

# COMPOSICIÓN FENÓLICA DE VINAGRES OBTENIDOS POR ACETIFICACIÓN CON CULTIVO SUPERFICIAL EN BARRICAS DE DIFERENTES MADERAS

Cerezo, A.B., Tesfaye, W., Garcia Parrilla, M.C., Troncoso, A.M.

Área de Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla,  
C/ P. García González-2, E-41012 Sevilla, España.  
Tlfn. +34 (9)54556761, Fax. +34 (9)54233765, e-mail: amtroncoso@us.es

## Resumen:

En los últimos tiempos la restauración demanda productos de calidad, vinagres selectos, con notas sensoriales particulares y singulares. El presente estudio tiene por objeto evaluar la influencia de diversas maderas de las barricas en la composición fenólica de vinagres. Se han empleado barricas de cerezo, roble, castaño y acacia de 60 L de capacidad, fabricadas ex profeso con idéntico tratamiento; en ellas se llevó a cabo la acetificación con cultivo superficial. Se han empleado dos tipos de sustrato (vinos tintos variedad Garnacha procedentes del Priorat y de Banyuls (Francia)). Los compuestos fenólicos se determinaron por CLAE-DAD evaluándose los cambios en la concentración de ácidos hidroxibenzoicos, cinámicos, flavan-3-ol, y estilbenos. El análisis discriminante permitió clasificar los vinagres obtenidos en barricas de diferente maderas con un 97% de aciertos en la clasificación de muestras de vinagres de Banyuls y un 100% de aciertos en el caso de los vinagres del Priorat. Los ácidos gálico, protocatéquico, vainílico, siríngico, tirosol (+)-catequina son las variables incluidas en las funciones de clasificación. Los cambios en la composición fenólica más relevantes a lo largo de la acetificación son la disminución del glucósido de resveratrol y de la (+)-catequina.

**Palabras clave:** vinagre de vino tinto, polifenoles, acetificación en madera, cultivo superficial, HPLC.

## 1. INTRODUCCIÓN

El vinagre de calidad, prácticamente valorado tan solo en la alta restauración y gastronomía ha visto acrecentada notablemente su demanda en los últimos años. Los vinagres de mayor prestigio, son sin duda, aquellos vinagres elaborados de forma artesanal (acetificación en cultivo superficial). Estos vinagres alcanzan altos precios en el mercado debido a que tanto su velocidad de acetificación como su estancia en madera son procesos largos en el tiempo. Sin embargo, estos vinagres siguen produciéndose de manera tradicional y son escasos los controles tanto de la materia prima como del proceso de fermentación y envejecimiento [1, 2].

La calidad de un vinagre viene influenciada por la materia prima, el método de elaboración empleado y el envejecimiento en madera. La defensa del mismo debe fundamentarse en criterios de calidad, y es recomendable que estos se basan en medidas objetivas de constituyentes de su composición química y en criterios sensoriales de aceptación por el consumidor [3].

Las características de las maderas que se emplean en la construcción de barricas incluye: la resistencia física a la filtración y al golpe, la inercia gustativa, flexibilidad y durabilidad natural. Aun que no existen suficientes estudios sobre la utilización de otros tipos de madera en construcción de barricas además de madera roble, en España se han usado la madera cerezo, castaño y olmo para reparar las cubas de roble. Sin embargo vinagres como Aceto Balsámico Tradicionale di Modena se elaboran utilizando barricas construidas de diferentes tipos de madera como castaño, cerezo, fresno, morera o moral además de roble [4].

La composición química de la madera incluye sustancias de tipo macromolecular como son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina y en menor medida otros componentes como son los galotaninos y elagitaninos. También hay elementos interesantes y diversos que pueden ser extraídos con disolventes, acuosos o de otro tipo: fenoles, ácidos grasos, lactonas, alcoholes, etc. [5].

Los compuestos polifenólicos han sido considerados como parámetro fundamental debido al papel que juegan en los cambios que determina la calidad final de los productos de origen vegetal (vino, vinagre etc...) [6,7]. Durante la elaboración de vinagre sobretodo cuando la acetificación y el envejecimiento se realizan en barricas de madera la evolución de estos compuestos viene influenciado por carácter oxidativa del proceso o extracción de los compuestos fenólicos de la madera (degradación de ligninas y taninos). La determinación de estos compuestos se lleva a cabo mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAE) inyectando directamente el vinagre sin manipulación alguna salvo la filtración [8,9].

El objetivo de este estudio es evaluar los cambios de los compuestos fenólicos de vinagres de vino tinto elaborados en barricas de maderas diferentes (Acacia, castaño, Cerezo y Roble) durante el proceso de acetificación, comprobando la influencia de la madera en la composición final de los vinagres.

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. Muestras

El estudio se ha llevado a cabo en 166 muestras de vinagres de vino tinto variedad Garnacha procedentes del



Priorat y de Banyuls (Francia). Se han empleado barricas de (cerezo, roble, castaño y acacia) de 60 L de capacidad, fabricadas ex profeso con idéntico tratamiento; en ellas se llevó a cabo la acetificación con cultivo superficial. 83 muestras son vinagres elaborados en Banyuls (Francia) y 85 muestras elaboradas en una bodega de Priorat.

Estas muestras corresponden a vinos de partida, muestras tomadas en fase de acetificación así como vinagres acabados (aproximadamente 6º acéticos).

## 2.2. Determinación de compuestos polifenólicos

El análisis por CLAE se llevo a cabo en un equipo Agilent 1100 series conectado a un detector de UV-VIS. El vinagre se inyecta directamente sin manipulación alguna salvo la filtración (filtros de uso único Millex-LCR<sub>13</sub> de 0,45µm). La columna utilizada es Zorbax StableBond C<sub>18</sub> column (30 mm X 4,6 mm), 3,5 µm tamaño partícula. El flujo es de 4ml/min (una válvula HP microsplits limita el flujo al detector a 1 ml/min). La columna se mantiene a temperatura constante de 30 °C. Se realizo una inyección de 20 µl. La duración de cada análisis completo es de 20 minutos. La resolución es de 2.4 nm. Los compuestos fenólicos se identificaron y se cuantificaron en las siguientes longitudes de onda (280 nm, 320 nm, 365 nm y 520 nm) [10]. La cuantificación se llevo a cabo mediante calibrado externo comparando las áreas de los picos identificados en las muestras con la de los patrones.

Los antocianos totales se determinaron mediante el método de diferencia de pH [11].

## 3. RESULTADOS

Se han identificado un total de 12 compuestos (ácidos fenólicos, flavanoles, estilbenos) en las muestras analizadas en concentraciones que oscilan entre 166 mg/l para ácido gálico y 2,5 mg/l para la epicatequina (Tabla 1).

Tabla 1. Concentraciones (mg/L) de los compuestos fenolicos en los vinagres acabados

	VFEA	VFEC	VFES	VFER	VTEA	VTEC	VTES	VTER
Á. Gálico	28,5	28,6	30,3	51,8	33,3	29,5	165,6	34,0
Protocatéquico	6,7	5,1	6,5	5,8	10,8	5,8	8,1	5,8
Tirosol	16,1	16,8	16,5	16,1	20,0	20,1	14,6	13,2
Á. Vainillico	2,2	5,2	7,3	7,3	1,4	1,8	1,6	1,7
Catequina	-	0,6	1,0	2,2	-	-	0,6	2,0
A. Siringico	2,8	4,1	4,5	5,0	2,7	4,3	4,2	4,2
Galato Etilo	4,3	5,3	10,8	7,8	-	-	18,1	-
Epicatequina	-	-	-	-	-	-	2,7	-
Cafeil Tartarico	263,2	242,0	269,4	273,6	159,2	170,6	186,2	176,6
Cafeico	-	4,9	5,8	5,2	23,6	6,1	5,8	5,7
Gluc-resveratrol	3,4	3,1	3,5	3,7	-	-	-	-

Aplicando el análisis de cluster (Método de Ward's) se observa cómo tienden a agruparse las muestras elaboradas en el mismo tipo de madera, no existiendo agrupaciones en función del grosor de la madera, si bien en los estadios iniciales de la fermentación acética no existe esta diferenciación.

El análisis de la varianza permitió comprobar qué compuestos fenólicos presentaban diferencias significativas en función de las diferentes maderas: Ácido Gálico, Protocatéquico, Tirosol, Ácido Vainillico, Catequina, Ácido Siringico, Galato de etilo y Ácido Cafeoil Tartárico.

Con respecto al proceso de acetificación se observaron diferencias significativas en el glucósido de resveratrol y catequina, que disminuyen a lo largo del proceso.

El análisis discriminante permite clasificar las muestras en 4 grupos en función del tipo de madera. Los porcentajes de acierto de clasificación son del 98% y del 100%.

Los antocianos totales disminuyen significativamente en todas las acetificaciones estudiadas, no existiendo relación entre tipo de madera empleado y cambios en este índice.

## 4. CONCLUSIONES

El tipo de madera empleado en la obtención de vinagres de vino mediante fermentación con cultivo sumergido tiene una clara influencia en la composición fenólica final de los vinagres.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Morales, M.L.; Tesfaye, W.; Garcia-Parrilla, M.C.; Casas, J.A.; Troncoso, A.M. 2001. **Sherry wine vinegars: physicochemical changes during the acetification process.** J. Sci. Food Agric. 81, 611-619.
- Tesfaye, W.; Morales, M.L.; Garcia-Parrilla, M.C.; Troncoso, A.M. 2002. **Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation.** Trens Food Sci. Technol. 13, 12-21.
- Tesfaye, W.; Morales, M.L.; Garcia-Parrilla, M.C.; Troncoso, A.M. 2002. **Evolution of phenolic compounds during an experimental aging in wood of Sherry vinegar.** J. Agric. Food Chem. 50, 7053-7061.

- Bergonzini, R. (1979). **L'aceto balsámico.** Ed. Mundi Zanetti. Modena.
- Puech, J.L.; Léaut, e, R.; Mosedale, J.R.; Mourgues, J. 2000. Barrica y envejecimiento de los aguardientes. En: *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos.* Vicent, A.M. Eds.

6. Cheynier, V. 2005. **Polyphenols in foods are more complex than often thought.** *Am. J. Clin. Nutr.* 81, 223S-9S.
7. Andlauer, W.; Stumpf, C.; Furst, P. 2000. **Influence of the acetification process on phenolic compounds.** *J. Agric. Food Chem.* 48, 3533-3536.
8. Garcia-Parrilla, M.C.; Heredia, F.J.; Troncoso, A.M. 1996. **Phenols HPLC analysis by direct injection of Sherry wine vinegar.** *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 19, 247-258.
9. Roggero, J.P.; Archier, P.; Coen, C. 1991. **Wine phenolics analysis via direct injection: enhancement of the method.** *J. Liq. Chromatogr.* 14, 533-538.
10. Ibern-Gomez, M., Andrés-Lacueva, C., Lamuela-Raventós, R.M., and Waterhouse, A.L. 2000. **Rapid HPLC analysis of phenolic compounds in red wines.** *Am. J. Enol. Vitic.* 53 (3), 218-220.
11. Giusti M.M., Wrolstad, R.E. 2001. **Anthocyanins: Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy.** In: *Current Protocols in Food Analytical Chemistry.* RE Wrolstad (ed), John Wiley & Sons, New York. Unit F1.2.1-13.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto WINEGAR (Co-operative Research under the Sixth Framework Programme of the European Community (2002-2006) por la financiación del proyecto.