

ORIGINAL

Voltametría en enología: medida de la resistencia a la oxidación y su relación con la capacidad de envejecimiento de los vinos tintos

Antonio Tomás Palacios, Irene Paniagua, Eduardo Leiva, Graciela Palacios, Andrea Aguado

Laboratorios Excell Ibérica SL

C/ Planillo N°12 - 26006 Logroño (La Rioja) - www.labexcell.com - Tel.: 941 445106

Recibido 19 de septiembre de 2022 / Aceptado 03 de enero de 2023 / Publicado 1 de julio de 2023

PALABRAS CLAVE

Voltametría, potencial de envejecimiento, oxidación, estilo vino.

RESUMEN

La voltametría es una técnica analítica de control que ha resultado ser muy interesante para estimar a través de la medición electroquímica el contenido en el vino de los compuestos resistentes a la oxidación de cara a su capacidad de crianza y al potencial de longevidad de los vinos y puede de manera evidente ser útil para afinar la selección de los vinos según categorías y estilos, dando más información que las simples mediciones del contenido en taninos y la cata. La variedad Tempranillo o Tinta de País ha resultado ser la de mayor potencial de envejecimiento, sobre todo si los vinos son criados en barricas de roble francés y si son vinificados en la Ribera del Duero.

KEYWORDS

Voltametry, aging potential, oxidation, wine style.

SUMMARY

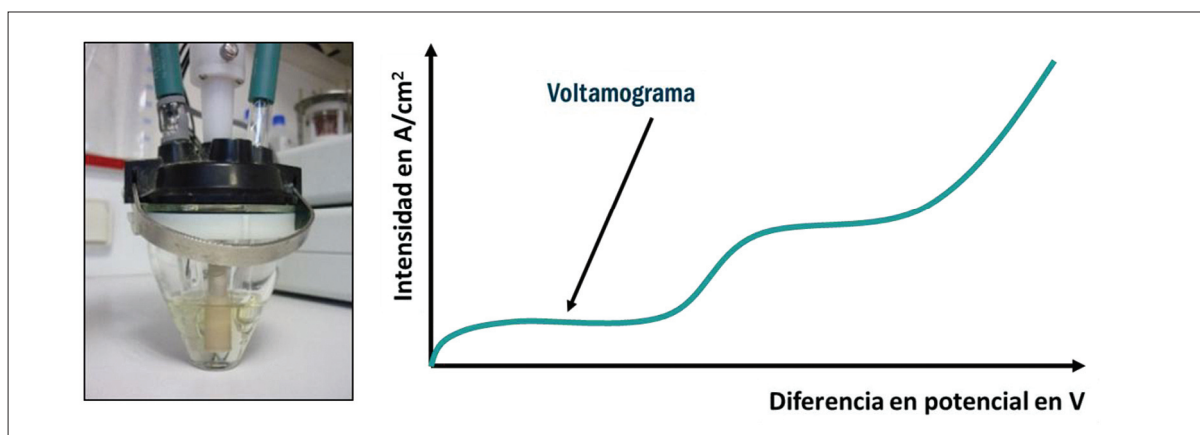
Voltametry is an analytical control technique that has proved to be very interesting to estimate through electrochemical measurement the content in wine of oxidation-resistant compounds in view of their aging capacity and the longevity potential of wines and it can obviously be useful to refine the selection of red wines according to categories and styles, giving more information than simple tannin measurements and tasting. Tempranillo or Tinta de País variety has turned out to be the one with the greatest aging potential, especially if the wines are aged in French oak barrels and if they are vinified in the Ribera del Duero.

INTRODUCCIÓN

Durante mucho tiempo los análisis enológicos han sido puramente cuantitativos y están diseñados para determinar cuántos gramos, miligramos, microgramos, nanogramos o picogramos tenemos de los diferentes componentes en el vino. Es interesante también determinar cuál es la reactividad y la interacción de los compuestos entre ellos, así como sus sinergias y antagonismos. Este es el caso de los compuestos químicos responsables de los aromas, cuyas interacciones y/o efectos están comenzando a ser bien descritos y entendidos en el sector de la ciencia enológica.

Si hay fragmentos de la química en la que la interacción entre los compuestos es fundamental, son las reacciones determinadas por el Potencial redox (Ev), tanto a nivel de sus índices globales, como el de los análisis de perfiles electroquímicos (índices de polimerización que actúan estabilizando componentes o aumentando su resistencia a la oxidación y su interacción con el pH...). Los análisis electroquímicos, por tanto, parecen ser un campo de investigación y experimentación que puede dar luz a estas cuestiones. Es obvio además como este escenario afecta a las cualidades organolépticas y cromáticas del propio vino. Por ejemplo, en el contexto de la oxidación-reducción de los compuestos azufrados, estos parámetros se vuelven aún más importantes.

Los estudios electroquímicos que llevamos realizando en el vino hace ya algún tiempo, nos llevan a concluir que el Potencial redox (Ev) es un reflejo de los procesos de oxidación, en particular acoplados a los procesos de reducción. No se trata entonces de un suceso estático, sino de un concepto químico muy dinámico en el tiempo.



Electrodos en cubeta a la izquierda y voltamograma tipo a la derecha

COMPARATIVA VINOS EMBOTELLADOS	Índice de Oxidación Global (IOG2)	Índice de Oxidación Global (IOG)
1ª Marca 2013	1,17	27,3
2ª Marca 2013	1,58	35,2
1ª Marca 2015	1,11	33,6
2ª Marca 2015	1,58	41,2
1º Marca 2016	1,42	35,6
2ª Marca 2016	1,49	38,0

Tabla 1. Valores de los picos electroquímicos de los vinos embotellados de las dos marcas provenientes de diferentes añadas

APLICACIONES PRÁCTICAS EN ENOLOGÍA

En los voltamogramas se puede ver el aumento evidente del área bajo las curvas y, por lo tanto, el contenido general de compuestos antioxidantes, pero también se pueden observar dos picos distintos. El Índice Global de Oxidabilidad (IGO) se utiliza en la evaluación de la capacidad de una muestra para resistir la oxidación. El IGO representa el área bajo la curva entre 0,1 y 1,1V. Cuanto mayor sea el valor IGO, mayor será la cantidad de compuestos antioxidantes y más podrá resistir el vino los fenómenos de oxidación. Para caracterizar mejor los fenómenos, también determinamos el valor IGO2, que es el área bajo la curva entre 0,1 y 0,4V y representan el contenido de compuestos fácilmente oxidables.

En tales circunstancias es interesante seguir la distribución de estos dos picos en los voltamogramas obtenidos en el vino según las condiciones de envejecimiento a realizar y los itinerarios de vinificación aplicados en bodega. Por lo tanto, podemos observar dependiendo de las diferentes rutas desarrolladas, si el área bajo la curva continúa progresando o incluso si el pico a 1,4 V se mueve a la derecha y por tanto aumenta su resistencia a la oxida-

ción. Esto puede reflejar una polimerización de estos compuestos a partir de su maceración y contacto con el oxígeno de los remontados y una mayor resistencia.

RESULTADOS DEL ESTUDIO

Los vinos utilizados son todos de la variedad Tempranillo procedentes de la misma bodega ubicada en la D.O. Ribera del Duero y bien se encuentran envejeciendo en bodega aún sin embotellar o ya en su periodo de crianza reductiva en botella, siendo todos de diferentes añadas, excepto los vinos que envejecen en contacto con madera (Lote T, que es el testigo antes de entrar en tina, y los vinos de las Tinajas 1, 2 y 3, contenedores que poseen distinto origen de la madera), siendo todos de la añada 2018. Los vinos que se encuentran en crianza reductiva en botella son de tres añadas diferentes: 2013, 2015 y 2016. Además, se analizan en paralelo dos estilos de la bodega que se corresponden a dos marcas diferentes, siendo uno el vino de mayor calidad (1ª Marca) y el otro, el vino de inferior calidad (2ª Marca).

Se representan en la [Tabla 1](#) y la [Figura 1](#) los vinos que ya

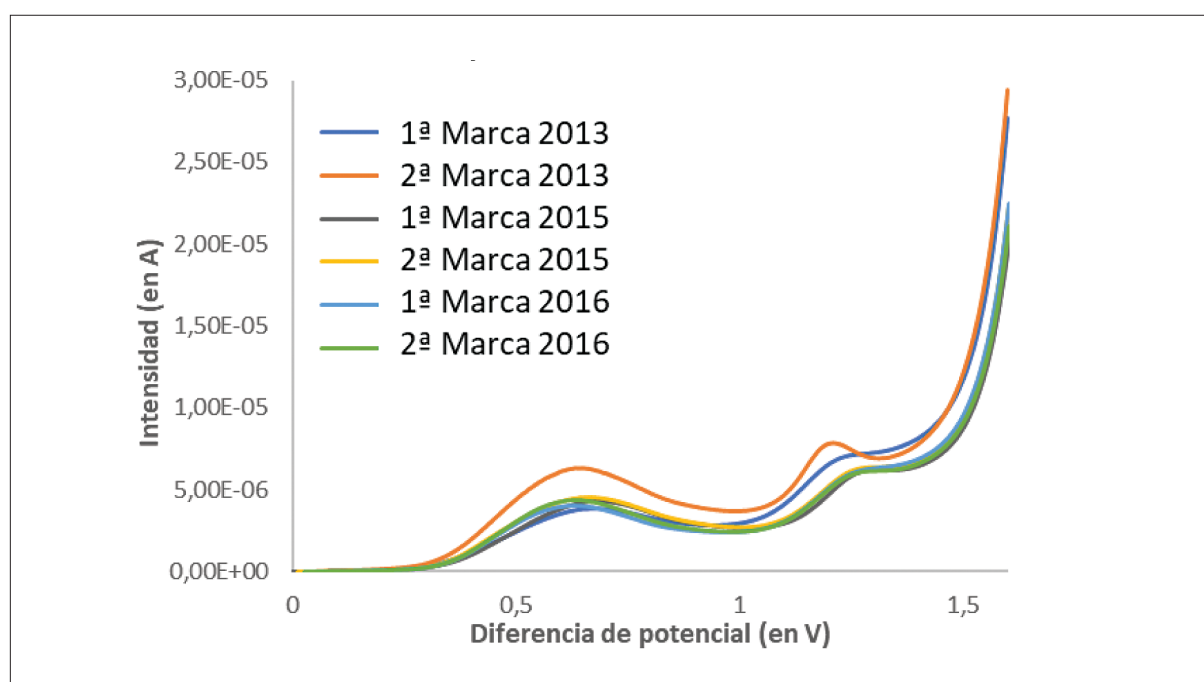
Voltametría en enología: medida de la resistencia a la oxidación y su relación con la capacidad de envejecimiento (...)

Figura 1. Voltanogramas de los vinos embotellados de las dos marcas de vino de diferentes añadas

COMPARACIÓN VINOS EN FUDRES EN RAMA	Índice de Oxidación Global (IOG2)	Índice de Oxidación Global (IOG)
LOTE T	1,48	35,4
TINA 1	1,35	35,0
TINA 2	1,32	34,8
TINA 3	1,36	35,2

Tabla 2. Valores de los picos electroquímicos de los vinos en rama de la añada 2018 antes de entrar en madera (Lote T) y en 3 tinas con origen de madera diferente

se encuentran embotellados. Según los resultados presentes en la tabla, es curioso observar que los picos IGO (compuestos de mayor resistencia a la oxidación) son más elevados en los vinos de la segunda marca sobre la primera, por otro lado, el valor del pico IGO2 (compuestos más fácilmente oxidables) son más elevados también en esta misma segunda marca. Lo deseable sería que el valor IGO fuese más alto en la primera marca, por lo que quizás se deberían revisar los protocolos de elaboración y componentes de ambos vinos.

Sin embargo, si nos fijamos en las curvas de los voltanogramas (**Figura 1**), que representan una información más extensa y por lo tanto, representan menor la matriz química completa del vino, los datos son más entendibles,

pues los vinos de mayor resistencia a la oxidación son los pertenecientes a las primeras marcas de las añadas 2013 y 2016, mientras que el vino más susceptible a la oxidación es el vino de la segunda marca del 2013. Lo que muestra efectivamente las capacidades diferentes de envejecimiento de una forma lógica y acorde a las expectativas de la bodega. En la **Tabla 2** se representan los resultados obtenidos para el mismo vino de la cosecha 2018 con crianza en madera y su testigo correspondiente sin madera. Sorprende de la misma forma, que los valores de los picos del vino testigo son más elevados en dicho vino en las dos marcas, sacando por lo tanto conclusiones similares al analizar la **Tabla 1**.

Por el contrario, cuando miramos las curvas electro-

Antonio Tomás Palacios, Irene Paniagua, Eduardo Leiva, Graciela Palacios, Andrea Aguado

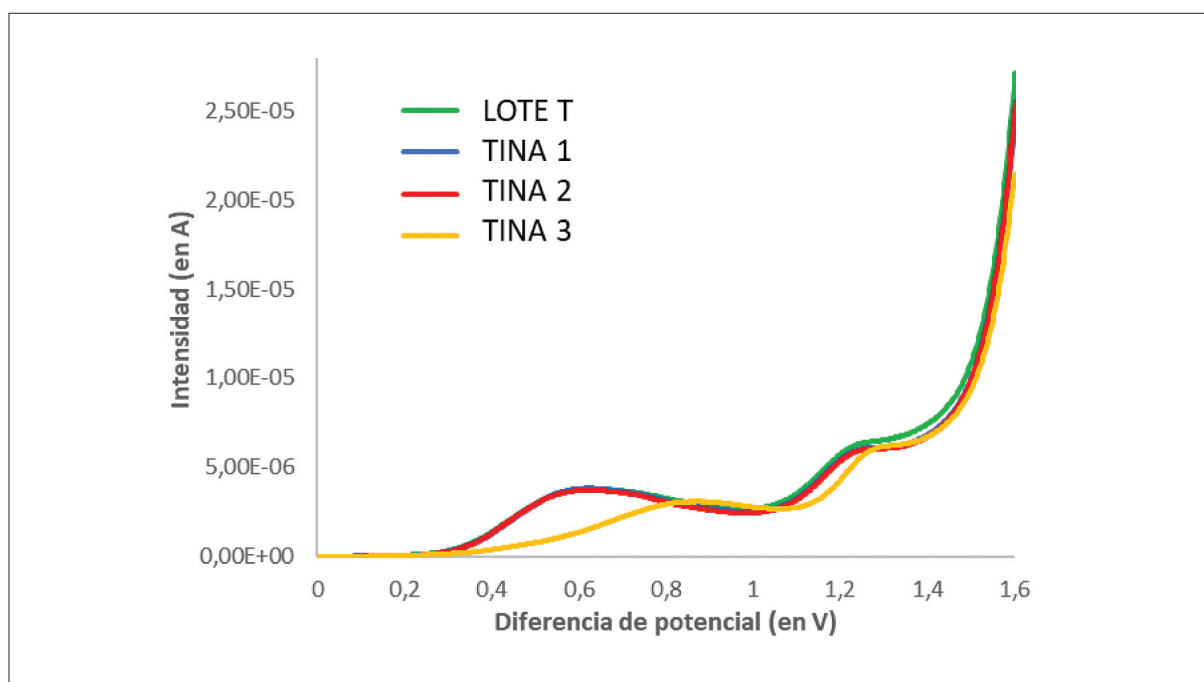


Figura 2. Voltanogramas de los vinos en rama de la añada 2018 antes de entrar en madera (Lote T) y en 3 tinas con origen de madera diferente

VINOS 1 ^a MARCA (por añadas)	Índice de Oxidación Global (IOG2)	Índice de Oxidación Global (IOG)
2013	1,17	27,3
2015	1,11	33,6
2016	1,42	35,6
2018Depósito	1,22	39,0

Tabla 3. Valores de los picos electroquímicos de los vinos (1^a Marca) embotellados de diferentes añadas, excepto el de 2018, aún en depósito

químicas de la Figura 2, las conclusiones pueden ser bien diferentes, ya que la muestra correspondiente al vino de la Tina 3 presenta una cinética diferenciada respecto a las demás muestras, aportando presuntamente muchos menos compuestos fácilmente oxidables o al menos, inhibiendo su respuesta frente a una potencial oxidación. Por otra parte, presenta valores parecidos a nivel de resistencia en relación al pico IGO. De nuevo parece que el análisis de las curvas electroquímicas aporta más información que la obtenida de los valores de la altura de los dos picos principales. Cuando el análisis se realiza según el

nivel o categoría de los vinos, entonces considerando los vinos de 1^a y 2^a Marca, los resultados comparativos son los que se indican en la Tabla 3.

Según los resultados representados (vinos de la 1^a Marca), la mayor resistencia a la oxidación (pico IGO) la tiene el vino guardado en depósito de la cosecha 2018, seguramente por su crianza más reductiva frente a la experimentada por los otros vinos, que se encuentran en madera. El área de este pico va disminuyendo a medida que los vinos son más antiguos. Este fenómeno no ocurre cuando se analiza el pico IGO2, siendo el de mayor área el perteneciente al

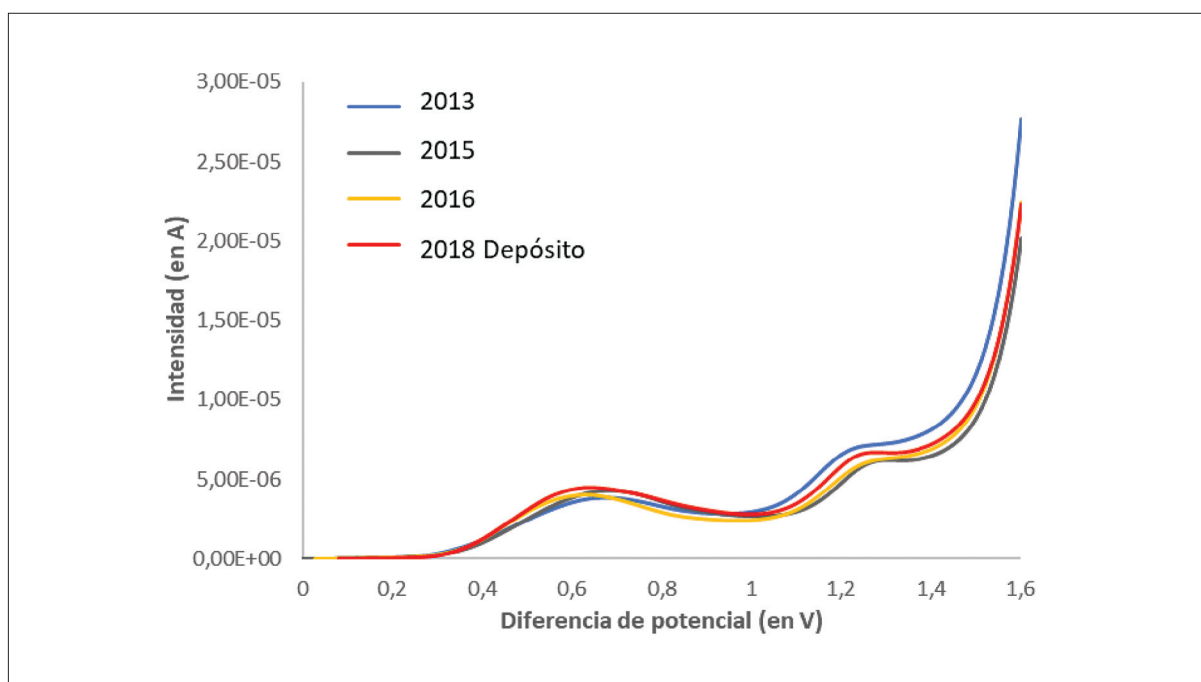
Voltametría en enología: medida de la resistencia a la oxidación y su relación con la capacidad de envejecimiento (...)

Figura 3. Voltanogramas de los vinos (1ª Marca) embotellados de diferentes añadas, excepto el de 2018, aún en depósito

VINOS 2ª MARCA	Índice de Oxidación Global (IOG2)	Índice de Oxidación Global (IOG)
2013	1,58	35,2
2015	1,58	41,2
2016	1,49	38,0
2018 Depósito	1,11	37,3

Tabla 4. Valores de los picos electroquímicos de los vinos (2ª Marca) embotellados de diferentes añadas, excepto el de 2018, aún en depósito

vino de la cosecha 2016, y el de menor área el del vino del 2015.

Respecto a las curvas voltanométricas (Figura 3), no existen grandes diferencias a nivel de los dos máximos, algo más para el área de la curva IOG, siendo un poco más resistente a la oxidación el vino de mayor crianza de la cosecha 2013, después el de la cosecha 2018 y los últimos vinos siendo muy similares, vinos del 2015 y 2016.

Para los vinos de la 2ª Marca, representados en la Tabla 4, observamos que no hay grandes diferencias

en el área del pico IOG, siendo mayor la del vino del 2015 y la menor el del 2013. Para el pico IOG2, el de menor valor es el del vino del depósito 2018.

Respecto a las curvas electroquímicas de la Figura 4, destaca la del vino de la cosecha 2013, siendo al mismo tiempo el pico que representa una mayor oxidabilidad y también una mayor resistencia a la oxidación, lo que es muy difícil de explicar e interpretar. El resto de curvas son muy parecidas las unas a las otras, no mostrando diferencias especialmente significativas.

Antonio Tomás Palacios, Irene Paniagua, Eduardo Leiva, Graciela Palacios, Andrea Aguado

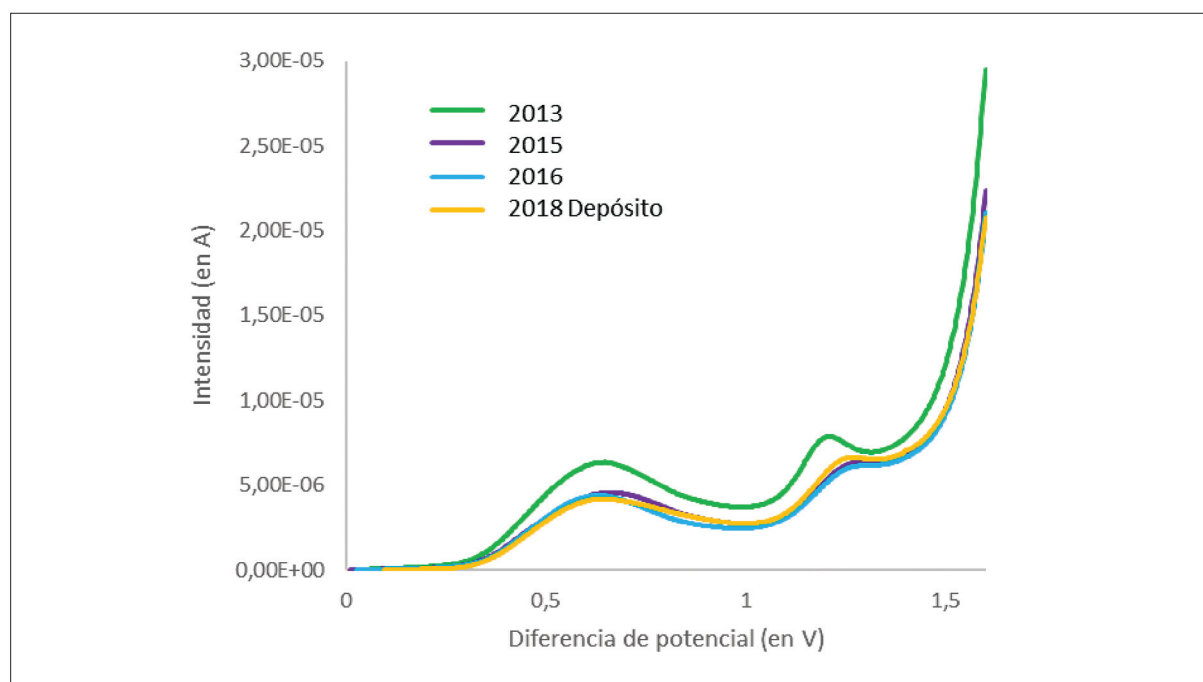


Figura 4. Voltanogramas de los vinos de los vinos (2ª Marca) embotellados de diferentes añadas, excepto el de 2018, aún en depósito

	1ª Marca 2013	2ª Marca 2013	1ª Marca 2015	2ª Marca 2015	1ª Marca 2016	2ª Marca 2016
Índice de polifenoles totales (IPT)	69	64,3	71,2	72,8	79,5	77
Antocianos totales	148	124	192	211	279	285
Taninos totales	4,1	4,5	4,6	5	5,4	4,7
Índice de Folin- Ciocalteu	79	147	212	120	115	101
IOG2	1,17	1,58	1,11	1,58	1,42	1,49
IOG	27,3	35,2	33,6	41,2	35,6	38
	LOTE T	1ª Marca 2018 Inox	2ª Marca 2018 Inox	Tina 1	Tina 2	Tina 3
Índice de polifenoles totales (IPT)	73,3	66,1	64,5	74,6	77,5	74,1
Antocianos totales	541	397	371	514	570	597
Taninos totales	4,2	3,4	3,5	4,6	4,5	4,5
Índice de Folin- Ciocalteu	70	64	59	70	70	69
IOG2	1,48	1,22	1,11	1,35	1,32	1,36
IOG	35,4	39	37,3	35	34,8	35,2

Tablas 5 y 6. Resultados de los análisis químicos

Resultados de los análisis químicos

A continuación, se muestran en las **Tablas 5 y 6** los datos resultantes de los análisis químicos de todos los vinos

tenidos en cuenta en el presente estudio, para posteriormente realizar un análisis estadístico factorial mediante Análisis de Componentes Principales (ACP).

Voltametría en enología: medida de la resistencia a la oxidación y su relación con la capacidad de envejecimiento (...)

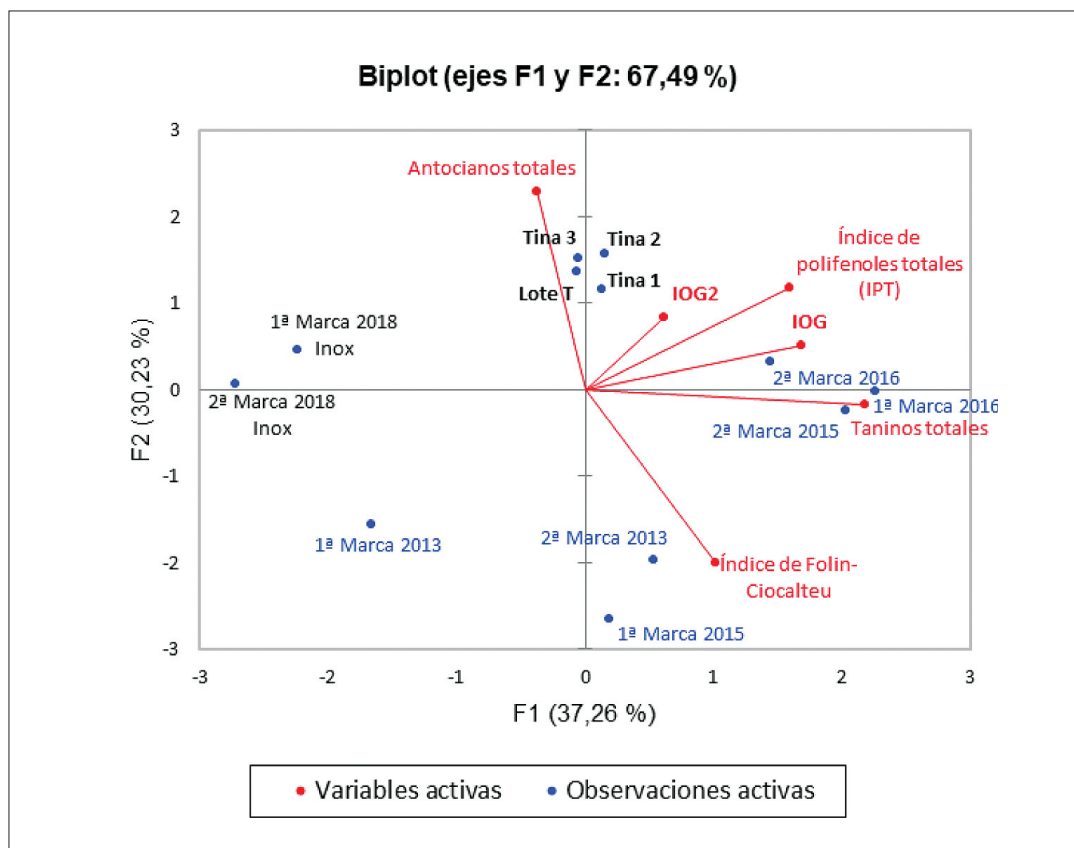


Figura 5. Análisis de Componentes Principales (ACP) respecto a los parámetros químicos y voltamétricos

Según estos resultados, los índices de resistencia global a la oxidación IGO y de oxidabilidad IGO2 se relacionan principalmente con el contenido de polifenoles (IPT), ya que se encuentran en el mismo cuadrante del plano factorial que se corresponde con el Índice de Polifenoles Totales. De forma particular, el pico IGO está más cercano a la concentración total de los taninos, mientras que el Índice IGO2, de susceptibilidad a la oxidación, se aproxima más a los antocianos. El Índice de Folin-Ciocalteu no parece estar muy implicado ni relacionado con estos índices voltamétricos. Respecto a los vinos, decir que se diferencian mucho más por añadas que por marcas. Los vinos del 2016, tanto el de 1ª como el de la 2ª Marca son los vinos más longevos de todos los analizados, ya que son los más próximos a los valores elevados de taninos totales, IPT y al valor elevado del pico IGO. Sorprenden los resultados estadísticos de los vinos del 2013, ya que han obtenido muy buenos resultados frente a los voltanogramas, y sin embargo, no parecen muy

bien representados en el plano factorial del ACP. Sería recomendable contrastar por cata para verificar cuál es la mejor forma de interpretar estos resultados un tanto contradictorios, aunque es necesario mencionar que para el análisis factorial se toman en cuenta el área de los picos y no la forma de las curvas.

En referencia a los vinos en tinajas de madera, decir que apenas existen diferencias entre ellos, representados muy cercanos los unos de los otros, bien relacionados por otra parte con altos valores de antocianos y el valor IGO2. Si comparamos los vinos en tinajas de madera con los de acero inoxidable, se puede observar que su capacidad de envejecimiento es mayor en los primeros, seguramente por el fenómeno de microoxigenación que aporta la porosidad de la tina.

Finalmente, respecto a los vinos del 2018, decir que no hay muchas diferencias entre las dos añadas y se sitúan en un área poco definida por las variables tomadas en cuenta en el análisis estadístico.

Antonio Tomás Palacios, Irene Paniagua, Eduardo Leiva, Graciela Palacios, Andrea Aguado

CONCLUSIONES

- La voltametría es una técnica analítica de control y valoración que ha resultado ser muy interesante para estimar a través de su medición el contenido en el vino de compuestos más o menos resistentes a la oxidación de cara a evaluar la capacidad de crianza y el potencial de longevidad de los vinos elaborados.

- Según los resultados del presente trabajo, se consideran de mayor valor interpretativo de la capacidad de resistencia a la oxidación las cinéticas de las curvas voltamétricas completas, más que las áreas de los dos picos principales de dichas curvas, ya que se acercan más a la realidad de los vinos estudiados y su capacidad de envejecimiento conocido.

- Al comparar vinos embotellados ya listos para el mercado después de su crianza reductiva, frente a los vinos en rama en tinajas de madera, el valor IGO2 apenas sufre variaciones entre ellos, por lo que se puede deducir que el embotellado y el envejecimiento posterior en botella, no aumentan la oxidabilidad de los vinos, concluyendo que estos procesos se han realizado de forma correcta y en buenas condiciones.

- Existe un factor añadido importante en los vinos embotellados independientemente de la marca, lo que significa que es trascendental entender la capacidad de envejecimiento de los vinos según las prácticas vitivinícolas realizadas de forma anual y la climatología adherida a esa cosecha en concreto.

- Las prácticas enológicas aplicadas en bodega, como por ejemplo el empleo de un determinado tipo de madera, pueden ser determinantes a la hora de definir y aumentar la capacidad de envejecimiento de los vinos. Otro ejemplo interesante es verificar como la técnica electroquímica puede ser también un factor complementario al análisis de las aptitudes sensoriales de los vinos, para así adjudicarlos en una marca u otra según su nivel de rotación y precio en el mercado.

BIBLIOGRAFÍA

-Bard A.J., Faulkner L.R.; *Electrochemical methods. Fundamentals and applications. John Wiley*, 2.001.
 -Del Alamo M., Nevares I., Carcel M.; «Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems».

Analytica Chimica Acta 2006; 563: 223-228.

-Dikanovic-Lucan Z., PalicA.; «Le potential redox dans le processus de vinification: un bilan». *Bulletin OIV* 1.995; 775-776 ; 762-779.

-Durlat H, Comtat M.; «Critical evaluation of potentiometric redox titrations in enology». *Analytica Chimica Acta* 2.005; 545: 173-181.

-Kilmartin P.A., Zou H, Waterhouse A.L.; «Correlation of wine phenolic composition versus cyclic voltammetry response». *American Journal of Enology and Viticulture* 2.002; 53: 294-302.

-Makhotkina O., Kilmartin P.A.; «Uncovering the influence of antioxidants on polyphenol oxidation in wines using an electrochemical method: cyclic voltammetry». *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2.009; 633: 165-174.

-Mosedale J.R., Puech J.L. and F. Feuillat. (1999). The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heart wood components. *Enol. Vitic.*, Vol. 50, Nº4: 503-510.

-Petrovic S.C.; «Correlation of perceived wine astringency to cyclic voltammetric response». *American Journal of Enology and Viticulture* 2.009; 60: 373-378.

-Piljac J., Martínez S., Stipcevic T., Petrovic Z., Metikos-Hukovic M.; «Cyclic voltammetry investigation of the phenolic content of Croatian wines». *American Journal of Enology and Viticulture* 2004; 55: 417-422.

-Rodrigues A., Silva Ferreira A.C., Guedes De Pinho P., Bento F, Geraldo D.; «Resistance to oxidation of white wines assessed by voltammetric means». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2.007; 55: 10557-10562.



Pixabay