

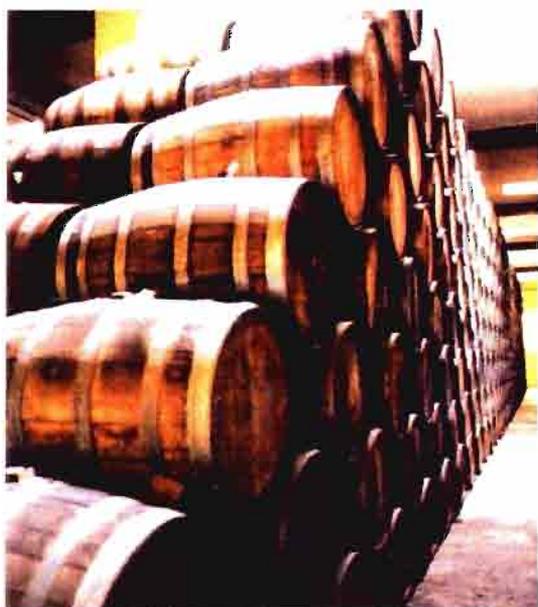
Búsqueda de un método cromatográfico

Diferencias entre vinos gallegos de la variedad *Mencía* envejecidos en barrica y por procedimientos alternativos

El envejecimiento de vinos tintos en madera es un fenómeno muy complejo en el que los compuestos fenólicos (entre ellos los antocianos) juegan un papel relevante. La entrada en el mercado de vinos envejecidos de forma acelerada, una práctica todavía no regulada en los países de la U.E., hace necesario buscar un método analítico que permita distinguir entre unos y otros. Con este objetivo, hemos estudiado la composición fenólica de tres tintos gallegos monovarietales (*Mencía*) fermentados en acero inoxidable y sometidos a tres tratamien-

tos diferentes: sin envejecimiento (utilizados como "testigos"), envejecidos durante tres meses en barrica de roble, y envejecidos durante tres meses en acero inoxidable con "chips" de roble de similar procedencia y tostado que las barricas. Mensualmente, se han analizado (mediante HPLC-DAD) muestras de los vinos "testigo" y de cada uno de los tratamientos utilizados con el objetivo de establecer diferencias analíticas que permitan reconocer su procedencia. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos tras un primer año de estudio.

A. Masa, F. Pomar • Misión Biológica de Galicia (CSIC)



El envejecimiento en barrica reporta indudables beneficios sobre la complejidad de los vinos y la intensidad del sabor, características todas ellas ligadas a la calidad y muy apreciadas por los consumidores, lo que ha provocado una creciente demanda del mercado mundial de estos vinos; sin embargo, este aumento de calidad repercute de forma notable en el aumento de los precios por el elevado coste de las barricas, lo que indudablemente supone un freno a la extensión de su consumo y

en los beneficios empresariales. Esta realidad ha provocado la entrada en el mercado de vinos envejecidos de forma acelerada mediante la aplicación de procedimientos alternativos; el uso de "chips", extractos de madera, etc..., son prácticas que, a pesar de haber estado prohibidas hasta hace bien poco tiempo en los países de la Unión Europea, se han estado introduciendo ilegalmente en el mercado y, con seguridad, cada día se extenderán con mayor profusión, lo que no sólo supone competencia desleal con el sector sino también un fraude para el consumidor. Hoy en día no existe una regulación clara sobre este particular, y las D.O. del estado español no se han pronunciado todavía en el sentido de admitir esta práctica. Se hace necesario, por tanto, poder disponer de un método analítico que permita diferenciar entre unos y otros vinos. En este sentido, y comoquiera que la madera aporta componentes de naturaleza fenólica al tiempo que permite la reacción de los fenoles del vino en contacto con el oxígeno que difunde a través de los poros de la barrica, cabe pensar en la utilidad de estos compuestos como marcadores de una y otra práctica enológica. En la Misión Biológica de Galicia (CSIC) estamos desarrollando el proyecto de investigación VIN03-006-C2-2, financiado desde el año 2004 por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (INIA) con el que nos proponemos profundizar en esta problemática con vinos gallegos, tanto blancos como tintos, presentando aquí los resultados obtenidos para el primer año de estudio para estos últimos, todos ellos monovarietales elaborados en base a la

variedad Mencía, quizás la variedad tinta que mayor profusión tiene en la actualidad en nuestra vitivinicultura y sin duda la que produce los vinos de mayor aceptación por los consumidores de nuestra comunidad.

Material y Métodos

Tres vinos tintos monovarietales gallegos, elaborados todos ellos con la variedad "Mencía" en depósitos de acero, se han sometido a envejecimiento tanto en barricas de roble francés Allier de grado de tostado medio y 225L de capacidad como en depósitos de acero inoxidable de 250L en presencia de "chips" de madera de roble de similar procedencia y grado de tostado (2 gr/L). Cada mes (y durante tres meses) se recogieron muestras de cada vino, incluidos los que se mantuvieron durante todo el ensayo en acero inoxidable, que fueron utilizados como vinos "testigo". Se analizaron por inyección directa en HPLC en fase inversa y se sometieron a un proceso de cata. Las muestras, una vez filtradas a través de filtros Millex HV de 0.45µ, se inyectaron en un cromatógrafo Waters provisto de un módulo de separaciones 2690 y un detector de diodos 996; la columna utilizada fue una C18 Kromasil-100 250x4 mm y 4µ de tamaño de partícula de la firma Tracer Analítica (Barcelona), la temperatura del horno se fijó a 30 °C y el volumen de inyección fue de 20 µL. La fase móvil consistió en una mezcla de ACN/Fórmico/Agua (45:10:45) como solvente A y Fórmico 10% como solvente B, y el flujo fue de 1mL/min. El gradiente utilizado fue de 25% de A en las condiciones iniciales, 35% de A a los 15 min, 50% de A a los 20 min, 55% de A a los 25 min y 65% de A a los 40 min, volviendo en 5 min a las condiciones iniciales. Las catas las realizaron los propios bodegueros junto con personal técnico de la D.O. Ribeira Sacra a la que pertenecen las bodegas que participan en nuestro proyecto.

Resultados y conclusiones

A partir de los cromatogramas obtenidos, extraídos a 280, 313 y 546 nm (en la figura 1 se presenta un cromatograma tipo extraído a 546 nm), y en función de los valores relativos de área para cada uno de los compuestos

Tabla 1

Tiempos de retención y espectros UV/vis de los distintos derivados antocianicos identificados

Pico	Rt	Espectro en DAD	Identificación
1	2.6	278, 346, 526	Delfinidin-3-monoglucosido
2	3.0	280, 330, 515	Cianidin-3-monoglucosido
3	4.8	277, 347, 528	Petunidin-3-monoglucosido
4	7.1	280, 518	Peonidin-3-monoglucosido
5	8.6	278, 346, 528	Malvidin-3-monoglucosido
6	11.9	280, 524	Delfinidin-3-monoglucosido-acetato
7	14.7	281, 514	Cianidin-3-monoglucosido-acetato
8	16.2	280, 530	Petunidin-3-monoglucosido-acetato
9	16.9	282, 529	3-monoglucósido-cafeato (?)
10	17.5	282, 326, 526	3-monoglucósido-cafeato (?)
11	21.0	280, 520	Peonidin-3-monoglucosido-acetato
12	22.2	280, 348, 530	Malvidin-3-monoglucosido-acetato
13	22.9	282, 528	Cianidin-3-monoglucosido-p-cumarato
14	24.2	282, 536	Petunidin-3-monoglucosido-p-cumarato
15	25.7	283, 314sh, 522	Peonidin-3-monoglucosido-p-cumarato
16	26.4	282, 536	Malvidin-3-monoglucosido-p-cumarato

separados (expresados en % de área), se han estudiado las diferencias entre los distintos vinos analizados.

Hay que destacar que, a diferencia de lo que cabría esperar (1, 2) y de los resultados obtenidos por nosotros en un estudio similar realizado para vinos blancos (2), en el que sí hemos podido encontrar claras diferencias entre los envejecidos en barrica y aquellos envejecidos mediante adición de "chips", no se han encontrado diferencias significativas cuando se analizan los cromatogramas extraídos a 280 nm, en los que los compuestos fenólicos de bajo peso molecular (entre ellos la vainillina, el gálico o el elágico) son más perceptibles, diferencias que sí existen cuando se analiza el contenido en antocianos, de forma particular si se consideran los contenidos totales de sus formas monoglucosiladas, y aciladas con los ácidos acético, cafeico o p-cumárico. En la tabla 1, se muestran los 16 compuestos antocianicos

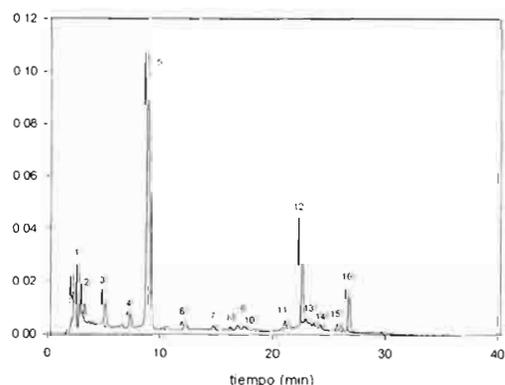
identificados, total o parcialmente, por sus tiempos de retención y sus características espectrales en UV/vis (3).

A partir de los contenidos en estos diferentes tipos de compuestos antocianicos, se han elaborado (para cada vino y tratamiento) las gráficas que explican la evolución de cada uno de estos grupos de compuestos a lo largo de los tres meses de envejecimiento. En la figura 2 se muestran las correspondientes a uno de los vinos estudiados, que presentaba diferencias más acusadas entre tratamientos.

De la observación de las gráficas se puede deducir que, en general, los vinos de barrica (en lo que concierne al contenido en componentes antocianicos) tienen un comportamiento similar a los testigo, un resultado que "a

La Mencía, es quizás la variedad tinta que mayor profusión tiene en la actualidad en nuestra vitivinicultura y sin duda la que produce los vinos de mayor aceptación por los consumidores gallegos

Figura 1
Cromatograma tipo de un vino Mencía, extraído a 546 nm. La identificación de los picos se muestra en la tabla 1.



Boletín de libros

Biología y cultivos



Serie Técnica nº 17
BIOTECNOLOGÍA E INGENIERÍA
(VI Premio Eladio Aranda)
152 páginas 12,26 Euros



FRUTALES ORNAMENTALES
(Árboles y arbustos)
R. Cambra y Ruiz de Velasco
(Coedición con el MAPA)
520 pp. color 28,85 Euros



BIOLOGÍA Y CONTROL DE ESPECIES PARASITARIAS
(Jopos, Cuscutas, Striga y otras)
Luis García Torres
96 páginas. color 12,02 Euros



MAQUINARIA PARA CULTIVO
A. Porras Piedra
144 páginas.
A color. 16,83 Euros



Serie Técnica nº 21
TECNOLOGÍA EN INVERNADEROS Y CULTIVOS PROTEGIDOS
(VIII Premio Eladio Aranda 2003)
304 páginas 15 Euros

Medio Ambiente



ORDENACIÓN DEL TERRITORIO
Una aproximación desde el medio físico
D. Gómez Orea (Coedición con el ITGE)
240 páginas 27,05 Euros



AUDITORÍA AMBIENTAL
Un instrumento de gestión en la empresa
D. Gómez Orea y C. de Miguel
144 páginas 9,02 Euros



ORDENACIÓN TERRITORIAL
D. Gómez Orea
704 páginas
48,03 Euros



Serie Técnica nº 8
LOS CULTIVOS NO ALIMENTARIOS COMO ALTERNATIVA AL ABANDONO DE TIERRAS
144 páginas 12,02 Euros



PLANIFICACIÓN RURAL
D. Gómez Orea
400 páginas
18,03 Euros
Con 20% = 14,42 Euros



Serie Técnica nº 10
IV PREMIO "ELADIO ARANDA"
CULTIVOS ENERGÉTICOS Y ERGONOMÍAS TÍPICAS
176 páginas 9,02 Euros

Riegos y Aguas



MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE LA EROSIÓN HÍDRICA
Autores varios
(ETSI Madrid)
152 páginas 9,02 Euros



INSTALACIONES DE BOMBEO PARA RIEGO Y OTROS USOS
P. Gómez Pompa
392 páginas 190 fg 75 ilust.
21,03 Euros



Serie Técnica nº 18
LOS REGADÍOS ESPAÑOLES. II Symposium Nacional Colegio Ofic. Ingenieros Agrónomos de Centro y CEDEX
716 páginas 22,84 Euros



DRENAJE AGRÍCOLA Y RECUPERACIÓN DE SUELOS SALINOS
Fernando Pizarro
2ª edición 544 páginas 16,22 Euros



SANEAMIENTO Y DRENAJE
Construcción y mecanización
A. Vázquez Guzmán
152 páginas
16,83 Euros



Serie Técnica nº 14
V PREMIO "ELADIO ARANDA"
APROVECHAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR AGRARIO
384 páginas 22,84 Euros

Varios



RADIACIONES, GRAVITACIÓN Y COSMOLOGÍA
Manuel Enebral Casares
144 páginas 6,01 Euros



DICCIONARIO DE AGRONOMÍA
(Español-Ingles-Nombres Científ.)
Enrique Sánchez-Monge
704 páginas 39,06 Euros



ESTAMPAS DE SAN ISIDRO
4ª Edición
Luis Fernández Salcedo
230 páginas 6 Euros



CONFERENCIA ON SOIL AND COMPOST ECOLOGY
SoilACE 368 páginas
50 Euros



Serie Técnica nº 16
I SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE EL MUNDO RURAL.
536 páginas
21,03 Euros

HAZ TU PEDIDO DE LIBROS Y SUSCRÍBETE A NUESTRAS REVISTAS ON LINE

Oleicultura



PODA DEL OLIVO
 (Moderna olivicultura)
 M. Pastor y J. Humanes
 4ª Edición
 232 páginas 16,83 Euros



OBTENCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN
 Luis Civantos
 2ª Edición
 320 páginas 21,03 Euros



RECOLECCIÓN DE ACEITUNAS
 Conceptos básicos para su mecanización
 Andrés Porras y al.
 120 páginas 15,03 Euros



LA OLEICULTURA ANTIGUA
 Andrés Arambam
 200 páginas
 58 ilust. color 21,03 Euros



ACEITE DE OLIVA VIRGEN Análisis sensorial
 José Alba, Juan R. Izquierdo y Francis Gutiérrez
 104 páginas 9,02 Euros



ANÁLISIS SENSORIAL Y CATA DE LOS VINOS DE ESPAÑA (2ª Edición)
 Uviola, España de Caladores
 366 páginas 40 Euros



MANUAL DE APLICACIÓN DE HERBICIDAS EN OLIVAR Y OTROS CULTIVOS LENCOSOS
 Mª M. Saavedra, Mª D. Humanes
 80 páginas. A color 16,83 Euros



SISTEMAS DE CULTIVO EN OLIVAR Manejo de Malas Hierbas y Herbicidas
 Mª M. Saavedra Saavedra
 M. Pastor Muñoz-Cobo
 440 páginas 35 Euros



EL OLIVAR Y EL ACEITE
 Jornadas en Toledo
 166 páginas.
 12 Euros



PROTECCIÓN FITOSANITARIA DEL OLIVAR Conceptos necesarios para su mecanización
 M. L. Soriano Martín,
 A. Porras Soriano, A. Porras Piedra
 112 páginas. 15,03 Euros

Gastronomía

Historia de la agricultura

Comercialización



COMERCIALIZACIÓN DE PRODUCTOS AGRARIOS (4 Edición)
 P. Caldentey y T. de Haro
 320 páginas 25 Euros



NUEVA ECONOMÍA AGRARIA
 P. Caldentey Albert
 224 páginas
 15,03 Euros



VALORACIÓN AGRARIA
 Casos prácticos de valoración de fincas
 R. Alonso y A. Serrano
 104 páginas 9,02 Euros



PERITAJES MUNICIPALES
 A. García Palacios
 288 páginas
 23,44 Euros



PRÁCTICA DE LA PERITAJÓN
 A. García Palacios
 y A. García Homs
 264 páginas 22,84 Euros



FLORES Y PLANTAS EN LA MITOLOGÍA GRIEGA
 Rafael de Fuentes Cortes
 88 páginas
 9 Euros



MERCADOS DE FUTUROS (Commodities y Coberturas)
 Jesús Simón
 200 páginas 12,02 Euros



VALORACIÓN INMOBILIARIA PERICIAL
 Alberto García Palacios
 352 páginas
 23,44 Euros



CATASTRO DE RUSTICA (Sum. práctica de trabajos)
 Francisco Sánchez Casas
 152 páginas 6,01 Euros



COMPETITIVIDAD DE LA AGRICULTURA ESPAÑOLA ANTE EL MERCADO UNICO
 TIERRAS DE CULTIVO ABANDONADAS
 216 páginas 9,02 Euros



AGRICULTURA EN LA TRADICIÓN MUSICAL
 C. Gobernado Astiz, M. Rubio Cerro, C. Veramendi B.
 168 páginas
 20 Euros

Ganadería



LA DEHESA
 Coord. Carlos Hdez. Diaz-Ambrona
 320 páginas 15,03 Euros



ORDENO ROBOTIZADO
 H. Hogeveen y A. Meijering
 (Vers. español coord. por G. Caja y J. López)
 320 páginas 33,06 Euros



MEJORA DE LA PRODUCTIVIDAD Y PLANIFICACIÓN DE EXPLOTACIONES OVINAS
 Argimiro Daza Andrada
 232 páginas 20 Euros



ALTERNATIVAS ZOOTECNICAS
 Alternativas a los antibióticos como promotores del crecimiento
 Coord. C. Fernández Martínez
 128 páginas 15 Euros



BIENESTAR ANIMAL
 Coord. A. Herranz y J. López
 (Coedición con MAPA)
 496 páginas 40 Euros



GANADO CAPRINO
 Producción, alimentación y sanidad
 A. Daza, C. Fernández y A. Sánchez
 320 páginas 25 Euros



PRODUCCIÓN PORCINA INTENSIVA
 A. Quiles y M. L. Hevia
 128 páginas 15 Euros



TRATAMIENTOS ANTIPARASITARIOS EN GANADERIA ECOLOGICA
 A. Bidarte, C. Garcia y J.F. Irazabal
 64 páginas 9 Euros



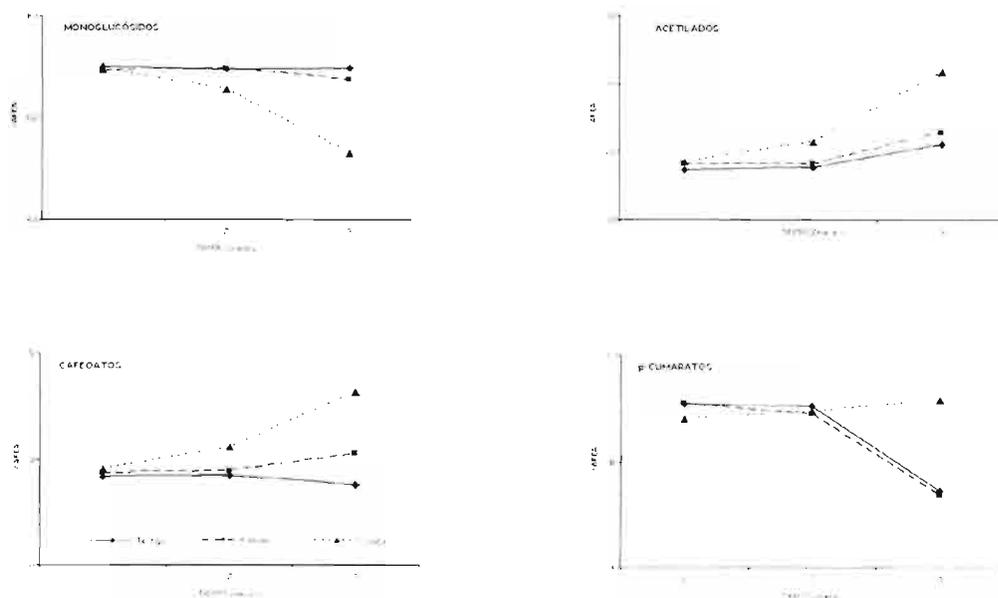
HOMEOPATIA OVINA Y CAPRINA
 A. Bidarte Iturri y C. Garcia Romero
 64 páginas 9 Euros



CONTROL BIOLÓGICO Y TERAPIAS NATURALES EN LA CRÍA BOVINA ECOLOGICA
 C. Garcia Romero y A. Bidarte Iturri
 104 páginas 9 Euros

Figura 2

Evolución del contenido (en % de área) en antocianos monoglucosilados y derivados acilados (con acético, cafeico y p-cumárico) de los vinos "testigo" y envejecidos en barrica y con virutas durante tres meses



priori" no cabría esperar ya que los compuestos fenólicos extraídos de la madera deberían tener un efecto sobre la pigmentación del vino, mientras que los envejecidos con virutas presentan claras diferencias para todos los grupos de compuestos estudiados, lo que sí era esperable puesto que en este caso (y a diferencia de lo que ocurre en las barricas) no existe transferencia de oxígeno al vino desde el exterior. Es de significar la fuerte disminución de las formas monoglucosiladas en estos vinos frente a la aparente estabilidad en los otros dos tratamientos. En cualquier caso, y a diferencia de lo que sucede para vinos blancos, el hecho de que no aparezca ninguna diferencia cualitativa entre los vinos estudiados, no permite pensar en la validez definitiva del método para distinguir la práctica utilizada en su envejecimiento. Hay que hacer constar, por último, que el "panel de cata" sí ha podido encontrar diferencias entre los vinos de barrica (a los que definía como "más armónicos en boca aunque con menor persistencia de los aromas varietales en nariz") y los de virutas, en general más parecidos a los testigos en cuanto a aromas ("perceptibles los aromas varietales" de acuerdo con el panel de cata), pero con un intenso y agresivo sabor a madera.

Aunque es pronto para sacar conclusiones definitivas, que sólo podrían obtenerse después de analizar conjuntamente los datos correspondientes a los tres años que durará el estudio, estos primeros resultados permiten no sólo ser optimistas sobre el interés del camino iniciado en nuestra investigación, sino también en la posibilidad de introducir algunos cambios en la metodología utilizada que pudieran incidir positivamente en una mayor claridad de resultados. En este sentido, y por lo que hace

al análisis de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, quizás sería interesante, además de analizar los vinos mediante su inyección directa en HPLC, analizar los extractos obtenidos tras la realización de un proceso de extracción del vino en embudo de decantación con acetato de etilo, para lo que previamente se hace necesario eliminar en rotavapor su parte alcohólica; de esta forma, podríamos disponer de muestras con mayor contenido en este tipo de componentes. Así mismo, habría que pensar en abordar el análisis de vinos envejecidos en presencia de "chips" cuando se utiliza microoxigenación, lo que podría hacerlos más parecidos a los envejecidos en barrica desde el punto de vista de su composición polifenólica y, quizás, también desde el punto de vista de sus características organolépticas.

Referencias bibliográficas

- BINDER, G. 2001- Use of wooden barrels, barriques and wood chips with red wines. Winemakers follow the "wood route", Deutsche Weinmagazine, 15- 22-27.
- CADAHÍA FERNÁNDEZ, E.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B. 2004- Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano. Monografías INIA: serie forestal, nº 10. Ed. INIA. Madrid. 136 pp.
- MASA, A., POMAR, F. 2005- Marcadores fenólicos del envejecimiento de vinos blancos gallegos en barrica y por procedimientos alternativos: primeros resultados. Comunicación al Congreso del GIENOL-05. Palencia. 5 pp.
- POMAR, F., NOVO, M., MASA, A. 2005- Varietal differences among the anthocyanin profiles of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 1094, 34-41.