

ANEXO I

Mecanismo aceptado para la oxidación de vino catalizada por metales. Primero se da una reducción de oxígeno por Fe (II) para producir peróxido de hidrógeno seguida de la reacción de Fenton.

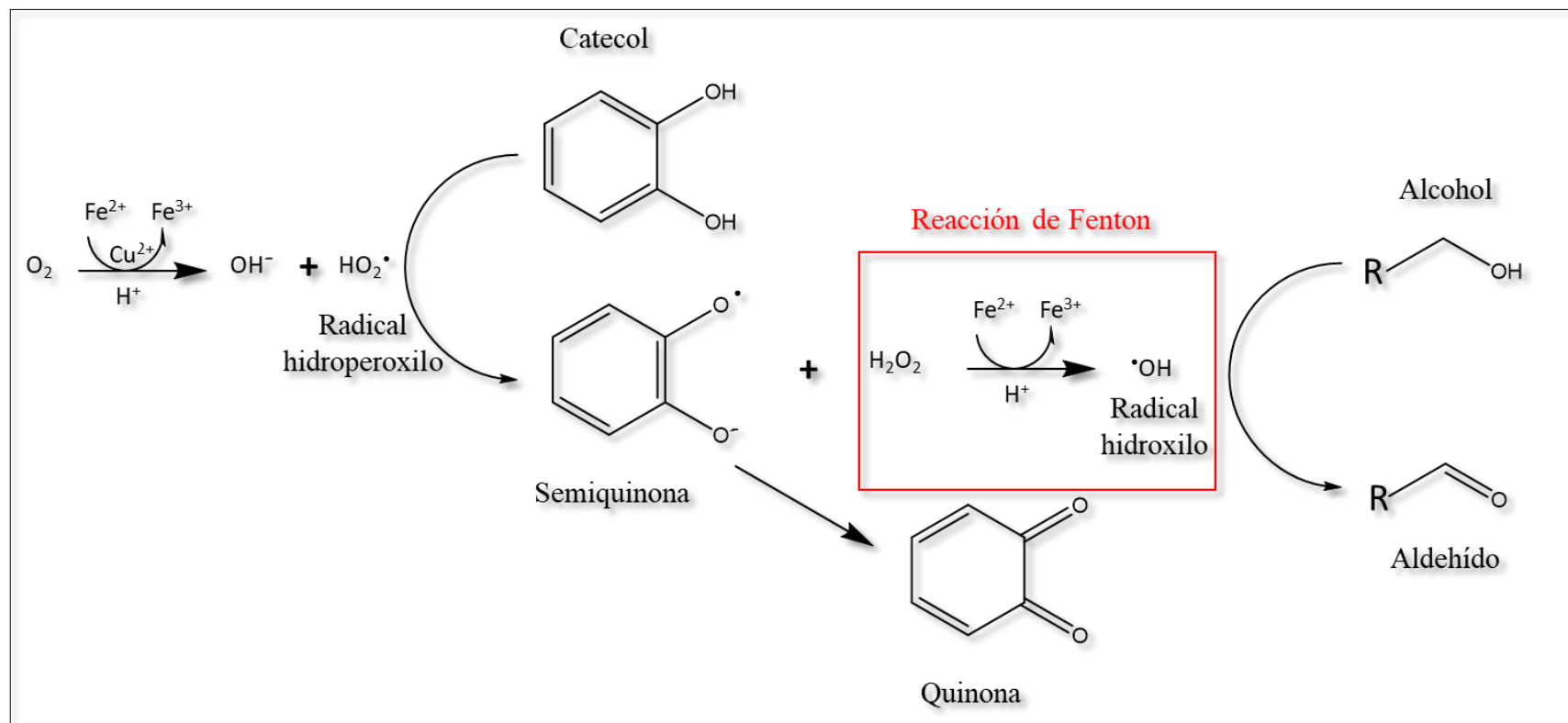


Figura 1. Oxidación de alcohol a aldehído a través del radical hidroxilo producido en la reacción de Fenton en el vino. Adaptado de Danilewicz, J.C. (2007). "Interaction of Sulfur Dioxide, Polyphenols, and Oxygen in a Wine-Model System: Central Role of Iron and Copper". *Am. J. Enol. Vitic.* 58: 53-60.

ANEXO II

Modelización de los resultados del efecto catalítico de los metales y sus interacciones.

Tabla 1. Coeficientes para cada variable de respuesta de los modelos de los sistemas con aminoácidos, diacetilo y metales.

efecto		isobutanal	2-metilbutanal	3-metilbutanal	metional	fenilacetaldehído	SUMA
promedio	b_0	1,273	1,692	4,531	14,548	19,463	41,506
Fe²⁺	$b_{Fe^{2+}}$	-0,100	-0,103	-0,626	1,214	-3,955	-3,571
Cu²⁺	$b_{Cu^{2+}}$	-0,151	-0,174	-0,438	-1,130	-2,401	-4,293
Mn²⁺	$b_{Mn^{2+}}$	0,533	0,698	1,529	3,749	6,102	12,611
Fe²⁺ x Cu²⁺	$b_{Fe^{2+} \times Cu^{2+}}$	-0,327	-0,298	-0,902	-1,908	-2,437	-5,872
Fe²⁺ x Mn²⁺	$b_{Fe^{2+} \times Mn^{2+}}$	-0,409	-0,716	-1,853	-4,335	-7,246	-14,560
Cu²⁺ x Mn²⁺	$b_{Cu^{2+} \times Mn^{2+}}$	0,183	0,271	0,408	1,700	1,284	3,846
Fe²⁺ x Cu²⁺ x Mn²⁺	$b_{Fe^{2+} \times Cu^{2+} \times Mn^{2+}}$	-0,171	-0,068	0,066	1,130	1,532	2,491

Tabla 2. Modelo de los sistemas con metilglioxal.

efecto		isobutanal	2-metilbutanal	3-metilbutanal	metional	fenilacetaldehído	SUMA
promedio	b_0	3,283	5,001	9,350	18,979	27,124	63,738
Fe²⁺	$b_{Fe^{2+}}$	-0,644	-0,627	-0,600	1,534	-6,336	-6,672
Cu²⁺	$b_{Cu^{2+}}$	-0,013	0,744	-0,374	-0,580	-1,076	-1,299
Mn²⁺	$b_{Mn^{2+}}$	0,538	0,783	0,953	2,354	4,813	9,442
Fe²⁺ x Cu²⁺	$b_{Fe^{2+} \times Cu^{2+}}$	-0,278	-0,421	-0,705	-0,620	0,381	-1,642
Fe²⁺ x Mn²⁺	$b_{Fe^{2+} \times Mn^{2+}}$	-0,749	-1,738	-2,187	-4,461	-7,123	-16,258
Cu²⁺ x Mn²⁺	$b_{Cu^{2+} \times Mn^{2+}}$	0,139	0,181	-0,064	-0,111	0,480	0,626
Fe²⁺ x Cu²⁺ x Mn²⁺	$b_{Fe^{2+} \times Cu^{2+} \times Mn^{2+}}$	-0,078	-0,606	0,128	0,201	1,214	0,860

ANEXO III

Los diagramas de Pareto (indican si un metal individual o sus interacciones influyen de manera significativa en la formación de cada aldehído si están por encima del límite valor t ($p \leq 0,05$, línea negra). Los colores diferentes de las barras indican si un efecto es positivo (naranja) o negativo (azul).

Leyenda de los diagramas de Pareto:

A: Fe^{2+} B: Cu^{2+} C: Mn^{2+} ■ Efecto positivo
■ Efecto negativo

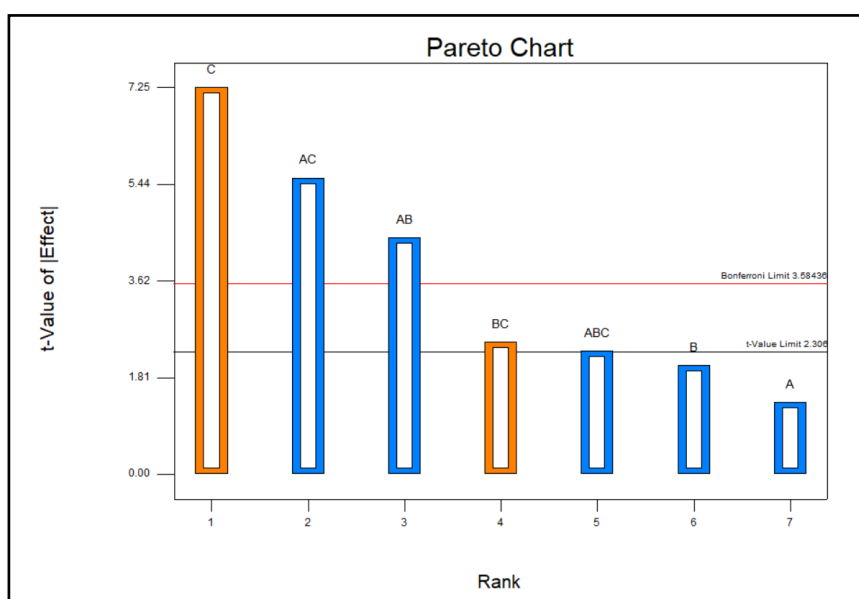


Figura 2. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de isobutanal a partir de la reacción de su aminoácido y diacetilo.

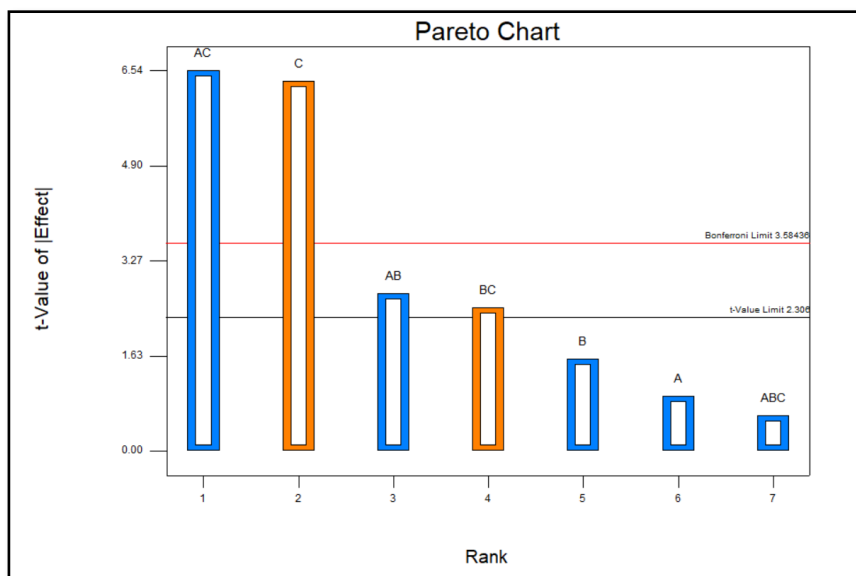


Figura 3. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de 2-metilbutanal a partir de la reacción de su aminoácido y diacetilo.

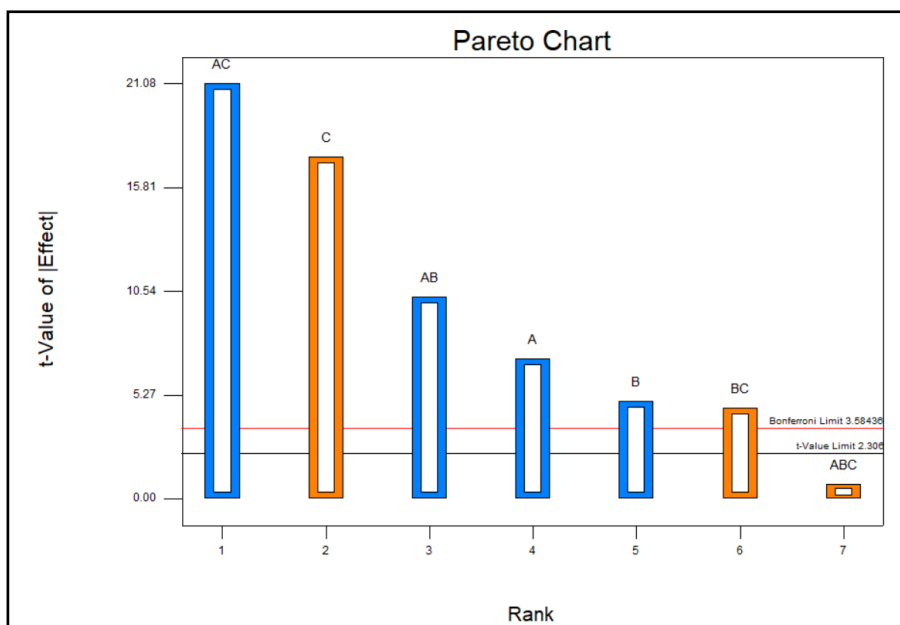


Figura 4. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de 3-metilbutanal a partir de la reacción de su aminoácido y diacetilo.

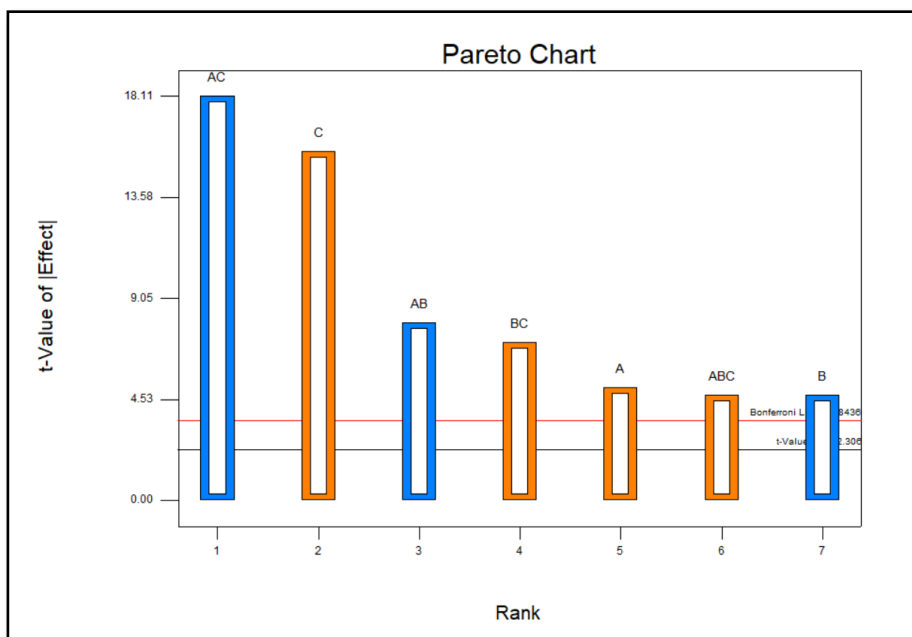


Figura 5. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de metional a partir de la reacción de su aminoácido y diacetilo.

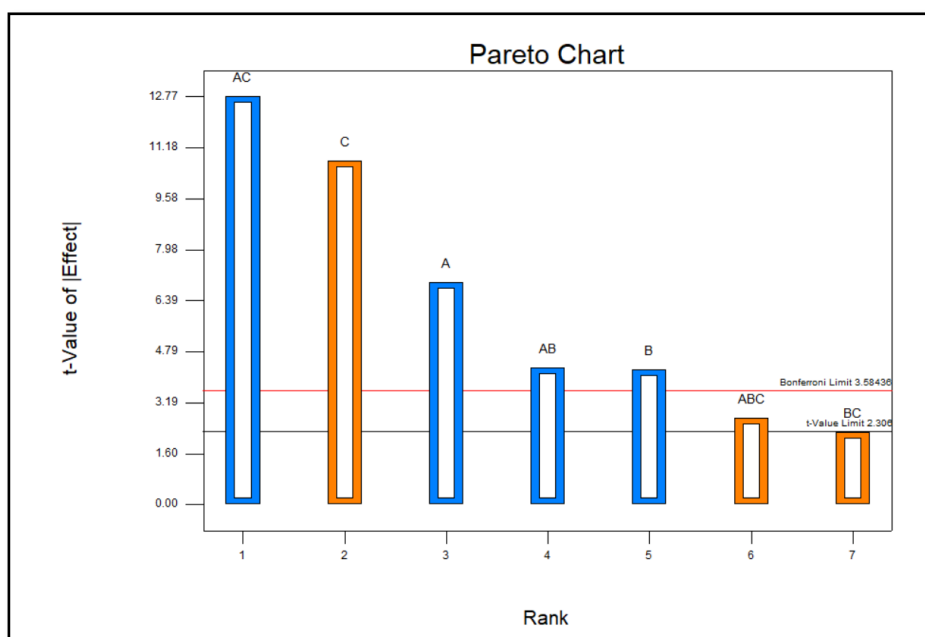


Figura 6. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de fenilacetaldehído a partir de la reacción de su aminoácido y diacetilo.

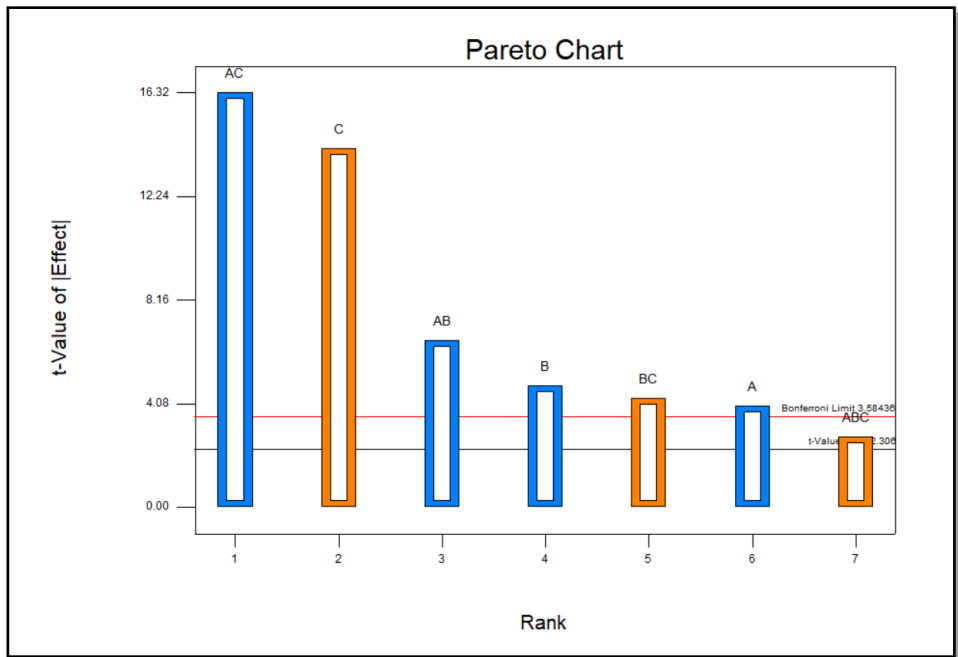


Figura 7. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación la suma de los aldehídos de Strecker a partir de la reacción de su aminoácido y diacetilo.

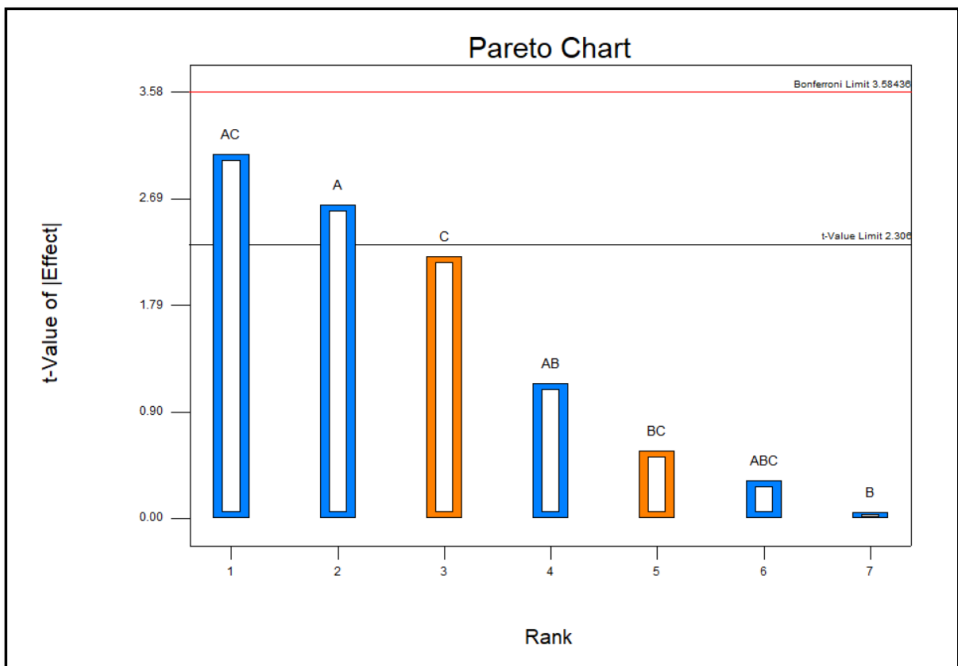


Figura 8. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de isobutanal a partir de la reacción de su aminoácido y metilglioxal.

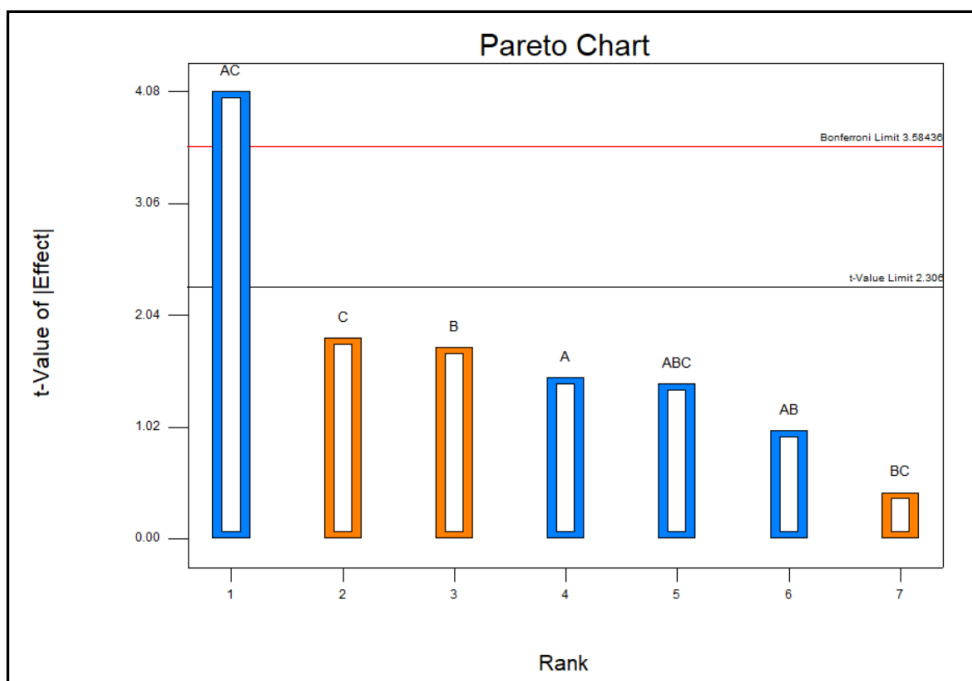


Figura 9. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de 2-metilbutanal a partir de la reacción de su aminoácido y metilglioxal.

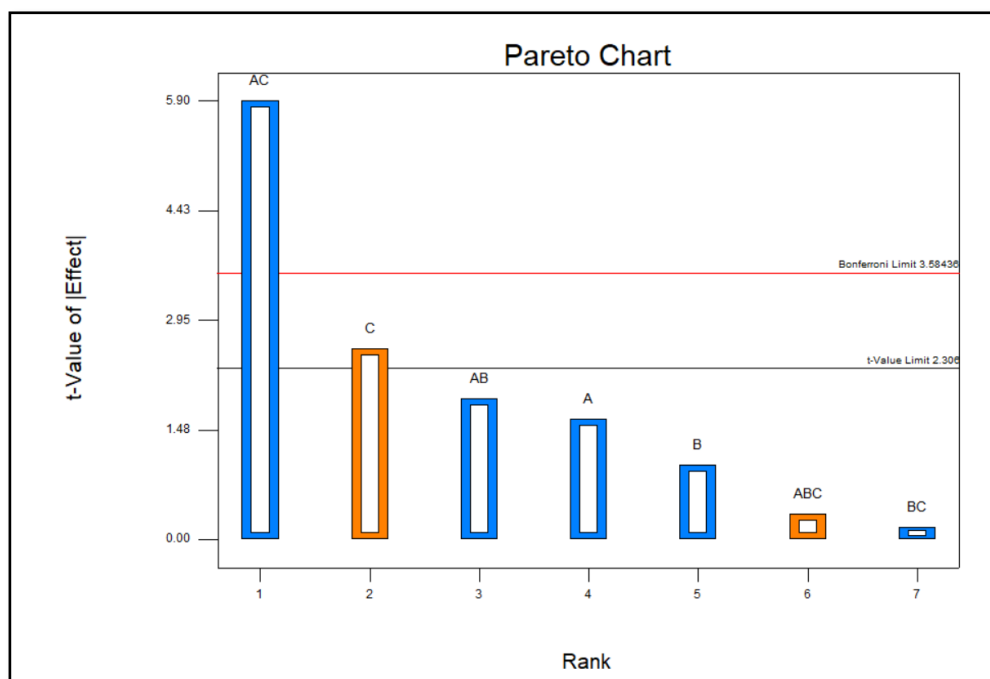


Figura 10. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de 3-metilbutanal a partir de la reacción de su aminoácido y metilglioxal.

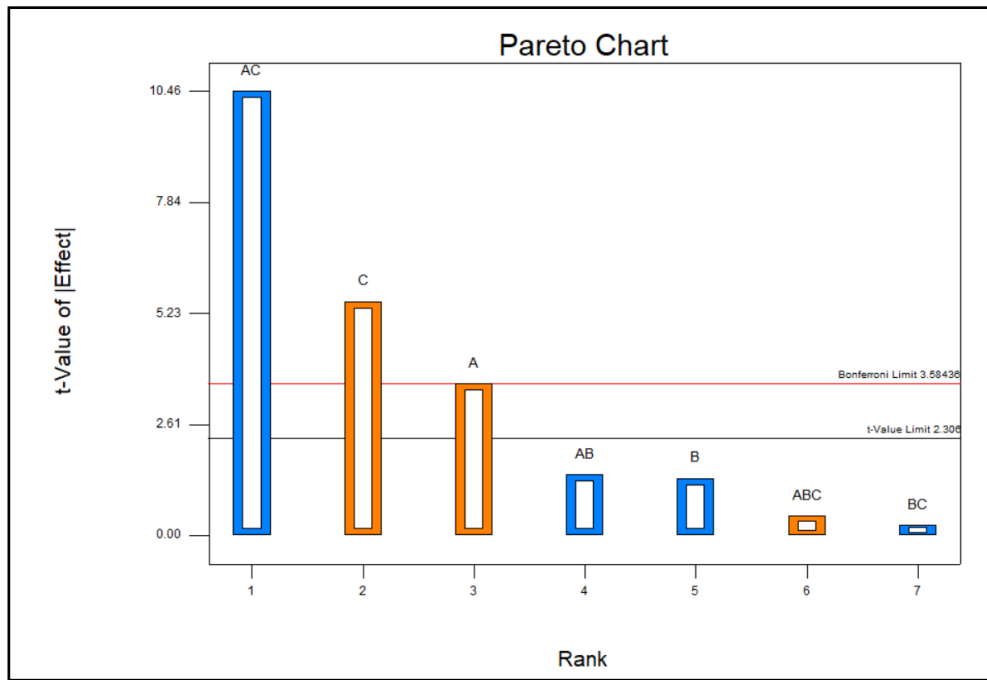


Figura 11. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de metional a partir de la reacción de su aminoácido y metilglioxal.

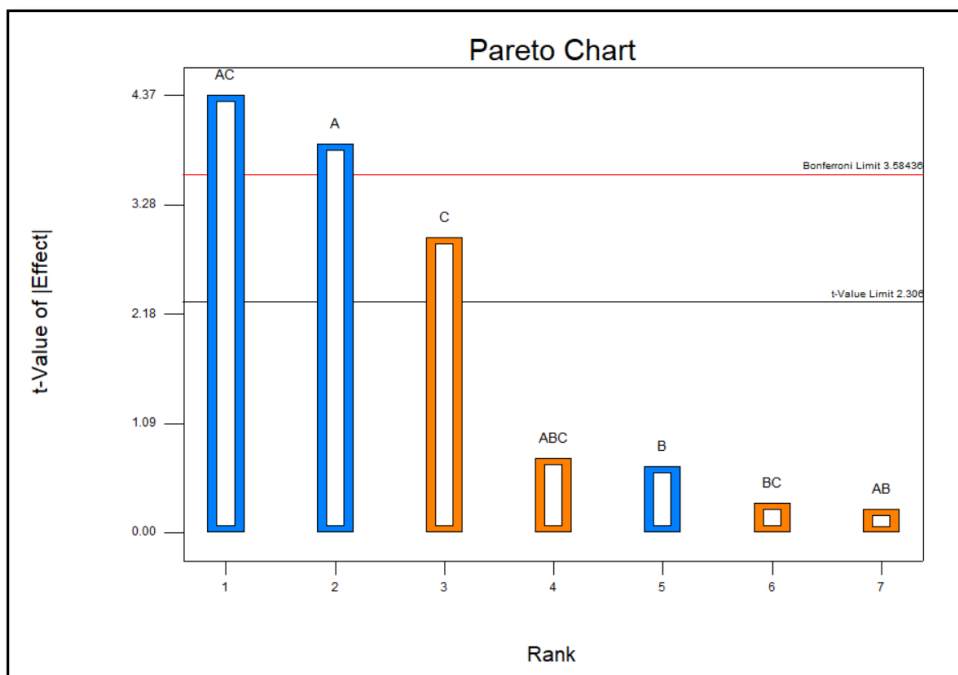


Figura 12. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación de fenilacetaldehído a partir de la reacción de su aminoácido y metilglioxal.

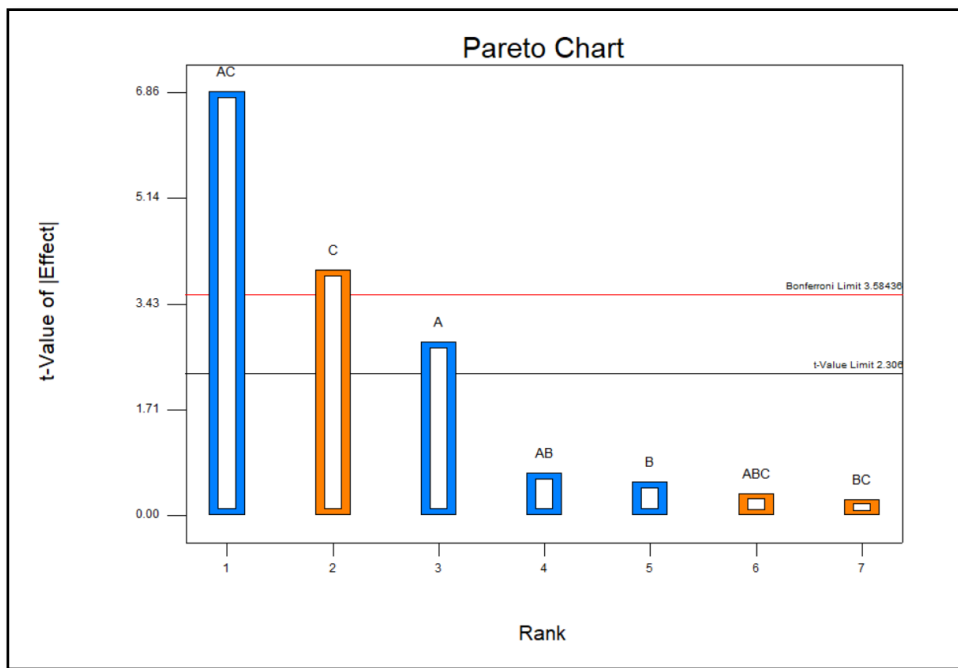


Figura 13. Diagrama de Pareto del efecto de los metales en la formación la suma de los aldehídos de Strecker a partir de la reacción de su aminoácido y metilglioxal.

ANEXO VI

A continuación, se muestran los gráficos 3D de la concentración de cada aldehído según el sistema aminoácidos + compuesto α -dicarbonílico y diferentes combinaciones de metales en ausencia de oxígeno. Para ello ha utilizado la representación gráfica 3D de la extensión estadística XLSTAT.

Leyenda de los gráficos 3D:

Ejes: eje X= Fe^{2+} , eje Y= Cu^{2+} , eje Z= Mn^{2+}

Tamaño: directamente proporcional a la concentración del aldehído estudiando.

Color: presencia de Cu^{2+} (rojo), ausencia de Cu^{2+} (azul)

Forma: presencia de Fe^{2+} (cuadrado), ausencia de Fe^{2+} (circulo)

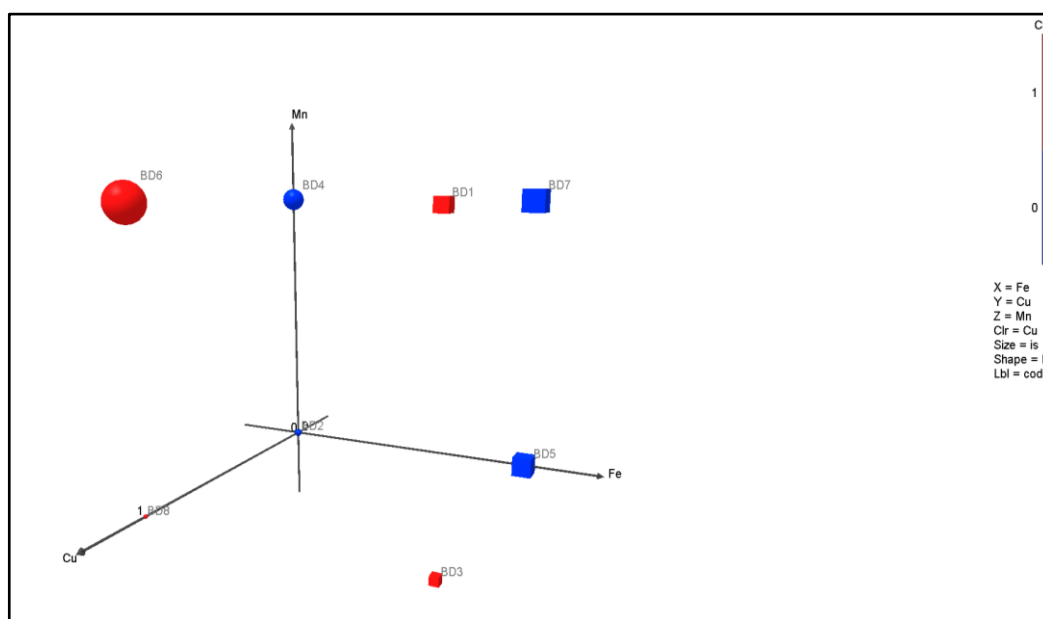


Figura 14. Gráfico 3D de la formación de isobutanal a partir de su aminoácido precursor, diacetilo y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

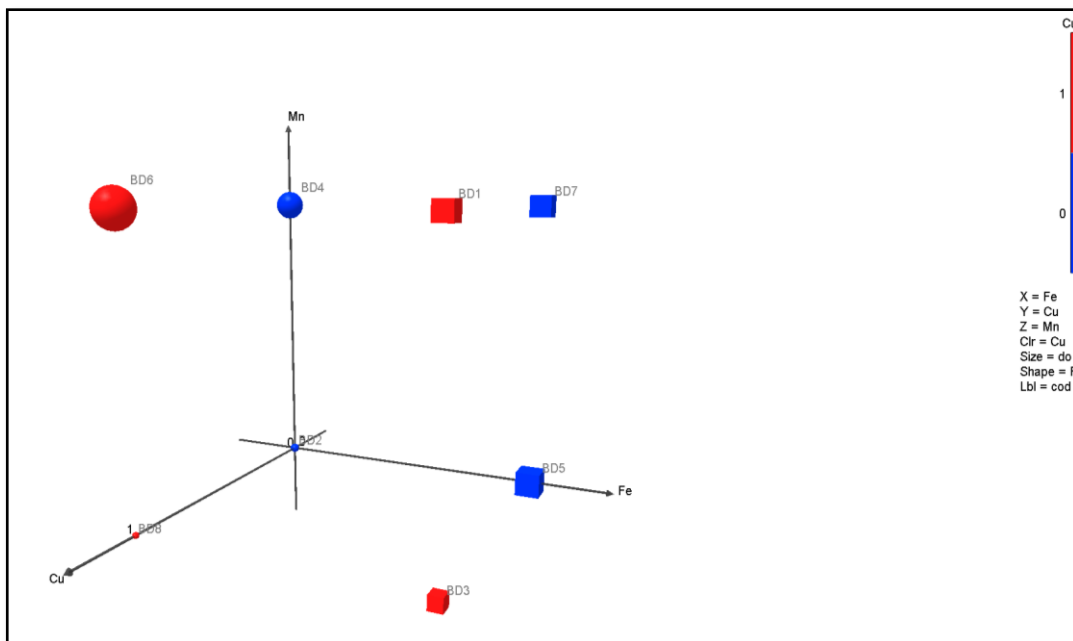


Figura 15. Gráfico 3D de la formación de 2-metilbutanal a partir de su aminoácido precursor, diacetilo y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

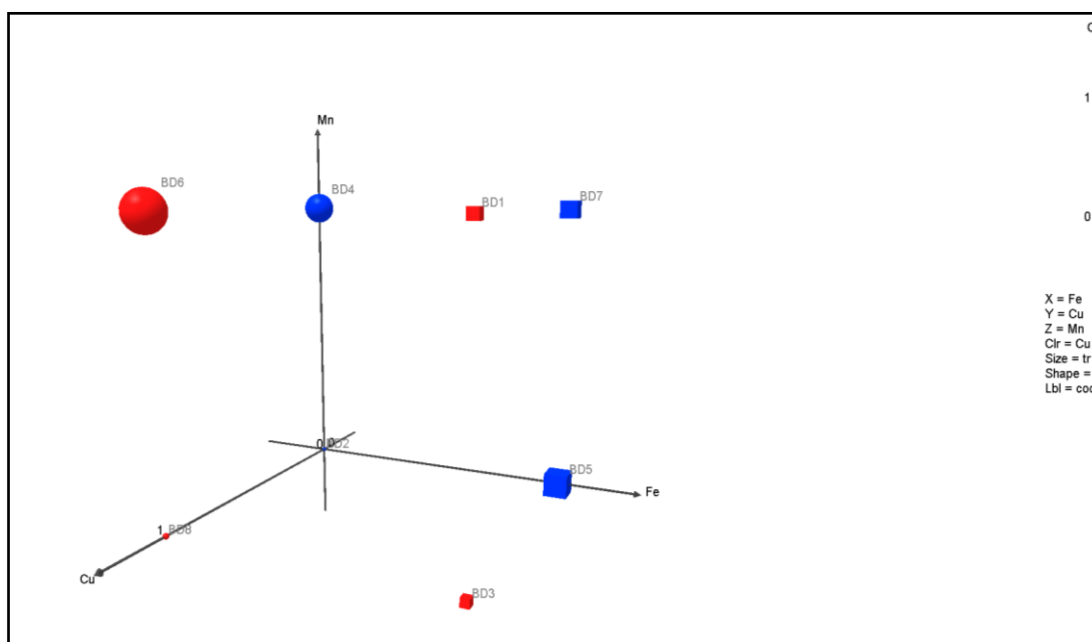


Figura 16. Gráfico 3D de la formación de 3-metilbutanal a partir de su aminoácido precursor, diacetilo y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

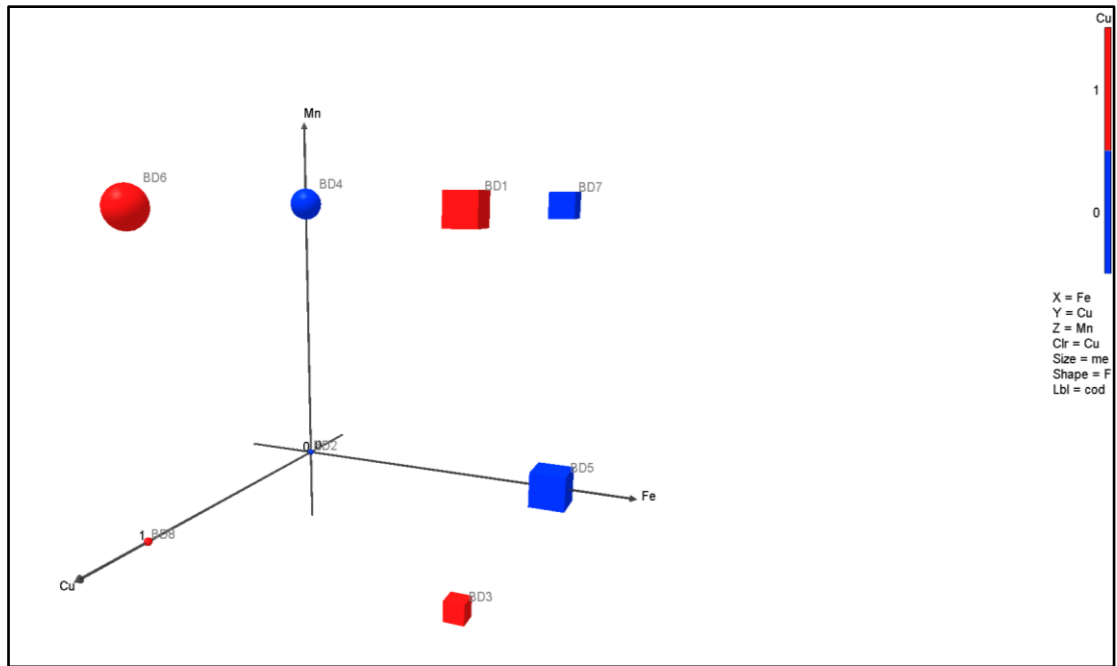


Figura 17. Gráfico 3D de la formación de metional a partir de su aminoácido precursor, diacetilo y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

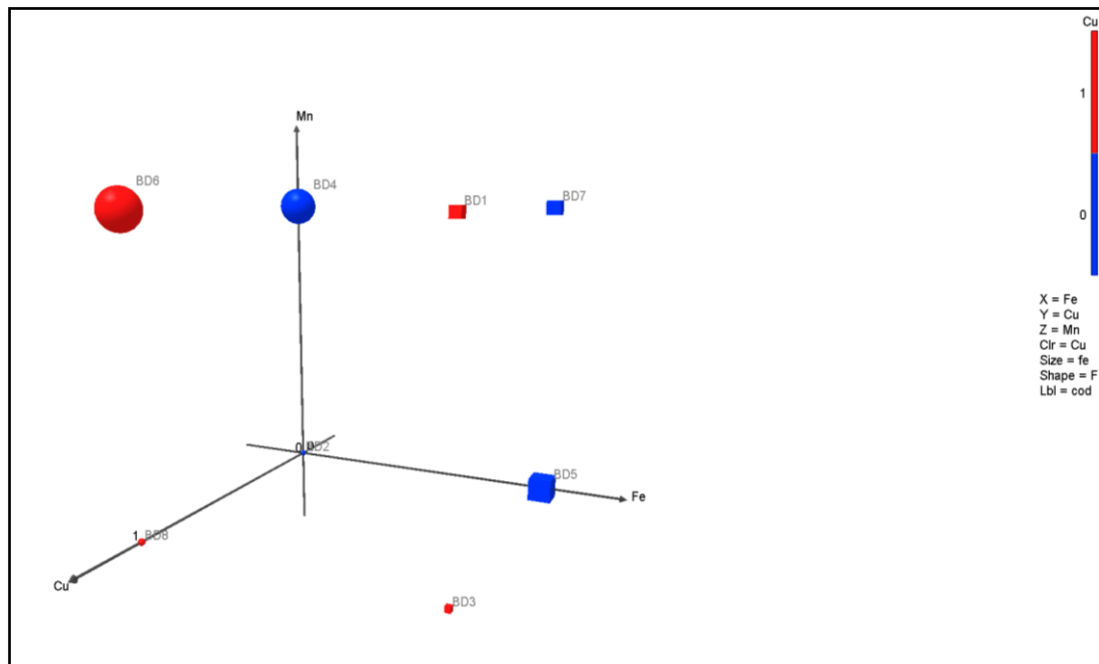


Figura 18. Gráfico 3D de la formación de fenilacetaldehído a partir de su aminoácido precursor, diacetilo y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

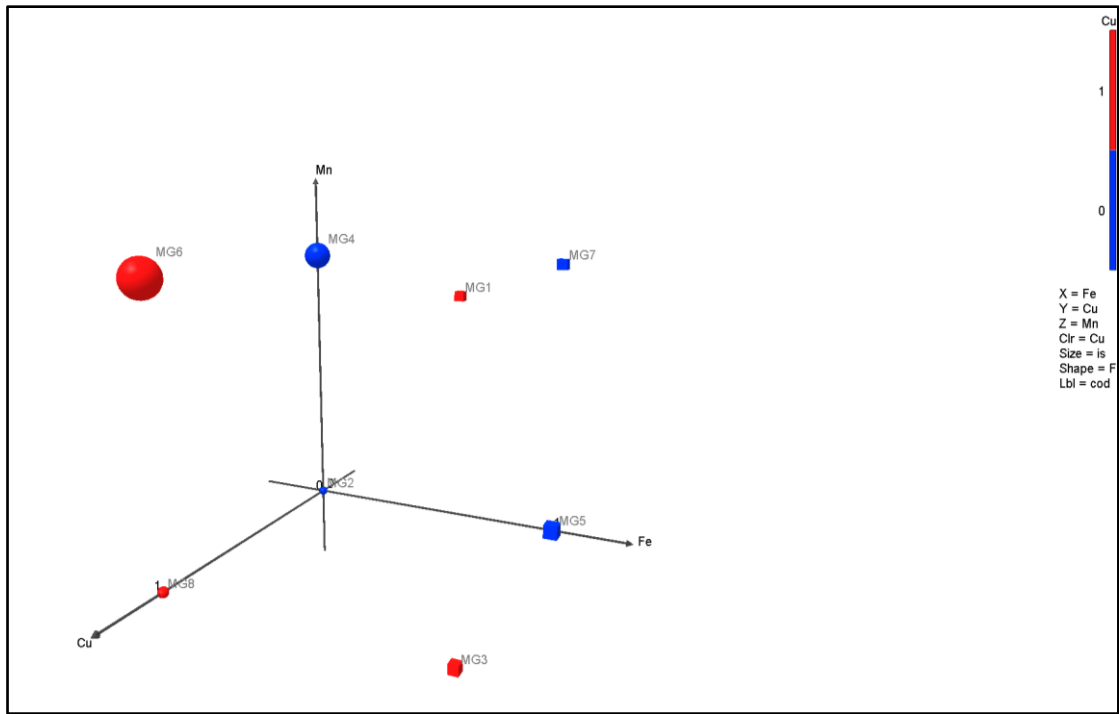


Figura 19. Gráfico 3D de la formación de isobutanal a partir de su aminoácido precursor, metilglioal y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

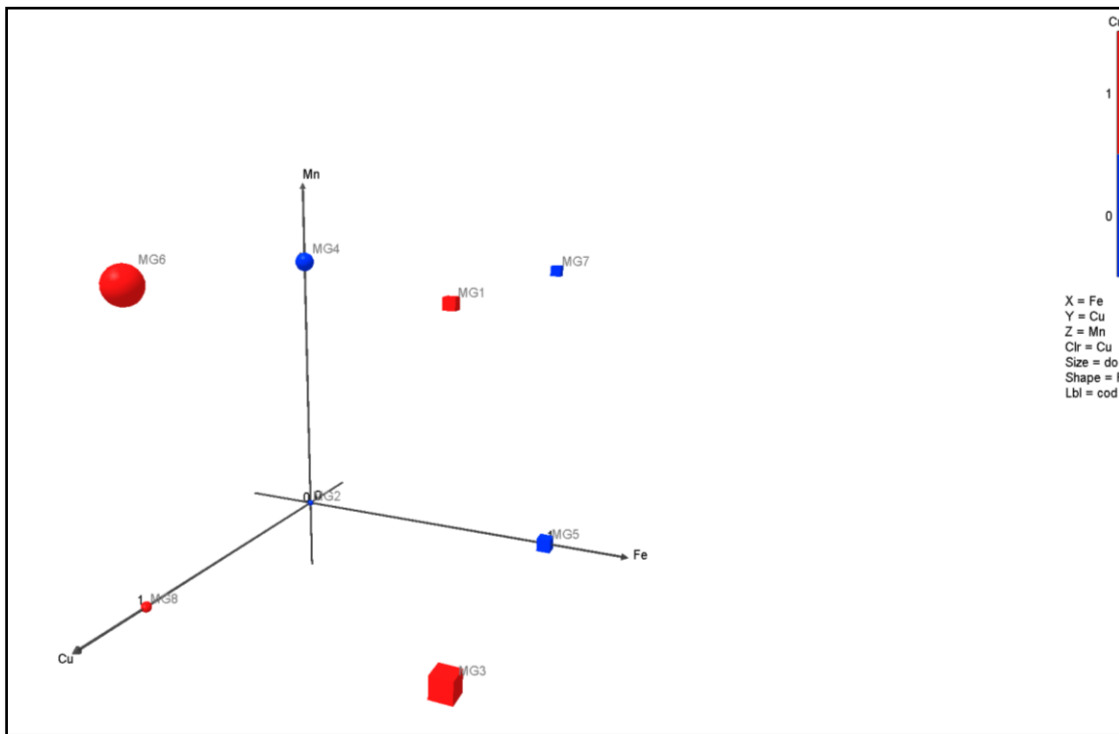


Figura 20. Gráfico 3D de la formación de 2-metilbutanal a partir de su aminoácido precursor, metilglioal y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

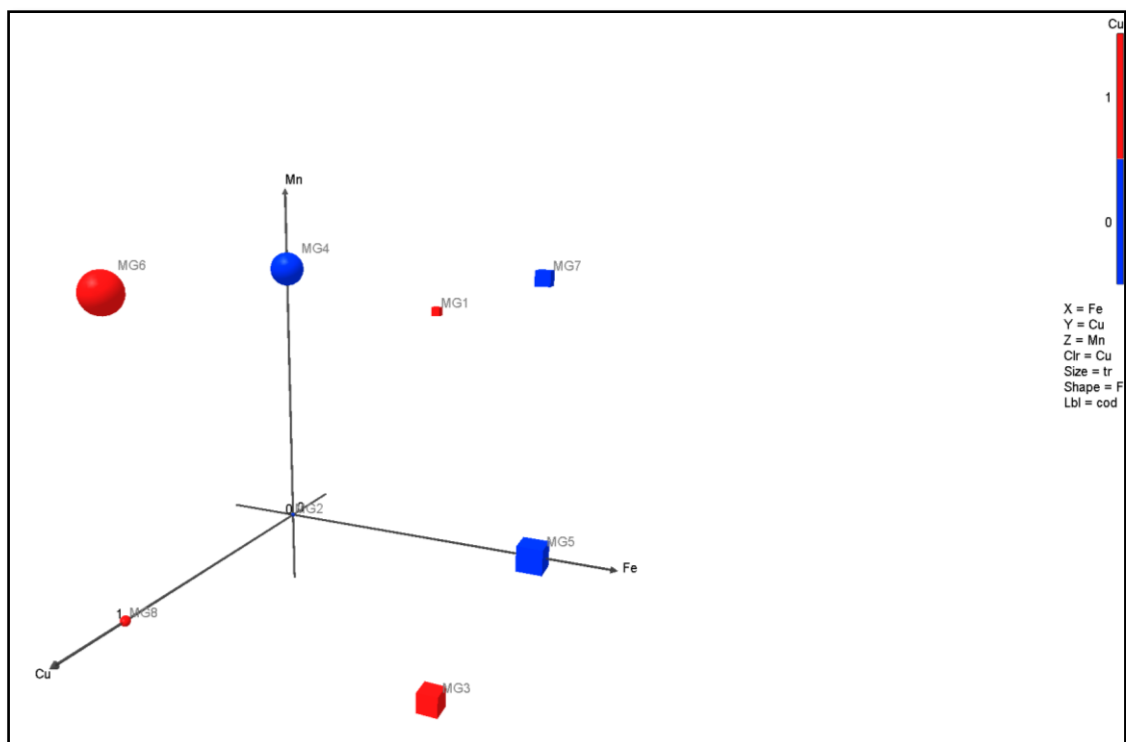


Figura 21. Gráfico 3D de la formación de 3-metilbutanal a partir de su aminoácido precursor, metilglioxal y diferentes combinaciones de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en ausencia de oxígeno.

ANEXO V

La presencia de oxígeno y metales podría producir radicales hidroxilo capaces de oxidar directamente los aminoácidos a aldehídos sin consumir oxígeno una vez se han generado los radicales.

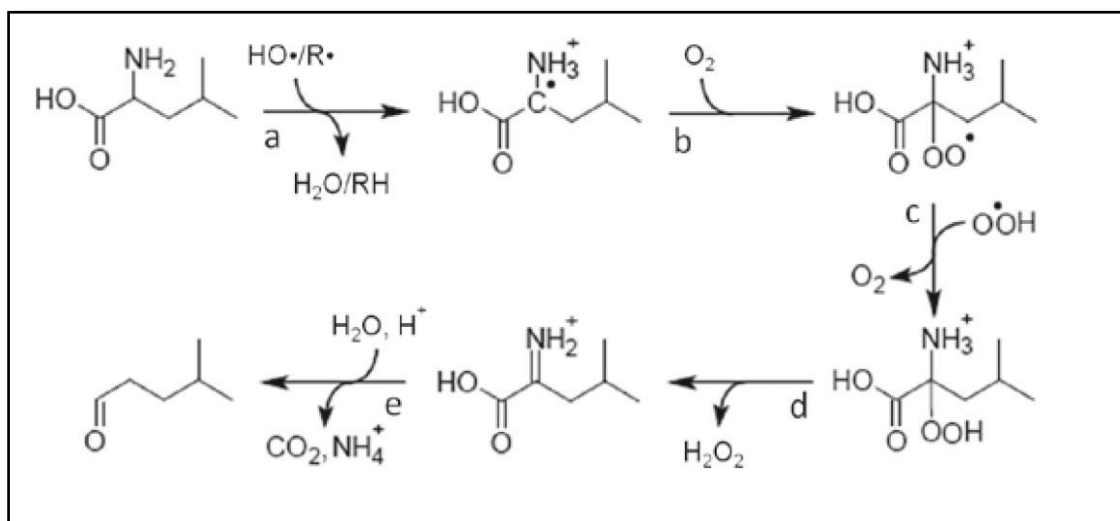


Figura 22. Mecanismo propuesto para la formación de 3-metilbutanal por la degradación ($\cdot\text{OH}$) o etoxi ($\text{R}\cdot$). Wietstock, P., Methner, F.-J. (2013). "Formation of Aldehydes by Direct Oxidative Degradation of Amino Acids via Hydroxyl and Ethoxy Radical Attack in Buffered Model Solutions". *BrewingSci*, 66, pp.104–113.

ANEXO VI

En el siguiente anexo se muestra la fracción de oxígeno consumido en cada uno de los sistemas.

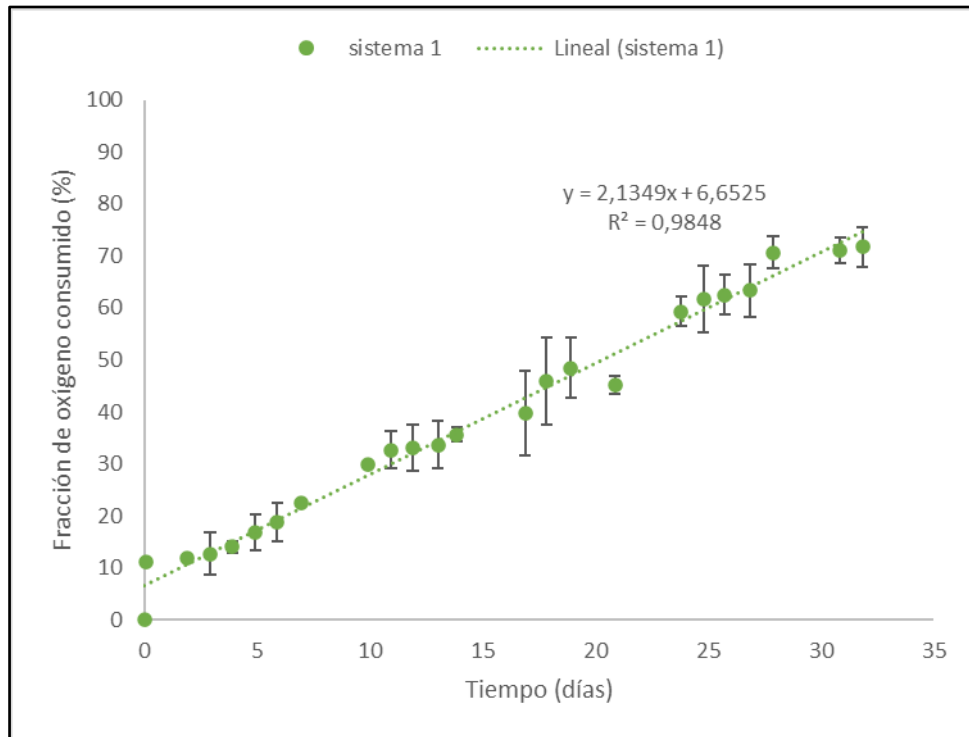


Figura 23. Fracción de oxígeno consumido en el sistema 1, que contiene 4-metilcatecol (1 mM) y el conjunto de todos los aminoácidos (0.2 mM de valina, isoleucina, leucina, metionina y fenilalanina).

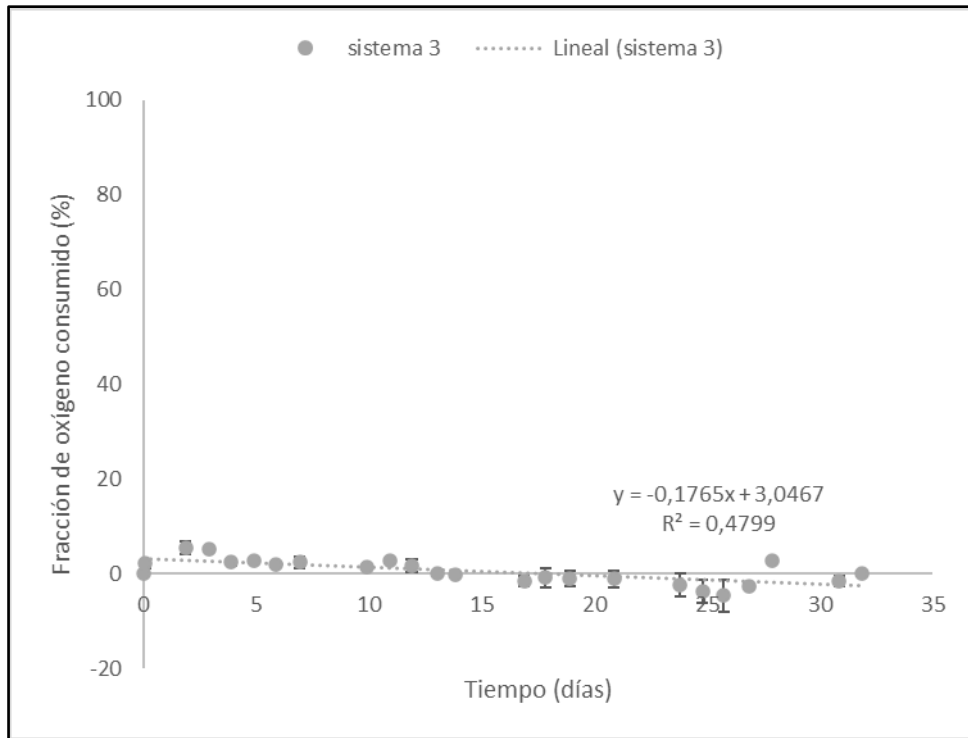


Figura 24. Fracción de oxígeno consumido en el sistema 3, que contiene exclusivamente el conjunto de todos los aminoácidos (0.2 mM de valina, isoleucina, leucina, metionina y fenilalanina).

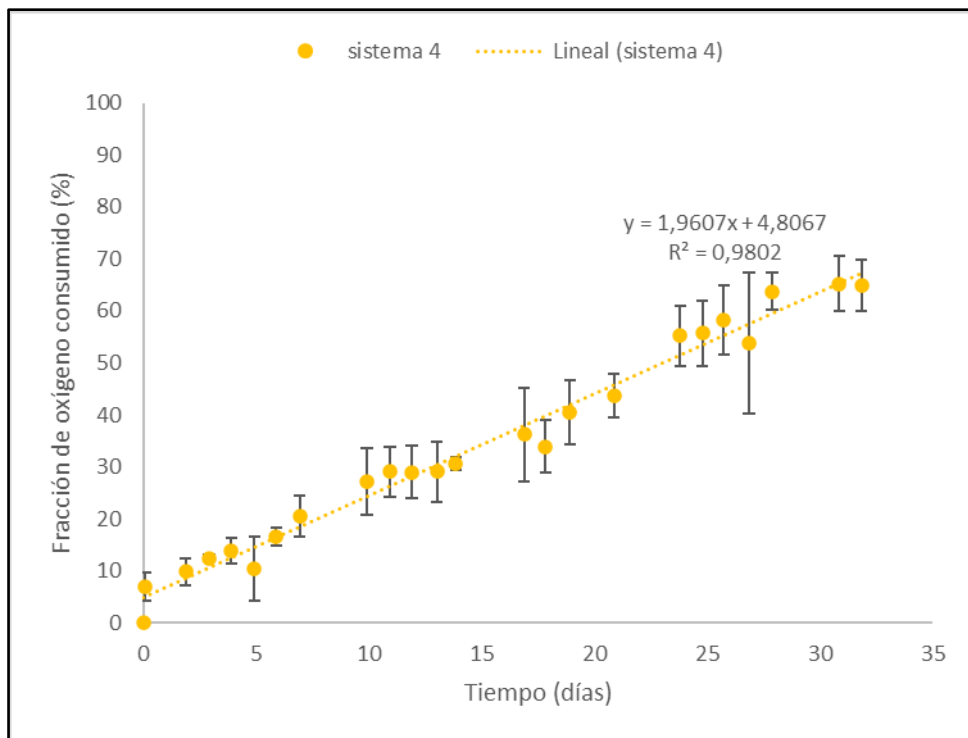


Figura 25. Fracción de oxígeno consumido en el sistema 4, que contiene sólo 4-metilcatecol (1mM).

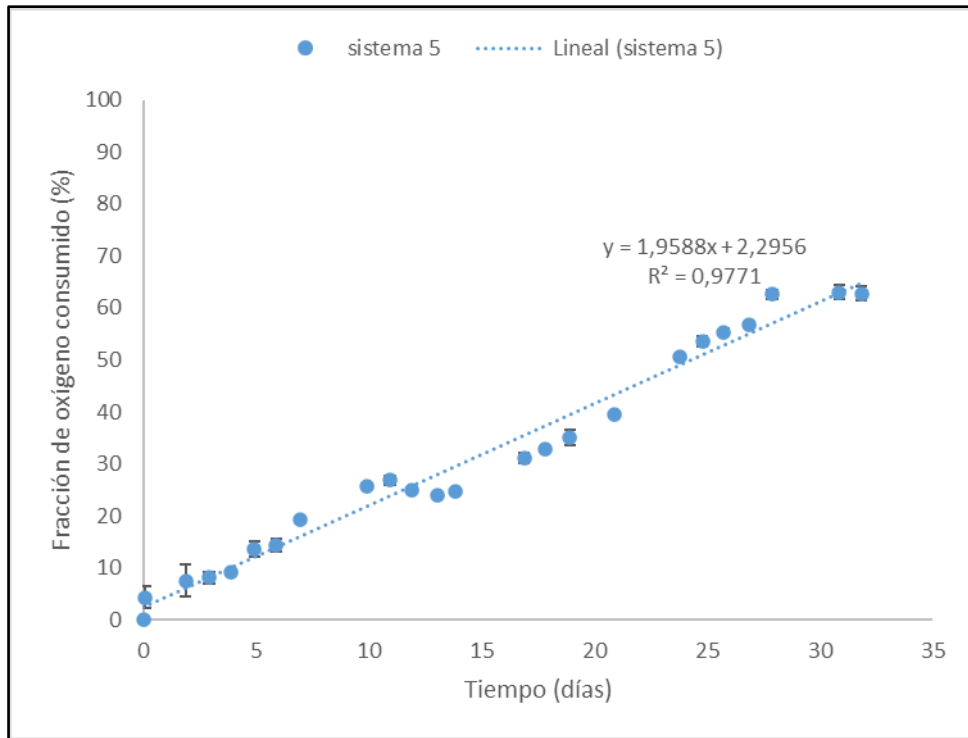


Figura 26. Fracción de oxígeno consumido en el sistema 5, que contiene sólo ácido gálico (1mM) .