

# CONSTITUYENTES CARACTERISTICOS DE LOS VINAGRES VINICOS ANDALUCES\*

A. M. Troncoso González y M. Guzmán Chozas

Cátedra de Nutrición y Bromatología  
Departamento de Bioquímica, Bromatología y Toxicología  
Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla  
C/. Profesor García González, s/n - 41012 Sevilla

## RESUMEN

Se ha llevado a cabo un estudio sobre algunos componentes característicos de vinagres vínicos de origen andaluz. Para ello se han tomado 16 muestras, en las que se ha determinado la presencia de ácido tartárico, prolina y componentes volátiles. Se ha hallado un alto grado de concentración de los componentes estudiados, especialmente en los vinagres de Jerez envejecidos.

## SUMMARY

A study about some characteristic components of wine vinegars from Andalusia has been carried out. Tartaric acid, proline and volatile compounds have been determined in sixteen samples of andalusian wine vinegars. High concentrations for the components studied have been found, especially for the samples of Jerez aged vinegars.

## INTRODUCCION

El vinagre es esencialmente un producto en el cual el ácido acético es el ingrediente principal, pero muchos otros componentes importantes (acetona, alcoholes, ésteres, etc.) influyen en su calidad final. Estos constituyentes tienen su origen en la materia prima natural, en nutrientes añadidos y en el agua usada para la dilución. También pueden ser producto de fermentaciones o de la interacción de componentes

producidos. Su variedad es sorprendente (Ebner y Follmann, 1983).

En España sólo está permitido el vinagre de vino y no el que tiene como origen diferentes sustratos (malta, sidra, arroz, etc.). Existen determinados componentes que aparecen de forma natural en el vino, ya sea porque provengan directamente de la uva o porque se produzcan durante la fermentación alcohólica. Parte de estos productos pasan al vinagre, aunque pueden sufrir variación en su concentración durante los procesos de fermentación acética y envejecimiento.

En los vinagres aparecen determinados ácidos fijos que pueden ser parámetros característicos de su origen. Así como en el vinagre de sidra, por ejemplo, el ácido representativo es el málico, el tartárico es el ácido fijo más importante en los vinagres vínicos. Su presencia indicará la procedencia vínica de un vinagre. Este ácido sufre una evolución descendente desde sus contenidos en la uva hasta sus contenidos después de sufrir las fermentaciones alcohólica y acética. Está claro, pues, que si un vinagre no contiene ácido tartárico en cantidades del orden de 1 g/l o superiores, podemos dudar acerca de su origen vínico (Llaguno, 1977).

La evaluación de los aminoácidos libres puede resultar de utilidad para poner de manifiesto el origen de ciertos tipos de vinagres, ya que los aminoácidos provienen directamente de la materia de partida. El interés de la determinación de la fracción de aminoácidos radica principalmente en la diferenciación entre vinagre de fermentación y vinagre artificial (Mitra, 1953; Schanderl y Standenmayer, 1956; Bourgeois, 1957; Yanagida y cols., 1971). De entre todos los aminoácidos, en el vinagre de vino es la prolina el más distintivo, siendo además el componente mayoritario

junto con la alanina y los ácidos aspártico y glutámico (Yanagida y cols., 1974). Durante la fermentación acética los niveles de prolina inicialmente presentes en el vino decrecen, siendo varios los factores involucrados en este hecho, tales como procedimiento de elaboración (Seppi y Sperandio, 1980), tipo de envejecimiento (Forgione y cols., 1980), acidez y temperatura (Valdehita y cols., 1977).

El flavor de los vinagres depende de la existencia de una serie de componentes volátiles que se van formando durante el proceso de fermentación de los diferentes sustratos. Aunque muchos de ellos pueden aparecer en el vino de partida, su contenido en vinagre de vino se relaciona directamente con las características genuinas del vinagre (Troncoso y Guzmán, 1987). Mediante técnicas de cromatografía gaseosa se puede llegar a caracterizar con bastante precisión la fracción volátil de un vinagre y poder asimismo determinar sus niveles medios para un tipo determinado de vinagre. El estudio de la fracción volátil nos puede, además, suministrar información acerca del estado de integridad o alteración química, biológica o enzimática.

## MATERIAL Y METODOS

Para llevar a cabo este estudio se utilizaron 16 muestras de vinagre de vino del marco de Jerez y de la provincia del Condado (Huelva). Todas las muestras, excepto tres que correspondían a vinagre a granel, eran embotelladas. Dos muestras (n.º 15 y 16) eran vinagres de Jerez envejecidos.

La acidez total o grado acético se determinó mediante el Método Oficial en España (Presidencia del Gobierno, 1977), consistente en valoración de la muestra con una disolución de hidróxi-

\* Comunicación oral presentada al VII Congreso Nacional de Química (Química Agrícola y Alimentaria/2), Sevilla (España), 12 al 17 de octubre de 1987.

do sódico. Los resultados se expresan en gramos de ácido acético por 100 ml de muestra.

Para el ácido tartárico y la prolina también se aplicaron los Métodos Oficiales en nuestro país (Presidencia del Gobierno, 1979). El ácido tartárico se aísla de la muestra mediante resina cambiadora de iones, procediéndose posteriormente a su determinación fotométrica por formación de un complejo coloreado con el ácido vanádico. El Método Oficial para la determinación de prolina se basa a su vez en el propuesto por OUGH (1969) para determinar prolina en mostos y vinos, por reacción con ninhidrina en medio ácido (Troncoso y Guzmán, 1987b).

La determinación de la fracción volátil de estos vinagres se llevó a cabo siguiendo la técnica de cromatografía gaseosa (Troncoso y Guzmán, 1987a). La columna utilizada es una columna de fase mixta denominada Escarto®, ideada por Cabezedo y cols. (1978). La cuantificación de los componentes volátiles se realiza por medio del método del estándar interno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 aparecen los resultados obtenidos para las muestras ensayadas en lo que se refiere a grado acético, ácido tartárico y prolina. A la vista de los resultados obtenidos para el grado acético, hay una serie de muestras que presentan grado acético inferior a 5°. No se trataría, de acuerdo con la Reglamentación (Presidencia del Gobierno, 1973) de vinagres, sino que serían muestras de vinos acetificados que se comercializan como vinagres. En la Reglamentación se especifica asimismo que los vinagres deben contener glicerina, polifenoles, ácido monometilguanidínico y ácido tartárico en cantidades apreciables, pero no se ofrecen límites al respecto. La CIOA tiene en curso una propuesta para someter a aprobación una nueva Reglamentación Técnico-Sanitaria para vinagres en la que, con respecto al ácido tartárico, se establezca que su concentración debe ser superior a 40 miligramos por litro y grado acético, para asegurar el origen vínico de las muestras. Como se puede observar, este valor mínimo se cumple para todas las muestras ensayadas (tabla 1). Los valo-

— TABLA 1 —  
Contenido en ácido tartárico y prolina en las muestras

Muestra n.º	Grado acético	Acido tartárico (g/l) (mg/l y °acético)		Prolina (mg/l) (mg/l y °acético)	
1	7,00	1,92	274	1.313	187
2	8,63	2,00	231	1.343	156
3 <sup>a</sup>	3,19	1,70	533	1.356	425
4 <sup>a</sup>	2,88	0,80	278	2.187	759
5	6,44	1,67	259	384	60
6	7,63	1,98	260	355	46
7 <sup>a</sup>	2,93	0,56	191	2.072	707
8	8,03	1,88	234	402	50
9	7,49	0,63	84	410	55
10	9,50	2,85	300	528	56
11	8,10	0,87	107	1.195	147
12 <sup>a</sup>	2,10	1,41	671	1.498	713
13	8,20	1,60	195	1.269	155
14 <sup>a</sup>	3,00	1,27	423	1.371	457
15 <sup>b</sup>	7,30	1,40	192	2.037	261
16 <sup>b</sup>	8,00	2,19	273	1.498	187

<sup>a</sup> Vinos acetificados (grado acético inferior a 5°).

<sup>b</sup> Vinagres envejecidos de Jerez.

res más altos que se dan para vinos acetificados reflejan, por otra parte, que en estas muestras la fermentación no se ha completado. Para las muestras de vinagres se obtiene una concentración en tartárico que oscila entre 84-300 mg/l y grado acético, correspondiendo el valor máximo a una muestra de vinagre de Jerez.

Los vinos acetificados (tabla 1) presentan niveles altos de prolina, así como los vinagres envejecidos de Jerez. La CIOA propone como límite inferior para la prolina 8 miligramos por litro y grado acético. Los niveles encontrados para los vinagres ensayados oscilan entre 46-261 mg/l y grado acético, que, como se observa, son muy superiores (Troncoso y Guzmán, 1987a).

En cuanto a la fracción volátil de estos vinagres, hemos detectado en las muestras estudiadas hasta quince componentes volátiles diferentes. Durante el almacenamiento la calidad del vinagre aumenta, pues se produce una apreciable concentración de los componentes volátiles. En el aroma final del producto van a jugar un importante papel: la formación de éteres de diferentes alcoholes, de ésteres de alcoholes y ácidos y de acetales de aldehídos y alcoholes (Ebner y Follmann, 1983).

El envejecimiento del vinagre de vino comprende varias etapas (Mecca y cols., 1979):

- La precipitación de ácido tartárico en forma de sales de potasio y calcio.
- La descarboxilación del ácido málico y los aminoácidos.
- La disminución de la concentración de grupos metoxilos y su condensación para dar colorantes insolubles de tipo coloidal.
- La hidrólisis de glucósidos con la formación de sustancias insolubles.

En la tabla 2 se indican los componentes volátiles determinados en las muestras, número de muestras en que se pudieron determinar, rango de concentración y contenido medio.

En la fracción volátil de los vinagres de vino se encuentran una serie de compuestos que son comunes a otros tipos de vinagre; así, por ejemplo, acetato de etilo y acetaldehído. Pero también podemos encontrar otros compuestos cuya presencia denota el origen vínico de las muestras.

Los ésteres de alcoholes inferiores parece que tienen una génesis independiente del tipo de materia prima usada. Su cantidad es función casi exclusiva de las sustancias reactantes. Aun así, para las muestras estudiadas, merece destacar el elevado contenido en acetato de etilo, lo que va a contribuir de manera decisiva a la fragancia final de estos vinagres. En los vinagres de vino resalta

TABLA 2

Componentes volátiles. Rango de concentración e incidencia

Componente volátil	N.º de muestras en que se encuentra	Rango de concentración (ppm)	Contenido medio (ppm)
1. Acetaldehído	Todas	Trazas - 834	424
3. Formiato de etilo	Todas	75 - 438	175
2. Acetato de metilo	Todas	88 - 3.751	925
5. Acetato de etilo	Todas	933 - 53.198	24.453
11. Dietilacetil	Todas	302 - 1.727	941
8. Propionato de etilo	12	Trazas - 428	116
9. Acetato de propilo	2	Trazas - 190	97
4. Metanol	Todas	435 - 2.508	1.214
10. 2-Butanol	3	Trazas	—
7. 1-Propanol	13	Trazas - 553	183
18. Acetato de isopentilo	9	15 - 42	32
12. 2-Metil-1-propanol	13	105 - 522	270
14. 1-Butanol	5	Trazas	—
16. 2-Metil-1-butanol	13	74 - 903	334
15. 3-Metil-1-butanol	13	181 - 3.087	1.062

la presencia de compuestos derivados de alcoholes superiores, como el acetato de isopentilo, que se encuentra en nueve muestras en concentraciones que oscilan entre 15-42 ppm. Los ésteres se forman fundamentalmente durante el proceso de maduración y envejecimiento de los vinagres. Cuando se alcanza una concentración óptima, ésta puede permanecer constante durante mucho tiempo, ya que los ésteres no intervienen en procesos fermentativos anómalos (Mecca y Di Vecchio, 1977).

Los alcoholes sí pueden, en cierto modo, denotar la materia prima de procedencia. Algunos de los alcoholes superiores ya se encuentran en los vinos de partida de alta acetificación y su

cantidad permanece inalterada, o casi, durante los ciclos de transformación del vino en vinagre. Este es el caso del 2-butanol, 2-metil-1-propanol y alcoholes isoamílicos. Para el 2-metil-1-propanol encontramos cantidades que oscilan entre 105-522 ppm, superiores a las descritas para vinagres españoles en general. El 2- y 3-metilbutanol son los constituyentes más importantes de los alcoholes superiores. Se encuentran en los vinos a concentraciones variadas y en las muestras estudiadas suponen del 6 al 7 % del total de la fracción volátil.

El metanol se encuentra en todas las muestras estudiadas en concentraciones que oscilan entre 435-2.508 ppm, y en el 50 % de los casos a valores superiores a

1.000 ppm, límite que marca la Reglamentación.

BIBLIOGRAFIA

- Bourgeois, J. (1957): *Brantweinwirtschaft*, 79, 250-254.
- Cabezudo, M. D.; Gorostiza, E. F.; Herraiz, M.; Fernández-Biarge, J.; García Domínguez, J. A., y Molera, M. J. (1978): *J. Cromatogr. Sci.*, 16 (2), 61-67.
- Ebner, H.; Follmann, H., y Reed, G. (ed.) (1983): *Biotechnology*, vol. 5, págs. 425-446, Ed. Verlag Chem., Weinheim.
- Forgione, P.; Ferrara, L., y Schettino, O. (1980): *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 56 (4), 351-357.
- Llaguno, C. (1977): *Process. Biochem.*, 12 (8), 17-19.
- Mecca, F., y Di Vecchio, L. (1977): *Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment.*, 6 (3), 177-186.
- Mecca, F.; Andreotti, R., y Veronelli, L. (1979): *L'Aceto*, págs. 1-433, Edizione AEB, Polo-Brescia.
- Mitra, S. N. (1953): *Analyst*, 78, 499-501.
- Ough, C. S. (1969): *J. Food Sci.*, 34, 228-230.
- Presidencia del Gobierno (1973): «Reglamentación para la elaboración, circulación y comercio del vinagre de vino y de orujo», Decreto de 23 de noviembre de 1973, núm. 3024/73, BOE 4 de diciembre, Madrid.
- Presidencia del Gobierno (1977): «Métodos Oficiales de Análisis de Productos derivados de la Uva», BOE de 27 de julio, Madrid.
- Presidencia del Gobierno (1979): «Métodos Oficiales de Análisis de Productos derivados de la Uva», BOE de 29 de agosto, Madrid.
- Schanderl, H., y Standenmayer, T. (1956): *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 104 (1), 26-28.
- Seppi, A., y Sperandio, A. (1980): *Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment.*, 9, 315-384.
- Troncoso, A. M., y Guzmán, M. (1987a): *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 185, 130-133.
- Troncoso, A. M., y Guzmán, M. (1987b): *Belg. J. Food Chem. Biotechnol.*, 42 (5), 142-145.
- Valdehita, M. T.; García Olmedo, R., y Carballido, A. (1977): *Anal. Bromatol.*, 29 (4), 483-488.
- Yanagida, F.; Takashima, K.; Yamamoto, Y.; Nishizima, H., y Suminoe, K. (1971): *Nippon Jozo Kyokai Zasshi*, 69 (11), 759-764.
- Yanagida, F.; Fukui, J.; Kaneko, N.; Yamamoto, Y., y Koizumi, Y. (1974): *Nippon Jozo Kyokai Zasshi*, 69 (11), 759-764.

LOS ADITIVOS  
ALIMENTARIOS  
SISTEMAS PARA GARANTIZAR  
SU INOCUIDAD Y EMPLEO

alimentaria



alimentaria<sup>®</sup>  
SERVICIO DE INFORMACION Y DOCUMENTACION

Sandoval, 12. 1.º J  
Teléfs.: (91) 446 96 59 - 446 96 01  
28010 - MADRID