

Estudio de calidad de vinos

Sometidos a estabilización
tartárica por resinas de
intercambio catiónico

Julián Suberviola Ripa, M^a Carmen Jimeno Men-
doza, Natalia Jauregui Martinez, Carlos Izuriaga
Echeverría, Laura Aguirre Lopez y M^a Felicidad
Berrueta Diestro

*(Sección de Fomento Vinícola. Dpto. de Desarrollo
Rural, Medio Ambiente y Administración Local.
Gobierno de Navarra)*

Ludovic Vano y Xénia Bonet Batet
AEB Ibérica S.A. (AEB Group)

Gonzalo Celayeta Escudero
Bodega San Martin S.Coop.

En este artículo se va a analizar la calidad de vinos sometidos a procesos de estabilización tartárica por resinas de intercambio catiónico.

La estabilización del vino para evitar "posos" y turbideces es una condición casi imprescindible hoy en día para poder salir a un mercado cada vez más exigente. Es importante realizar este proceso sin mermar la calidad de los vinos tratados. De ahí el estudio realizado en Navarra, que es zona tradicionalmente vinícola.

En este trabajo se han tratado vinos de Tempranillo y Garnacha y se han efectuado diferentes mezclas con los vinos de partida y con vinos diferentes, para ver la respuesta a los tratamientos. El objetivo era determinar la fracción mínima de vino a tratar necesaria para estabilizar el vino de partida. Para ello se realizaron cuatro tratamientos: mezcla de vino Tempranillo tratado con testigo, mezcla de vino Garnacha tratado con testigo, mezcla de vino Tempranillo tratado con vino joven y mezcla de vino Tempranillo tratado con vino crianza. Tras el ensayo se analizó la estabilidad de los vinos resultantes y se comprobó que la fracción mínima ideal de vino tratado en la mezcla dependía del tipo de vino. Los resultados de la cata mostraron que no existen diferencias significativas entre el vino testigo y las distintas mezclas, a excepción del tratamiento de vino Garnacha para las mezclas con una proporción de vino tratado superior al 30%.



El vino joven está normalmente saturado con sales tártricas formadas por bitartrato potásico, fundamentalmente, y bitartrato cálcico. Estas sales se forman a partir del ácido tartárico, que de forma natural tienen las uvas, del potasio, fundamental para el desarrollo vegetativo de las vides, y del calcio. Ambos cationes están condicionados a las características del suelo, abonados etc.

Durante la fermentación precipitan en parte y quedan adheridas a las paredes de los depósitos y en el fondo de los mismos. Están presentes en el vino como una solución saturada que es muy insoluble en agua y, aún más insoluble, en una solución hidroalcohólica.

La estabilización del vino, frente a la precipitación de estas sales, se presenta, hoy en día, como una condición casi imprescindible para la oferta en un mercado cada vez más exigente, ya que, si no está garantizada la estabilidad, pueden aparecer turbideces y "posos" con el consiguiente menoscabo de la limpieza de los vinos.

No se trata de un problema de calidad organoléptica (normalmente suele ocurrir lo contrario y tienen más calidad organoléptica los vinos sin la estabilización forzada, puesto que cualquier tratamiento físico-químico supone una disminución de intensidad aromática y gustativa) más bien **se trata de un problema de presentación de producto** que al gran público puede parecer suficiente para rechazar su compra.

La técnica más tradicional de estabilización tartárica es la que se fundamenta en la aplicación de bajas temperaturas al vino hasta provocar la precipitación de las citadas sales ya que, si el vino se enfría, se sobrepasa el límite de solubilidad del bitartrato potásico y cálcico y

parte precipita, hasta que se alcance el equilibrio saturado a esa temperatura.

En cualquier caso, el tratamiento tradicional por frío supone un gasto ingente en energía eléctrica para llevar a los vinos a su temperatura de enfriamiento apropiada, así como en el mantenimiento de esa temperatura durante varios días para asegurar el proceso. Además, es un sistema discontinuo y obliga a mantener ocupados los depósitos durante todo el proceso, con detrimento de la capacidad de maniobra en bodega.

DIFERENTES TÉCNICAS DE ESTABILIZACIÓN DEL VINO

Para solucionar estos y otros problemas menores se han ido proponiendo en el mercado diferentes técnicas de estabilización que han sido autorizadas por la reglamentación comunitaria.

- ♦ Algunas de ellas se basan en la propia **utilización del frío como sistema de estabilización**, aunque utilizando sistemas continuos de tratamiento, que no impiden el gasto energético de enfriamiento pero sí mejoran mucho la logística del proceso.
- ♦ Otras consisten en la **adición de sustancias autorizadas que "protegen" al vino de las precipitaciones tartáricas** como manoproteínas de levaduras, que a la vez estabilizan proteicamente los vinos, y carboximetil celulosa (gomas de celulosa).
- ♦ Otras técnicas autorizadas se fundamentan en **procedimientos físico-químicos de intercambio de cationes y aniones que estabilizan el vino** res-



Las pruebas de este estudio se realizaron en la bodega cooperativa San Martín (Navarra).

pecto a los cationes problemáticos, potasio y calcio. Estos métodos permiten intercambiar estos cationes por otros que son estables frente a las precipitaciones ya que no forman sales inestables. Una de estas técnicas es la electrodiálisis que consigue la estabilidad tartárica del vino frente al tartrato ácido de potasio y al tartrato de calcio (y otras sales de calcio) mediante la extracción de iones sobresaturados del vino bajo la acción de un campo eléctrico, con ayuda de membranas permeables solo a los aniones, por una parte, y membranas permeables a los cationes, por otra. La última tecnología autorizada en vinos por la CE para la estabilización tartárica es la utilización de resinas de intercambio catiónico, que intercambian los cationes potasio y calcio por protones estabilizando tartáricamente el vino.

Como quiera que de este último tratamiento no se dispone de mucha información, referida a los vinos de nuestro entorno, y dado el interés que puede tener su aplicación en los vinos de Navarra, se ha realizado un ensayo que aporte datos sobre el mismo y sobre su aplicación a nuestros vinos.

ANTECEDENTES

Antecedentes Técnicos

La estabilización tartárica de vinos mediante resinas de intercambio catiónico (RIC) se basa en el intercambio reversible de cationes entre un líquido, el vino, y un sólido, las resinas sintéticas insolubles y permeables (Resinas Intercambiadoras de Cationes, OENO 43/2000). Esto permite disminuir las sales de K^+ , Ca^{2+} , principalmente, y otras como Na^+ , Mg^{++} en el vino, haciéndolo más estable desde el punto de vista de las precipitaciones tartáricas. La disminución de estos cationes, por intercambio con protones, contribuye a disminuir el pH de los vinos tratados.

Antecedentes Reglamentarios

Esta práctica enológica está aceptada desde el año 2009 por la reglamentación comunitaria (Reg. (CE) 606/2009 de la Comisión de 10 de julio) y está autorizada para conseguir la estabilidad tartárica en vinos frente al tartrato ácido de potasio y al tartrato de calcio (así como otras sales de calcio).

En el citado reglamento se fijan las **restricciones de**

uso y se establece que el empleo de las RIC no supondrá variaciones excesivas de la composición físico-química ni de los caracteres organolépticos del vino, respetándose los límites fijados en la monografía "Resinas Intercambiadoras de Cationes" del Codex Enológico Internacional publicado por la OIV, que entre otras cosas establece que:

- ♦ El tratamiento no debe cambiar el carácter del vino.
- ♦ El tratamiento no debe disminuir el color del vino.
- ♦ El tratamiento no debe hacer bajar el pH del vino a menos de 3,0.
- ♦ La disminución del pH no debe exceder 0,3 unidades de pH.
- ♦ La resina no debe transmitir al vino materias o características que normalmente no existan en el vino.



Otra **normativa complementaria** al citado reglamento [Reg. (CE) 606/2009 de la Comisión de 10 de julio] es la siguiente:

- ♦ La Resolución Oeno 447-2011 y posteriormente el Reg de Ejecución (UE) N° 315/2012 establece que el vino "puede ser tratado previamente por frío" (ya no es obligatorio).
- ♦ El Reg de Ejecución (UE) N° 144/2013 de la Comisión de 19 de febrero de 2013 que modifica el Reg (CE) n° 606/2009, autoriza la Acidificación por tratamientos mediante intercambio de cationes. Según establece este reglamento y "a fin de evitar la producción de fracciones de mosto o de vino, el tratamiento debe realizarse de manera continua, con la incorporación en línea de los productos tratados a los productos originales. Como alternativa, la resina puede ser introducida directamente en la cuba, en la cantidad necesaria, y separarse posteriormente mediante un medio físico apropiado".

OBJETIVO DEL ESTUDIO

El objetivo de este ensayo es determinar la fracción mínima de vino tratado mediante la técnica de estabilización tartárica por RIC en la mezcla con vino sin tratar, para la obtención de vinos estables, desde el punto de vista de las precipitaciones tartáricas, y estudiar además las características analíticas y organolépticas de los vinos obtenidos.

MATERIAL Y MÉTODOS DEMPLEADOS

Para la realización del estudio se efectuó un primer tratamiento de estabilización por RIC sobre 1.000 litros de vino joven de variedad Tempranillo (VT) y un segundo tratamiento sobre 1.000 litros de vino joven de variedad Garnacha (VG), ambos procedentes de la Bodega Cooperativa de San Martín, lugar donde se realizó el ensayo.

En el tratamiento de los dos vinos se empleó el equipo para estabilización mediante RIC Mod. ISR 2000-D, de columna doble, facilitado por AEB Group.



Equipo Mod. ISR 2000-D para estabilización mediante resinas. Fuente: <http://www.acenologia.com/AEB/pdf/isr.pdf>

En un mismo ciclo el equipo ISR 2000-D puede tratar una media de 2.000 litros de vino por ciclo y son necesarios 1,20 kW de potencia total instalada, 1.000 litros/regeneración de agua descalcificada y 48 kg/regeneración de H₂SO₄ al 40% (ACID +).

1. Preparación del equipo

En primer lugar, se procedió a la preparación del equipo para un nuevo ciclo de tratamiento, lo que comprendió los **procesos** siguientes:

- ♦ **Limpieza inicial** del circuito con NaOH 5%.
- ♦ **Enjuague de toda la instalación** con agua descalcificada hasta pH= 7.
- ♦ **Circulación de una solución de H₂SO₄** al 40% por la columna de contención de las RIC, que actúa como activador de las RIC haciéndolas volver a su forma ácida.
- ♦ **Aclarado de las resinas con agua descalcificada** para arrastrar el exceso de H₂SO₄.

2. Obtención de las mezclas

La obtención de las mezclas tuvo lugar en la Bodega Experimental de la Sección de Fomento Vinícola del Dpto. DRMAyAL, en Olite.

a) Mezclas Vinos Tratados / Testigos Bodega Coop. San Martín

A partir del VT (Vino Tempranillo) y el VG (Vino Garnacha) tratados, se realizaron las siguientes mezclas:

- ♦ VTempranillo TESTIGO- VTempranillo TRATADO (5%, 10%, 15%,20% y 30%)
- ♦ VGarnacha TESTIGO- VGarnacha TRATADO (5%, 10%, 15%,20%,y 30%) .

b) Mezclas Vinos Tratados Coop. San Martín / Testigos Crianza y Joven Bodega Experimental

Se trata de utilizar un vino tratado por el sistema RIC para estabilizar otros vinos muy distintos y de diferentes categorías (vino joven y vino de crianza).

Partiendo del VTempranillo de la Bodega Coop. San Martín tratado en el ensayo anterior, se hicieron las correspondientes mezclas con dos vinos diferentes de la Bodega Experimental.

Las **mezclas obtenidas** fueron:

- ♦ VC (Testigo Crianza)- VTempranillo TRATADO (5%, 10%, 15%,20%,y 30%).



Línea de proceso RIC en Bodega Coop. San Martín (D.O. Navarra)

- ◆ VJ (Testigo Joven) -VTempranillo TRATADO (5%, 10%, 15%,20%,y 30%).

3. Análisis realizados

a. Análisis físico-químicos de los vinos y el agua residual

Todas las muestras de vino, tratados y mezclas, se analizaron en el Laboratorio Enológico de Navarra (Sección de Fomento Vinícola, Departamento DRMA y AL) y las muestras del agua residual obtenida del proceso de estabilización por RIC se analizaron en el Laboratorio de Nasertic (Gobierno de Navarra).

Para la prueba de estabilidad tartárica se midió el volumen de tartratos precipitados en un tubo de centrífuga en forma de pera valorando la estabilidad de los vinos dentro de los parámetros siguientes: <0,4 mL precipitado=Estable; 0,4-0,6 mL precipitado=Riesgo; > 0,6 mL precipitado=Inestable (estos resultados se contrastaron con el mantenimiento de muestras en cámara de frío a -5°C).

Además, se evaluó la calidad del agua residual y su aptitud como agua de riego valorando tanto los parámetros analizados en laboratorio como la relación de absorción de sodio (RAS).

b. Análisis organoléptico

Para el análisis organoléptico de las mezclas se realizaron dos catas descriptivas mediante test binario de preferencia según criterios de la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV).

La puntuación para cada vino catado se expresó como la media ponderada de las puntuaciones dadas por todos los catadores y con estas medias se estableció el orden de preferencia de cada serie de vinos.

Para comprobar la existencia de diferencias significativas entre los vinos se realizó el tratamiento estadístico de los datos obtenidos en la cata por el método de ANOVA considerando los resultados para un nivel de significación $\geq 0,05$.

RESULTADOS OBTENIDOS

1. Análisis físico-químico de los vinos

Resultados de Mezclas de Vinos Tratados / Testigos de Tempranillo y Garnacha de la Coop.San Martín

En las tablas 1 y 2, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio realizados a las muestras de vino tratado y testigo de Tempranillo (los datos de Garnacha revelan comportamiento parecido salvando lógicamente los parámetros de partida que son diferentes) y a las muestras de agua.

Tras el análisis físico-químico de los vinos tratados, se comprobó que el proceso de intercambio catiónico por RIC modificó, en ambos casos, las características de los vinos testigo (VT-tempranillo y VG-garnacha) traduciéndose en una disminución de pH (VT, -1,11; VG, -1,05), calcio (VT, -98%; VG, -95%), sodio (VT, -67%; VG,

Tabla 1. Resultados de los análisis físico-químicos realizados a las muestras de VTempranillo testigo, VTempranillo tratado y sus mezclas

DETERMINACIÓN	MUESTRA						
	VT Testigo	VT Tratado	Mezclas VT Testigo+VT Tratado				
			5%	10%	15%	20%	30%
Grado alcohólico volumétrico adquirido (%Vol)	13,93	13,57	13,79	13,71	13,64	13,86	13,88
Anhídrido sulfuroso libre (mg/L)	10	<LC 10	<LC 10	<LC 10	<LC 10	<LC 10	<LC 10
Anhídrido sulfuroso total (mg/L)	25	17	23	25	23	21	27
Acidez total (g/L ác tartárico)	5,3	7,9	5,6	5,6	5,8	5,8	6
Acidez volátil (g/L ác acético)	0,6	0,58	0,59	0,6	0,6	0,6	0,59
pH	3,57	2,46	3,5	3,47	3,43	3,39	3,32
Azúcares reductores (g/L glucosa)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
Calcio (mg/L)	50	1	46	48	42	52	42
Hierro (mg/L)	---	0,4	6	5,9	5,6	5,4	5
Sodio (mg/L)	24	8	22	20	20	20	18
Magnesio (mg/L)	148	6	130	136	126	118	108
Potasio (mg/L)	840	17	850	800	775	750	675
Sulfatos (g/L)	0,6	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	1
Intensidad colorante (Un Abs/cm)	13,8	22,1	13,6	13,5	13,9	14,1	14,6
Tonalidad	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
Índice de polifenoles totales (Un Abs/cm)	61	61	62	62	62	61	61
Densidad óptica 420nm (Un Abs/cm)	4,468	5,952	4,568	4,637	4,645	4,706	4,596
Densidad óptica 520nm (Un Abs/cm)	7,557	15,456	7,888	8,297	8,388	8,589	8,818
Densidad óptica 620nm (Un Abs/cm)	1,745	1,337	1,661	1,641	1,625	1,614	1,533
Estabilidad tartárica (24h a -20°C)	0,65 (I)	0,05 (E)	0,40 (E)	0,4 (E)	0,35 (E)	0,4 (E)	0,3 (E)

Estabilidad tartárica en tintos (24h a -20°C): < 0,4 mL precipitado=Estable (E); 0,4-0,6 mL precipitado=Riesgo (R); > 0,6 mL precipitado=Inestable (I)

Tabla2. Resultados de los análisis físico-químicos realizados a las muestras de agua

Determinación	Agua Salida Regeneración	Agua Enjuague	Agua Mezcla Regeneración-Enjuague	Agua Lavado Final
Acidez total (g/L ác tartárico)	75,8	27,3	73,04	0,3
pH	1,01	1,37	1,04	3,82
Calcio (mg/L)	264	2	150	4
Hierro (mg/L)	6,3	0,2	4,3	0
Sodio (mg/L)	4.508,65	128,14	2.558,74	9,52
Magnesio (mg/L)	600	9	360	1
Potasio (mg/L)	5.200	300	3300	96
Sulfatos (g/L)	42.325,76	5.121,80	28.423,18	93,38
Nitratos (mg/L)	0	0	0	0,14
Cloro (mg/L)	57,7	20,84	53,75	17,39
Conductividad (µS/cm)	75.900	25.200	64.600	2.430
RAS (mEq/l)	34,87	8,54	25,69	1,09
Dureza (°F)	360,36	6,38	216,51	0,57
Volumen de agua para 1000 l de vino tratado	200	100	300	330

-86%), magnesio (VT, -96%; VG, -88%), potasio (VT y VG, -98%) y densidad óptica a 620nm (VT, -23%; VG, -15%) y un aumento de la acidez total (VT, +49%; VG, +48%), intensidad colorante (VT, +60%; VG, +74%) y densidad óptica a 520nm (VT, +105%; VG, +125%).

Los valores de grado alcohólico volumétrico, anhídrido sulfuroso libre, acidez volátil, azúcares reductores, sulfatos, tonalidad, densidad óptica a 420nm, e índice de polifenoles totales se mantuvieron constantes tras el tratamiento o con una ligera variación.

Mediante el tratamiento con RIC se logró estabilizar los vinos testigos VT y VG, que pasaron de ser inestables (VT testigo y VG testigo=0,65mL tartratos precipitados) a ser estables (VT tratado=0,05 y VG tratado=0mL de tartratos precipitados).

En el caso del vino tempranillo, resultan estables todos, desde el que tiene un 30% de vino tratado hasta el que tiene un 5%, aunque a más proporción de vino tratado mayor estabilidad. Observando los resultados de estabilidad del vino de Garnacha, el testigo es inestable y los mezclas con un 5%, 10% y 15% de vino tratado tienen riesgo de precipitaciones mientras que las que contienen 20 y 30% de vino tratado son estables.

Resultados de Mezclas de Vinos Tratados Coop. San Martín/Testigos Crianza y Joven Bodega Experimental

Teniendo en cuenta las diferencias analíticas del vino tratado y de los vinos testigos, ya que son vinos muy diferentes, los resultados van en línea con lo comentado anteriormente en este artículo y están en proporción con las diferentes mezclas del vino tratado.

El vino testigo de referencia era estable en ambos casos (VC y VJ=0,4mL de tartratos precipitados) y las

diferentes mezclas, por extensión, también son estables. La cantidad de precipitados disminuye a medida que aumenta la proporción de mezcla de vino tratado.

Resultados del análisis de aguas de regeneración y limpieza

Los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio realizados a las muestras de aguas resultantes de la regeneración y limpieza del sistema se presentan en la tabla 2.

El volumen de agua total recogido al final de la regeneración fue de 200 l y tras el enjuague, 100 l, lo que hace un volumen total de la mezcla de las dos de 300 l de agua residual antes del comienzo del ciclo. Al finalizar del ciclo de tratamiento se emplean 330 litros de agua para limpiar el equipo.

Los datos revelan que se trata de unas aguas extremadamente ácidas para su uso continuado para el riego, ya que provocarían la acidificación del suelo. No obstante es recomendable en ocasiones emplear un agua ácida en los sistemas de riego para limpiar, disolviendo obstrucciones. Este podría ser el uso de dichas aguas.

Los valores tan altos de sodio en el agua de regeneración y de enjuague, así como en la mezcla de ambas, deben ser controlados, ya que podrían dar lugar a toxicidades para algunos cultivos sensibles.

2. Análisis Organoléptico (Ficha de cata UIE, s/100)

El análisis organoléptico se llevó a cabo mediante cata a ciegas, en base a la ficha de cata de la OIV, por un panel formado por representantes de la casa comercial

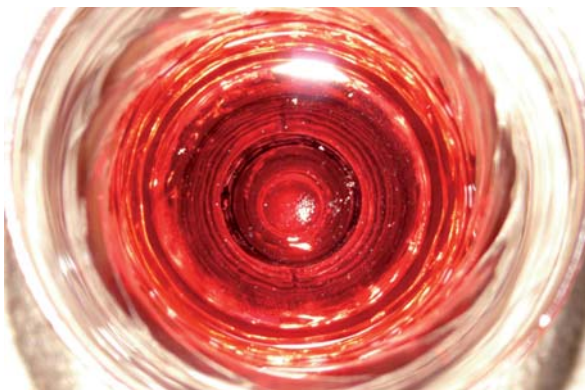


Bodega experimental del Gobierno de Navarra en plena actividad en época de vendimia.

AEB Ibérica, de la Bodega de San Martín de Unx y de la Sección de Fomento Vinícola del Departamento de Desarrollo Rural, Medio Ambiente y Administración Local del Gobierno de Navarra.

a) **Vino de Tempranillo Tratado + Vino de Tempranillo Testigo**

Preferencia de los catadores por la mezcla que tiene un 15% de vino tratado respecto al resto de mezclas y testigo, aunque el análisis estadístico de los datos (ANOVA) determinó que las diferencias entre los vinos catados no son significativas (significación $\leq 0,05\%$).



b) **Vino de Garnacha Tratado + Vino de Garnacha Testigo**

Preferencia por la mezcla que tiene un 5% de vino tratado respecto al resto de mezclas y testigo catado. El análisis estadístico de los datos (ANOVA) demostró que se encuentran diferencias significativas (significación $\leq 0,05\%$) entre el vino con mayor coupage (30%) con respecto al vino con menos coupage (5%).

c) **Vino de Tempranillo Tratado + Vino Crianza Testigo**

Preferencia por la mezcla que tiene un 10% de vino tratado respecto al resto de mezclas y al testigo. El análisis estadístico de los datos (ANOVA) demostró que no se encuentran diferencias significativas (significación $\leq 0,05\%$) entre los vinos catados.

d) **Vino de Tempranillo Tratado + Vino Joven Testigo**

Preferencia por la mezcla que tiene un 10% de vino tratado respecto al resto de mezclas catadas y testigo, aunque el análisis estadístico de los datos (ANOVA), determinó que no se encuentran diferencias significativas.

En este caso, con un 20% de vino tratado, la mezcla es demasiado astringente. El vino más equilibrado es el que lleva un 10% de vino tratado.

CONCLUSIONES

Este tratamiento rejuvenece el color del vino, mejora su brillo y limpidez.

Mejora la estabilidad tartárica de los vinos. Disminuyen: Calcio, hierro, sodio, magnesio y potasio.

La **proporción** de vino tratado a añadir, para conseguir estabilidad tartárica, **varía en función de las características del vino** con el que se combine.

El **punto crítico** para determinar la dosis de vino tratado a añadir, consiguiendo la estabilidad deseada y la mejora organoléptica del vino, **es la astringencia**.

En el caso de la **mezcla de un vino de Tempranillo** tratado con su vino de origen, no se encuentran diferencias significativas entre las diversas mezclas, aunque organolépticamente se prefieran los vinos con una proporción de vino tratado inferior al 30% al vino origen. La adición de una parte de vino tratado da siempre estabilidad tartárica al vino.

En el caso de la **mezcla de un vino de Garnacha** tratado con su vino de origen, organolépticamente el vino mejora al añadirle un 5 y un 10% de vino tratado. Con mayores porcentajes de vino tratado el vino tiene una astringencia agresiva, aunque consigue la estabilización tartárica. Para este vino el aumento del % de vino tratado preciso para conseguir la estabilidad tartárica supone detrimento de la calidad organoléptica por aumento de acidez y predominio de notas demasiado astringentes en boca.

La **mezcla de un vino joven** tratado con otro vino joven distinto y con un vino de crianza no conlleva, en este ensayo, una mejora sustancial de la estabilidad tartárica, ya que los vinos iniciales eran prácticamente estables, pero supone el rejuvenecimiento de los vinos y una mejora general, prefiriéndose la adición entre un 5 y un 15% de vino tratado al vino testigo, tanto para el joven como para el crianza.

Las aguas de limpieza y regeneración pueden ser fuente de sulfatos y potasio, fundamentalmente, controlando por dilución en agua los aportes precisos, y pueden tener utilidad para limpieza de instalaciones de riego por goteo, previa consulta a fabricantes de material de riego sobre resistencia del mismo a pH muy bajos.

