

# ANÁLISIS DE MONOSACÁRIDOS Y POLIALCOHOLES POR CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS PARA LA DIFERENCIACIÓN DE TANINOS ENOLÓGICOS COMERCIALES

M. Luz Sanz<sup>a</sup>, Isabel Martínez-Castro<sup>a</sup>, M. Victoria Moreno-Arribas<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química Orgánica General, <sup>b</sup>Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC), Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid.

Fax: (34) 91 564 48 53; Tel.: (34) 91 562 29 00

E-mail: mvmoreno@ifi.csic.es

## 1. Introducción

La utilización de taninos enológicos en la elaboración del vino es una práctica utilizada desde hace mucho tiempo. Estos taninos son sustancias naturales, de origen vegetal, que se extraen de diferentes especies botánicas. Los productos que aparecen en el comercio son diferentes desde el punto de vista de su origen, estructura química, propiedades y aplicaciones enológicas. Además de los taninos obtenidos de la madera de roble, en los últimos años y con el objetivo de mejorar la estructura y estabilidad del vino, se están empleando cada vez con más frecuencia taninos procedentes de uva (*Vitis vinifera* sp.), tanto de la piel como de pepitas, quebracho (*Schinopsis balansae*) y castaño (*Castanea* sp). Sin embargo, desde un punto de vista económico y tecnológico, resulta importante diferenciar el origen de los taninos que se comercializan con el fin de garantizar su autenticidad.

La presencia y origen de los polialcoholes (especialmente arabitol, xilitol, manitol y *myo*-inositol) en el vino, se ha estudiado de forma extensiva (Dubernet et al. 1974, Bertrand et al. 1975, Olano, 1983, Sponholz et al. 1986). Otros polialcoholes como el *scyllo*-inositol, que fue detectado previamente en uvas y vino (De Smedt et al. 1981), se ha propuesto junto con el *myo*-inositol para controlar la autenticidad y genuinidad del mosto concentrado rectificado (Versini et al. 1984; Monetti et al. 1996). Recientemente, se ha detectado, por primera vez, presencia de *chiro*-inositol y quercitol en vinos (Carlavilla et al., 2006).

El objetivo de este trabajo es estudiar la presencia de distintos polialcoholes (arabitol, pinitol, *muco*-inositol, quercitol, *chiro*-inositol, *scyllo*-inositol y *myo*-inositol) y monosacáridos (arabinosa, xilosa, glucosa y fructosa) en muestras de taninos enológicos comerciales frecuentemente empleados por los elaboradores y de distinto origen con la finalidad de diferenciar estos productos.

## 2. Materiales y métodos

*Muestras.* Se han analizado 21 muestras de taninos enológicos comerciales de distinto origen, que incluyen: madera de roble (3), pepita de uva (4), hollejo de uva (1), agalla (5), castaño (3), quebracho (2) y mezclas de uva+quebracho (1), quebracho+castaño+agalla (1) y castaño+quebracho (1).

*Análisis de monosacáridos y polialcoholes.* El análisis de monosacáridos y polialcoholes se ha llevado a cabo por duplicado mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) previa obtención de los correspondientes trimetilsilil derivados según el método descrito por Carlavilla et al. (2006).

## 3. Resultados

En la Figura 1, se muestra el perfil cromatográfico de monosacáridos y polialcoholes en muestras de taninos comerciales de distinto origen. Los polialcoholes arabitol, quercitol, pinitol, *muco*-inositol, *chiro*-inositol, *scyllo*-inositol y *myo*-inositol se han identificado en las muestras mediante comparación de sus tiempos de retención en los cromatogramas y con los espectros de masas obtenidos a partir de patrones comerciales.

El quercitol, junto con el *chiro*-inositol y el *scyllo*-inositol han sido detectados en los taninos procedentes de madera de roble, mientras que los taninos de agalla se caracterizan por la presencia de pinitol. Además, también se ha detectado ácido gálico en todos los taninos de agalla en cantidades notables.

Los taninos de castaño presentan una composición de polialcoholes muy compleja, con presencia de arabitol, pinitol, *muco*-inositol, *chiro*-inositol y *myo*-inositol. Sin embargo, no se ha detectado *scyllo*-inositol ni quercitol en estos productos.

Curiosamente, estos dos últimos polialcoholes son los más abundantes en los taninos de roble estudiados.

En los taninos de pepita de uva, únicamente se ha encontrado presencia de *myo*-inositol mientras que en los taninos de hollejo, no se ha detectado ningún polialcohol. Tampoco se ha identificado ninguno de los polialcoholes estudiados en las muestras de taninos de quebracho.

La mezcla que contiene quebracho y castaño ha mostrado cantidades relativamente elevadas de *chiro*- y *myo*-inositol, de forma similar a las muestras de taninos de castaño, indicando la elevada proporción de este tanino en dicha mezcla. Por el contrario, en la mezcla de quebracho, agalla y castaño parece que la contribución del castaño es nula o muy pequeña. La mezcla de uva y quebracho ha presentado un perfil cromatográfico similar a mezcla de quebracho, agalla y castaño.

En relación a la composición en monosacáridos, se ha detectado arabinosa, xilosa, glucosa y fructosa en los taninos de roble, castaño y quebracho, mientras que los taninos de agalla y uva únicamente han presentado glucosa y fructosa. Los taninos de pepita contienen glucosa y fructosa en cantidades variables, mientras que los de hollejo solo presentan glucosa. Por otro lado, en los taninos de quebracho, se han detectado los monosacáridos arabinosa, xilosa y glucosa (Figura 1).

#### **4. Conclusiones**

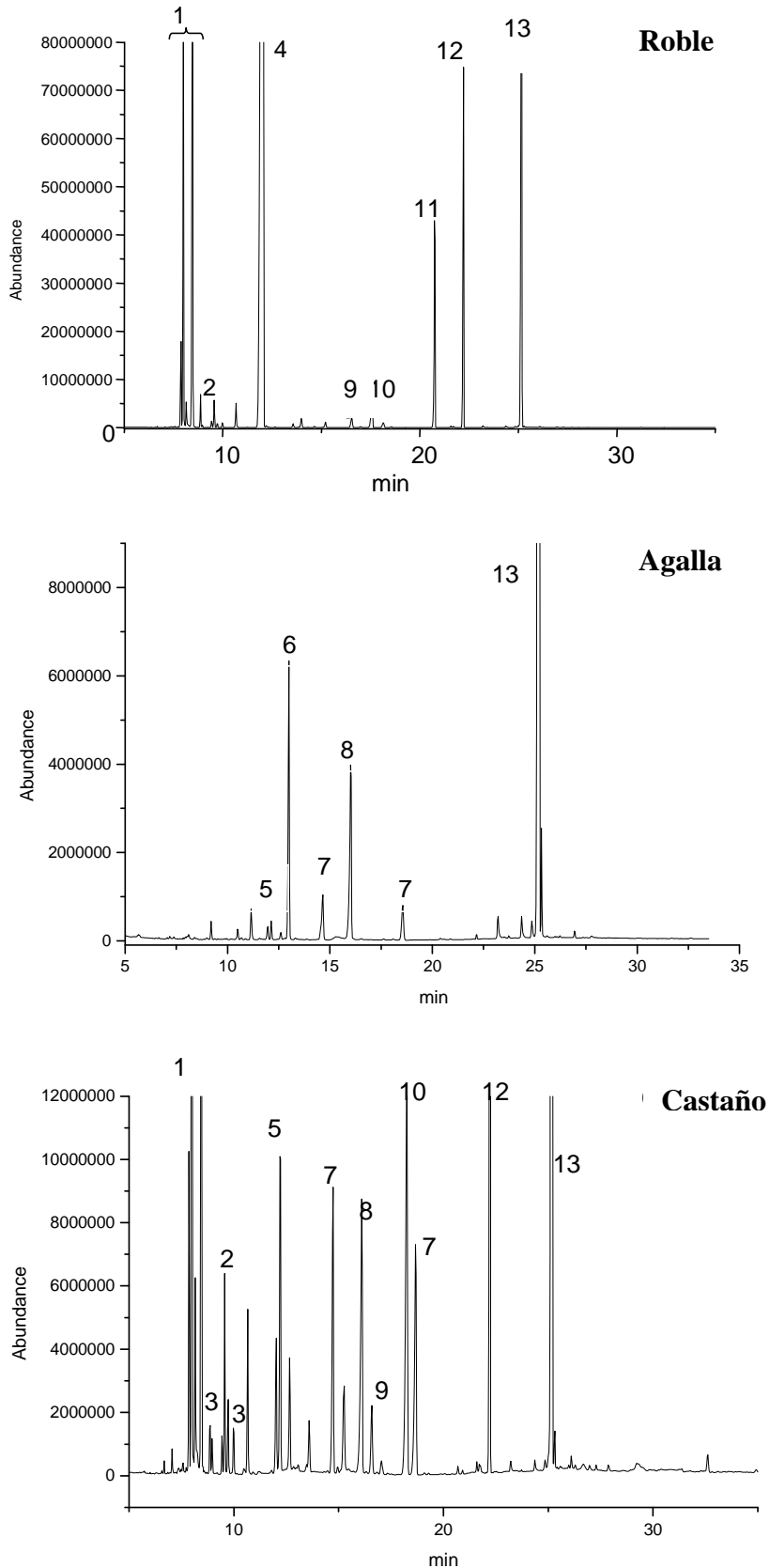
Se ha detectado presencia de quercitol en los taninos de madera roble, y pinitol en los de agalla. Estos compuestos permiten diferenciar inequívocamente estos productos entre sí, y además también permiten distinguir dichos taninos del resto de los productos estudiados. Los taninos de pepita de uva pueden ser diferenciados de los de hollejo por la presencia de fructosa en los primeros. Además los taninos de quebracho se caracterizan por la presencia de los monosacáridos arabinosa y xilosa, que no han sido detectados en los taninos de uva. Estos resultados sugieren que el análisis de polialcoholes y monosacáridos puede ser una herramienta muy útil para el sector enológico en la selección y/o en el control de la autenticidad y calidad de los taninos comerciales.

## Bibliografía

- Bertrand, A., Dubernet, M.O., Ribéreau-Gayón, P. Le tréhalose, principal diholoside des vins. *C. R. Acad. Sci.* 1975, 280, 1907-1910
- Carlavilla, C., Villamiel, M., Martínez-Castro, I., Moreno-Arribas, M.V. Occurrence and significance of quercitol and other inositols in wines during oak wood aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 2006, 57, 468-473
- De Smedt, P., Liddle, P.A.P., Cresto, B., Bossard, A. The analysis of non-volatile constituents of wine by glass capillary gas chromatography. *J. Inst. Brew.* 1981, 87, 349-351
- Dubernet, M.O., Bertrand, A., Ribéreau-Gayón, P. Présence constante dans les vins d'érythritol, d'arabitol et de mannitol. *C. R. Acad. Sci.* 1974, 18, 1561-1564
- Monetti, A., Versini, G., Dalpiaz G., Raniero, F. Sugar adulteration control in concentrated rectified grape musts by finite mixture distribution analysis of the myo- and scyllo-inositol content and the D/H methyl ratio of fermentative ethanol. *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44, 2194-2201.
- Olano, A. Presence of trehalose and sugar alcohols in Sherry. *Am. J. Enol. Vitic.* 1983. 34,148-151
- Sanz, M.L., Villamiel, M., Martínez-Castro, I. Inositols and carbohydrates in different fresh fruit juices. *Food Chem.*, 2004, 87, 325-328
- Sponholz, W.R., Lacher, M., Dittrich, H.H. Die bildung von alditolen durch die hefen des weines. *Chem. Mikrobio. Technol. Lebensm.* 1986, 10,19-24
- Versini, G., Dallserra, A., Margheri, G. Polyalcohols and secondary sugars in concentrated rectified musts as genuineness parameters (Italian). *Vignevini*, 1984. 11, 41-47

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos AGL 2006-04514 del Ministerio de Educación y Ciencia y S-0505/AGR/0153 y ANALISYC (S-505/AGR-0312) de la Comunidad de Madrid.

**Figura 1. Perfil cromatográfico de polialcoholes y monosacáridos en los taninos enológicos comerciales. 1-Arabinosa, 2-Arabitol, 3-Xilosa, 4-Quercitol, 5-Fructosa, 6-Pinitol, 7-Glucosa, 8-Ácido Gálico, 9-Muco-inositol, 10-Chiro-inositol, 11-Scyllo-inositol, 12-Myo-inositol, 13- Fenil- $\beta$ -D-glucósido (patrón interno.)**



**Figura 1. continuación**

