



Oxidación de los vinos tintos: influencia del pH

Effect of pH on red wine oxidation

Silvia Paladino ¹
Jorge Nazrala ¹
Hernán Vila ²

Javier Genovart ¹
María Laura Sánchez ¹
Marcos Maza ¹

Originales

Recepción: 25/09/2008

Aceptación: 16/10/2008

RESUMEN

Las uvas provenientes de zonas cálidas tienen alto contenido azucarino y baja acidez. Los vinos elaborados con estas uvas tienden a evolucionar muy rápidamente durante su conservación. Uno de los factores que condiciona la velocidad de oxidación es el pH.

Los objetivos de este trabajo fueron comparar la tendencia a la oxidación de tres vinos de diferente pH (3,34; 4,14 y 4,33), elaborados con la variedad Malbec, de un año de conservación, y verificar la factibilidad de utilizar la prueba de oxidación acelerada para diagnóstico de oxidación en vinos tintos.

Los vinos fueron obtenidos en la Bodega Experimental de las Cátedras de Enología I y II de la Facultad de Ciencias Agrarias; las uvas provinieron del este (vino pH 4,14), del norte (vino pH 4,33) y del sur (vino pH 3,34) de la provincia de Mendoza, Argentina. Los ensayos se realizaron con tres repeticiones. La tendencia a la oxidación fue determinada por medio del test de Singleton y Kramling. Las variables medidas fueron: absorbancia a 420 nm, absorbancia a 520 nm e intensidad colorante. Los datos fueron analizados estadísticamente por medio del análisis de la varianza, prueba de Tukey, para un 95% de confianza. En los tres vinos existieron diferencias significativas entre las medianas del incremento de intensidad colorante al quinto día. El vino de pH más elevado sufrió un

SUMMARY

Grapes cultivated in warm zones have high sugar content and low acidity. The wines made with such grapes are more prone to evolution fast during maturation. Oxidation rate is pH-dependant.

The purpose of this study was to compare oxidation risk in three different Malbec wines (pH levels 3.34; 4.14 y 4.33). Wines were made at the Experimental Winery, Enology I and II Chairs, of Agricultural Faculty, grapes were cultivated in the East (wine pH 4.14), North (wine pH 4.33) and South (wine pH 3.34) of Mendoza, Argentina. Assays were made in triplicate. The oxidation risk was determined by Singleton and Kramling test. Absorbance at 420 nm, absorbance at 520 nm and color density were measured. Statistical analysis was performed using ANOVA, Tukey test at the 95% confidence level.

Higher pH wine registered a bigger color density increase than lower pH wines. High color density increase is related to high oxidation risk.

Red wine oxidation risk can be evaluated by the Singleton and Kramling test modified. Absorbance at 520 nm must be registered and color density must be calculated. The test period might be shortened up to four days.

1 Dpto. de Ciencias Enológicas y Agroalimentarias. Facultad de Ciencias Agrarias. UNCuyo. Alte. Brown 500. Chacras de Coria. Mendoza. Argentina. M5528AHB. spaladino@fca.uncu.edu.ar

2 Estación Experimental Agropecuaria INTA Mendoza. San Martín 3853. Luján de Cuyo. Mendoza. Argentina. M5507EVY.

incremento mayor de la intensidad colorante que los vinos de menor pH, lo que implica un mayor riesgo de oxidación.

La tendencia a la oxidación de los vinos tintos puede ser evaluada empleando el test de Singleton y Kramling, incorporando algunas modificaciones: i. e. registrar también la absorbancia a 520 nm y, a partir de estos datos, calcular la intensidad colorante. El tiempo de duración de la prueba debe ser reducido a cuatro días.

Palabras clave

vino tinto • Malbec • pH • oxidación

Keywords

red wine • Malbec • pH • oxidation

INTRODUCCIÓN

Los vinos provenientes de zonas cálidas, elaborados con uvas muy maduras, con alto contenido azucarino y baja acidez, tienden a evolucionar muy rápidamente durante su conservación: se pierde el color rojo y se produce un aumento de los colores amarillos y pardos; disminuye el aroma varietal, frutal, y puede detectarse presencia de acetaldehído libre. El proceso de oxidación se desarrolla rápidamente, originando un deterioro de sus características organolépticas (2).

La velocidad de oxidación depende de la concentración del ión fenolato, y ésta, a su vez, depende del pH. El ión fenolato es capaz de transferir un electrón a una molécula de oxígeno, originando el radical libre anión superóxido, mientras que el fenol se convierte en quinona. Esto origina una reacción en cadena, que acelera la velocidad de oxidación. La reacción de ionización del fenol, originando fenolato, tiene un pK entre 9 y 10 (2, 9). Puede suponerse que, a medida que el pH crece, aumenta la cantidad de moléculas bajo la forma de fenolato, y por lo tanto la susceptibilidad a la oxidación.

Sims y Morris (5) verificaron mayor pérdida de color rojo durante la conservación en vinos de pH 3,8 respecto de vinos de pH 2,8. Se trataba de vinos de *Vitis rotundifolia* (Muscadine). En esta variedad los antocianos se presentan como diglucósidos, a diferencia de *Vitis vinifera*, en la cual aparecen como monoglucósidos. Los antocianos de *Vitis vinifera* se combinan con ácidos (están acilados), excepto en la variedad Pinot Noir; los antocianos de *V. rotundifolia* no están acilados.

Existen antecedentes que relacionan pH elevados con oxidaciones aceleradas en vinos blancos elaborados con *Vitis vinifera* (1, 3). Se ha probado que en *Vitis rotundifolia* (Red muscadine grape) y *Vitis aestivalis* (Cynthiana) el pH elevado afecta negativamente el color rojo, el aroma, la estabilidad química y microbiológica, así como la conservación del vino (5, 8).

En vinos blancos se ha empleado una prueba de oxidación acelerada para evaluar la peligrosidad de oxidación de los mismos (6). Dado que esta prueba se basa en el aumento de la densidad óptica a 420 nm como indicador de oxidación, se propone utilizarla en vinos tintos con el mismo objetivo.

Objetivos

- Comparar la tendencia a la oxidación de tres vinos tintos variedad Malbec (provenientes de distintas zonas de la provincia de Mendoza, Argentina), de diferentes niveles de pH: 3,34; 4,14 y 4,33.
- Verificar la factibilidad de utilizar la prueba de oxidación acelerada para diagnosticar riesgo de oxidación en vinos tintos.

MATERIALES Y MÉTODOS

El experimento se diseñó con tres tratamientos (pH = 3,34; pH = 4,14 y pH = 4,33) y tres repeticiones. Se trabajó con vinos Malbec de un año de conservación, obtenidos de la Bodega Experimental de las Cátedras de Enología I y II de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Cuyo.

Los vinos fueron elaborados empleando levaduras secas activas *Saccharomyces cerevisiae* cepa BO 213 Actiflore Bayanus Laffort y dióxido de azufre en dosis de 6 g/HL. La estabilización de los mismos se hizo por medio de frío. El pH de los vinos no fue modificado por medios químicos. Las diferencias se debieron a las distintas zonas de origen de las uvas: norte (vino pH 4,33), este (vino pH 4,14) y sur de la provincia de Mendoza (vino pH 3,34). Como unidad experimental se emplearon frascos de vidrio con tapa a rosca de 250 mL de capacidad.

La tendencia a la oxidación fue determinada por medio del test de Singleton y Kramling. Esta prueba consiste en someter los vinos a 55°C, durante 5 días, en presencia de aire, provocando una oxidación acelerada. Diariamente se mide la variación de la absorbancia a 420 nm, en cubeta de 1 cm de paso óptico (6).

Otras variables medidas fueron absorbancia a 520 nm, intensidad colorante ($Abs_{420\text{ nm}} + Abs_{520\text{ nm}}$), tinte ($Abs_{420\text{ nm}} / Abs_{520\text{ nm}}$), SO₂ libre, SO₂ molecular y pH (10). El tratamiento estadístico de los datos fue realizado empleando el análisis de la varianza (ANOVA), prueba de Tukey, para un 95% de confianza.

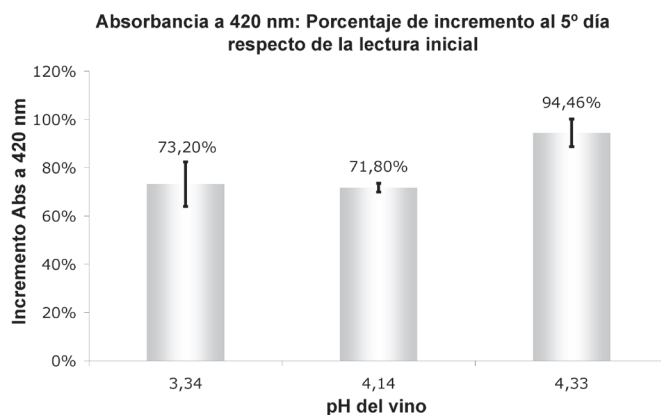
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características analíticas iniciales de los vinos empleados en el ensayo se detallan en la siguiente tabla. Cabe destacar que el vino que posee mayor intensidad colorante es aquel cuyo pH es 4,14.

Características analíticas de los vinos Malbec.

pH	Abs 420 nm	Abs 520 nm	Intensidad	Tinte	SO ₂ libre	SO ₂ molecular
3,34	0,142	0,337	0,479	0,421	15 mg/L	0,40 mg/L
4,14	0,286	0,408	0,694	0,701	46 mg/L	0,19 mg/L
4,33	0,206	0,270	0,476	0,763	41 mg/L	0,11 mg/L

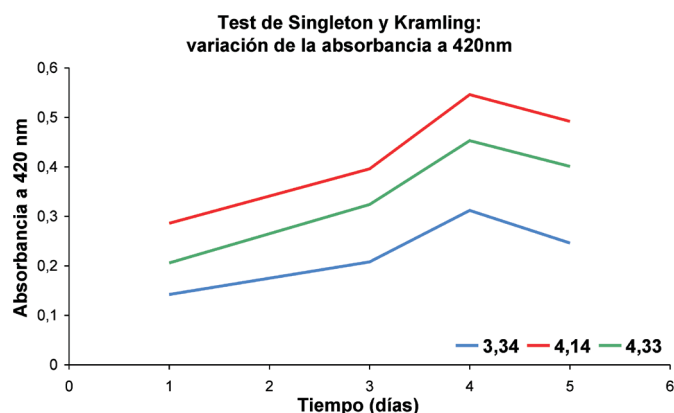
En el gráfico 1 se presenta la variación sufrida por la absorbancia a 420 nm a lo largo de los 5 días a 55°C.



Cada valor representa la media de tres repeticiones.
La barra representa el intervalo para 95% de confianza.

Gráfico 1. Porcentaje de incremento de la absorbancia a 420 nm en los vinos sometidos al test de Singleton y Kramling.

No existen diferencias significativas entre las medias de los porcentajes de incrementos de absorbancia en los vinos de pH = 3,34 y pH = 4,14 pero sí entre la media del porcentaje de incremento de absorbancia a 420 nm sufrido por el vino de pH = 4,33 y las medias de los vinos de pH = 3,34 y pH = 4,14. El vino de pH más elevado evidenció un incremento mayor de la absorbancia a 420 nm. La evolución de la absorbancia a 420 nm durante la oxidación acelerada (55°C, 5 días) se presenta en el gráfico 2.



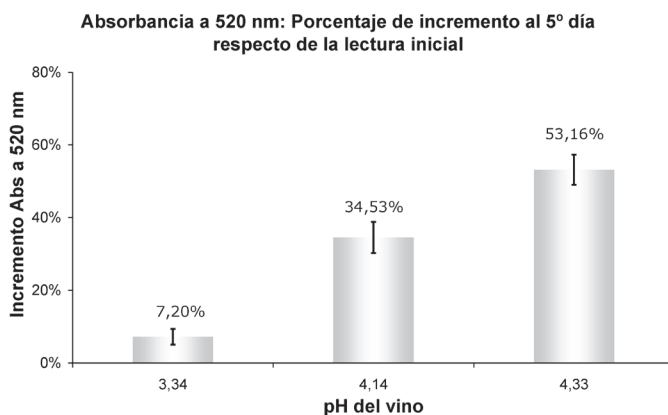
Cada valor representa la media de tres repeticiones.

Gráfico 2. Evolución de la absorbancia a 420 nm (55°C, 5 días).

Todos los vinos tuvieron un incremento en la absorbancia a 420 nm hasta el cuarto día, luego se produjo una disminución de la lectura a 420nm. Una situación análoga fue observada por Sioumis et al. (7) y por Salacha et al. (4). Estos autores trabajaron sobre la oxidación de vinos blancos, comprobaron que se producía un aumento de la absorbancia a 420 nm hasta el tercer día de oxidación acelerada, y luego ocurría un descenso en dicha absorbancia. El tiempo de tratamiento fue modificado de 5 a 10 días, dado que luego de la caída mencionada, el pardeamiento crecía en forma constante hasta el décimo día.

Ambos autores propusieron la siguiente hipótesis: el incremento inicial de la absorbancia a 420 nm se debía a la formación de quinonas, seguida de la oxidación del ácido cafeico, el sustrato oxidable más abundante en vinos blancos.

Estos productos oxidados pueden ser reducidos por el SO_2 o por una reacción con flavanoles. Como consecuencia, se produce una declinación temporaria de la absorbancia a 420 nm. La polimerización subsecuente de las quinonas combinadas con flavanoles sería responsable del aumento del pardeamiento, observado en forma posterior. En el gráfico 3 se muestra el porcentaje de incremento de la absorbancia a 520 nm a lo largo de los 5 días a 55°C.

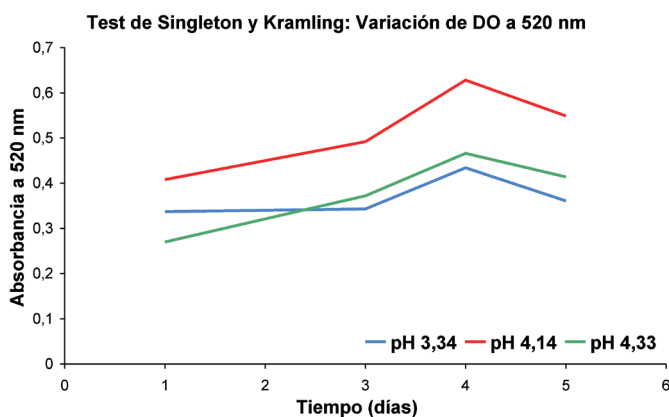


Cada valor representa la media de tres repeticiones.
La barra representa el intervalo para 95% de confianza.

Gráfico 3. Porcentaje de incremento de la absorbancia a 520 nm en los vinos sometidos al test de Singleton y Kramling.

Existieron diferencias significativas entre las medias de los tres tratamientos. El vino de menor pH experimentó el menor incremento de la absorbancia a 520 nm, mientras que el vino de mayor pH mostró el mayor incremento de la absorbancia a 520 nm.

La evolución de la absorbancia a 520 nm durante la oxidación acelerada (55°C, 5 días) se representa en el gráfico 4 (pág. 110).

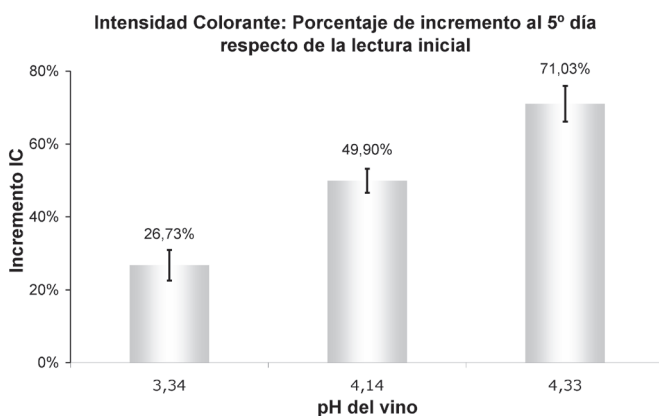


Cada valor representa la media de tres repeticiones.

Gráfico 4. Evolución de la absorbancia a 520 nm (55°C, 5 días).

Todos los vinos sufrieron un incremento en la absorbancia a 520 nm hasta el cuarto día, luego se produjo una disminución de la lectura de la absorbancia a esta longitud de onda. Esta variación fue similar a la observada en la absorbancia a 420 nm. Pero al tratarse de vinos tintos, debe considerarse la oxidación de los antocianos presentes. De hecho, al quinto día se detectó presencia de precipitado, lo que podría asociarse con la disminución observada de la absorbancia, tanto a 420 nm como a 520 nm.

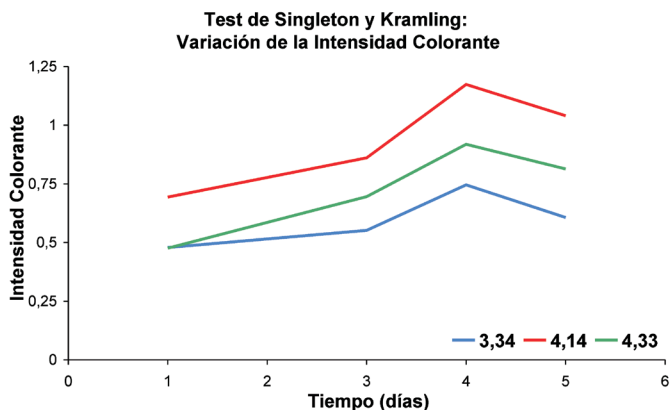
El gráfico 5 muestra el porcentaje de incremento de intensidad colorante en los vinos sometidos al test de Singleton y Kramling.



Cada valor representa la media de tres repeticiones.
La barra representa el intervalo para 95% de confianza.

Gráfico 5. Porcentaje de incremento de intensidad colorante en los vinos sometidos al test de Singleton y Kramling.

Existieron diferencias significativas entre las medias de los tres tratamientos. El vino de menor pH experimentó el menor incremento de la intensidad colorante, mientras que el vino de mayor pH mostró el mayor incremento de la intensidad colorante. En el gráfico 6 se observa la evolución de la Intensidad Colorante (IC) durante los 5 días a 55°C.



Cada valor representa la media de tres repeticiones.

Gráfico 6. Evolución de la Intensidad Colorante (55°C, 5 días).

Dado que esta medida es la suma de las absorbancias a 420 nm y a 520 nm, se verificó también la caída de la IC después del cuarto día de tratamiento. Todos los vinos sufrieron un incremento moderado de la IC hasta el tercer día. Entre el tercer y cuarto día el cambio ocurrió a mayor velocidad, y se produjo una caída de la lectura al quinto día, observándose presencia de precipitado.

CONCLUSIONES

La tendencia a la oxidación de los vinos tintos puede ser evaluada empleando el test de Singleton y Kramling, pero se sugiere introducir algunas modificaciones, en relación con las variables medidas y el tiempo de tratamiento.

En lugar de considerar sólo la absorbancia a 420 nm, registrar también la absorbancia a 520 nm y a partir de estos datos, calcular la intensidad colorante. Expresar estas medidas como porcentaje de incremento, calculado entre la lectura inicial y la lectura final.

De acuerdo con lo observado, el tiempo de duración de la prueba debe ser reducido a cuatro días. A diferencia de los vinos blancos, en el quinto día se detecta precipitado en los vinos en tratamiento. Esto imposibilita prolongar en el tiempo la observación, tal como se ha hecho en vinos blancos, llevando a diez días el periodo de control.

El pH del vino define la velocidad de oxidación y deterioro de la calidad desde un punto de vista organoléptico: a mayor pH, mayor riesgo de oxidación del vino durante su conservación. Por otra parte, el pH condiciona el equilibrio entre las distintas fracciones de dióxido de azufre. A mayor pH, menor concentración de SO₂ libre y molecular, por lo tanto menor protección ante la oxidación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bonorden, W. R.; Nagel, C. W.; Powers, J. R. 1986. The adjustment of high pH/High titratable acidity wines by ion exchange. *Am. J. Enol. Vitic.* 37(2): 143-148.
2. Boulton, R. et al. 1995. Principles and practices of winemaking. New York. Chapman & Hall. p. 407-415.
3. Fernández-Zurbano, P.; Ferreira, V.; Peña, C.; Escudera, A.; Serrano, F.; Cacho, J. 1995. Prediction of oxidative browning in white wines as a function of their chemical composition. *J. Agric. Food Chem.* 43: 2813-2817.
4. Salacha, M. I.; Kallithraka, S.; Tzourou, I. 2008. Browning of white wines: correlation with antioxidant characteristics, total polyphenolic composition and flavanol content. *International Journal of Food Science and Technology.* 43(6): 1073-1077.
5. Sims, C. A.; Morris, J. R. 1984. Effects of pH, sulfur dioxide, storage time and temperature on the color and stability of red muscadine grape wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 35(1): 35-39.
6. Singleton, V. L.; Kramling, T. E. 1976. Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity. *Am. J. Enol. Vitic.* 27(4): 157-160.
7. Sioumis, N.; Kallithraka, S.; Makris, D. P.; Kefalas, P. 2006. Kinetics of browning onset in white wines: influence of principal redox-active polyphenols and impact on the reducing capacity. *Food Chemistry.* 94: 98-104.
8. Walker, T.; Morris, J.; Threlfall, R.; Main, G. 2002. pH modification of Cynthiana wine using cationic exchange. *J. Agric. Food Chem.* 50: 6346-6352.
9. Waterhouse, A.; Laurie, F. 2006. Oxidation of wine phenolics: a critical evaluation and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* 57(3): 306-312.
10. Zoecklein, B. et al. 1994. Wine analysis and production. New York. Chapman & Hall. p. 310-516.

Agradecimientos

Al Enólogo Marcos Andrés Benvenuti, por su valiosa colaboración.

Al estudiante Sergio Gabbarini, por la tarea llevada a cabo durante su pasantía de investigación en la Cátedra de Enología I.