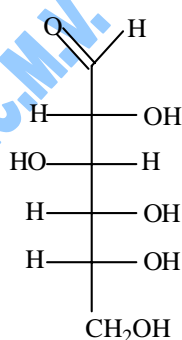


Azúcar en vinos

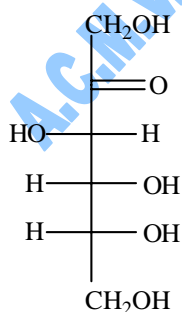
El mosto de uva y el vino contienen naturalmente pentosas y hexosas que constituyen lo que en el análisis de vinos se denomina azúcares reductores, porque reducen al Licor de Fehling y al Ferricianuro de potasio.

El vino contiene las siguientes hexosas:

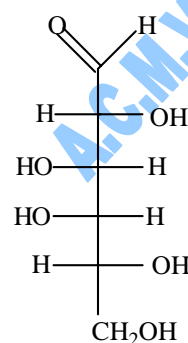
- La D-glucosa, llamada también dextrosa porque desvía hacia la derecha la luz polarizada; es un azúcar con función pseudoaldehídica o aldosa.
- La D-fructosa, denominada también levulosa porque tiene un poder rotatorio hacia la izquierda, es un azúcar con función pseudocetónica o cetosa.
- Se han señalado también pequeñas cantidades de D-galactosa del orden de 100 mg/L (Carles, 1962; Esau y Amerine, 1964)



D - Glucosa

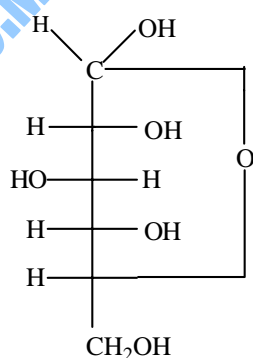


D- Fructosa

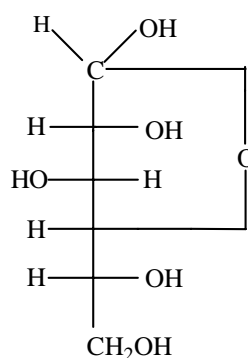


D - Galactosa

La función pseudoaldehídica se escribe haciendo aparecer un ciclo oxigenado de 5 o 6 eslabones. Es así como existen dos formas cíclicas de la glucosa, la glucofuranosa y la glucopiranosas:

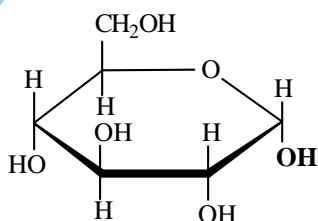


D - glucopiranosas

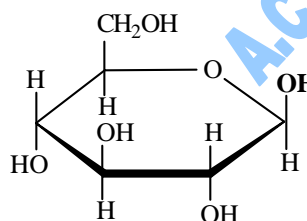


D - glucofuranosa

Por otra parte, a cada forma corresponden dos isómeros α y β , que tienen poderes rotatorios diferentes. Se representa su fórmula figurando el ciclo oxigenado en el espacio perpendicular al plano de la página, encontrándose los radicales sobre y debajo del ciclo.



α - D - (+) - Glucosa
poder rotatorio $[\alpha]_D = +113^\circ 4$



β - D - (+) - Glucosa
poder rotatorio $[\alpha]_D = +19^\circ 7$

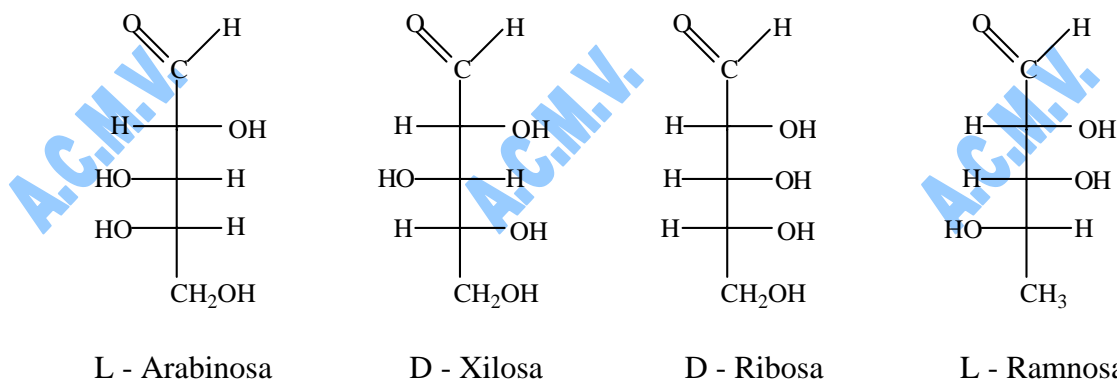
Al colocar glucosa en solución, el equilibrio entre las dos formas (α y β) no se establece de inmediato, y el poder rotatorio se fija sólo al cabo de cierto tiempo a $+52^\circ 5$; este fenómeno se conoce como mutarrotación.

El jugo de uva contiene de un 15 a un 25% de glúcidos compuestos por glucosa y fructosa. Los azúcares se almacenan en el grano de uva durante su maduración. Los productos de fotosíntesis de la hoja y los de reserva, se hidrolizan: la sacarosa en glucosa y fructosa y el almidón en glucosa, y es bajo la forma de azúcares reductores que ocurre la migración hacia el grano. En la uva verde hay más glucosa que fructosa, pero en el curso de la maduración la proporción de fructosa aumenta y finalmente, en la madurez, para el caso de las viníferas la relación glucosa/fructosa (G/F) está cerca de 0,95. La relación G/F baja rápidamente durante la fermentación; la generalidad de las levaduras de los vinos hace fermentar más activamente la glucosa que la fructosa (ver cuadro)

	Glucosa (g/l)	Fructosa (g/l)	Glucosa/Fructosa
Mosto antes de la fermentación	123	126	0,97
Alcohol formado 0,7°GL	111	125	0,88
Alcohol formado 5,3°GL	57	103	0,55
Alcohol formado 12,4°GL	8	32	0,25

La mayor parte del azúcar que todavía permanece hacia el final de la fermentación es la fructosa. La fructosa tiene un sabor mucho más azucarado que la glucosa e incluso más que la sacarosa. En los vinos completamente fermentados siempre queda una fracción de fructosa como así también de glucosa.

En los vinos existen siempre pequeñas cantidades de pentosas, pudiendo ir de 0,3 a, excepcionalmente, 2g/L. Existirían en los mostos combinadas y serían liberadas en el curso de la fermentación (Esau, 1967). Son infermentescibles por las levaduras, y más abundantes en los vinos tintos que en los blancos, sobre todo en los de prensa. Esta diferencia se debe a que las partes sólidas del racimo, cáscaras y, eventualmente, escobajos, sean más ricas en pentosas y pentosanas que la pulpa. Las pentosas están compuestas de arabinosa, presente en todos los vinos; la xilosa se ha identificado a menudo (Weiwers, 1906; Guichard, 1953; Melamed, 1962; Carles, 1962; Esau y Amerine, 1964). Melamed encontró entre 260 y 1650mg de arabinosa y entre 0 y 440mg de xilosa por litro, en una serie de vinos franceses. La ribosa y la ramnosa se agregaron más recientemente a esta lista; sus tenores se acercan a los 100mg/L (Carles 1962; Esau y Amerine, 1964)



El papel que desempeñan los azúcares reductores en el gusto del vino es importante; en los secos, 2 a 3 gramos suplementarios por litro son sensibles a una degustación atenta. La naturaleza de los azúcares de un vino modifica la impresión azucarada; no todos los azúcares presentan, en efecto, la misma intensidad de gusto azucarado. Si se toma el sabor azucarado de la sacarosa por unidad, el poder azucarante de la fructosa es de 1,73, el de la glucosa de 0,74 y el de las pentosas de 0,40. En consecuencia, para un mismo tenor de azúcares reductores, el sabor azucarado de un vino dulce depende en gran medida de la relación glucosa/fructosa.

La glucosa y la fructosa pueden ser fermentadas por las bacterias lácticas heterofermentarias, con formación de ácidos láctico y acético. Cuando dichas bacterias se desarrollan en una fermentación alcohólica defectuosa, estos ácidos se forman en abundancia a expensas de los azúcares: trátase de la “picadura láctica”. Normalmente, durante la fermentación maloláctica, los débiles tenores en azúcares reductores de los vinos secos disminuyen y, especialmente, la glucosa y la arabinosa.

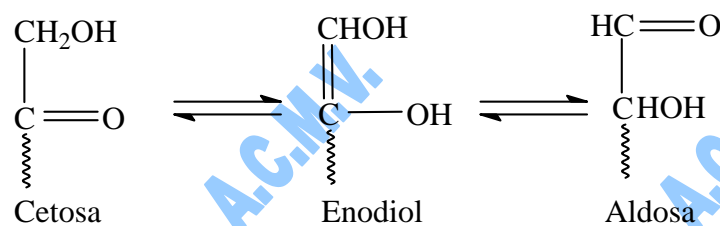
Esau y Amerine (1964) señalaron, entre los azúcares reductores de los vinos, pequeñas cantidades de heptosas y octosas.

Puesto que los monosacáridos contienen grupos carbonilo y alcohol, pueden sufrir los tipos de reacciones que son característicos de aldehídos, cetonas y alcoholes.

Los aldehídos se oxidan con facilidad a ácidos carboxílicos por la acción de agentes oxidantes suaves. Por consiguiente, son buenos agentes reductores. Las aldosas tienen la misma propiedad química. Si se usa un complejo de Cu^{2+} en condiciones básicas, un precipitado de óxido de cobre (I) indica un agente reductor o, en el caso de los azúcares, un azúcar reductor. Esto se conoce como prueba de Fehling (complejo de cobre y tartrato)

Puesto que ambas formas α - y β - de un sacárido están en equilibrio con el carbonilo, no hay obstáculo para que las formas cíclicas reaccionen.

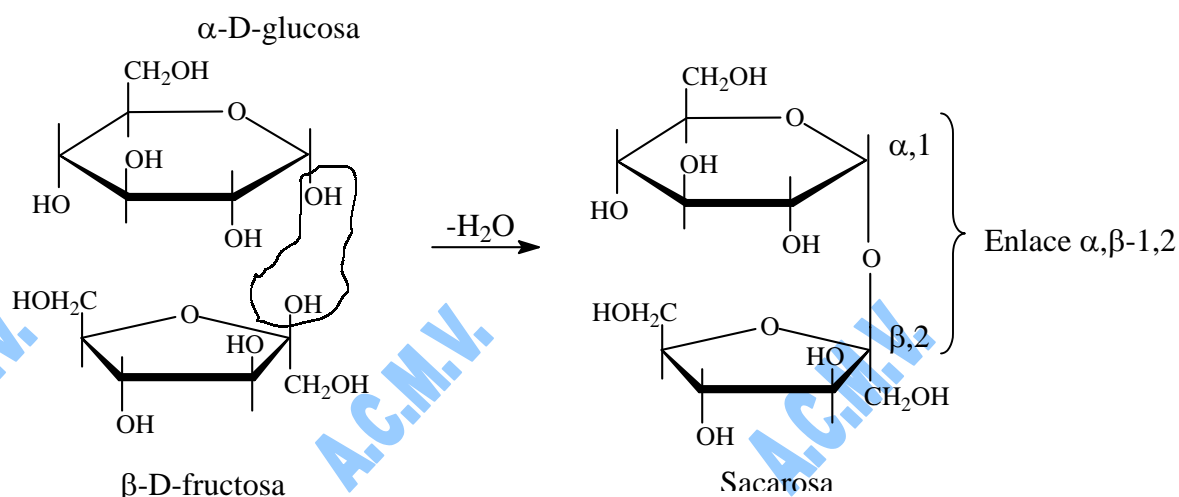
Las cetonas orgánicas normales no reaccionan con agentes oxidantes moderados; es decir, dan resultados negativos con la prueba de Fehling. Sin embargo, las cetosas son azúcares reductores porque como compuestos 2-oxo con un grupo alcohol adyacente, se pueden tautomerizar rápidamente a aldosas y oxidarse así.



Tautomerización de cetosas

Sólo existen vestigios de disacáridos y trisacáridos en los vinos los cuales son sacarosa, maltosa, lactosa, melibiosa y rafinosa. La existencia de sacarosa en las uvas fue muy discutida. A menudo la tasa es muy débil, pero a veces, sin embargo, no despreciable. Algunos ejemplos se han tomado de tenores de sacarosa comprendidos entre 2 y 5g/L de jugo. Hidrolizada durante la fermentación, la sacarosa puede ser dosificada en el vino sólo si fue introducida recientemente.

La sacarosa (azúcar ordinario de mesa) es un disacárido compuesto de una unidad de glucosa y una de fructosa unidas por un enlace glicosídico entre dos carbonos anoméricos, un enlace α,β -1,2. Los carbonos anoméricos de ambas unidades participan en el enlace glicosídico y, por consiguiente, ninguna de las dos unidades se puede abrir a la aldosa o cetosa libre. Por esta razón la sacarosa es un azúcar no reductor; es decir, no da una prueba positiva de Fehling.



Dosificación de azúcares reductores en vinos

Determinación de azúcares por métodos químicos

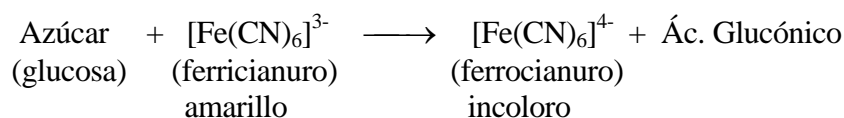
Para realizar la dosificación de azúcares por métodos químicos las soluciones deben ser límpidas (sin borras) y decoloradas. Para ello se utiliza la defecación que es la separación natural o provocada de las sustancias sólidas, residuos orgánicos del mosto o vino y se realiza por medio del carbón vegetal, plomo en polvo finamente dividido o la combinación de las dos.

El azúcar es reductor porque reduce al FERRICIANURO DE POTASIO y al licor de FEHLING. Los azúcares al oxidarse pierden electrones y se transforman en ácidos.

Decoloración por carbón

Ya que no es necesaria una gran precisión, se opera de manera simple y rápida agregando a 50mL de vino, 0,5 a 2 g de carbón en polvo, según la intensidad de la decoloración. Se debe elegir un carbón activado que tenga un fuerte poder decolorante. Se emplea la cantidad necesaria para la decoloración del vino. Se agita enérgicamente y se filtra sobre papel plegado. El empleo de carbón en fuertes dosis para los vinos tintos tiene un inconveniente: puede retener, según su calidad y el exceso que se le agregue, cierta proporción de azúcares reductores. Para los vinos blancos dulces o los mostos, que deben estar diluidos para determinar el poder reductor, la decoloración que se hace después de la dilución, se logra con pequeñas cantidades de carbón. Cuando un vino blanco está diluido 10 veces, habitualmente no es necesario proceder a una decoloración.

Método del Ferricianuro de Potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$)



$$\begin{array}{ccc} \text{Vol gastado de mosto} & \text{_____} & \text{Título (g Az)} \\ 1000 \text{ mL} & \text{_____} & \times \end{array}$$

$$\frac{\text{gAz}}{\text{L.vino}} = \frac{1000 \times T}{\text{V.G.vino}}$$

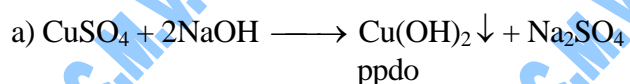
El método es exacto para dosificar azúcares siempre que el V.G. (volumen gastado) esté entre 1 y 5mL (ver técnica)

Método del Licor de Fehling

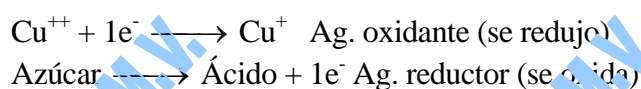
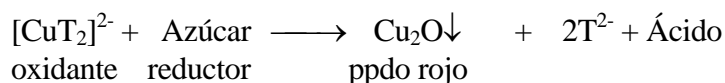
El licor de Fehling se compone de dos soluciones A y B:

La solución A es tartrato doble de sodio y potasio (Na^+ y K^+) y es incolora, la solución B es $CuSO_4 + H_2O$ y es de color celeste.

Las soluciones se combinan en el momento de usarlas.

REACCIONES:

c) Caliento y agrego vino (que tiene azúcar)



El método es exacto para dosificar azúcares siempre que el V.G. (volumen gastado) sea mayor que 5mL.

REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN (REDOX)

Agente oxidante - oxida - se reduce - gana electrones

Agente reductor - reduce - se oxida - pierde electrones

Bibliografía

Philip S. Bailey, Jr., Christina A. Bailey, QUÍMICA ORGÁNICA, Conceptos y aplicaciones, 5ª. Ed., 1995.

Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribéreau-Gayon, P., CIENCIAS Y TÉCNICAS DEL VINO, Tomo I, 1ª. Ed. En español, 1980.