

Influencia del tratamiento con resinas de intercambio iónico tipo quelante sobre las características físico-químicas y sensoriales de vinagres de vino envejecidos

Influence of treatment with chelating-type ion exchange resins on the physical-chemical and sensory characteristics of aged wine vinegars

Cristina Lasanta, Lourdes Vega, Juan Gómez e Ildefonso Caro

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España

Resumen. La presencia de iones metálicos, fundamentalmente hierro y cobre, en productos derivados del vino, como el vinagre, puede originar problemas para la salud del consumidor cuando su concentración es elevada, además de defectos en la calidad del producto. En vinagres de vino envejecidos, se pueden alcanzar concentraciones de hasta 20 y 40 ppm de hierro, que es aconsejable reducir. En el presente trabajo se ha estudiado la reducción del contenido en metales en vinagres de vino envejecidos mediante su tratamiento con resinas de intercambio iónico tipo quelante, bajo dos modalidades, tratamiento en columna y tratamiento en batch (por lotes). Se ha comprobado que dicho proceso reduce significativamente el contenido en metales, y que no afecta en gran medida a sus principales características físico-químicas. Los vinagres tratados han sido evaluados por el panel de cata oficial de la Denominación de Origen “Vinagre de Jerez”, obteniéndose resultados muy positivos, en cuanto a que se observan diferencias muy pequeñas con los no tratados y que todos ellos se consideraron aptos para su comercialización bajo el amparo de dicha Denominación de Origen.

Abstract. The presence of metallic ions, mainly iron a copper, in wine derivatives, such as vinegar, can cause health problems for consumers when they are in high concentrations. In very old vinegars can reach concentrations of between 20 and 40 ppm of iron, so it is convenient to reduce them. In the present work, the reduction of the metal content in aged vinegars has been studied through its treatment with chelating-type ion exchange resins, under two modalities, column treatment and batch treatment. It has been proven that this process significantly reduces the metal content, and that it does not greatly affect its principal physical-chemical characteristics. The threatened vinegars have been evaluated by the official tasting panel of the Denomination of Origin “Sherry Vinegar”, obtaining very positive results, only with small differences with the untreated ones. All of them were considered as suitable to be commercialized under the protection of that Denomination of Origin.

1 Introducción

La Denominación de Origen Vinagre de Jerez fue constituida en 1995 junto a su consejo regulador para la regulación de su crianza y comercialización, siendo la primera de un vinagre en España. El vinagre de Jerez nace exclusivamente de los vinos de Jerez por ello van a heredar su carácter único, y se envejecen en vasijas de madera (botas) empleando el tradicional sistema de “criaderas y soleras”. Su procedencia, y este prolongado envejecimiento, que a veces supera los 10 o 20 años, explica sus características organolépticas especiales y diferenciadoras [1].

En relación con el contenido en metales, a nivel internacional la mayoría de los países regulan su contenido en vinagres debido a la toxicidad y el carácter acumulativo de los mismos para el ser humano. El alto contenido en ácido acético y el carácter corrosivo del vinagre hace que sea necesario controlar el contenido de dichos metales a la hora de elaborar los vinagres. En la Tabla 1 podemos ver un resumen de los metales que se pueden encontrar en el vinagre y sus valores máximos recomendados para el caso del hierro, cobre y zinc [2], así como los valores legales de arsénico y mercurio, regulados por el reglamento (CE)

N.º 1881/20068 y en el caso del plomo por el nuevo reglamento modificado de la UE 2021/13179 [3, 4].

Tabla 1. Resumen de los metales pesados que se pueden encontrar en el vinagre.

METAL	VALORES MAXIMOS	CAUSA(S)	EFECTO(S)
HIERRO	10 ppm [6]	Maquinaria, instalaciones en bodega, material en los procesos de elaboración, material de transporte de la vendimia. Aros de bota.	Disminución de la calidad del producto. Quebra férrica.
COBRE	10 ppm (sumado al zinc) [2]	Vitícola Contacto con las superficies metálicas no revestidas en las instalaciones de la bodega.	Disminución de la calidad del producto. Quebra cúprica.
ZINC	10 ppm (sumado al cobre) [2]	Contaminación en la viña	Tóxico
ARSÉNICO	500 µg/l [1]	Productos fitosanitarios del viñedo. Contacto con superficies no metálicas.	Tóxico
PLOMO	500 µg/l [1,4]	Instalaciones antiguas de bronce o latón capsula de sobretaponado de plomo	Tóxico
MERCURIO	0,05 ppm [1]		Tóxico

Los metales más comunes encontrados en la actualidad en los vinagres de Jerez son hierro y cobre, que en el caso del hierro mayoritariamente pueden provenir de la corrosión de los aros de las botas durante el envejecimiento, siendo posible encontrar valores de más de 20 mg/L en vinagres de dos años de vejez o más. Estos metales también pueden provenir de la contaminación de

la materia prima, bien de forma natural, por la composición del terreno en las viñas, o bien durante el proceso de elaboración, pasando en algún momento al líquido.

La única técnica autorizada para la desmetalización de vinagre en la actualidad es el uso de sales de ácido fítico o éster hexafosfórico del mesoinositol, que se encuentran en la naturaleza. Normalmente se usa en la forma de fitato de calcio, que es un polvo blanco, siendo más soluble en soluciones ácidas y sobre todo en caliente.

El ácido fítico forma con el hierro en estado férrico un complejo insoluble de fitato férrico que es de color blanquecino, que se elimina por filtración y que permite eliminar el hierro de los vinagres. La dosis que se recomienda utilizar es de 4,2 mg por cada mg de ión férrico. Este tratamiento permite reducir o eliminar también otros metales como el Zn, Pb y Cu, en condiciones de pH de 2,8 a 2,3. Sin embargo, en la práctica, esta técnica no es muy utilizada, debido a que no es demasiado efectiva y el producto no es fácil de encontrar comercialmente.

Como alternativa, se ha estudiado el empleo de resinas de intercambio iónico, tipo quelante, con grupo funcional iminodiacético. Su empleo, a pesar de no estar actualmente autorizado, había sido estudiado previamente en vinos, obteniéndose buenos resultados [6, 7]. El funcionamiento general de las resinas de intercambio iónico consiste en el intercambio del ion de su grupo funcional por el ion que se desea eliminar, presente en la solución. En función del ion que se desee eliminar, se empleara un tipo de resina u otro.

Actualmente, el empleo de las resinas de intercambio iónico en enología en el caso de los mostos y vinos está permitido para acidificación y para la mejora de la estabilidad tartárica [8, 9]. Recientemente se ha tramitado también en la OIV el tratamiento del vino con microesferas adsorbentes de estireno-divinilbenceno para la eliminación de geosmina [10].

El objetivo de este trabajo fue comprobar la eficacia del empleo de resinas de intercambio iónico de tipo quelatante para retirar metales en vinagres de vino envejecidos y estudiar su influencia sobre las características físico-químicas y sensoriales de los vinagres tratados.


2 Material y métodos

2.1 Vinagre y resina empleados

El vinagre empleado pertenecía a la categoría Vinagre Gran Reserva de 20 años de vejez de una empresa del marco de Jerez, con una concentración inicial de hierro y cobre conocidas, siempre comprendidas entre 22 y 24 mg/L de hierro y entre 3 y 4 mg/L de cobre. Para el tratamiento se empleó una resina de intercambio iónico con grupo funcional tipo quelatante (Purolite S930Plus), cuyas características principales aparecen reflejadas en la Tabla 2.

Para todos los ensayos realizados, se empleó resina nueva, que se hidrató y activó con ácido clorhídrico de grado alimentario, siguiendo las recomendaciones del fabricante [11].

Tabla 2. Características de la resina empleada.

RESINA	Purolite S930EPLUS ²⁸
	
Forma iónica de suministro	Na ⁺
Grupo funcional	Ácido iminodiacético
Matriz	Poliestireno reticulado con divinilbenceno
Estructura	Macroporosa
Apariencia	Esferas Beige, opaca
Rango de tamaño de las esferas	425-1000 μm
Densidad g/ml	1,18
Retención de agua (%)	52-60 %
Capacidad de intercambio (eq/l)	2,0
Cambio de volumen (Na ⁺ → H ⁺) en %	-35
Rango de temperatura	1 a 80 °c
Rango de pH de trabajo	0-11

2.2 Ensayos realizados

Se realizaron ensayos de desmetalización siguiendo dos metodologías diferentes, para comprobar su eficacia y su influencia sobre las características del vinagre tratado:

- Tratamiento en columna: Se empleó una columna de vidrio cargada con 100 mL de resina, a través de la que se eluyó un volumen total de 5 L de vinagre (una relación peso/volumen de 14 g-resina/L-vinagre). Se recogieron muestras del conjunto del volumen eluido, a las que se le determinaron, por triplicado, los diferentes parámetros contemplados en este estudio.
- Tratamiento en modo discontinuo (batch): Se puso en contacto de un volumen de 2 L de vinagre con una dosis de resina de 18 g-resina/L-vinagre, en un matraz Erlenmeyer de vidrio durante 24h, al que se realizaron suaves agitaciones cada hora, en las primeras 6 horas de ensayo, y después cada 6 horas hasta el final de la prueba. Este experimento se realizó por triplicado, y a cada muestra se le determinaron, también por triplicado, los diferentes parámetros contemplados en este estudio.

2.3 Análisis realizados

Tanto al vinagre sin tratar (testigo), como a todas las muestras indicadas anteriormente, se les determinó tanto el contenido en metales (hierro y cobre), como las características físico-químicas más representativas de los vinagres (pH, grado alcohólico, grado acético, color (Abs 420 nm) e índice de polifenoles totales (IPT). Asimismo,

se realizó un análisis sensorial de todas las muestras antes y después de los diferentes ensayos.

La determinación de metales (hierro y cobre) se realizó mediante Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma en la División de Espectroscopia (ICPAAS) de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología la Universidad de Cádiz, siguiendo la metodología recomendada por la OIV [12, 13].

El pH se determinó empleando un pH-metro modelo sensION™ (Hach Spain). Las determinaciones de grado acético y grado alcohólico se realizaron siguiendo la metodología recomendada por la OIV [14, 15]. La medidas de IPT (Abs 280 nm), y absorbancias a 420 y 520 nm se realizaron empleando un espectrofotómetro modelo Genesis 10S UV (Thermo Scientific™, Massachusetts, USA).

El análisis sensorial de las muestras se realizó en el laboratorio de análisis sensorial de la fundación OECCA, organismo de evaluación de la conformidad y certificación alimentaria, que lleva a cabo habitualmente el análisis sensorial de los vinagres de la Denominación de Origen Vinagre de Jerez.

3 Resultados y Discusión

3.1 Contenido en metales

En la Tabla 3 podemos observar los resultados obtenidos en cuanto al contenido en metales tanto en el ensayo realizado en columna como en el realizado en modo discontinuo (modo batch). En ambos casos, los resultados obtenidos son similares, y por debajo de los 10 mg/L establecidos como límite para evitar problemas de estabilidad en el vinagre. No obstante, los ensayos en columna parecen ser más efectivo, incluso empleando una relación peso/volumen algo menor.

Tabla 3. Contenido en hierro (Fe) y cobre (Cu) antes y después de los diferentes ensayos de desmetalización.

	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)
Testigo columna	23,1 ± 0,04	6,58 ± 0,06
Ensayo columna	4,50 ± 0,12	0,91 ± 0,08
Testigo batch	23,8 ± 0,09	6,73 ± 0,05
Ensayo batch	7,51 ± 0,07	1,05 ± 0,03

3.2 Características físico-químicas

En las Figuras 1 y 2, se encuentran representados los resultados obtenidos para los diferentes parámetros físico-químicos, determinados en los ensayos en columna y batch respectivamente.

Como se puede observar, el tratamiento no afecta a los parámetros de pH, grado alcohólico, ni grado acético. Esto es lógico si pensamos que la resina empleada tiene una alta selectividad por los metales, por lo que apenas retiene ningún otro compuesto. Sin embargo, sí que se observa una disminución leve de los valores de absorbancia a 420 nm (relacionada con el color castaño de los vinagres),

y del índice de polifenoles totales. Esto parece ser debido a una adsorción de compuestos fenólicos (que también aportan color) en la superficie de la resina. De hecho, la resina que en principio tiene un color beige, aparece coloreada en tonos marrones tras el tratamiento. No obstante, esta disminución es moderada y no tiene por qué afectar a la calidad del vinagre tratado.

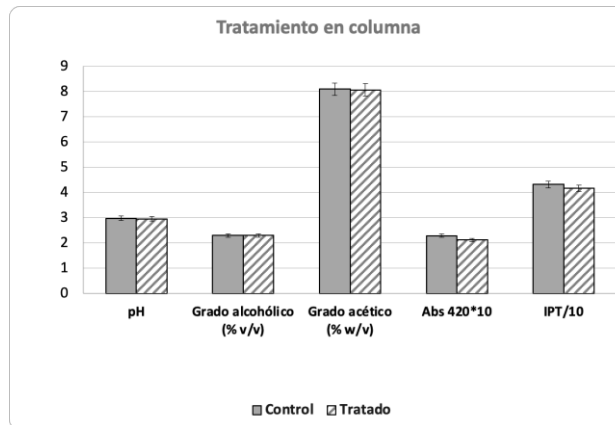


Figura 1. Parámetros físico-químicos determinados al vinagre antes y después del tratamiento en columna.

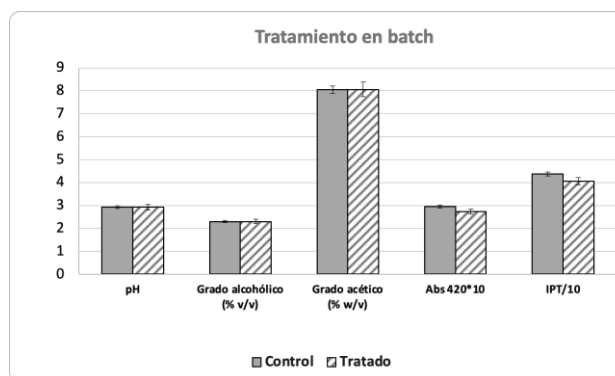


Figura 2. Parámetros físico-químicos determinados al vinagre antes y después del tratamiento en batch.

3.3 Análisis sensorial

En las Figuras 3 y 4 podemos observar las puntuaciones obtenidas en el análisis sensorial realizado al vinagre antes y después de cada ensayo realizado, para los descriptores analizados (que son los que normalmente evalúa el panel de cata de la Denominación de Origen Vinagre de Jerez). Se observa en ambos casos una leve disminución del color en fase visual, relacionada con el leve descenso observado en el índice de polifenoles totales, y un aumento moderado en el parámetro persistencia. Independientemente de las puntuaciones individuales, todos los vinagres analizados obtuvieron la calificación de conformidad, a través de la cual se considera que cumplen con las características sensoriales establecidas en el pliego de condiciones de estos vinagres, y podrían ser comercializados bajo el amparo del Consejo Regulador de la Denominación de Origen Vinagre de Jerez.

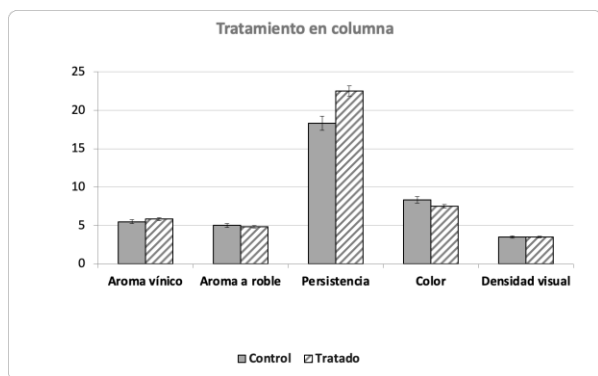


Figura 3. Análisis sensorial realizado al vinagre antes y después del tratamiento en columna.

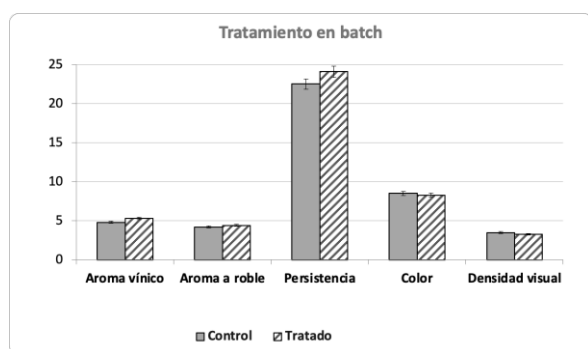


Figura 4. Análisis sensorial realizado al vinagre antes y después del tratamiento en batch.

4 Conclusiones

El tratamiento de los vinagres de vino envejecidos mediante resinas tipo quelatante con grupo funcional iminodiacético, tanto en columna como en batch, resulta efectivo para reducir de manera significativa el contenido en metales, fundamentalmente hierro. Este tratamiento puede resultar muy útil en el caso de vinagres que han sido envejecidos durante un largo periodo de tiempo en vasijas de madera (botas) y que normalmente presentan un contenido más elevado en dichos metales.

El tratamiento en columna se presenta como ligeramente más efectivo en cuanto al volumen de vinagre que puede ser tratado empleando la misma cantidad de resina. En cuanto a las características físico-químicas estudiadas, sólo se observan ligeras diferencias en el color (Abs 420), y el IPT, lo que hace pensar que existe sólo una ligera retención de compuestos fenólicos por parte de la resina.

A la vista de los resultados obtenidos en el análisis sensorial, los vinagres desmetalizados mediante ambos modos de trabajo, mantienen las características sensoriales propias de este tipo de productos, que podrían seguir comercializándose con las garantías y estándares de calidad que proporciona su amparo bajo una de las pocas Denominaciones de Origen de Vinagre que existen en España.

Agradecimientos

Al Consejo Regulador de la Denominación de Origen Jerez-Xérès-Sherry por la financiación de este trabajo y la fundación OECCA por su colaboración en el análisis sensorial.

A la empresa Productos el Majuelo y su equipo técnico por su asesoramiento e implicación en este trabajo

Referencias

1. Pliego de condiciones de la Denominación de Origen Protegida Vinagre de Jerez. Reglamento de ejecución (UE) 2020/1717 de la comisión de 11 de noviembre de 2020
2. C.L. Marchena, M.C. Polo (Eds.). *El vinagre de vino*. Editorial CSIC-CSIC Press (1991)
3. Reglamento (CE) N.º 1881/2006 de la comisión de 19 de diciembre de 2006 (2006)
4. Reglamento UE 2021/1317 de la Comisión de 9 de agosto de 2021 (2021)
5. J. Hidalgo Togores. *Tratado de Enología* 3ª edición revisada. mundi-prensa libros (2018)
6. V. M. Palacios, I. Caro, L. Pérez. *Adsorption* 7(2), 131-138 (2001)
7. C. Lasanta, I. Caro, L. Pérez. *Chemical engineering science* 60(13), 3477-3486 (2005)
8. Reglamento delegado (UE) 2015/1576, modificación del reglamento nº606/2009
9. Reglamento de ejecución (UE) Nº 144/2013 que modifica el reglamento (CE) nº 606/2009 en lo que respecta a determinadas prácticas enológicas
10. Resolución OIV-OENO 614ª-2020. OIV (2020)
11. Purolite S930Plus. Product Data Sheet. <https://www.purolite.com/product/s930plus>
12. Resolución OENO 64-2000. OIV (2000)
13. Resolución OENO 66-2000. OIV (2000)
14. Resolución OENO 52-2000. OIV (2000)
15. Resolución OENO 56-2000. OIV (2000)