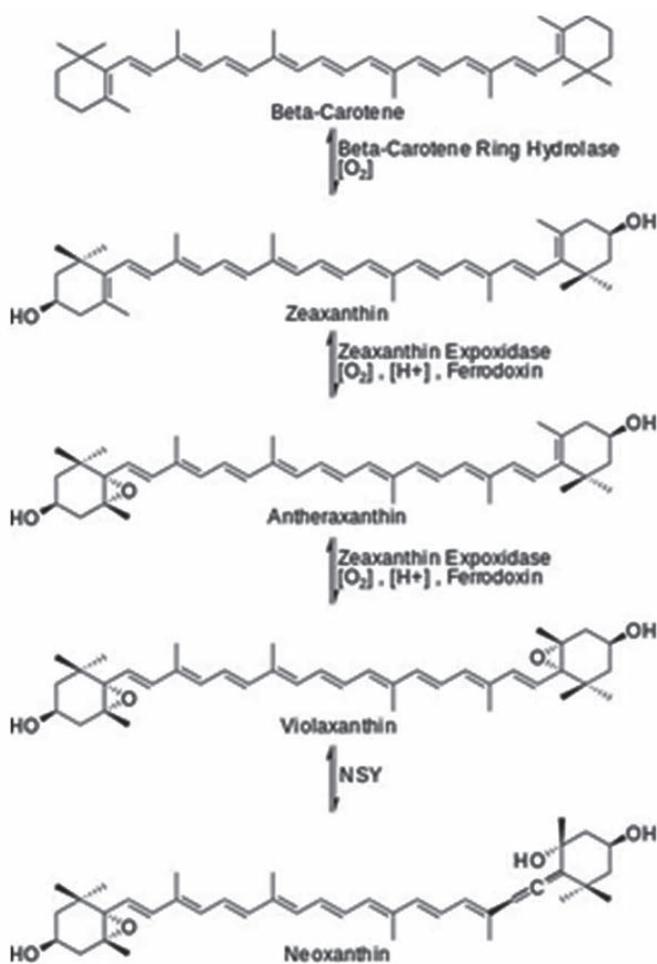


Figura 3. Síntesis del neoxantin, a partir del β -caroteno.

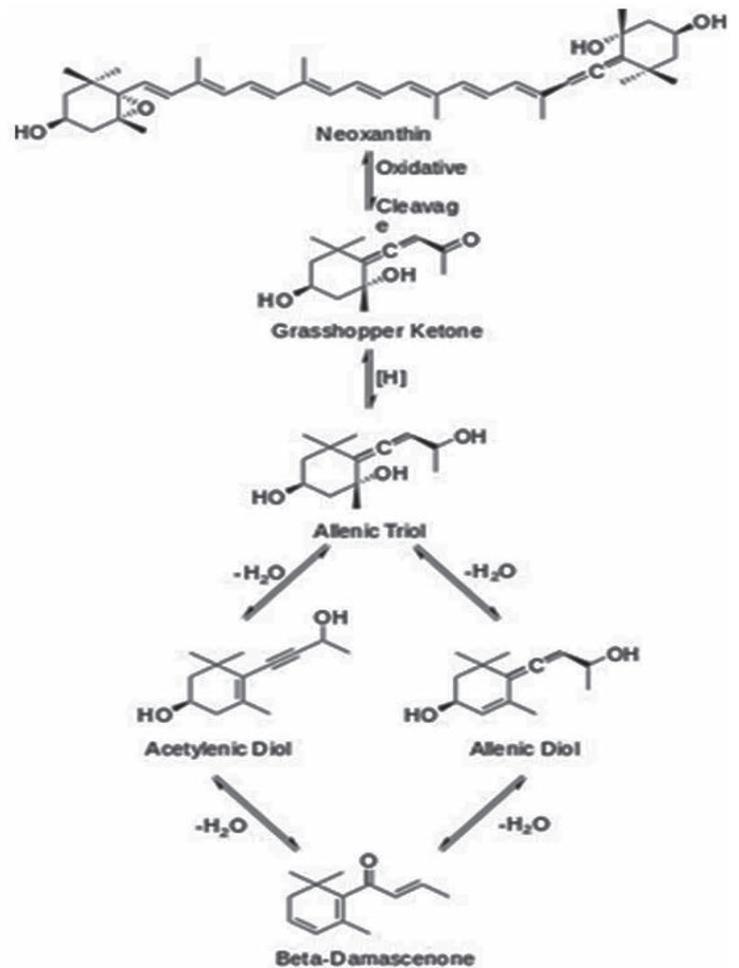


Figura 4. Síntesis de la β -damascenona, a partir del neoxantin.

Conde *et al.* (7), realizaron un estudio de los compuestos volátiles susceptibles de ser liberados por los precursores de aroma existentes en los mostos y hollejos de las variedades de uva blanca, autóctonas de Canarias Gual, Malvasía y Verdello, con el fin de conocer el posible potencial aromático de cada variedad y sus diferencias. Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CP-3 800, equipado con un muestreador automático Varian CP-8 200 estándar, y un detector de espectrometría de masas Varian Saturn 2 000. Las muestras tomadas se prensaron y se les añadió $CaCl_2$, para inhibir la fermentación y guardarlas hasta el momento del tratamiento y análisis. Los precursores se extrajeron de los hollejos. Los precursores de aroma fueron aislados mediante la absorción de estos en columnas rellenas de resina XAD-2 y liberados por hidrólisis ácida, en una disolución a pH 3.2 (13 % v/v en etanol y 6 g/L en ácido tartárico). Los volátiles liberados tras la hidrólisis fueron extraídos con diclorometano (1 mL) y analizados por cromatografía de gases. En el estudio de los volátiles liberados por los precursores de aroma existentes en el mosto y hollejos de las variedades Gual, Malvasía y Verdello se han analizado un total de 111 compuestos, pertenecientes a distintas familias químicas. Dentro del grupo de C13 norisoprenoides, la β -damascenona era el único compuesto que se encontraba en cantidades cuantificables, pero sólo en la variedad Malvasía (0.36 $\mu g/Kg$). En el aroma de la Malvasía participarían quince compuestos, siendo los más importantes: β -damascenona, hexanal, fenilacetaldehído, hexanoato de etilo y 2-metilbutirato de etilo. Se llega a la conclusión de que en los mostos, la máxima concentración en terpenos, β -damascenona, fenoles y lactonas corresponde a la variedad Malvasía, para el resto de familias químicas, a la variedad Verdello (7).

Geffroy *et al.* (8), estudiaron el impacto de cinco técnicas de maceración sobre las características analíticas, aromáticas y sensoriales de los vinos tintos. Obtuvieron como resultado de la fermentación del mosto en fase líquida, a una temperatura relativamente baja después del descube y niveles inferiores de alcoholes de fusel. Además se observó un aumento significativo en 3-mercaptohexanol (3MH) en β -damascenona y o-cresol, que tiene un papel sensorial menor. El nivel superior en 3MH podría estar relacionado con el aumento en aminoácidos. El calentamiento de la uva cambia significativamente la composición en compuestos aromáticos de los vinos. Sobre las rutas de Maceración Prefermentativa Caliente, seguida con fermentación en fase líquida (MPC) y Maceración Prefermentativa Caliente, seguida con fermentación en fase sólida (MPCSO), se puede observar en los vinos una disminución del contenido en varios compuestos tales como β -damascenona, citroneolol, o-cresol, vainillinato de etilo y cinamato de etilo. La disminución en β -damascenona merece un comentario: los estudios realizados en vinos de Merlot y en Sochu, un alcohol de papa japonesa, mostraron que, con un calentamiento moderado o mediante destilación, se favorecía la producción de β -damascenona. En el caso de las rutas MPC y MPCSO, el calentamiento se realizó antes del comienzo de la fermentación, sin la presencia de etanol en el medio. Otros trabajos muestran que la formación de β -damascenona, por degradación térmica de los carotenoides, requiere la presencia de un disolvente como etanol o benceno. El calentamiento de la cosecha no tiene efecto sobre la concentración de los vinos en 3-mercaptohexanol vinos (3MH) y en su acetato, en 4-mercapto-4-metil-2-pentanona (4MMP), aunque podríamos haber esperado una ganancia dada la modificación en aminoácidos inducida por el calentamiento, esto sugiere una posible degradación de los precursores de tioles varietales bajo el efecto del calor (8).

El atractivo del vino rosado es atribuible a sus perfiles sensoriales y composición química subyacente, determinados por los insumos vitícolas y enológicos. Wang J. *et al.* (9), realizaron este estudio y brindaron la primera información sobre los atributos sensoriales y los perfiles volátiles de los vinos rosados australianos. Se utilizaron los métodos HS-SPME-GC-MS y HPLC-MS / MS, recientemente desarrollados para cuantificar 51 compuestos volátiles, incluidos 4 potentes compuestos de azufre, en 26 vinos rosados comerciales. Se realizó un análisis descriptivo de todos los vinos y los resultados sensoriales se correlacionaron con datos químicos cuantitativos, para explorar las relaciones entre la composición del vino y los perfiles sensoriales. Según los valores de la actividad del olor, los ésteres fueron compuestos volátiles aromáticos prominentes, y la β -damascenona, el acetato de 3-metilbutilo, el hexanoato de etilo y 3-MHA se consideraron importantes, de acuerdo con otros estudios. Los vinos se describieron con términos que van desde el desarrollado, picante y salado hasta el verde fresco, cítricos, frutas tropicales, flores y productos de confitería (9).

La damascenona ha sido identificada como uno de los compuestos aromáticos más importantes en el vino, contribuyendo positivamente al aroma afrutado de variedades como Merlot y Cabernet Sauvignon. Se sabe que se forma en cantidades de microgramos por litro, principalmente durante la fermentación, y la concentración disminuye aproximadamente un 75 % en solo cuatro meses. Con un umbral de aroma de 50 ng/L (vino modelo), las pérdidas pueden conducir a cambios significativos en el aroma del vino y, por tanto, en la calidad de este. La interacción de damascenona con la matriz del vino, incluidos los nucleófilos naturales y agregados, fue estudiada por Merran *et al.* (10), para tratar de demostrar la pérdida observada. Pérdida puramente debida a la matriz del vino: un medio acuoso de ácido etanólico al 10-15 % fue estudiado calentando damascenona en un vino modelo (10 % de etanol, tamponado a pH 3.2). Se observó una disminución de la damascenona y se identificaron los dos productos, por RMN, espectrometría de masas y por cristalografía de rayos X, de sus 2,4-derivados de dinitrofenilhidrazona. Los compuestos habían sido previamente identificados, cuando la damascenona se calentó con ácido p-toluenosulfónico (*p-TsOH*). Para determinar si estos compuestos también se forman en condiciones normales en la producción del vino, el experimento se repitió a temperatura ambiente. Se identificaron los mismos dos productos por GC-MS. También

se evidenció que la damascenona reaccionaba con agua y etanol. La tasa combinada de consumo de damascenona, a través de los dos procesos anteriores a temperatura ambiente, resultó ser demasiado lenta para explicar la pérdida observada en los vinos jóvenes. La pérdida de damascenona observada en los vinos jóvenes se puede atribuir a una variedad de causas, incluida la reacción con la matriz del vino o diversas especies nucleofílicas. Sin embargo, estos juegan un papel menor en comparación con el efecto del dióxido de azufre (SO₂).

El SO₂ se usaba para disminuir la concentración de damascenona en el vino modelo rápidamente, y lo convertía en un derivado de ácido sulfónico. Esta es una reacción inusual, ya que el SO₂ comúnmente reacciona con el grupo carbonilo de dichos compuestos. Se deben realizar más estudios para determinar el consumo de damascenona cuando otros compuestos, que también reaccionan con SO₂, están presentes (10).

Merran *et al.* (11), hicieron un estudio del destino de la damascenona en el vino y el papel del SO₂. Se ha demostrado que la damascenona experimenta reacción con componentes del vino comunes y se forman dos compuestos bicíclicos el 4.9.9-trimetil-8-metilenbicyclo [3.3.1] non-6-en-2-ona y 4.4.9-trimetil-8-metilenbicyclo [3.3.1] non-6-en-2-ona. Sin embargo, esta conversión tiene lugar muy lentamente, si es que se realiza, en condiciones más suaves (45 °C). Cuando se trataron con una variedad de nucleófilos a pH 3.0 y 5.5, la concentración de damascenona, en etanol acuoso, disminuyó en cantidades menores (10-20 %), excepto por la adición de cisteína y 2-mercaptoetanol a pH 5.5 (~ 40 y ~ 30 %, respectivamente) y SO₂ (> 90 % a pH 3.0, 100 % a pH 5.5). Se preparó un aducto de esta última combinación y se demostró que es el derivado de ácido sulfónico C9 de la damascenona. Una investigación detallada sobre el efecto del SO₂ demostró que la pérdida de damascenona en el vino modelo, estaba directamente relacionada con la concentración de SO₂ agregado, pero no se vio afectada por pequeños cambios en el pH (11).

Carolyn *et al.* (12), han preparado una serie de cuatro isómeros del 3.9-dihidroxi- γ -trienos. El isómero (3S, 6R, 9S) demostró ser idéntico a un isómero de este compuesto, identificado, tentativamente, como un intermedio en la formación de damascenona, a partir de un alenotriol. Cada uno de los cuatro isómeros, cuando se hidrolizaron, independientemente el uno del otro, a pH 3.0 y 25 °C, produjo mezclas en las que el principal producto era la damascenona. Al contrario de lo esperado, no se observó 3-hidroxidamascona en ninguna de las hidrólisis.

En consecuencia, el mecanismo de formación de damascenona propuesto anteriormente requiere modificación. En cada hidrólisis, las mezclas mostraron la presencia de un segundo isómero, producido por epimerización durante la hidrólisis. El análisis quiral en una columna de Cyclosil B reveló que esta epimerización estaba ocurriendo en C3 en cada uno de los hidrolizados (12).

Se ha demostrado la importancia del oxígeno post-embotellado para el desarrollo del aroma del vino. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, los grados de exposición al oxígeno, necesarios para inducir una modificación significativa del aroma, aún no se han establecido. Además, ciertos tipos de vino son más sensibles al oxígeno que otros, posiblemente reflejando el papel clave de los compuestos aromáticos específicos, con una sensibilidad al oxígeno más baja / alta en su perfil sensorial. Ugliano *et al.* (13), realizan el estudio de 36 vinos de diferentes variedades de uva, estos fueron sometidos a análisis sensoriales descriptivos. Los vinos estaban en un grupo de edad entre 9-19 meses (blancos), 5-11 meses (rosado), 12- 48 meses (rojos). Cada vino había recibido, al menos, dos niveles diferentes de exposición al oxígeno por medio de diferentes cierres, con algunos vinos probados en diferentes momentos. En total, se probaron 96 vinos. Al considerar solo la contribución del oxígeno derivado del cierre, la intensidad del aroma, los atributos afrutados y la reducción en los vinos blancos, los descriptores sensoriales se vieron afectados, principalmente por el oxígeno. En el caso de los vinos rosados, el oxígeno parece influir, principalmente en la intensidad del aroma y los atributos de la fruta roja; mientras que para los vinos tintos, las frutas rojas, cocidas y especias se vieron afectadas principalmente. Los análisis realizados en vinos seleccionados indicaron que

los ésteres, en gran medida asociados con los aromas frutales del vino no se vieron afectados por el oxígeno. Por el contrario, la β -damascenona potenciadora de la fruta, aumentó con una mayor exposición al oxígeno, mientras que disminuyeron los tioles afrutados tales como el 3-sulfanilhexanol (3SH). El H_2S y el metil mercaptano estuvieron mayormente implicados con el atributo de reducción y podrían afectar, negativamente, la expresión de los atributos afrutados. Se discuten los posibles mecanismos implicados en la respuesta de estos compuestos al oxígeno (13).

Las fermentaciones, en una bodega comercial, de seis mostos de uva diferentes, que abarcan las variedades Riesling, Chardonnay, Sauvignon blanc, Shiraz, Garnacha y Pinot noir, se controlaron para determinar la concentración de damascenona por Lloyd *et al.* (14). En todos los casos, la concentración de damascenona aumentó durante la fermentación, desde niveles bajos o indetectables hasta concentraciones de varias partes por billón. Se observaron aumentos adicionales en la concentración de damascenona durante el envejecimiento en barrica de tres de estos vinos. Dos cetonas, megastigma-4.6.7-trieno-3,9-diona y 3-hidroximetgastigma-4.6.7-trien-9-ona, se sintetizaron y se sometieron a condiciones de fermentación usando dos levaduras, AWRI 796 y AWRI 1537. En el caso del primer compuesto, la síntesis confirmó la asignación original y tentativa de la estructura y como un producto natural, aislado de la miel. Ambos compuestos, bajo la acción de ambas levaduras, produjeron cantidades apreciables de damascenona, con la cetona y la levadura AWRI 796 y provocaron la mayor concentración del primer compuesto (14).

Thorndike y Pino (15), analizaron la contribución de compuestos volátiles en 11 cervezas comerciales, a partir de los valores de actividad de olor para cada compuesto identificado. La mayor contribución al aroma se atribuyó a la (E)- β -damascenona. El aroma de la cerveza es una combinación de olores que constituye el factor crucial en el consumo y aceptación de esta. Para el estudio se evaluaron cuatro cervezas nacionales y siete extranjeras, todas del tipo lager (dos muestras en envase de aluminio por cada marca): Bucanero, Cacique, Cristal y Mayabe (cubanas), Club Colombia, Águila, Póker y Pilsen (colombianas), Sol y Superior (mexicanas) y Panamá (panameña). El aislamiento de los compuestos volátiles se realizó por microextracción, en fase sólida del espacio de cabeza. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama de hidrógeno. Se identificaron cuatro compuestos carbonílicos, entre los que se destaca la (E)- β -damascenona, considerado uno de los compuestos más importantes en el aroma típico de la cerveza. Solo 26 de ellos se encontraron en concentraciones superiores a sus umbrales olfativos en alguna de las cervezas (VAO>1). Los mayores VAO fueron encontrados para la (E)- β -damascenona (223 a 423), que la hace el principal contribuyente al aroma de todas las cervezas evaluadas (15).

Fabienne *et al.* (16), investigaron el aumento del contenido de β -damascenona, durante el envejecimiento, en una variedad de cervezas comerciales belgas. Las cantidades detectadas en cervezas frescas fueron, generalmente bajas (de 6 ng/g a 25 ng/g). Después de 5 días a 40 °C, el nivel aumentó (hasta 210 ng/g), en la mayoría de las cervezas estudiadas, según el tipo de cerveza. Experimentos adicionales mostraron que el mosto contiene inicialmente, grandes cantidades de β -damascenona (450 ng/g), pero que la degradación del compuesto, durante la fermentación, representa las bajas concentraciones observadas en las cervezas frescas. La producción, durante el envejecimiento de la cerveza, se puede explicar parcialmente por hidrólisis ácida de glucósidos (16).

Pino *et al.* (17), caracterizaron compuestos volátiles en néctares de acerola, guayaba y acerola-guayaba. Los compuestos volátiles de néctares fueron aislados por microextracción en fase sólida y analizados por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Las frutas provinieron de la Unidad Científico Técnica de Base en Alquízar, perteneciente al Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical. Los constituyentes mayoritarios del néctar de acerola fueron el ácido acético (4.3 %), 3-metil-3-buten-1-ol (7.3 %), hexanal (4.5 %), hexan-1-ol (5.0 %), nonanal (4.7 %), hexanoato de hexilo (4.8 %), (E)- β -damascenona (4.8 %) y ácido hexadecanoico (4.2 %). El perfil de aroma

de los néctares se caracterizó por una alta complejidad que es representativa de los compuestos volátiles que contribuyen al aroma de la guayaba y la acerola (17).

Castro-Vázquez *et al.* (18), estudiaron el efecto de la temperatura de almacenamiento en la fracción volátil y características sensoriales de las mieles de brezo almacenadas durante un año. Actualmente, la miel de brezo está considerada como una de las mieles más apreciadas por los consumidores, debido a la intensidad de su aroma y sabor. Por su propia naturaleza, la miel es un producto que se presta a ser almacenada durante períodos de tiempo próximos a un año. Por ese motivo, el objetivo principal de este trabajo ha sido determinar el efecto de la temperatura sobre el aroma de la miel de brezo, almacenada durante 12 meses, a temperaturas de 10, 20 y 40 °C. Se dispuso de miel fresca de brezo directamente recolectada del apicultor. Una porción fue analizada en fresco. Los compuestos volátiles fueron extraídos, en fase sólida (SPE) y fueron acondicionados con 10 mL de diclorometano, 5 mL de metanol y 10 mL de una mezcla etanol/agua (10 % v/v), a un flujo constante de 2 mL/min. 10 gramos de miel disueltos en 50 mL de agua y con 25 mL de 2-pentanol (1g/L) como patrón interno, fueron eluidos a través de los cartuchos. Por último, los compuestos volátiles fueron eluidos con 10 mL de diclorometano. Los extractos orgánicos se concentraron en columna vigreux, hasta un volumen de 200 μ l, 2 μ l del extracto fue analizado por GC/MS. Los niveles de β -damascenona, un compuesto con un gran impacto en aroma y bajo umbral de percepción olfativa (0,009 ppb), disminuyeron progresiva y fuertemente en las mieles almacenadas 12 meses a 10 °C y 20 °C, en comparación con la miel fresca. Las condiciones de sobrecalentamiento a 40 °C causaron una pérdida total de este compuesto. Los resultados mostraron que el almacenamiento en semirefrigeración (10 °C) permitió la retención de compuestos deseables como el aldehído de lila; así como la menor pérdida de derivados terpénicos, β -damascenona, benzaldehído y fenilacetaldéhído (18).

CONCLUSIONES

En los estudios de los aromas del vino tinto, de los hollejos de algunas variedades de uvas, del néctar de acerola y de distintas cervezas comerciales, la β -damascenona se ha establecido claramente, como un odorante clave. Esta puede ser identificada por cromatografía de gases - espectrometría de masas - análisis de olfometría (GC-MS-O).

En el proceso de obtención de etanol, como una impureza, se obtiene el aceite de fusel, en el cual hay presencia de la β -damascenona. Esta proviene de las mieles empleadas en el proceso de fermentación alcohólica y, el efecto de la temperatura durante el proceso de almacenamiento de la miel, juega un papel importante en su formación o pérdida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Colaboradores de Wikipedia. Carotenoide [en línea]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2018 [12.sep.2018]. (<https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Carotenoide&oldid=108182816>).
2. Leffingwell, J. «Rose (Rosa damascena)» (<http://www.leffingwell.com/rose.htm>). Aroma from Carotenoids. Leffingwell & Associates. (1999). [22.may.2018].
3. ¿Qué es la damascenona en el vino? Página principal. (www.urbinavinos.com). Tienda de vino online. [21.sep.2018].
4. Colaboradores de Wikipedia. Damascenona [en línea]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2016.<https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Damascenona&oldid=92634047>. [22.may.2018].
5. Vivar, J.M. Los compuestos químicos, esencia y aroma de las plantas. *UAM-I, Dpto. de Química. (2014). [21.sep.2018].

6. Bénédicte P. *et al.* β -damascenone and red wines aroma. (<https://www.researchgate.net/publication/267245098>). [12.jul.2018].
7. Conde, J. E. *et al.* Determinación de precursores de aroma en uvas de las variedades blancas Gual, Malvasía y Verdello. www.tenerife.es/Casa-vino/jornadas/pdf/PDF%20JORNADAS%20V/12.pdf. [25.sep.2018].
8. Geffroy, O. *et al.* Impacto de cinco técnicas de maceración sobre las características analíticas, aromáticas y sensoriales de los vinos tintos. www.infowine.com – revista internet de viticultura y enología, 2013, N. 4/2. [25.sep.2018].
9. Wang, J. *et al.* Chemical and sensory profiles of rosé wines from Australia. *Food Chem.* 2016. doi: 10.1016/j.
10. Merran, A.D. *et al.* Consumption of Damascenone in Wine by SO₂. The Australian Wine Research Institute. [13.sep.2018].
11. Merran, A.D. *et al.* Fate of Damascenone in Wine: The Role of SO₂. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52 (26), pp 8127–8131. doi: 10.1021/jf048582h. [27.sep.2018].
12. Carolyn, J.P. *et al.* Precursors to Damascenone: Synthesis and Hydrolysis of Isomeric 3,9-Dihydroxymegastigma-4,6,7-trienes. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53 (12), pp 4895–4900. doi: 10.1021/jf050327p.
13. Ugliano, M. *et al.* Critical Oxygen Levels Affecting Wine Aroma: Relevant Sensory Attributes, Related Aroma Compounds, and Possible Mechanism. *Advances in Wine Research*. Chapter 13, pp 205–216. doi: 10.1021/bk-2015-1203.ch013.
14. Lloyd, N.D. *et al.* Formation of Damascenone under both commercial and model fermentation conditions. *J Agric Food Chem.* 2011. doi:10.1021/jf103741n.
15. Thorndike, I. y Pino, J.A. Estudio de la contribución de los compuestos volátiles al aroma de la cerveza. *Ciencia y Tecnología de Alimentos Vol. 20, No. 2, 2010*.
16. Fabienne, C. *et al.* Investigation of the β -damascenone Level in Fresh and Aged Commercial Beers. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50 (13), pp 3818–3821. doi: 10.1021/jf020085i.
17. Pino, J. A. *et al.* Caracterización de compuestos volátiles en néctares de acerola, guayaba y acerola-guayaba. *Ciencia y Tecnología de Alimentos Vol. 27, No. 2, 2017*.
18. Castro-Vázquez, L. *et al.* Efecto de la temperatura de almacenamiento en la fracción volátil y características sensoriales de las mieles de brezo almacenadas durante un año. <https://docplayer.es/17513321-Efecto-de-la-temperatura-de-almacenamiento-en-la-fraccion-volatil-y-caracteristicas-sensoriales-de-las-mieles-de-brezo-almacenadas-durante-un-año.html>. [13.sep.2018].