

Marcadores fenólicos del envejecimiento de vinos gallegos de la variedad “Mencia” en barrica y por procedimientos alternativos.

A. Masa ; F. Pomar

Misión Biolóxica de Galicia (CSIC)

Aptdo. 28, 36080-Pontevedra (Galicia, España)

amasa@mbg.cesga.es

Resumen

El envejecimiento de vinos tintos en madera es un fenómeno muy complejo en el que los compuestos de naturaleza fenólica (entre ellos los antocianos) juegan un papel relevante. La entrada en el mercado de vinos envejecidos de forma acelerada mediante la aplicación de métodos alternativos al tradicional envejecimiento en barrica, una práctica que en el momento actual es considerada fraudulenta 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 vinos tintos gallegos monovarietales (“Mencia”) fermentados en depósitos de acero inoxidable y sometidos a tres tratamientos diferentes: vinos sin envejecimiento (utilizados como “testigos”), vinos envejecidos durante 3 meses en barrica de roble, y vinos envejecidos durante 3 meses en acero inoxidable con “chips” de roble de similar procedencia y tostado que las barricas. Mensualmente, y a lo largo del proceso de envejecimiento, 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 se presentan los resultados obtenidos tras un primer año de estudio.

Phenolic markers of ageing in Galician wines (cv. Mencia) aged in barrel and by alternative procedures.

The ageing of red wines in oak barrels is a very complex phenomenon involving phenolic compounds (anthocyanins derivatives particularly). The introduction in the market of aged red wines treated with oak wood “chips”, a practice in this moment considered like a fraud in the U.E, it does necessary to stablish a method that allows to distinguish between traditionally aged wines and those aged by alternative methods. With this aim, the phenolic composition of three monovarietal red wines of Galicia (cv. “Mencia”) fermented in stainless steel tanks with three different treatments, was studied. Wines without ageing (used as “control”), wines aged for 3 months in oak barrels, and wines aged for 3 months in stainless steel tanks with oak “chips” of similar wood and intensity of toasting that barrels. Monthly, along the aging process, all the wines in each treatment (including the “control” wines) were analysed by HPLC-DAD and differences between them studied. In this work, we report the results obtained for the first year of study.

Marqueurs phénoliques du vieillissement des vins galiciens de la variété “Mencia” en barrique et par des procédures alternatives.

L'élevage des vins rouges en bois est un phénomène très complexe dans lequel les composants à nature phénolique (parmis ceux-ci les anthocyanes) jouent un rôle remarquable. L'entrée au marché des vins vieillis de manière accélérée, à l'aide de l'application des méthodes alternatives à la méthode

tradicional en barrica, una práctica que en el momento actual es considerada fraudulenta por la U.E., lo que hace necesaria la investigación de un método analítico que permita distinguir entre los unos y los otros. Con este objetivo, se ha estudiado la composición fenólica de tres vinos rojos gallegos monovarietales ("Mencia") fermentados en cubas de acero inoxidable, sometidos a tres tratamientos diferentes: vinos no envejecidos (utilizados como "testigos"), vinos envejecidos durante tres meses en barricas de roble y vinos envejecidos durante tres meses en cubas de acero inoxidable con "chips" de roble de procedencia y grado de tostado similares a los de las barricas. Se analizaron todos los meses (por HPLC-DAD), y a lo largo del proceso de crianza, se realizaron muestreos de los vinos "testigos" y de cada tratamiento con el objetivo de establecer diferencias analíticas que permitan reconocer su procedencia. Actualmente, se presentan los resultados obtenidos tras el primer año de estudio.

1. Introducción

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 solo supone competencia desleal con el sector sino también un fraude para el consumidor. Se hace necesario, por tanto, poder disponer de un método analítico que permita diferenciar entre unos y otros vinos. En este sentido, y cualquiera que la madera aporte 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.

2. Material y Métodos

Tres tintos monovarietales gallegos, elaborados todos ellos con la variedad "Mencia" 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 3 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 DO "Ribeira Sacra" a la que pertenecen las bodegas que participan en nuestro proyecto.

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

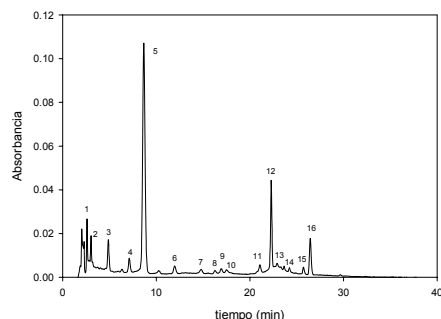


Fig. 1.- Cromatograma tipo de un vino Mencía, extraído a 546 nm. La identificación de los picos se muestra en la tabla 1.

Hay que destacar que, a diferencia de lo que cabría esperar (1) y de los resultados obtenidos en un estudio similar para vinos blancos (2) en los que hemos encontrado claras diferencias entre los de bodega y aquellos envejecidos con 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 o el gálico) 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 antociánicos identificados (total o parcialmente) por sus tiempos de retención y sus espectros en UV/vis (3).

Pico	R _t	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

Tabla 1.- Tiempos de retención y espectros UV/vis de los distintos derivados antociánicos identificados.

A partir de los contenidos en estos diferentes tipos de compuestos antociánicos, 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 al vino que presenta diferencias más acusadas entre tratamientos.

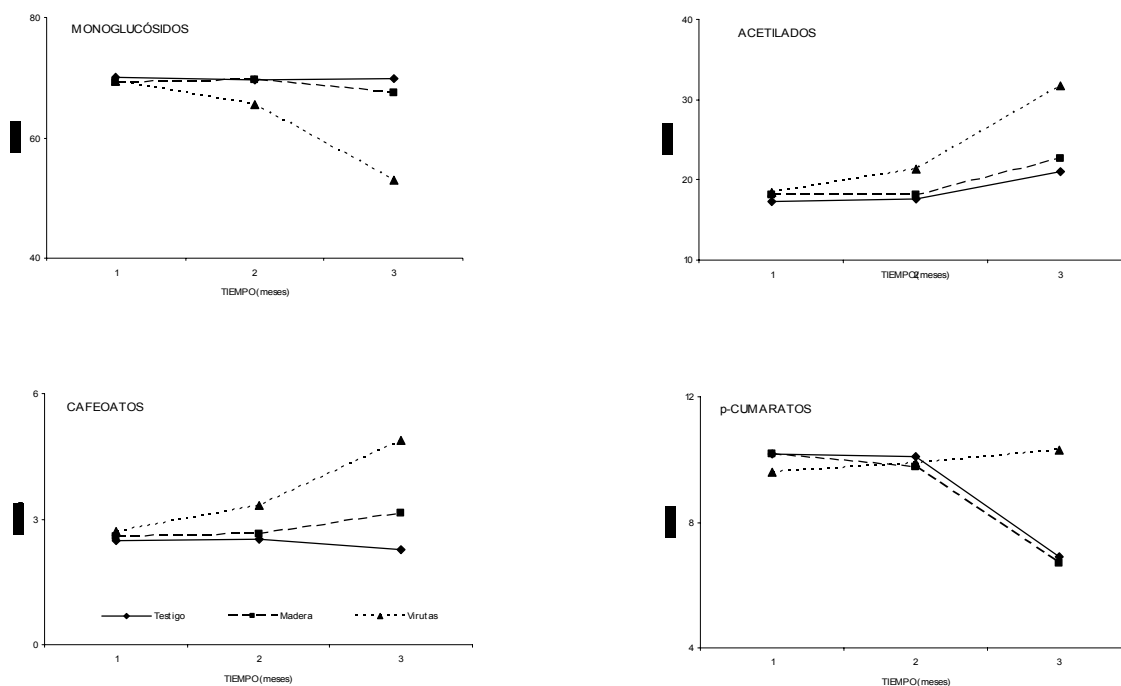


Fig. 2.- Evolución del contenido (en % de área) en antocianos monoglucosilados y derivados acilados (con acético, cafeico y p-cumárico) de los vinos "testigo" y envejecidos en barrica y con virutas durante 3 meses.

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, mientras que los envejecidos con virutas presentan claras diferencias para todos los grupos de compuestos estudiados. 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" encontró 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, pero con un intenso y agresivo sabor a madera.

4. 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."

"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)."

"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."