

MEMORIA



XIV Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología

“Integrando **Latinoamérica** a
través de la **vitivinicultura**”

20, 21 y 22 de Noviembre de 2013
TARIJA - BOLIVIA

COMITÉ ORGANIZADOR:

Jorge Baracatt Sabat - Fundación FAUTAPO
PRESIDENTE

Víctor Hugo Barrientos - Centro Nacional Vitivinícola (CENAVIT)
VICEPRESIDENTE

Wilmar Villena - Fundación FAUTAPO
RESPONSABLE COMISIÓN CIENTÍFICA

Mercedes Rojas - Asociación de Medianos Productores de Vinos y Singanis de Tarija (AMEVIT)
RESPONSABLE COMISIÓN DE LOGÍSTICA

Karina Olarte Quiroz - Fundación FAUTAPO
RESPONSABLE COMISIÓN DE COMUNICACIÓN

GERENTE: María del Pilar Orozco

COMITÉ CIENTÍFICO:

* Wilmar Villena - Presidente	Bolivia	Viticultura
Abel Furlán	Argentina	Enología
Adolfo Aviles	Bolivia	Viticultura
Adolfo Valentin Trigo	Bolivia	Alimentos
Álvaro Peña	Chile	Enología
Beatriz Pugliese	Argentina	Viticultura
* Eduardo Boido	Uruguay	Enología
Eduardo Pattarino	Uruguay	Economía
Estela de Frutos	Uruguay	Viticultura
Franz Molina	Bolivia	Enología
Giuliano Elias Pereira	Brasil	Enología
Hernán Vila	Argentina	Viticultura
* Hernán Ojeda	Francia	Viticultura
Igor Arciénega	Bolivia	Viticultura
Ilsen Patricia Castillo R.	Bolivia	Enología
Ivan Bluske	Bolivia	Enología
Joelsio José Lazzarotto	Brasil	Economía
Linder Espinoza	Bolivia	Suelos
Luigi Bavaresco	Italia	Viticultura
Luis Antelo Bruno	Bolivia	Economía
Maiti Van den Bosch	Argentina	Economía
* Nelson Sfarcich	Bolivia	Enología
* Filippo Pszczólkowski	Chile	Viticultura
Raul Romero	Bolivia	Viticultura
Samar Velho da Silveira	Brasil	Viticultura
Victor Costa	Chile	Economía
Viterman Velasquez	Bolivia	Enología
Viviana Ugarte	Bolivia	Turismo
Yerko Sfarcich	Bolivia	Viticultura

obtained from barrique staves, and with the effects of this treatment in terms of protection against the microbial contamination of wood and interference with the phenol transfer to wine.

The membrane molecular structure was confirmed by solid state NMR. The fermentation kinetic of synthetic juices by *Saccharomyces cerevisiae* in presence of treated or untreated wood, the ease of colonization of the blocks by 15 species of wine spoilage yeasts and bacteria, and the transfer to wine of 21 simple phenols were studied.

Fermentation kinetic was unaffected. The membrane reduced the wood roughness, helped along washing and prevented wood colonization. Membrane hydrophobicity and the presence of Sn could be involved in the process, the latter by the inhibition of the microbial growth inside the siliceous layer. No significant differences were observed for the transfer of phenols, with the exception of homovanillic acid. Now, these positive results obtained in laboratory scale suggest to examine in depth the membrane compatibility with alcohol before any winery application.

Keywords: oak wood, silica membrane, spoilage microorganisms, phenol extraction

ENO-39

Oenological tannins are possible suppliers of varietal thiol precursors

Roberto Larcher¹, Loris Tonidandel¹, Bruno Fedrizzi¹, Giorgio Nicolini^{1*}

- 1 Centro Trasferimento Tecnologico, Fondazione E. Mach, v. E. Mach 1, 38010 San Michele all'Adige (TN), Italia.
* giorgio.nicolini@fmach.it; tel.+39-0461-615111

Summary

Worldwide, winemakers use tannins as clarifying, stabilising and antioxidant agents, texturers and aromatic adjuvants. In this last case, the contribute of tannins is usually traced back to their ability of linking sulphur off-flavours and/or to the supply in vanilla-like, spicy and "oaky" aroma compounds mainly related to the presence of peculiar simple phenols and lactones.

In this work we report that two thiol precursors (3-S-cysteinyl hexan-1-ol and 3-S-glutathionyl hexan-1-ol) were found for the first time in grape commercial oenological tannin samples, in concentrations as high as 200 and 138 mg/kg, respectively. Differences were found between tannins obtained from grape skin and seeds, in agreement with the distribution of the precursors in the grape berry reported in the literature.

Technologically speaking, ad hoc additions of selected tannins - after fermentative conversion of the precursors into the free thiol forms - could theoretically rise 3-mercaptohexan-1-ol over its sensory threshold, favour the formation of the corresponding acetate during fermentation and, finally, improve the exotic-fruit flavour profile of wine.

Keywords: wine, grape tannin, varietal thiols, aroma precursors

ENO-40

FTIR-based multivariate models to forecast the tartaric stability

Mario Malacarne¹, Roberto Larcher¹, Tomás Román¹, Daniela Bertoldi¹, Giorgio Nicolini^{1*}

- 1 Centro Trasferimento Tecnologico, Fondazione E. Mach, v. E. Mach 1, 38010 San Michele all'Adige (TN), Italia.
* giorgio.nicolini@fmach.it; tel.+39-0461-615111

See following extended abstract (4 pages)

In: CD

XIV Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología

20, 21 y 22 de Noviembre

Tarija - Bolivia/Trabajos largos/Enologia/ENO-39

El tanino enológico como posible donante de precursores de tioles varietales

Roberto Larcher¹, Loris Tonidandel¹, Bruno Fedrizzi¹, Giorgio Nicolini^{1*}

¹ Centro Trasferimento Tecnologico, Fondazione E. Mach, v. E. Mach 1, 38010 San Michele all'Adige (TN), Italia.

* giorgio.nicolini@fmach.it; tel.+39-0461-615111

Resumen

Los taninos enológicos se utilizan como clarificantes, agentes estabilizantes y antioxidantes, adyuvantes de textura y aromáticos. El contributo aromático de los taninos se reconduce a su capacidad de enlazar off-flavors azufrados y/o por el aporte de compuestos aromáticos avainillados, especiados y de madera, principalmente relacionados con la presencia de fenoles y lactonas simples. En este trabajo fueron encontrados por primera vez 2 precursores de tioles varietales (3-S-cisteinil-1-hexanol y 3-S-glutationil-1-hexanol) en muestras comerciales de tanino enológico de uva, en concentraciones de hasta 300 y 206 mg/kg respectivamente. Se encontraron diferencias entre taninos de piel y de semillas, de acuerdo con la distribución en las bayas de los precursores. Tecnológicamente hablando, adiciones de tanino enológico *ad hoc* – después de la transformación fermentativa de los precursores en tioles libres – podrían teóricamente aumentar el contenido de 3-mercaptohexanol más allá del umbral sensorial, favoreciendo la formación del acetato correspondiente y, al final, aumentando la nota de fruta exótica del vino.

Palabras clave: tanino de uva, tioles varietales, precursores aromáticos.

1. Introducción

Los llamados tioles varietales y sus respectivos precursores no volátiles S-glutationil y S-cisteinil (Figura 1) son una clase importante de compuestos aromáticos que se encuentran en diversas variedades de uva y/o en sus respectivos vinos [1, 2, 3, 4]. Los tioles varietales tienen un umbral sensorial muy bajo [5] y pueden dar al vino una fuerte nota tropical y aromas cítricos. Un mayor conocimiento de la biogénesis de estas moléculas ha sido el objetivo de múltiples investigaciones. Más aún, el contexto tecnológico en el que se encuentran investigadores y enólogos es cómo aumentar la cuota de tioles varietales y sus precursores en bayas y durante el proceso de vinificación [6].

Los taninos se utilizan en comidas, bebidas y vinos por el aporte que hacen a determinadas características sensoriales como *e.g.* al color y su estabilidad, estabilidad proteica, sensaciones en boca y composición aromática. Pueden provenir de diversos vegetales y su origen botánico puede establecerse utilizando la determinación de los fenoles simples, monosacáridos y polioles, elementos minerales y la relación isotópica ¹³C/¹²C [7, 8] cuantificados con técnicas analíticas diferentes (GC-MS, LC-MS/MS, ICP-OES y IRMS) algunas veces combinados entre ellos.

Recientemente, una combinación de experimentos en espectrometría de masa ha permitido por primera vez la identificación de los precursores S-glutationil (GLU-) y S-cisteinil (Cys-) del 3-mercaptohexanol (3MH) en taninos enológicos [9]. Este artículo muestra el contenido de GLU-3MH y Cys-3MH de unos 60 taninos adquiridos en el mercado italiano y agrupados según las especificaciones declaradas por los productores o distribuidores.

2. Material y Métodos

La preparación de los taninos, las condiciones HPLC-MS, y el análisis fueron realizados como indicado en mayor detalle en Larcher et al. [9] y resumidas a continuación. Las muestras de tanino (50 mg) fueron disueltas en 45 mL de una solución de metanol/agua (70:30) que contenía d3-Cys-3MH y d3-GSH-3MH como estándar interno, ambos a 12 µg/L, y filtrados a 0.22 µm.

El módulo cromatográfico estaba compuesto por una columna Acquity UPLC HSS T3 C18 (1.8 µm, 2.1 mm × 100 mm; Waters) a 40°C. Fueron utilizadas soluciones de ácido fórmico al 0.1% (solvente A) y ácido fórmico en acetonitrilo (solvente B) con caudal de 0.45 mL/min. El gradiente del solvente B era: 5% (2 minutos), hasta el 100% (en 5 minutos), al 100% (1 minuto) y después hasta el 5% (en 0.01 minuto) y al 5% (2 minutos). La muestra (5 µL) fue inyectada utilizando la función "*partial loop needle overfill*".

Se utilizó un espectrómetro de masa Xevo TQ MS, trabajando en modo ión positivo con el voltaje capilar fijado en 2.5 kV. Argón (0.20 mL/min) y Nitrógeno (1000 L/h) fueron utilizados como gases de colisión y desolvatación respectivamente. La temperatura de desolvatación y de la fuente fueron fijadas a 500°C and 150°C, respectivamente. En lo que respecta las condiciones adoptadas para la identificación de los precursores aromáticos, el potencial de voltaje del cono y energía de colisión fueron fijados en 16V y 10eV para Cys-3MH, 26V y 12 eV para GSH-3MH, 16 V y 10 eV para Cys-4MMP, y 16V y 14 eV para GSH-4MMP, respectivamente. Análisis en modo MRM fueron realizados utilizando las siguientes transiciones m/z para la cuantificación 408.2 → 162.1 para GSH-3MH y 222.2 → 83.2 para Cys-3MH. La linealidad del método fue verificada entre 0.1 y 30 µg/L.

3. Resultados y Conclusiones

En el mundo, los enólogos utilizan taninos como clarificantes, agentes estabilizantes y antioxidantes, adyuvantes de textura y aromáticos. En el último ejemplo, el contributo de los taninos se reconduce a su capacidad de enlazar off-flavors azufrados y/o por el aporte de compuestos aromáticos vanillados, especiados y de madera principalmente relacionados con la presencia de determinados fenoles y lactonas simples.

La figura 2 muestra la distribución del contenido de GSH-3MH y Cys-3MH en muestras de taninos de acacia (n= 2), castaño (3), árboles frutales (5), gala (6) de varias especies botánicas, semillas (7) y piel (9) de uva, roble (16) de diferentes orígenes geográficos y niveles de tostado, plantas officinales (1), quebracho (4), tara (1), té (2) y en dos muestras de encianina.

Los taninos de piel de uva mostraron contenidos de precursores tiólicos significativamente mayores de otros orígenes botánicos analizados. Incluso los mayores niveles encontrados en las muestras de acacia (GSH-3MH = 0.079 mg/kg; Cys-3MH = 0.041), castaño (0.023; 0.004), árboles frutales (0.158; 0.202), gala (0.018; 0.005), roble (1.858; 0.369), plantas officinales (0.006; 0.001), quebracho (0.029; 0.025), tara (0.255; 0.001) y té (0.038; 0.005) fueron mucho menores del contenido mediano en los taninos (15.20; 13.59) de las pieles de las bayas. El contenido de precursores en las muestras de encianina (0.959; 0.638) fue generalmente menor del contenido en los taninos de la piel de uva, pero mayor del contenido en taninos de otros orígenes botánicos.

En conclusión, el trabajo prueba cómo algunos taninos enológicos comerciales de uva pueden contener concentraciones de GSH-3MH y Cys-3MH con potencial tecnológico e interés sensorial. Los precursores cisteinilados y glutationilados de la 4-metil-4-mercaptopentan-2-ona no fueron encontrados en ninguna de las muestras de tanino analizadas por encima del LD, fijado en 0.01 mg/Kg para ambos precursores.

4. Bibliografía

- [1] Tominaga, T. & Dubourdieu, D. 2000. Identification of cysteinylated aroma precursors of certain volatile thiols in passion fruit juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 2874–2876.
- [2] Peyrot des Gachons, C.; Tominaga, T. & Dubourdieu, D. 2002. Sulfur aroma precursor present in S-glutathione conjugate form: identification of S-3-(hexan-1-ol)-glutathione in must from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 4076–4079.
- [3] Fedrizzi, B.; Pardon, K.H.; Sefton, M.A.; Elsey, G.M. & Jeffery, D.W. 2009. First identification of 4-S-glutathionyl-4-methylpentan-2-one, a potential precursor of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one, in Sauvignon Blanc juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 991–995.
- [4] Roland, A.; Schneider, R.; Razungles, A. & Cavelier, F. 2011. Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications. *Chemical Reviews* 111, 7355–7376.
- [5] Tominaga, T.; Peyrot des Gachons, C. & Dubourdieu, D. 1998. A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc: S-cysteine conjugates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 5215–5219.
- [6] Larcher, R.; Nicolini, G.; Tonidandel, L.; Román Villegas T.; Malacarne, M. & Fedrizzi, B. 2013. Influence of oxygen availability during skin-contact maceration on the formation of precursors of 3-mercaptohexan-1-ol in Müller-Thurgau and Sauvignon Blanc grapes. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 19, 342–348.
- [7] Malacarne, M.; Nardin, T.; Bertoldi, D.; Nicolini, G. & Larcher, R. 2013. A new approach for tracing the botanical origin of commercial tannins based on the combined use of sugars and simple phenols. In: *Book of abstract In Vino Analytica Scientia Symposium (2013)*, Reims, France, 2-5 July. p. 163.
- [8] Bertoldi, D.; Santato, A.; Camin, F.; Paolini, M.; Nicolini, G. & Larcher, R. 2013. Elemental and isotopic profiling: a tool for distinguishing the botanical origin of oenological tannins. *Proc. 3rd MSFood Day, Trento, Italy, October 9-11*.
- [9] Larcher, R.; Tonidandel, L.; Nicolini, G. & Fedrizzi, B. 2013. First evidence of the presence of S-cysteinylated and S-glutathionylated precursors in tannins. *Food Chemistry* 141, 1196–1202.

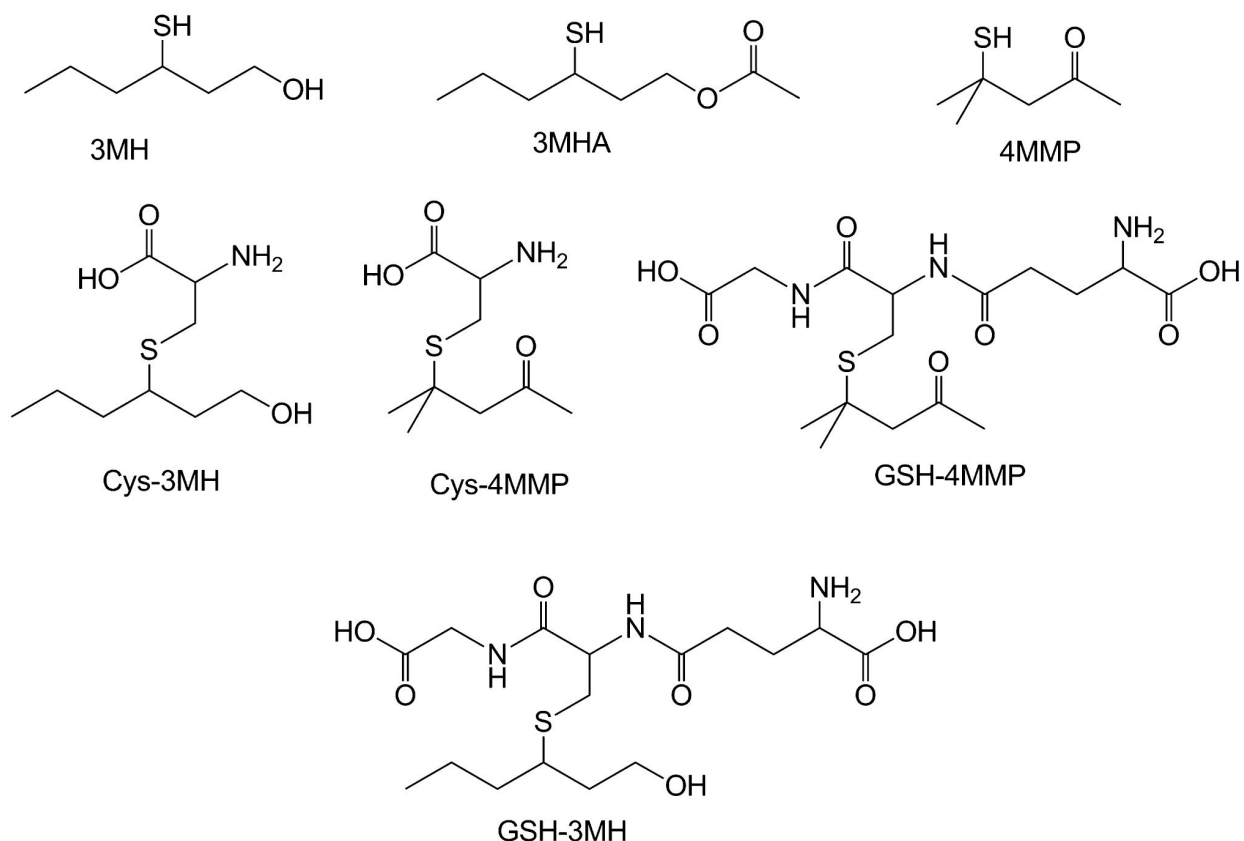


Figura 1. Tioles varietales y sus relativos precursores.

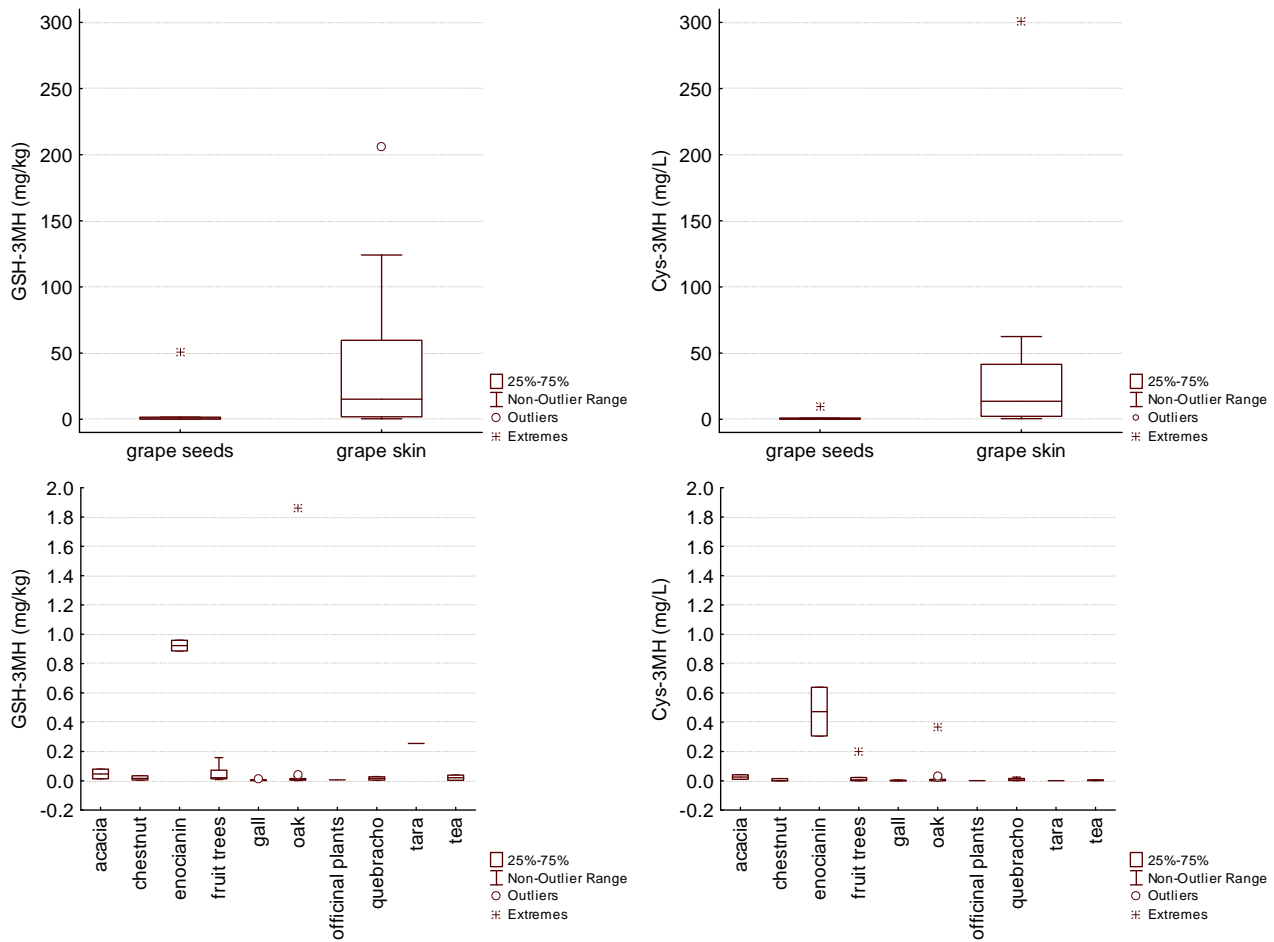


Figura 2. Distribución del contenido de los precursores S-glutationados (GSH-) y S-cisteinilados (Cys-) del 3-mercaptohexanol (3MH) en taninos enológicos y enocianinas comerciales.