



CONTENIDO EN METALES MAYORITARIOS Y OLIGOELEMENTOS DE LOS VINOS DULCES DE LANZAROTE Y LA PALMA

J.P. Pérez Trujillo; J.E. Conde; S. Frías

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología.
Universidad de La Laguna.
C/ Transversal Francisco Sánchez, s/n. 38.201-La Laguna. Tenerife. España

INTRODUCCIÓN

Los vinos dulces tuvieron gran importancia en la actividad económica de las Islas Canarias durante los siglos XVI-XVIII. Se elaboraban con la variedad de uva malvasía y llegaron a ser muy apreciados en Europa a donde se exportaban. Hoy en día, las islas de La Palma y Lanzarote son las mayores productoras de vinos dulces en las Islas Canarias.

El vino es uno de los productos alimenticios más analizados y para el cual la legislación es de las más completa. Las acciones fraudulentas producen un daño considerable tanto al prestigio y a la imagen del vino, como a la confianza de los consumidores en él, por lo que es importante su caracterización. Hasta hace pocos años, la cata por un panel de expertos era la única forma de verificar la autenticidad del vino, sin embargo, hoy día se recurre, además, a métodos físico-químicos más perfeccionados, fiables, sensibles y objetivos para garantizar la autenticidad del vino.

La autenticidad del vino puede realizarse usando como indicadores distintos tipos de sustancias. En general, las sustancias volátiles se utilizan para caracterizar las distintas variedades (Etievant y col, 1988), mientras que las sustancias minerales se usan para realizar una diferenciación geográfica (González-Larraina y col., 1987; Latorre y col., 1994; Tapias y col., 1986; Larrechi y Rius, 1987).

Uno de los problemas que podemos encontrarnos es la interferencia que pueda originar la matriz del vino en la determinación analítica de los metales. Esta interferencia es tanto más importante en el caso de los vinos dulces dado su mayor contenido en azúcares. En el caso de producirse tal interferencia es necesario proceder a su eliminación. Una manera de evitar la interferencia de la matriz es proceder a eliminar la materia orgánica, generalmente mediante algún proceso de digestión.

En un trabajo anterior realizado en nuestro Departamento, se ha estudiado la posible interferencia de la matriz de los vinos dulces en la determinación de diferentes metales. En el caso de los metales mayoritarios Na, K, Ca y Mg, como las determinaciones se realizan en nuestras diluidas de vino, no existe tal efecto matriz. Para el caso de los metales que se encuentran en bajas concentraciones, por lo que se refiere a este trabajo *Fe, Cu, Mn y Zn*, hemos comprobado que la matriz sí influye en los resultados analíticos obtenidos. Para resolver este problema hemos puesto a punto un método de destrucción de la materia orgánica mediante una digestión ácida asistida en un horno de microondas. Este método es más rápido que los clásicos de digestión por vía seca o vía húmeda.

Dado que hasta el momento no existe ninguna publicación relativa al contenido metálico en los vinos dulces de las denominaciones de origen de Lanzarote y La Palma, el objeto del presente trabajo es determinar el contenido en los metales Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn y Mn en los vinos dulces embotellados de las denominaciones de origen mencionadas para conocimiento general y para llevar a cabo una caracterización de los mismos de acuerdo con su origen geográfico.

MATERIAL Y MÉTODOS

Muestras: 17 vinos dulces pertenecientes a las denominaciones de origen de La Palma y Lanzarote de dos añadas consecutivas (1996 y 1997). La distribución de vinos es la siguiente: nueve vinos de la cosecha de 1996 y 8 vinos de la cosecha de 1997; ocho vinos de la denominación de origen Lanzarote y nueve vinos de la denominación de origen La Palma. Las muestras han sido suministradas por los respectivos consejos reguladores con lo que queda garantizado el origen de las mismas.

Variedades: En el caso de Lanzarote las variedades utilizadas han sido malvasía y moscatel. En el caso de La Palma malvasía, sabro y verdello.

Reactivos: Disoluciones estándar de Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn y Mn de 1000 mg/l (Panreac); LiCl (Fluka); LaCl_3 (Riedel de Haën) y ácido nítrico (Panreac).

Eliminación de la matriz: Oxidación con ácido nítrico concentrado y digestión en horno de microondas CEM MDS-81D

Determinaciones analíticas: Las determinaciones analíticas de los metales se ha realizado mediante espectroscopia de absorción atómica de llama, con un espectrómetro VARIAN SpectraAA-10Plus. Las condiciones de trabajo se especifican en la Tabla 1. Las determinaciones se han realizado por triplicado.

Análisis estadístico:

Análisis univariado. Análisis de varianza a todas las variables según la denominación de origen. Las diferencias se consideraban significativas a un nivel de probabilidad superior al 95 %.

Análisis multivariado. Cada muestra se considera como un objeto formado por un vector con los valores de las ocho variables (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn y Mn). A fin de evitar la influencia de las magnitudes de las medidas se realizó un pretratamiento de los datos (autoescalado) a valor medio cero y varianza unidad. Las técnicas de reconocimiento de pautas aplicadas han sido: análisis de componentes principales, análisis discriminante lineal y paso a paso, y análisis de agrupamientos.

Todo el estudio estadístico se ha llevado a cabo con el paquete estadístico STATGRAPHICS Plus 4.0



Elemento	Técnica	Llama	Lámpara (mA)	l (nm)	Slit (nm)	Dilución	Intervalo de trabajo (mg/ml)
<i>Na</i>	EEA	Aire/acetileno	5	589,0	0,5	1/125	0,2-1,8
<i>K</i>	EEA	Aire/acetileno	5	766,5	1,0	1/1000	0,3-1,8
<i>Ca</i>	EEA	Aire/acetileno	10	422,7	0,5	1/25	1,0-5,0
<i>Mg</i>	EEA	Aire/acetileno	4	285,2	0,5	1/25	0,2-1,0
<i>Fe</i>	EEA	Aire/acetileno	5	248,3	0,2	20/25	1,0-3,5
<i>Cu</i>	EEA	Aire/acetileno	4	324,7	0,5	20/25	0,05-1,00
<i>Mn</i>	EEA	Aire/acetileno	5	279,5	0,2	20/25	0,02-5
<i>Zn</i>	EEA	Aire/acetileno	5	213,9	1,0	20/25	0,01-2

Tabla 1: Condiciones para la determinación de los elementos minerales

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para el valor medio, la desviación estándar, el valor mínimo y el valor máximo para los metales Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn y Mn de los vinos dulces de las denominaciones de origen de Lanzarote y La Palma, por separado y conjuntamente.

Las concentraciones medias de los metales analizados, para cada denominación y para el conjunto, pueden ordenarse en la siguiente secuencia:

Lanzarote: K > Na > Ca \cong Mg > Fe > Mn > Cu > Zn
La Palma: K > Mg \cong Ca > Na > Fe > Zn > Mn > Cu
Todos: K > Na > Ca \cong Mg > Fe > Mn \cong Zn > Cu

Analizando el contenido metálico de los vinos de acuerdo con la isla de procedencia se observa que los vinos de La Palma tienen un mayor contenido medio en *K*, *Mg*, *Ca*, *Fe*, y *Zn* que los de Lanzarote; mientras que los vinos de Lanzarote tienen mayores contenidos medios en *Na* y *Cu* que los de La Palma. Por el contrario, el contenido en *Mn* es similar para ambas islas.



Metal	Parámetros Estadísticos	Dos añadas consecutivas		
		La Palma	Lanzarote	Total
Na	<i>med (d.e.)</i>	79 (34)	154 (38)	114 (52)
	<i>mín - Máx</i>	50 - 148	92 - 209	50 - 209
K	<i>med (d.e.)</i>	1102 (258)	820 (239)	969 (282)
	<i>mín - Máx</i>	739 - 1487	544 - 1295	544 - 1487
Mg	<i>med (d.e.)</i>	112 (23)	73 (8)	94 (27)
	<i>mín - Máx</i>	86 - 157	60 - 86	60 - 157
Ca	<i>med (d.e.)</i>	106 (19)	80 (9)	94 (20)
	<i>mín - Máx</i>	73 - 130	66 - 94	66 - 130
Fe	<i>med (d.e.)</i>	2,6 (1,0)	2,0 (1,1)	2,3 (1,1)
	<i>mín - Máx</i>	1,4 - 4,3	0,8 - 4,1	0,8 - 4,3
Cu	<i>med (d.e.)</i>	0,26 (0,19)	0,40 (0,22)	0,33 (0,21)
	<i>mín - Máx</i>	0,08 - 0,7	0,08 - 0,80	0,08 - 0,80
Zn	<i>med (d.e.)</i>	0,9 (0,6)	0,3 (0,2)	0,7 (0,5)
	<i>mín - Máx</i>	0,5 - 2,4	0,05 - 0,6	0,05 - 2,4
Mn	<i>Med (d.e.)</i>	0,70 (0,17)	0,78 (0,15)	0,74 (0,16)
	<i>mín - Máx</i>	0,48 - 1,02	0,57 - 1,01	0,48 - 1,02

Tabla 2: Valor medio, desviación estándar, valor mínimo y valor máximo para cada metal según denominación de origen y para las dos añadas conjuntamente. Resultados en mg/l.

Los contenidos medios de los metales analizados están de acuerdo con los descritos en la bibliografía por otros autores (Amerine y Ough, 1976; Ribereau-Gayon y col, 1982; Flanzky, 2000), excepto en el caso del sodio, donde nuestros resultados son más elevados que la gran mayoría de los descritos en la bibliografía. Esta diferencia en el contenido de sodio puede atribuirse a la influencia en nuestras islas de la cercanía del mar a los cultivos.

Con objeto de ver si los contenidos medios de cada uno de los metales en los vinos son significativamente diferentes entre las dos denominaciones de origen se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos por denominación de origen. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3, en la que se expresan los valores de *F* y *p*. Como puede observarse estas diferencias son significativas con un nivel de significación superior al 95% para todos los metales excepto para Fe, Cu y Mn. Las mayores diferencias se presentan para los metales Mg, Na y Ca.



Metal	F	P	Dif. Sig.
Na	18,39	0,0006	Sí
K	5,44	0,0340	Sí
Ca	13,00	0,0026	Sí
Mg	21,07	0,0004	Sí
Fe	1,57	0,2300	No
Cu	2,05	0,0701	No
Mn	0,95	0,3449	No
Zn	6,48	0,0224	Sí

Tabla 3: ANOVA para los diferentes metales según la denominación de origen

En la Figura 1 se representan los gráficos de caja y bigote (Box-and-Wishker) de los metales que tienen un mayor poder discriminante (Na y Mg) y como puede verse ninguno de ellos por separado es capaz de conseguir una separación completa de los vinos según la isla de procedencia. Por tanto, es necesario recurrir a métodos de análisis multivariados para determinar la posibilidad de realizar una discriminación geográfica de los vinos dulces estudiados.

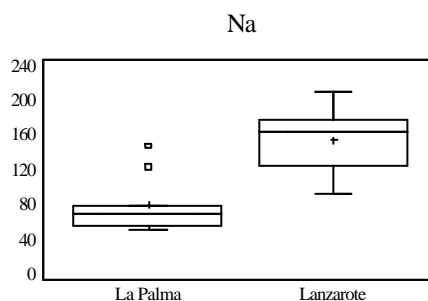
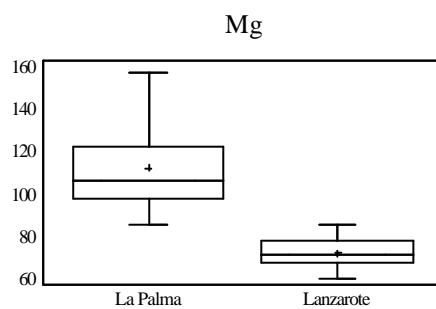


Figura 1: Representación de los gráficos de caja y bigote para los metales Mg y Na

ANÁLISIS MULTIVARIADO DE RECONOCIMIENTO DE PAUTAS

Para este análisis usaremos las técnicas de componentes principales, análisis discriminante lineal y análisis de agrupamientos.

1. Análisis de componentes principales

La técnica de análisis de componentes principales se usa para reducir las dimensiones de un grupo de variables reconstruyéndolas en combinaciones lineales de las mismas, no correlacionadas (llamadas componentes principales), de forma que cada componente principal explica una parte de la varianza total. Se obtiene así un pequeño número de componentes principales, en sustitución de las variables originales, que explican la mayor parte de la variabilidad de los datos, y que nos van a permitir visualizar la información contenida en la matriz de datos.

En la Tabla 4 se muestran los valores propios y porcentaje de varianza explicada por cada uno de los componentes. Uno de los criterios utilizados para seleccionar el número de componentes principales que explican la mayor parte de la varianza de los datos es el de seleccionar aquellos componentes principales que tienen un valor propio superior a la unidad. Como puede observarse en nuestro caso se obtienen tres componentes principales con un valor propio mayor de 1. Estos tres componentes explican conjuntamente el 78% de la variabilidad de los datos originales, y los dos primeros componentes explican el 61% de la varianza.

Componente	Valor propio	% Varianza explicada	Porcentaje acumulado
1	2,67	33,35	33,35
2	2,18	27,31	60,66
3	1,38	17,25	77,91
4	0,86	10,75	88,66
5	0,34	4,26	92,91
6	0,30	3,80	96,72
7	0,15	1,93	98,65
8	0,11	1,35	100,00

Tabla 4: Valores propios y % de varianza explicada por cada uno de los componentes principales

En la Tabla 5 se recoge el peso de cada metal en cada una de las tres primeras componentes principales. Como puede observarse los metales Ca, Mg y Na son los que tienen un mayor peso en la primera componente principal.

Elemento	Componente 1	Componente 2	Componente3
Na	0,46	0,26	0,01
K	-0,19	0,55	0,22
Mg	-0,40	0,42	0,25
Ca	-0,51	-0,06	0,24
Fe	-0,16	0,32	-0,59
Cu	0,34	0,33	-0,27
Mn	0,23	0,46	0,23
Zn	-0,37	0,13	-0,57

Tabla 5: Pesos de los metales en las tres primeras componentes principales obtenidos

En la Figura 2 se representan en un gráfico bidimensional las componentes principales 1 y 2.

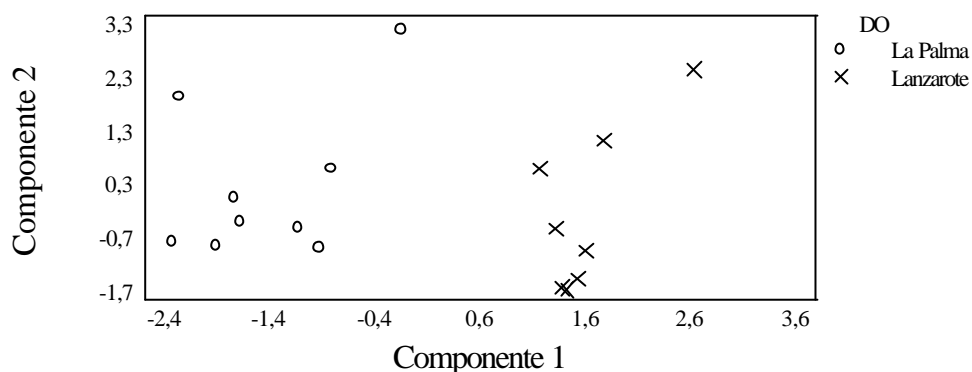


Figura 2: Representación de la componente principal 1 frente a la componente principal 2

Como puede observarse en dicha gráfica se forman dos grupos claramente diferenciados, a la derecha están agrupados los vinos de Lanzarote y a la izquierda los de La Palma. Esta diferenciación se produce a lo largo de la primera componente principal, donde, como hemos comentado, son los metales Ca, Mg y Na los que tienen una mayor contribución a dicha componente, por lo que cabe esperar que sean estos elementos los que tengan mayor importancia a la hora de realizar una discriminación geográfica de los vinos dulces. Este resultado está de acuerdo con el obtenido en el análisis de varianza, donde los elementos con mayor valor de F son el Mg, Na y Ca

2. Análisis discriminante lineal

En el análisis discriminante las muestras se organizan en categorías según la información disponible previamente y se trata de encontrar las funciones de clasificación (combinación lineal de las variables) que mejor diferencien las categorías. Para ello se busca el grupo de variables que maximice las diferencias entre los grupos establecidos y minimice las diferencias intra-grupos, dando lugar a tantas funciones discriminantes como grupos se pretende discriminar menos uno. Estas funciones son también útiles para la clasificación de nuevas muestras.

En nuestro caso se ha obtenido una función discriminante que clasifica correctamente el 100% de las muestras analizadas, como se puede ver en la Tabla 6.

Grupo Actual	Grupo predicho	
	La Palma (9)	Lanzarote (8)
La Palma (9)	9 (100%)	0 (0%)
Lanzarote (8)	0 (0%)	8 (100%)

Tabla 6: Resultado de clasificación del análisis discriminante

Si se hace un análisis discriminante lineal paso-a-paso (stepwise), se obtiene que sólo con dos variables, Na y Mg, es suficiente para llevar a cabo una discriminación geográfica de los vinos. Este resultado se refleja en la *Figura 3*, donde se representa el contenido de Mg frente al contenido de Na.

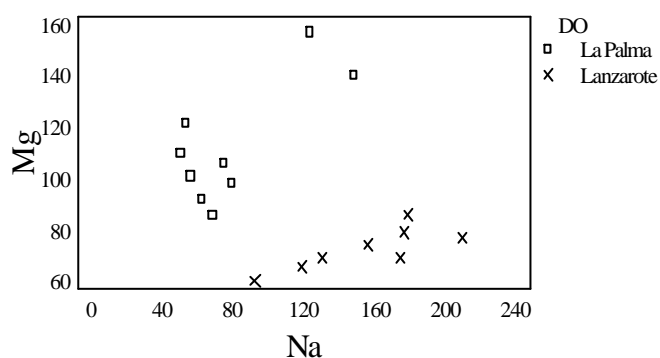


Figura 3: Representación del contenido en Na frente al contenido en Mg, ambos en mg/l

3. Análisis de aglomerados (cluster)

Con el fin de obtener una agrupación por similitudes entre los vinos, en la que no intervenga la imposición de una propiedad que identifique o defina las muestras tal como se ha producido en el análisis discriminante, es necesario la aplicación de métodos de análisis estadísticos no supervisados. En el análisis de aglomerados las muestras se agrupan en grupos cuyos componentes presentan características afines en base exclusivamente a los valores de las medidas efectuadas para las muestras en cuestión, sin ser especificada la procedencia de las mismas.

En la Figura 4 se representa el dendograma obtenido de las muestras utilizando todas las variables, y usando el método de Ward y la distancia euclídea como unidad de medida de la similitud. Como puede observarse a una similitud de 15 se obtienen dos aglomerados. A la izquierda se encuentra el aglomerado que comprende a todos los vinos de Lanzarote y a la derecha el aglomerado de todos los vinos de La Palma.

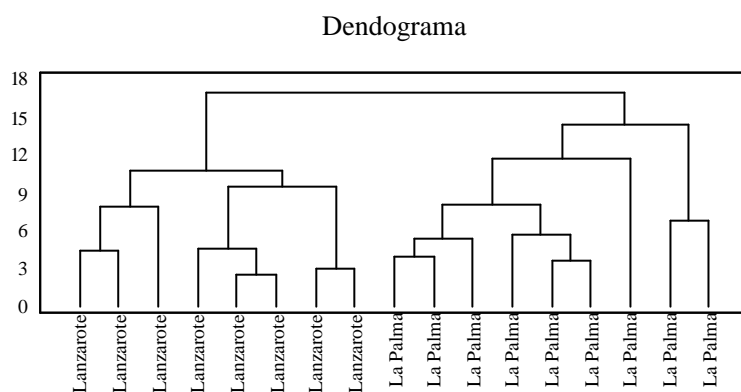


Figura 4: Dendograma obtenido del análisis de aglomerados, según el método de Ward y usando la distancia euclidiana.

CONCLUSIONES

Se ha determinado el contenido en Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn y Mn en los vinos dulces de las denominaciones de origen de Lanzarote y La Palma. Los niveles encontrados se pueden considerar como normales en relación con los datos existentes en la bibliografía, excepto para el caso del sodio donde los vinos de Canarias presentan un mayor contenido, lo cual puede atribuirse a la proximidad del mar. Se comprueba que ninguno de estos elementos individualmente diferencia los vinos de Lanzarote y La Palma. Sin embargo si es posible una diferenciación de los vinos si se utilizan todos los metales conjuntamente, o incluso utilizando sólo el sodio y el magnesio.



AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer la colaboración prestada por los Consejos Reguladores de las Denominaciones de Origen de Lanzarote y La Palma, así como al ICIA por el suministro de las muestras.

BIBLIOGRAFÍA

- Latorre, M.J; García-Jares, C; Medina, B; (1994), "Pattern-Recognition Analysis Applied to Classification of Wines from Galicia (NW Spain) with Certified Brand of Origin", *J. Agric. Food Chem*; **42**: 1451-1456
- Gonzalez-Larraina, M; Gonzalez, A; Medina, B; (1987), "Les Ions Métalliques dans la Différenciation de Vins Rouges des Trois Appellation d'origine Rioja", *Conn. Vigne. Vins*; **2**: 127-140
- Tapias, R.M; Larrechi, M.S; Guasch, J; Rubio, J; Rius, F.X; (1986), "Enological Parameters and Pattern Recognition Methods in the Geographic Differentiation of Spanish Red Wines", *Am. J. Enol. Vitic*; **37**: 195-201
- Larrechi, M.S; Rius, F.X; (1987), "Multivariate Data Analysis Applied to the Definition of Two Catalan Viticultural Regions", *Z. Lebensm. Unters. Forsch*; **185**: 181-184
- Etievant, P; Schilch, P; Bouvier, J.C; Symonds, P; Bertrand, A; (1988), "Varietal and Geographic Classification of French Red Wines in Terms of Elements, Amino Acids and Aromatic Alcohol", *J. Sci. Food Agric*; **48** : 25-40
- Amerine, M.A; Ough, C.S; (1976), "Análisis de mostos y vinos". *Editorial Acribia*. Zaragoza
- Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribereau-Gayon, P. (1982) "*Science et Techniques du Vin*". **Tome I**. Dunod. Paris.
- Flanzky, C. (2000) "Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Editorial Mundi-Prensa. Madrid