VINO Y QUÍMICA

SEBASTIÁN N. DELGADO DÍAZ

LA HUELLA DEL azufre EN LOS VINOS

SEBASTIÁN N. DELGADO DÍAZ

La huella del azufre en los vinos

El azufre es un elemento esencial que forma parte de ciertos aminoácidos necesarios para la síntesis de proteínas de los seres vivos. En el organismo humano interviene en numerosas reacciones bioquímicas que previenen el desarrollo de ciertas enfermedades, atribuidas al estrés oxidativo, tales como el envejecimiento o algunas enfermedades neurodegenerativas; así por ejemplo, el glutatión es una pequeña proteína presente en todas las células y que actúa como potente antioxidante natural, que se regenera cuando se agota, y debe su acción al átomo de azufre presente en uno de sus tres aminoácidos, la cisteína. En las plantas, las proteínas vegetales y ciertas hormonas esenciales contienen azufre en su constitución, y forma parte del conjunto de defensas frente a agentes externos.

Si bien algunos compuestos de azufre en estado puro, o en concentraciones muy altas, resultan muy tóxicos para la salud, los mismos a muy bajas concentraciones resultan beneficiosos para el organismo humano. Muchos de los vegetales que usamos en nuestra dieta habitual, tales como la cebolla, el brócoli, el ajo y otras más, contienen compuestos azufrados considerados beneficiosos; ciertos alimentos se mantienen en buen estado gracias al uso de compuestos de azufre que actúan como conservantes autorizados, en dosis controladas, como es el caso de los sulfitos, si bien es cierto que pueden ser nocivos para personas alérgicas a estas sustancias.

En el caso particular de los vinos, la presencia de compuestos de azufre se asocia a los aromas desagradables de reducción, y en muchas ocasiones se atribuye exclusivamente al uso del azufre o sus compuestos en las prácticas de vinificación y conservación de los vinos. Sin embargo, hoy en día es suficientemente conocido que los compuestos de azufre están presentes en la uva y en el mosto, independientemente de su aporte externo, e intervienen en los mecanismos bioquímicos de la levadura durante el proceso fermentativo, aportando compuestos que potencian positivamente el perfil aromático de los vinos, si bien pueden convertirse en componentes de bajo valor aromático cuando se dan condiciones reductoras.

En este artículo se pretende dar una visión general de la huella del azufre en los vinos, destacando aquellos aspectos de mayor interés enológico, tratando de explicar, de la forma más sencilla y breve posible, el por qué y el cómo intervienen y se transforman estos compuestos azufrados presentes en los mostos y vinos.

Si bien el contenido y el formato del artículo deberían tener un carácter divulgativo, resulta difícil inhibirse de ciertos términos técnicos, en parte químicos aunque elementales, para explicar el comportamiento y la importancia de estos compuestos azufrados en los vinos.

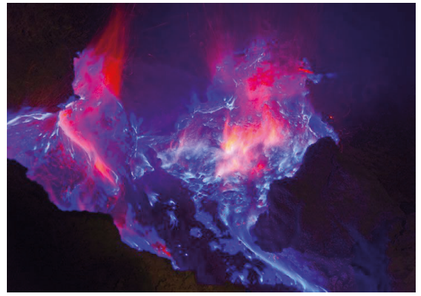
El azufre, conocido hasta en el infierno…

El azufre, que también fue denominado en la antigüedad como “piedra inflamable”, es una sustancia natural conocida y utilizada desde tiempos remotos por diversas culturas. Los griegos y los romanos le atribuían propiedades medicinales y los egipcios lo utilizaban, quemándolo, en la purificación de los templos. Homero (siglo IX a.C.) cita en la *Odisea* la quema del azufre como remedio al aire malsano para evitar la pestilencia.

También en el *Génesis* los hebreos decían que Dios hizo llover azufre y fuego desde el cielo sobre Sodoma y Gomorra.

El azufre se ha relacionado con el infierno, tal que en el *Apocalipsis* se dice que el diablo será lanzado a un “lago de fuego y azufre”.

En la Edad Media se consideraba que los volcanes eran la entrada a los infiernos subterráneos, pues los gases asfixiantes del azufre eran emitidos por Satanás.



Por otra parte, los antiguos alquimistas consideraban que el azufre era el componente que le faltaba a la piedra filosofal para poder fabricar oro.

La palabra azufre tiene su etimología en el latín, ***sulphurium,*** que a su vez procede del sánscrito ***sulbari*** (significa que "el cobre pierde su valor al unirse al azufre"). De aquí que el símbolo químico del azufre se represente por **S**.

El azufre, en forma libre, se encuentra en aguas termales, en depósitos volcánicos y en yacimientos subterráneos en diversos lugares del mundo.

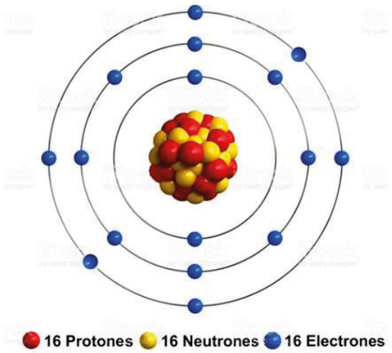
En estado combinado se encuentra en muchos minerales, especialmente como sulfuros (pirita y galena) y sulfatos (yeso) así como formando parte de compuestos orgánicos tales como proteínas animales y vegetales.

Para comprender el comportamiento del azufre y de sus compuestos en los vinos, desde el inicio de la fermentación hasta el posible envejecimiento, se hace necesario introducir unas nociones químicas elementales, sin pretender alterar de forma significativa el carácter divulgativo que debe tener este artículo.

Azufre, un elemento químico muy reactivo

El azufre fue reconocido como elemento químico en 1777 por Antoine-Laurent de Lavoisier, químico, biólogo y economista francés, considerado como el «padre de la química moderna».

Desde el punto de vista de la química, el azufre está situado en el grupo 16, periodo 3 de la tabla periódica de los elementos, donde figura con número atómico 16 y masa atómica 32. Está clasificado dentro del grupo de los no metales y sus estados comunes de oxidación (también denominados estados de valencia) son -2, +2, +4 y +6 (el azufre elemento –o azufre elemental– tiene estado de oxidación cero); el estado -2 corresponde a la situación de S reducido al máximo, por ejemplo en los sulfuros (sulfuro de cinc o blenda: ZnS; sulfuro de hidrógeno: H_2S) y el estado de +6 corresponde a la situación de S oxidado al máximo, por ejemplo en sulfatos (yeso o sulfato de calcio: $CaSO_4$). Esta variedad de posibles estados de oxidación da lugar a la existencia de una gran variedad de compuestos azufrados. El azufre es un elemento muy reactivo, capaz de combinarse con la mayoría del resto de los elementos, metálicos y no metálicos, así como con moléculas orgánicas. Los compuestos orgánicos que contienen azufre, tales como ciertos aminoácidos y proteínas animales y vegetales, resultan esenciales para la vida.

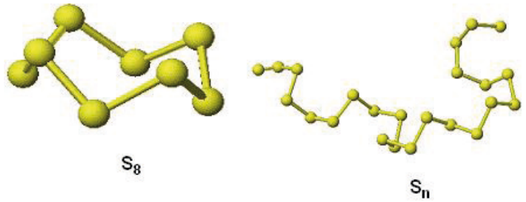


El carácter reactivo del azufre está íntimamente relacionado con su estructura atómica, y de manera más específica con su configuración electrónica externa.

Según el modelo atómico simplificado, el átomo de azufre dispone de un núcleo compacto y denso que contiene 16 neutrones (carga eléctrica neutra) y 16 protones (carga +), equilibrados eléctricamente por 16 electrones (carga -) situados externamente en tres niveles energéticos: 2 electrones en el primer nivel, 8 en el segundo y 6 en el tercero (llamado nivel o capa de valencia). El número de protones identifica su número atómico y la masa de su núcleo (16 protones + 16 neutrones) representa prácticamente su masa atómica (se mide en unidades de masa atómica: uma), pues la masa de los electrones es muy pequeña frente a la del núcleo. Algunos de los átomos pueden contener un número diferente de neutrones, formando así los denominados isótopos del elemento (por ejemplo el isótopo estable S^{34}, con 18 neutrones), algunos son estables pero en su mayoría son inestables.

De forma simplista se puede indicar que la última capa de electrones es la que interviene en la formación de enlaces químicos con otros elementos o sustancias, intercambiando o compartiendo electrones según un conjunto de reglas o leyes físico-químicas relacionadas con los estados de energía.

El azufre en estado sólido es de color amarillo fuerte y arde, con llama de color azul, desprendiendo dióxido de azufre (SO_2), gas irritante y muy tóxico, de olor muy penetrante, que a altas concentraciones es capaz de saturar rápidamente el sistema olfativo humano, con el consiguiente peligro de no poder detectar su presencia.



Cuando el azufre sólido se calienta (sin combustión) hasta fundir, se obtiene un líquido de color ámbar transparente que fluye con facilidad, formado por moléculas S_8 de azufre en forma de anillos. A medida que la temperatura aumenta, estos anillos comienzan a romperse para formar cadenas en forma helicoidal, que conforme van creciendo en tamaño la viscosidad del líquido va aumentando.

Azufre, viejo amigo de la viña y de la bodega

El azufre en estado sólido, en forma de fino polvo amarillo, se ha usado desde tiempos remotos en la agricultura, y de forma específica en el cuidado de la viña y en la limpieza y desinfección de las bodegas y de sus envases de almacenamiento y conservación del vino.

I. Uso en la viña

Es un producto barato, que se suele adquirir comercialmente como azufre micronizado, y que presenta eficacia demostrada ante enfermedades comunes del viñedo tales como el mildiu y el oídio, controlando su propagación, además de actuar como acaricida al generar un ambiente hostil para los ácaros.

El azufre está aceptado como tratamiento en cultivos ecológicos, aunque su uso no se limita a proteger el cultivo de plagas y enfermedades, pues también se puede aplicar como reductor del pH de suelos alcalinos, pues el azufre elemental puede oxidarse con el oxígeno del aire para convertirse en dióxido de azufre (SO_2), y posteriormente en trióxido (SO_3), el cual en presencia de agua forma ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este tipo de transformación del azufre también puede ocurrir sobre las hojas de las plantas cuando la temperatura ambiente es alta, como las típicas del verano.

El azufre, al igual que el nitrógeno, el fósforo y el potasio, está considerado como un fertilizante natural, un macronutriente que actúa como bioestimulante del viñedo dada su participación esencial en la formación de proteínas vegetales mediante el desarrollo de ciertos aminoácidos tales como la cisteína y la metionina, así como favorecer la síntesis de ácidos grasos y vitaminas, muy importantes para el desarrollo de la vid.

II. Uso en bodega y en vinificación

El uso de "la mecha de azufre" en bodega para quemarla en el interior de los depósitos de madera (barricas), para conseguir su desinfección antes de dedicarlos al almacenamiento del vino, es una práctica muy antigua. El resultado de la combustión de azufre en presencia de aire en el interior del envase es doble: por una parte, se reduce el contenido de oxígeno en la atmósfera interior, y por otra, se forma dióxido de azufre (SO_2), gas que actúa como agente antiséptico y antioxidante, manteniendo, por tanto, un ambiente reductor. Sin embargo, hoy en día se continúa utilizando pero en forma de disolución de sulfuroso en agua, en concentraciones perfectamente conocidas para dosificaciones controladas. Es muy común utilizar metabisulfito potásico ($K_2O_5S_2$), en forma sólida o en disolución, que en medio ácido como el mosto o el vino, libera SO_2 al medio.

La combinación del SO_2 con el agua da lugar a una reacción en la que se forma ácido sulfuroso (H_2SO_3), el cual se disocia al instante en bisulfito (HSO_3^-) y sulfito (SO_3^{-2}). La proporción entre los tres componentes depende del pH del medio y en menor medida de la temperatura. Cuanto más bajo sea el pH del vino, mayor será la concentración de la forma activa SO_2 (sulfuroso libre); en el intervalo de pH típico de los vinos, entre 3 y 4, el mayor porcentaje es de bisulfito,

y un pequeño porcentaje de sulfito (ninguna de estas dos formas tiene propiedades protectoras del vino) y otro pequeño porcentaje de SO_2 , que es la especie que posee propiedades antisépticas y antioxidantes. La forma bisulfito se combina con varios componentes orgánicos presentes en el vino, tales como polifenoles, azúcares, aldehídos, cetonas y otros, dando lugar al denominado sulfuroso combinado. La suma del sulfuroso libre y del combinado es el sulfuroso total.

III. Efectos beneficiosos y efectos no deseados

Entre los efectos beneficiosos del SO2 en los vinos cabe citar los siguientes:

- Actúa contra la oxidación de sustancias orgánicas importantes del vino; el oxidante se deriva preferentemente hacia el SO_2 para convertirlo en SO_3 (en esta oxidación el S pasa del estado de oxidación +4 a +6).
- Evita ciertas contaminaciones microbianas. El sulfuroso inhibe el desarrollo de microorganismos tales como levaduras no Saccharomyces poco productoras de alcohol, bacterias lácticas y, en menor medida, las bacterias acéticas.
- Capacidad disgregante. Es capaz de romper las paredes celulares de la piel de la uva y favorecer la extracción de compuestos tales como antocianos y taninos, componentes esenciales responsables del color, durante el periodo de maceración de vinos tintos.
- Se considera que el SO_2 promueve el consumo de aminoácidos por parte de la levadura durante la fermentación alcohólica, proporcionando al vino aromas más complejos y una mejor estabilidad.

Sin embargo, es necesario citar efectos no deseados del sulfuroso en los vinos, tales como los siguientes:

- Formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S), de olor muy desagradable, debido a la existencia de condiciones reductoras en los vinos.
- Inhibición de ciertos aromas de los vinos, tales como frutales y de madera, al tiempo de provocar sabores desagradables cuando se usa el SO_2 en exceso debido a un fenómeno de enmascaramiento.
- Ralentización de la velocidad de polimerización de los polifenoles, que deriva en la pérdida de color de vinos tintos y rosados.
- La posibilidad de aparición de reacciones alérgicas en ciertas personas sensibles a los sulfitos. Por ello, si en el vino existe una concentración de sulfito superior a los 10 mg/l se deberá indicar la presencia de sulfitos en la etiqueta.

Compuestos azufrados claves en el perfil aromático de los vinos: los tioles

Como es conocido, el conjunto de sustancias que dan lugar al perfil aromático de los vinos proceden, unos de la propia uva, y otros formados durante la fermentación y envejecimiento de los vinos. De todas estas sustancias existe un grupo importante que contiene en su composición el átomo de azufre, enlazado de alguna forma al resto de la molécula; algunos de estos compuestos azufrados contenidos en la uva, y por tanto en el mosto, son los **precursores varietales de aromas**, los cuales son inodoros pero luego se transforman durante la fermentación y se convierten en compuestos aromáticos del vino, a veces favorables, por deseados, y a veces desfavorables o no deseados, y reciben el nombre genérico de **tioles o mercaptanos**. Para entender parte de sus características parece necesario introducir unas breves nociones químicas sobre estos compuestos.

Un tiol es un compuesto orgánico que contiene en su molécula el grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno. Este grupo (-SH), llamado tiol, es muy análogo al grupo funcional del alcohol, formado por un átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno (-OH). Un alcohol puede tener un equivalente tiol, asi, el equivalentes al metanol (H_3C-OH) es el metanotiol (H_3C-SH), el del etanol (H_5C_2-OH) es el etanotiol (H_5C_2-SH), etc. La química de tioles está relacionada con la de los alcoholes: los tioles forman tioéteres, tioacetales y tioésteres, que son análogos a los éteres, acetales y ésteres.

Los tioles son más volátiles que los alcoholes equivalentes y, por tanto, más fácilmente perceptibles por el sistema olfativo. Con carácter general, los tioles, denominados tradicionalmente mercaptanos, son líquidos incoloros con un olor parecido al del ajo, cebolla o gas natural, pero los más volátiles se presentan como gas o vapor con aromas fuertes y repulsivos, especialmente los de bajo peso molecular.

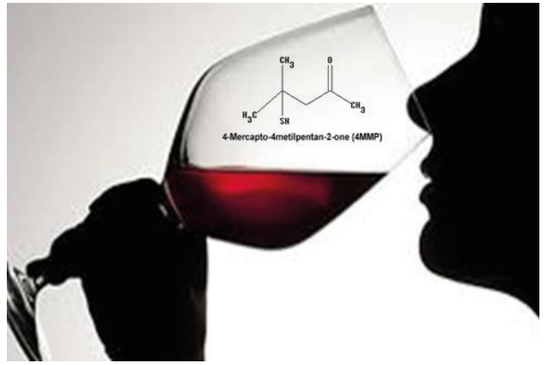
En muchas ocasiones, las prácticas enológicas pueden inhibir o minimizar la formación de tioles no deseados, o potenciar la formación de aquellos que favorecen el perfil aromático de los vinos. Así, por ejemplo, la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en concentraciones elevadas puede producir la reacción con el alcohol (etanol, H_5C_2-OH) para producir etanotiol (H_5C_2-SH), cuyo olor, en proporciones extremadamente débiles, aproximadamente una parte por diez millones, recuerda a la cebolla, con una nota desagradable de caucho. El propio sulfuro de hidrógeno, aún en concentraciones muy bajas, manifiesta aroma desagradable a huevos podridos.

Por regla general, la aparición de tioles está ligada a un trabajo del vino sin contacto suficiente con el aire. Los vinos privados de oxígeno, o sometidos a una influencia reductora, huelen a reducidos, cerrados o encerrados.

Cuando un tiol se trata con un oxidante sufre una reacción en la que el grupo –SH de cada molécula pierde el hidrógeno, dejando el azufre (-S-) en condiciones de enlazarse al azufre de otra molécula para formar un disulfuro (-S-S-), esto es, las moléculas de tiol se acoplan a través de sus átomos de azufre. Esta reacción de acoplamiento es reversible, de forma que se puede invertir por acción de un compuesto reductor. Este enlace disulfuro es una característica fundamental en algunas proteínas.

Los tioles varietales de interés en el aroma de los vinos

Aunque existe un conjunto de tioles varietales responsables de una gama amplia de aromas en muchos vinos blancos y algunos tintos, se destacan tres como más significativos, por su concentración, sus umbrales de detección olfativa y sus perfiles aromáticos. Proceden de la uva, donde



se encuentran en la baya y en los hollejos, en proporciones que dependen de la variedad de uva, y se liberan durante las primeras etapas de la fermentación alcohólica por acción de la levadura Saccharomyces.

Los tres tioles varietales a que se hace referencia se conocen por las siglas **4MMP** (4-mercapto-4-metilpentan-2-ona), **3MH** (3-mercaptohexan-1-ol) y **A3MH** (acetato de 3-mercaptohexilo); en los tres aparece el término común mercapto, que hace referencia al grupo tiol (–SH) que figura en su estructura molecular.

Se indica a continuación el umbral de percepción y la aportación aromática de cada uno de estos tioles, según diversas fuentes consultadas:

	Umbral	Aromas
4MMP	0,8 – 3 ng/l	boj, maracuyá, casis, guayaba
3MH	60 ng/l	pomelo, maracuyá
A3MH	4 ng/l	boj, maracuyá

Después de la fermentación, los tioles están en forma libre, son inestables, fácilmente oxidables y reaccionan con otros compuestos del vino.

I. El Glutatión, un importante antioxidante natural de los vinos

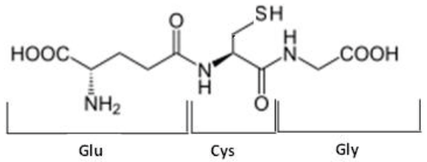
Como ya es conocido, un antioxidante es una sustancia capaz de actuar frente a los agentes oxidantes denominados generalmente como radicales libres. Para ello es necesario que la molécula antioxidante sea fácilmente oxidable (se encuentre en estado reducido) y tenga capacidad de reaccionar con el oxidante de forma preferente a otras moléculas oxidables presentes en el medio; actúa como molécula de sacrificio para que las otras moléculas del medio no sean oxidadas. Cuando la molécula antioxidante ha pasado del estado reducido al estado oxidado pierde su capacidad como antioxidante, excepto que pueda ser regenerada nuevamente al estado reducido.

El glutatión es una pequeña proteína que se encuentra en todos los seres vivos, es decir, en animales y plantas, incluyendo los microorganismos. Está considerado como el antioxidante más importante, de origen natural, que disponen todos los organismos como arma frente al estrés oxidativo causante de muchas enfermedades. El glutatión está presente en todas las células del cuerpo humano, pero las concentraciones son unas diez veces más altas en el hí-

gado que en ningún otro lugar, donde actúa como agente desintoxicante de forma muy eficaz. Desempeña un papel fundamental en numerosas reacciones metabólicas y bioquímicas, por lo que muchos sistemas del organismo pueden verse afectados por deficiencias del funcionamiento del glutatión, especialmente el sistema inmunitario, el sistema nervioso, el sistema gastrointestinal y los pulmones.

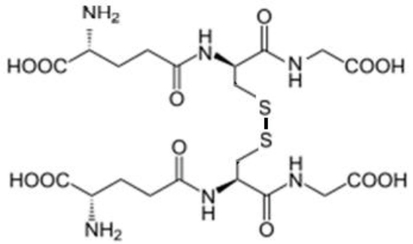
En las plantas, el glutatión juega un papel fundamental para la defensa contra los patógenos. En el caso particular de la uva, la concentración de glutatión varía mucho dependiendo de la variedad, climatología, prácticas de cultivo, terreno y otras variables, y oscila entre valores comprendidos entre 20 y 100 mg/kg de uva.

Su fórmula molecular es $C_{10}H_{17}N_3O_6S$, en la que el azufre de su composición es la clave de su comportamiento; sin embargo, para entender el modo de operar del glutatión, como potente antioxidante, parece necesario conocer su estructura química. Se trata de una pequeña proteína formada por tres aminoácidos: el glutamato (**Glu**), la Cisteína (**Cys**) y la Glicina (**Gly)**.



Esta estructura molecular es la forma activa del glutatión como antioxidante y se representa de forma abreviada por **GSH**, para destacar el grupo tiol (-SH) de la cisteína como la clave de su comportamiento; se le denomina forma reducida o **glutatión reducido.**

Cuando el glutatión actúa sobre un oxidante, tal como un radical libre, el grupo tiol (-SH) de la cisteína es capaz de donar un equivalente de reducción ($H^+ + 1e^-$) a la molécula inestable del radical libre y la desactiva como oxidante. Al donar un electrón, el glutatión se convierte en reactivo, pero se combina rápidamente con otro glutatión reactivo, mediante un enlace entre sus átomos de azufre (-S-S-), para **formar disulfuro de glutatión** (**GSSG**), también denominado glutatión oxidado o forma oxidada, la cual no tiene ahora capacidad como antioxidante.



La forma oxidada, **GSSG**, puede ser regenerada dentro de las células a la forma activa reducida, **GSH**, a través de una enzima natural llamada Glutatión Reductasa (**GR**).

$$2GSH \underset{GR}{\overset{oxidación}{\rightleftarrows}} GSSG + 2H^+ + 2e^-$$

II. El glutatión en mostos y vinos

La presencia de glutatión reducido en mostos y vinos, en concentraciones relativamente altas, es importante para preservar aromas y color, dadas sus propiedades antioxidantes, sin que esto signifique que puede sustituir en su totalidad al dióxido de azufre y sus derivados en el proceso de vinificación.

Como ya se ha indicado, la concentración de GSH en mostos es muy variable, depende de muchos factores, entre ellos la variedad de uva, la fertilización con productos nitrogenados, el método de cultivo, etc.

Durante la fermentación alcohólica, las levaduras pueden consumir GSH, pero también lo pueden producir, con lo cual los niveles de GSH en el mosto-vino pueden aumentar o disminuir, dependiendo además de la presencia de sustancias oxidantes en el medio.

Diversos estudios han permitido comprobar el efecto positivo de la presencia de GSH en el vino para estabilizar su color, mejorar la intensidad y persistencia aromática durante el envejecimiento, especialmente de los aromas varietales.

La adición de GSH a los mostos y vinos se lleva a cabo generalmente a través de levaduras inactivas específicas ricas en el producto GSH, y existen guías o protocolos que recomiendan el momento más adecuado para su utilización.

Bibliografía

Martínez Álvarez, R. (2019), *An. Quím., 115 (2)*, 78.

Mareca Cortés, I. (1983), *Origen, composición y evolución del vino*, Ed. Alhambra.

Guerrero, R.F y col., (2015), “Sulfuroso en la Elaboración de Vinos. Alternativas”. Junta de Andalucía, Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera, Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, Jerez de la Frontera.

Roland, A., Cavelier, F. y Schneioder, R. (2012), “Los tioles varietales: información actualizada sobre las vías de la biogénesis y el impacto de técnicas vitivinícolas”, ACE Revista de Enología, diciembre.

Lizarraga, Emilio (2017), “Tioles: relatos salvajes, urbanos y humanos”, Ciencia, 68-3, julio-septiembre.

C. Kritzinger, Engela et al. (2013), “Role of Glutathione in Winemaking: A Review”, J. Agric. Food Chem. 2013, 61, 269–277

Lallemand Enología (2016), “El glutatión y su aplicación en la elaboración del vino”, WE3 Chile-F.

Navascués, Eva (2011), “Compuestos azufrados volátiles y riesgos de reducción en vinos”, Alimentaria, Julio/Agosto 425.

Recursos Web

https://www.quimica.es/enciclopedia/Azufre.html

https://www.britannica.com/science/sulfur

https://www.textoscientificos.com/quimica/mercaptanos

http://urbinavinos.blogspot.com/2011/04/tiol-tioles-o-mercaptanos.html

https://www.vinetur.com/2021022263397/uso-del-glutation-en-enologia-vinos-menos-oxidables.html.

Máxima Uriarte, J. (2019); https://www.caracteristicas.co/azufre/