

OLIGOELEMENTOS EN EL VINO

Ramón Viader Guixá. Laboratorios Viader Análisis S.L.
C/ Narcís Viader 2 , Esglesia 1 Sant Sadurní d'Anoia
Tel 901 116 473 Fax 938 183 127. E-mail: rv@viaderlab.com

Asociación de enólogos. Junio 2004

RESUMEN

Se presenta un resumen de la importancia y significación de los principales oligoelementos que se encuentran en los vinos por su trascendencia enológica, sanitaria y legal.

Introducción

El área de los oligoelementos, tradicionalmente conocidos en una parte de la literatura científica como elementos traza, supone un pequeño pero creciente campo de trabajo dentro de la ciencia enológica. Fue Gabriel Bertrand, considerado como el padre de la investigación de los elementos traza, el acuñador del término Oligoelemento (oligos= escaso). Señaló a la vez su papel "esencial" en los seres vivos.

Una característica común de estos oligoelementos es ser punto de encuentro entre Enología, Análisis instrumental, Toxicología, Nutrición y Enotecnia.

Cuando se aborda esta área de conocimiento desde la perspectiva del laboratorio enológico, enseguida se hace patente la ausencia de obras de consulta. Solamente están disponibles enfoques parciales y la ausencia de publicaciones en castellano es total.

Todos los alimentos contienen elementos minerales o inorgánicos en cantidades y proporciones muy variables. Los elementos inorgánicos constituyen las cenizas que persisten después de la incineración de dichos alimentos incluido el vino, naturalmente. Antes del siglo XIX solo se tenían algunas ideas confusas sobre la naturaleza, el origen y las funciones de los componentes minerales de la materia viva. El primer experimento conocido que demostró claramente la importancia nutritiva de los minerales lo realizó Fordyce en Inglaterra en 1791, quien puso de manifiesto que la alimentación de canarios con una dieta de semillas, como único alimento, requería un suplemento de "tierra calcárea" para mantenerlos sanos y producir huevos.

Hasta 1957 solo se consideraban esenciales para los animales y el hombre los siete elementos siguientes: hierro, yodo, cobre, manganeso, cinc, cobalto y molibdeno. En este mismo año se incorporaron dos más: selenio y cromo (III). Nielsen en 1984 señala como esenciales, además de los citados, los siguientes: arsénico, boro, bromo, cadmio, estaño, flúor, litio, níquel, plomo, silicio y vanadio. Volviendo a Bertrand estableció lo que se conoce actualmente como Ley de Bertrand, que dice textualmente: "Las plantas no pueden vivir con una deficiencia, mientras que un exceso es tóxico" Este principio no se aplica solo a las plantas sino a todos los seres vivos.

Las consideraciones nutricionales de los oligoelementos merecen estudio y consideración amplia que podrán ser quizás objeto de debate en otra ocasión dada la limitación del tiempo asignado a esta ponencia.

Los aspectos toxicológicos preocupan a los enólogos desde hace años (R. Viader 9º Congreso del Cava 09/ 10/ 1991).

Para el propósito de los Códigos Alimentarios bajo los Programas Standards de los Alimentos de la FAO/ WHO, contaminación significa: *"Cualquier sustancia no intencionalmente añadida a los alimentos, que está presente en los mismos como resultado de la producción (incluyendo operaciones de obtención agrícola, animales domésticos y veterinaria), manufactura procesado, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o almacenaje de tales alimentos o como resultado de la contaminación ambiental. El término no incluye fragmentos de insectos, pelos de roedores y otras materias extrañas"* (FAO /WHO, 1984).

Recientemente, gracias a los notables avances de las técnicas analíticas hemos sabido más acerca de la toxicidad de los metales puesto que esta toxicidad va íntimamente ligada a la dinámica de absorción del metal en los procesos metabólicos y esta absorción a su vez está ligada a la especiación química del metal. La fracción de metal absorbida se fija formando metaloproteínas y metaloenzimas.

Presentamos a continuación algunos de los metales más significativos que se encuentran en cantidades a nivel de microgramo (oligoelemento) pero que sin embargo tienen cierta significación. No hablaremos pues de los que se encuentran en cantidades elevadas (Na, K, Ca, Mg).

Todos ellos tienen características comunes:

1- Se encuentran en casi todos los vinos del mundo puesto que los suelos son más o menos ricos en estos elementos y son absorbidos por las raíces de las vides en cantidades distintas sobretodo en función del pH del suelo. En general en suelos ácidos la absorción de estos metales es mayor.

2- Sus niveles en los vinos pueden verse aumentados como consecuencia de las actividades antrópicas.

3- En el organismo humano su biodisponibilidad viene determinada por la naturaleza de los ligandos a los que se unen.

4- Sus concentraciones en los vinos deben ser tenidas en cuenta por sus efectos sobre la estabilidad posterior de los mismos, sus posibles efectos sobre la salud y sus restricciones legales.

COBRE

El valor máximo admitido para este elemento es de 1.0 mg/L. Sin embargo el problema que tenemos planteado actualmente no es debido a un exceso como en otros tiempos pasados sino a un déficit. El cobre se encuentra de forma natural en todos los vinos aunque sus contenidos han disminuido notablemente en los últimos años debido a que su uso en el viñedo se ha visto sustituido por anticriptogámicos orgánicos de síntesis, sistémicos, quizás más efectivos. Niveles superiores a 300 microgramos/L pueden provocar una quiebra cúprica que se manifiesta con una opalescencia debida a la formación de sulfuro cúprico coloidal o también de fosfato cúprico. Un nivel inferior a éste puede provocar con frecuencia aromas de reducción. Para paliar este desagradable fenómeno que presentan algunos vinos la adición de sulfato de cobre se hace necesaria. La práctica está autorizada. (Anexo IV del Reglamento CE nº 1493 / 1999 y Título II del Reglamento CE nº 1622 / 2000). El cobre se absorbe por el organismo de forma libre y no hay evidencias de intoxicaciones por cobre.

ZINC

La cantidad de Zinc en el mosto es bastante elevada del orden de 1.2 mg/L. Tras la fermentación, gran parte se ha perdido precipitado en forma de sulfuro. El Zinc es imprescindible para el metabolismo de algunas levaduras puesto que actúa como integrante de ciertas metaloenzimas responsables del transporte activo de los azúcares al interior celular. Cantidades inferiores a 0.3 mg/L pueden dificultar la fermentación. Su carencia puede corregirse mediante la adición de sulfato de Zinc, práctica autorizada por la O.I.V. El Zinc es muy importante para nuestro organismo. Infiuye en la actividad de unos 300 enzimas y su déficit se traduce en un retraso en el crecimiento y en un depleción del sentido del gusto y del olfato. Una botella de vino aporta nada más que una centésima parte de las necesidades diarias de este metal.

Existe un límite legal de 5.0 mg/L.

PLOMO

Actualmente y afortunadamente, los niveles de plomo en los vinos se encuentran por debajo de los niveles máximos autorizados. (200mcg/L O.I.V. 50 mcg/L en California) Sin embargo es necesario no bajar la guardia debido a que las autoridades sanitarias de todos los países han trazado un programa "a plazos" para exigir un cada vez, menor contenido en plomo. En las aguas de consumo por ejemplo, desde el 1 de enero de 2004 en toda Europa el límite máximo es de 25 microgramos /L, la mitad del valor máximo del año pasado, para llegar al 2014 con sólo 10 mcg/L. El vino presume que correrá una suerte paralela.

La contaminación ambiental de los viñedos por gasolinas aditivadas con plomo-tetraetilo, por lluvia ácida, por polvo y otras causas de origen antrópico, han sido unas de las fuentes de plomo en los vinos. Actualmente estas causas han disminuido muchísimo. Los materiales de bodega antiguos sustituidos por el acero inoxidable han constituido también una gran mejora en este aspecto. Cabe señalar además que el abandono de ciertos productos fitosanitarios tradicionales como el caldo bordelés (por los contenidos en plomo que presentaba el sulfato de cobre) han ayudado también a esta rebaja.

Afortunadamente y a diferencia muy significativa con el agua, el plomo en el vino se encuentra en más de un 80% acompañado con polisacáridos de diversas clases y por lo tanto en una forma química no asimilable por nuestro organismo, lo cual contribuye a disminuir notablemente su toxicidad. Gracias a este hecho, se han iniciado estudios para descubrir en que forma química se encuentran estos oligoelementos en los vinos. Es lo que se conoce como "Especiación". En un futuro muy próximo ya no hablaremos de Plomo, Cadmio, Cromo, etc., sino de sus respectivos quelatos.

CADMIO

Es poco significativo desde el punto de vista enológico. Sus concentraciones en los vinos son muy bajas. Por ser un metal tóxico su límite es también muy bajo, actualmente de 10 microgramos por litro pero probablemente en breve este valor se reducirá a la mitad. Afortunadamente del cadmio que ingerimos sólo absorbemos un 2-7%. Desconocemos el posible efecto del cadmio contenido en la saliva, sobre la percepción gustativa. Los fumadores tienen el doble de cadmio.

ALUMINIO

Al igual que el zinc, su concentración en el mosto suele ser muy alta del orden de 3 a 8 mg/L. Sin embargo después de la fermentación queda reducida su presencia alrededor de 1 mg/L. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que algunas bentonitas ceden aluminio.

El aluminio es tóxico. Afortunadamente sólo absorbemos el 1% de lo que ingerimos, no obstante, para las aguas de consumo público se ha establecido un valor máximo de 200 microgramos/ litro(R.D. 140/ 2003). Muchos vinos superan con creces este valor por lo cual entendemos que a la vista de lo que ha ido ocurriendo en el ámbito legislativo alimentario, será conveniente prestar atención a este metal y estudiar las metodologías de elaboración encaminadas a reducir su presencia.

FLÚOR

El flúor se encuentra como casi todos los elementos del sistema periódico, de forma natural en los vinos, en las aguas y en la mayoría de los alimentos aunque en cantidades muy bajas. En los vinos su concentración varía en función de su origen, del terreno del viñedo. Es muy tóxico y no tiene ningún significado enológico. Los valores encontrados son siempre bajos del orden de 0.2 a 0.5

mg/L. Su toxicidad inmediata sólo puede ser debida al uso fraudulento del fluoruro sódico como antifermento, sin embargo puede producirse toxicidad a largo plazo si la ingesta diaria supera los 8 mg. Algunas aguas minerales superan los 7mg/L y las autoridades sanitarias hacen "mutis por el foro". En el vino su límite está fijado en 1.0 mg/L.(O.I.V.) 3.0 mg/l para los vinos elaborados en Estados Unidos, transitoriamente, por el uso de la Criolita para la lucha contra la Harrisinia.

LITIO

Junto con el selenio son los dos elementos menos estudiados en los vinos. Su contenido no es sin embargo despreciable: De 0.04 a 0.12 mg/L. A título de curiosidad citaremos que la famosa bebida "Seven Up" contenía en los años 80, cloruro de Litio como sustituto del cloruro sódico. Este uso indebido provocó intoxicaciones y algunas muertes.

Actualmente el litio, en forma de carbonato, se utiliza con bastante éxito en el tratamiento de ciertas depresiones. Sería interesante estudiar el efecto de la ingesta moderada de litio sobre la salud mental de los consumidores de vino. ¿Estamos de mejor humor? ¿Somos quizás menos depresivos?.

SELENIO

Así como no tenemos clara la significación del litio, el selenio fue declarado por la OMS como un oligoelemento esencial. Es escaso en determinados suelos vitícolas como EEUU, Nueva Zelanda y también en los países nórdicos de Europa. A pH elevado como es el caso de la mayoría de zonas vitícolas de España, se encuentra como selenato pero después en el vino lo encontramos unido a determinados aminoácidos formando selenometionina, selenocisteína y selenocistina. Por su estructura electrónica tan parecida a la del azufre, el selenio puede sustituir a éste en determinadas estructuras biológicas de modo que es presumible una relación entre niveles bajos de selenio y la facilidad de aparición de olores y gustos a reducido en los vinos. Los valores normales están entre 15 y 30 microgramos/L. A parte de resolver este inconveniente, es bueno que los vinos tengan valores altos de selenio puesto que a nivel bioquímico interviene en muy diversos procesos enzimáticos, especialmente el enzima Glutation Peroxidasa, cuya función primordial es proteger al organismo de la acción citotóxica de los hidroperóxidos y de los radicales libres. Sobre este tema publiqué en la Revista ACE en 1995 unos trabajos sobre el efecto antioxidante de los vinos. Media botella de vino al día (10 mcg) cubre sobradamente las necesidades de selenio. En tiendas especializadas de "Macrobiótica"(¿) venden grageas de selenio más vitaminas A, C y E. Personalmente prefiero tres copas de vino y media docenita de ostras que es lo mismo, pero muy distinto.

ARSÉNICO

Como en casos anteriores, el límite máximo del arsénico es muy superior al que encontramos en los vinos. Límite de 200 mcg/L frente a menos de 25 mcg/L en general. También el arsénico no viaja sólo, lo hace en compañía de la betaína

formando arsenobetaína no absorbible. Betaína sin embargo, casi no hay en los vinos a menos que se trate de vinos adicionados de azúcar como sería el caso de los cavas. Aún así, la betaína sólo se encuentra en la remolacha. No está bien demostrada la esencialidad del arsénico para la raza humana, sin embargo al parecer, un poco de arsénico no es malo. Para determinadas infecciones intestinales así como, ciertas dermatitis, tienen su tratamiento de elección en derivados arsenicales.

COBALTO

Citamos este elemento porque tiene una restricción concretamente en Canadá. El cobalto aunque integrante de la vitamina B12 no tiene interés nutricional aunque sí toxicológico. Hasta 1990, se utilizaba una determinada sal de cobalto como espumante de las cervezas y se prohibió por que muchos bebedores de cerveza murieron por cardiotoxicidad (insuficiencia cardíaca, trastornos del ritmo y finalmente necrosis miocárdica). De momento disponemos de muy pocos datos analíticos para abundar más en el tema.

BROMO

No es un oligoelemento esencial y en los vinos su presencia es testimonial. De 0.2 a 0.4 mg/L. En los vinos tintos suelen encontrarse valores ligeramente más altos aunque casi nunca superando el límite de 1.0 mg/L. El bromo sólo presenta toxicidad en su estado puro y elemental, gaseoso.

BORO

El Boro se encuentra en muy pequeñas cantidades en casi todos los alimentos y está muy poco estudiado en los vinos. Su toxicidad depende de la forma química en que se encuentra. Así los boratos son de toxicidad baja, el ácido bórico de toxicidad moderada y los boranos de toxicidad elevada. Es por este motivo probablemente que la O.I.V. marcó en su día un máximo de boro en los vinos, de 80 mg/l expresados en ácido bórico. En Alemania sin embargo fueron mucho más restrictivos y el límite máximo es de tan solo 35 mg/l. Los vinos suelen encontrarse entre 18 y 30 mg/l.

BIBLIOGRAFÍA

- 1-J.A. Cocho, J.F. Escanero, J.M: González de Buitrago. Elementos traza: Aspectos bioquímicos analíticos y clínicos. Ed. Sociedad Española de Bioquímica Clínica. Enero 1998.
- 2-Viader R. "Análisis de l'Arsènic en vins i productes derivats del raïm." ACE. Revista d'Enologia. 1986; 9: 26-27.
- 3-Viader R. "Avaluació de les propietats antioxidants del ví mitjançant l'estudi de les activitats enzimàtiques glutatión peroxidasa i superòxid dismutasa en humans"ACE. Revista d'Enologia. 1995; 34: 10-14.
- 4-Vallés M. Viader R. "El catió Alumini en el most i en el ví" ACE. Revista d'Enologia 1998. 45: 12-17.
- 5-Viader R. "Análisis de vinos por absorción atómica". La Semana Vitivinícola. 1981; 1821-1822 : 2497-2501.
- 6- Viader R., Conferencia. *El vino en el contexto social. Influencia del vino en el metabolismo.* Jornada Internacional sobre el Vino y la Salud Vilafranca del Penedés 23/05/1987.
- 7- Viader R., Conferencia. *Problemas que se presentan a nivel de comercio internacional por la presencia y /o el contenido de determinados componentes del cava.* 9º Congreso del Cava Sant Sadurní de Noya 09/10/1991.
- 8- Viader R., Conferencia. *Análisis de riesgos y Control de Puntos Críticos (ARCPC) en las empresas vinícolas.* Jornadas Técnicas Firaví 95 Vilafranca del Penedés 21/04/1995.
- 9- Viader R., Conferencia. *Componentes inorgánicos del vino y su influencia sobre la salud humana.* 1ª Reunión de LASVIN. Oporto 25/05/1995.