

Análisis eficiente y sensitivo de tricloroanisol & Cía.

Mal sabor en el vino: corchos

En vez de seis horas, sólo 1,5 horas por análisis de corcho. Si el vino sabe a corcho, eso no se debe per se al corcho natural, el clásico cierre del vino. Si bien el gusto a corcho indica, evidentemente, la presencia de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) que, como se sabe, es el principal causante del mal sabor a moho o viciado, hoy día se conocen también otras fuentes y compuestos químicos que provocan el gusto a corcho. Para garantizar una comprobación eficiente, segura y sensitiva de todos los causantes del gusto a corcho, el Centro de prestaciones de servicios de la zona rural del Mosela apuesta con éxito a la GC/MS y a la previa Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE).

No hace falta ser un sommelier para poder distinguir un vino con sabor a corcho de uno sin impurezas. El 2,4,6-TCA es un compuesto de un olor extremadamente intenso: pocos miligramos por litro de aire bastan para generar el mal sabor

viciado, a moho. En el agua o en el vino, se comporta de un modo similar: el umbral del olor es aquí de 0,3 ng/L (agua) y de 1,4 ng/L (vino). “Por cierto, esto es sólo un valor teórico”, dice Horst Rudy, del Centro de prestaciones de servicios de la zona rural del Mosela; al fin y al cabo, la percepción sensorial estaría relacionada con la persona, siendo así puramente subjetiva y difícilmente generalizable: el director de laboratorio explica que “mientras un consumidor no constata ninguna impureza incluso en concentraciones mucho mayores de TCA, los papilas gustativas de otro consumidor ya emiten señales de alarma a valores de 0,5 ng/L”. Además, la percepción puede ser influida por numerosos factores, como la dulzura, el contenido de alcohol o el tipo de uva. “Quien quiera identificar claramente y relacionar una fuente, no puede eludir la cromatografía de gases con una detección selectiva de masas (GC/MS)”, enfatiza Horst Rudy.

El gusto a corcho y sus causas

La fuente clásica del 2,4,6-TCA es la desintegración microbiana (metilización) del triclorofenol, que, por ejemplo, puede ser incorporado en la corteza como componente de productos fitosanitarios. Por eso, el experto en vinos cree que es lógico y comprensible sospechar del corcho como fuente del gusto a él. Sin embargo, desde el día en que el buqué de los vinos cuyos corchos habían sido substituidos por cierres sobre la base de plástico, tenía, contra lo esperado, un marcado gusto viciado y a moho, se sabría que el corcho natural o su equivalente técnico no puede o no debe de ser el malhechor y la fuente únicos del gusto a corcho. Entretanto, en el curso de la investigación de las causas, se identificaron varios compuestos, sobre todo de anisol, como “causantes del gusto a corcho”, que pueden deslizarse en el vino a través de productos de limpieza y desinfectantes clorados durante las labores en la bodega, así como a través de plataformas de carga y de materiales de envases.

Hasta fines de la década de 1980, el fungicida pentaclorofenol (PCP) fue utilizado para, por ejemplo, proteger plataformas de madera de una descomposición por microbios. Como impureza, el PCP contenía, entre otras cosas, 2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCP), un compuesto convertido por microorganismos en 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA), que puede causar en el vino el gusto a corcho. En experimentos con animales, el PCP se reveló, por cierto, como un cancerígeno; en Alemania, su empleo está prohibido desde 1989. El PCP fue substituido por el tribromofenol (TBP), un compuesto que tiene un efecto fungicida y pirorretardante, razón por la cual es incorporado como aditivo en cartonajes, plásticos y colores para pinturas. Como se ha constatado, los microorganismos metabolizan el TBP en 2,4,6-tribromanisol (TBA), un compuesto

Tabla 1: Límites de detección alcanzados con el sistema SBSE-GC/MS, así como los respectivos valores de umbral organoléptico del olor a “corchos” analizados.

Compuesto	Límite de detección	Umbral olfativo
2,4,6-Tricloroanisol (TCA)	0,3-0,5 ng/L	1,4 - 4 ng/L
2,4,6-Tribromanisol (TBA)	0,5 ng/L	3 - 8 ng/L
2,3,4,6-Tetracloroanisol (TeCA)	1,1 ng/L	4 - 24 ng/L
2,4,6-Triclorofenol (TCP)	1,4 ng/L	4000 ng/L
2,4,6-Tribromfenol (TBP)	1,6 ng/L	
Pentaclorofenol (PCP)	0,9 ng/L	4000 ng/L

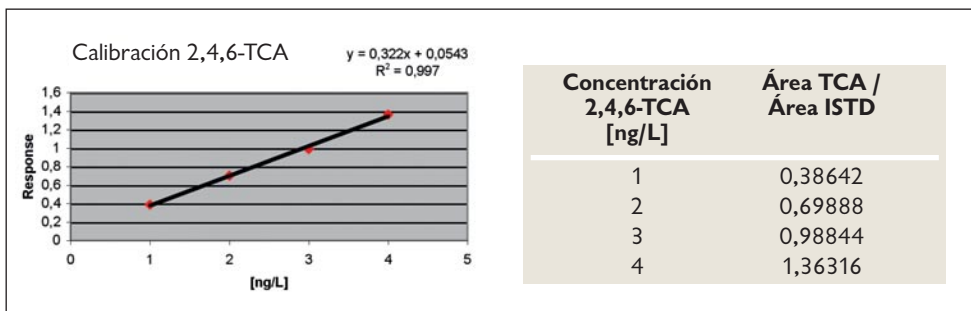


Figura 1A: Curva de calibración de 2,4,6-tricloroanisol (TCA): límite de detección = 0,39 ng/L; límite de determinación = 0,79 ng/L.

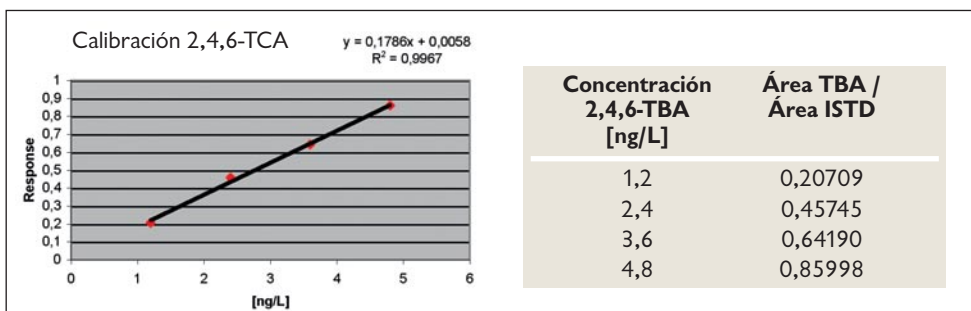


Figura 1B: Curva de calibración de 2,4,6-tribromanisol (TBA): límite de detección 0,50 ng/L; límite de determinación = 1,00 ng/L

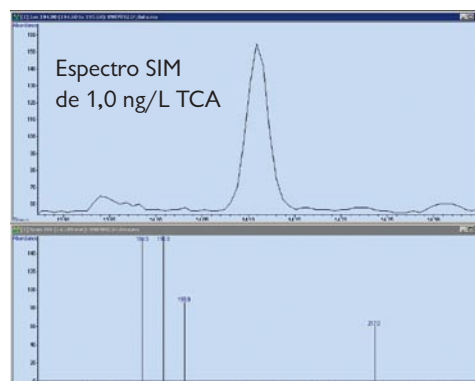


Figura 2A: Compuestos causantes del gusto a corcho en el vino, con efectos olfativos: 2,4,6-tricloroanisol (TCA (Figura 2A)), 2,4,6-tribromanisol (TBA (Figura 2B)), 2,3,4,5,6-pentacloroanisol (PCA) y 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA).

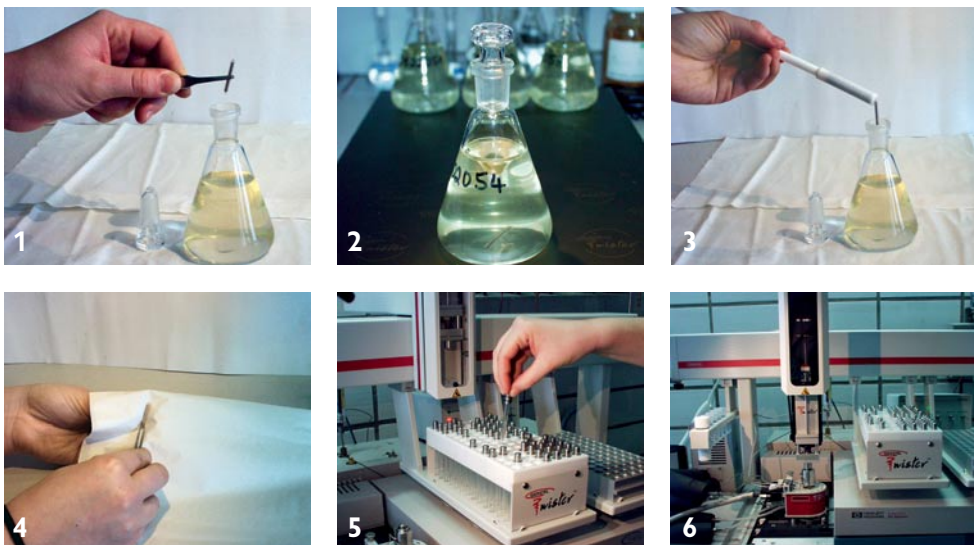


Figura 3: Manejo del twister GERSTEL en el análisis de corcho: Se introduce el twister GERSTEL en la muestra (1). Mientras el medio de extracción, patentado, mezcla removiendo la muestra, los analitos se acumulan en el revestimiento PDMS del twister (2). Se quita el twister (3), se seca sin frotar (4) y se transfiere al MultiPurposeSampler GERSTEL MPS (5) para el análisis automático en la ThermalDesorptionUnit TDU (6).

descrito sensorialmente con atributos tales como viciado, terroso, químico, con olor a disolventes. “Eso es un causante del gusto a corcho de primer nivel”, señala Horst Rudy.

Análítica – irrenunciable compañera del análisis sensorial

Si al Centro de prestaciones de servicios de la zona rural del Mosela se le encarga investigar el mal sabor viciado, a moho, de un vino, la investigación no se limita sólo a la valoración sensorial. Según Horst Rudy, “uno de los problemas del análisis sensorial es que si bien los grandes causantes del gusto a corcho son identificados por lo general con seguridad, resultan problemáticos los contenidos de TCA por encima o por debajo del valor del umbral de olor, donde el compuesto no suele ser percibido como gusto a corcho, sino como un cambio de aroma, difícilmente de-

finible.” En tales casos, la demostración analítica de TCA es, a menudo, la única posibilidad de probar que el vino realmente fue modificado por el corcho o por otras influencias. “A propósito”, observa Horst Rudy, “para identificar la fuente de la impureza, investigamos en caso de duda todo el entorno en el que el vino se produce y se trasiega.” Esto se realiza utilizando colectores pasivos en base a alúmina (bentonita). El procedimiento sería sencillo y brindaría un perfil de distribución de la impureza, dando así valiosas indicaciones para combatir las causas.

En su análisis GC/MS, el Centro de prestaciones de servicios de la zona rural del Mosela nunca se limita sólo a un potencial corcho. Entre los interesantes compuestos con efectos olfativos figuran: 2,4,6-tricloroanisol (TCA), 2,4,6-tribromoanisil (TBA), 2,3,4,6-tetracloroanisil (TeCA) y 2,3,4,5,6-pentacloroanisil (PCA); además, se analizan las sustancias precursoras 2,4,6-triclorofenol (TCP) y 2,4,6-triclorofenos (TBP), que si bien no tienen tantos efectos olfativos, brindan indicaciones decisivas sobre la fuente del olor viciado.

Para poder identificar y cuantificar el o los causantes del gusto a corcho, los corchos son colocados durante dos horas en el baño de ultrasonido, en una solución de 10% de etanol; lo mismo ocurre con la alúmina. Seguidamente se quitan 100 mL de la solución de etanol (esperar que se sedimente antes la alúmina) y se extraen durante una hora mediante la Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) con el twister GERSTEL. El twister es una varilla agitadora especial para agitadores magnéticos, que está revestida de polidimetilsiloxan (PDMS), en el que se disuelven los ingredientes orgánicos, mientras el twister mezcla removiendo la muestra; según el empleo, la SBSE se muestra significativamente más sensitiva

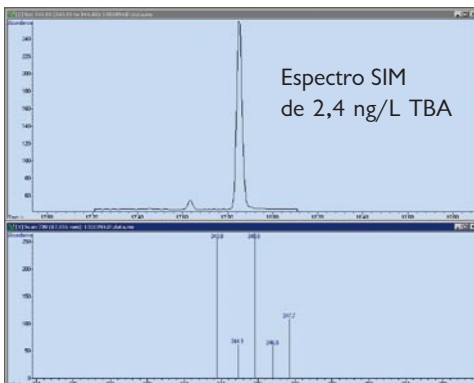


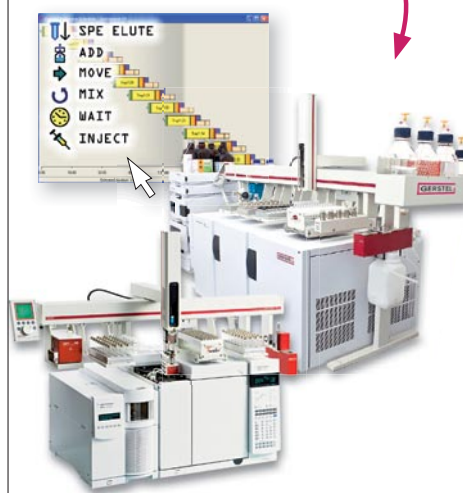
Figura 2B: Ver descripción de la figura 2A.

La herramienta perfecta...

... para los expertos en aire libre.



... para los expertos en GC/MS y LC/MS.



Deje que GERSTEL automatice la preparación de sus muestras.

Pregúntenos qué beneficios le ofrece la tecnología GERSTEL.



Agilent Technologies
Premier Solution Partner

GERSTEL

www.gerstel.com

(debido a la cantidad mucho mayor de PDMS) que el Solid Phase Micro Extraction (SPME). La cuantificación se realiza con la aplicación de 2,4,6-tricloroanisol D5 como estándar interno.

Rápido y sensitivo análisis gracias al twister GERSTEL

La extracción líquido-líquido de varias etapas, empleada antes en el centro del Mosela, requería demasiado trabajo, dinero y tiempo. Horst Rudy: "Había días en que yo estaba en el laboratorio desde la mañana hasta la noche y analizaba sólo cuatro muestras". Si bien las nuevas técnicas de análisis, como la SPME, redujeron drásticamente la duración, sólo eran parcialmente adecuadas para los objetivos del Centro, debido al límite de comprobación de 2,9 ng/L (TCA). "Como queríamos comprobar con seguridad concentraciones en el orden del valor del umbral de olor", dice el experto en análisis de vino. "En

Tabla 2: Desviación estándar bajo condiciones reales laborales tras medición reiterada: 1,5 litros de agua para lavar el corcho fueron homogeneizados y extraídos diez veces con el SBSE (twister GERSTEL). Los análisis se realizaron en tres días consecutivos. Valor medio = 5,9ng/L; desviación estándar $s = 1,26$ ng/L; mín. 4,5 hasta máx. 8,8.

	Lote	TCA [ng/L]
Día 1	1511041	6,1
	1511042	4,9
	1511043	4,7
Día 2	1511044	4,5
	1511045	8,5
	1511046	6,4
	1511047	5,4
Día 3	1511048	7,4
	1511049	6,1
	15110410	5,3

el año 2000 cambiamos nuestra analítica del corcho por la Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) con el twister GERSTEL". La SBSE sería rápida, precisa, automatizable y brindaría, en el caso del TCA, límites de comprobación de 0,3 hasta 0,5 ng/L según nDIN 32645, y su manejo sería, además, extremadamente sencillo: luego de la extracción, el twister se retira de la solución y se lo seca sin frotar. La desorción (de hasta 196 twisters) en la Termal Desorption Unit (TDU) y la inyección de la muestra en el GC 6890/MS 5973 (Agilent Technologies) se realizan en forma totalmente automatizada con el MultiPurposeSampler (MPS) de GERSTEL. "La duración del análisis bajó de seis horas por muestra a 1,5 horas", se alegra Horst Rudy.

Gerstel, Alemania

Anote el 409-301