



OIV  **100**

International Year of Vine and Wine 1924 • 2024

Reseña del Dr. José Enrique Herbert-Pucheta, de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (México)

El método de tipo II **OIV-MA-AS2-12**, “Método de determinación de la relación de isótopos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua en los vinos y en los mostos”, publicado en el Compendio de Métodos Internacionales de Análisis de Vinos y Mostos de la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV), se refiere a la determinación de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua en el vino y el mosto mediante espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS), previo equilibrado con un patrón de dióxido de carbono (CO_2).

Los átomos, que constituyen la mínima expresión química de la materia, constan de un núcleo atómico, formado por protones y neutrones (denominados “nucleones”), rodeado de electrones. Cada elemento tiene un número determinado de protones y electrones. Sin embargo, los nucleones de un elemento pueden variar en función del número de neutrones. Los átomos que tienen el mismo número de protones (y de electrones, para mantener la estabilidad electrostática) y distinto número de neutrones se denominan “isótopos”. Los isótopos de un mismo elemento pueden presentar propiedades químicas equivalentes, pero poseen distinta masa y, por tanto, distintas propiedades físicas. De los primeros 80 elementos de la tabla periódica (desde el hidrógeno al mercurio), casi todos tienen al menos un isótopo estable, es decir, que no emite ningún tipo de radiación. Los elementos posteriores (del talio 81 y el plomo 82 al ununocio 118) tienen como mínimo un radioisótopo, es decir, un isótopo que emite radiación. La huella isotópica de un elemento en una muestra es un conjunto determinado de relaciones isotópicas entre un isótopo poco abundante y el isótopo más abundante en la naturaleza. La huella isotópica suele compararse con las huellas dactilares, pues permite rastrear distintos procesos de las plantas, los seres humanos, los animales, los insectos y la tierra, y analizar distintos aspectos: la edad de restos antropológicos y arqueológicos (datación); el origen geográfico y botánico de los alimentos; las cadenas alimentarias y los cambios en la dieta de los animales; el origen, la edad y la calidad de las masas de agua, y la contaminación atmosférica, entre otros. Las relaciones de isótopos estables en la naturaleza que se utilizan para comprobar la autenticidad de los alimentos y las bebidas alcohólicas son las de los isótopos estables del hidrógeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$), el carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) y el oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). En la naturaleza, las principales fuentes de oxígeno son el oxígeno atmosférico (O_2), el dióxido de carbono (CO_2) y el agua (H_2O). El fraccionamiento isotópico del oxígeno se produce de forma natural en los procesos de evaporación y condensación. Entre las relaciones isotópicas del oxígeno en la naturaleza cabe destacar dos: i) el ^{16}O es



la forma más abundante de oxígeno en la naturaleza (representa el 99,757 %), mientras que el ^{18}O es el isótopo más estable del oxígeno (representa el 0,205 %), y ii) el ^{18}O es más abundante en las nubes que en el agua de los océanos, y mucho más abundante en el agua meteórica que en las nubes. La fermentación del vino no produce un aumento de la cantidad de ^{18}O del agua, al contrario que la adición de agua exógena (agua corriente). Por ello, el análisis de la huella isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de muestras enológicas permite detectar la adición de agua en el vino y en los zumos. En el caso del hidrógeno, sí que se produce un aumento de la cantidad de ^2H del agua en el vino durante los procesos fermentativos. El análisis de la huella isotópica $^2\text{H}/^1\text{H}$ (el deuterio representa el 0,0114 % del hidrógeno en la naturaleza, mientras que el protio representa el 99,985 % del hidrógeno en la naturaleza) permite detectar la edulcoración con plantas C4 (caña de azúcar o maíz) en el vino (la vid es una planta C3) y en los zumos, así como caracterizar la chaptalización y garantizar la autenticidad de los productos enológicos. Por último, la huella isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (el carbono 13 representa el 1,06 % del carbono en la naturaleza, mientras que el carbono 12 representa el 98,93 %) depende de las vías de fijación de CO_2 de las plantas, lo que da lugar a tres huellas isotópicas distintas: i) plantas C3 (ciclo de Calvin; vid, patata, arroz, etc.), ii) plantas C4 (ciclo de Hatch-Slack; maíz y caña de azúcar) y iii) plantas CAM (metabolismo ácido de las crasuláceas; cactus, piña, etc.). El análisis de la huella isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ permite determinar el origen de los azúcares del alcohol producido en la fermentación del vino y los aguardientes.

En la actualidad existe la necesidad de determinar las huellas isotópicas del oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), el hidrógeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$) y el carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) de muestras enológicas de todo el mundo para crear una base de datos sólida, de conformidad con los Planes Estratégicos 2020-2024 y 2025-2029 de la OIV, que permita establecer normas armonizadas a nivel mundial con objeto de garantizar la autenticidad y prevenir las falsificaciones. La aplicación de distintos algoritmos de inteligencia artificial (IA) y su regulación, en combinación con técnicas analíticas de alta resolución como la IRMS o el análisis del fraccionamiento isotópico natural en posiciones específicas mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (SNIF-NMR), es sin duda el prelude de una nueva era en la Subcomisión “Métodos de Análisis” de la OIV. Por otra parte, la validación precisa de los métodos de análisis y de los algoritmos de IA permitirá cumplir algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas (ONU), recogidos en el reciente plan de transición digital de la OIV.



Reseña del Dr. Alexander Kolesnov, de la Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos Patrice Lumumba (Rusia)

El análisis de la composición isotópica de elementos ligeros, principalmente el carbono y el oxígeno, mediante IRMS/SIRA es una de las principales herramientas analíticas de la viticultura y la enología modernas. A pesar de haberse convertido en una técnica clásica y haber alcanzado su máximo potencial, su importancia en el desarrollo de la química analítica enológica sigue siendo incalculable. En la primera mitad del siglo XX, Arthur Dempster, Kenneth Brainbridge y Alfred Nier, pioneros de la espectrometría de masas, pusieron a punto los primeros instrumentos capaces de medir con la precisión y fiabilidad necesarias. Desde entonces, el análisis de las relaciones de los isótopos estables de elementos ligeros ha pasado de ser una exclusiva técnica ultramoderna de la investigación básica a convertirse en una técnica analítica conocida y habitual en todo tipo de laboratorios, entre ellos los industriales.

En 1996, con la Resolución OIV-OENO 2/96, se incorporó a la base de datos de métodos internacionales de análisis un método basado en la espectrometría de masas que permitía determinar la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua en el vino y el mosto. Posteriormente, dicho método se modificó mediante la Resolución OIV-OENO 353/2009. En la actualidad, los interesados pueden consultarlo en forma de método oficial de la OIV (OIV-MA-AS2-12, método de tipo II). Al igual que otros métodos basados en la espectrometría de masas de relaciones isotópicas, empleados principalmente para analizar los isótopos del carbono de distintos componentes (hidratos de carbono, etanol, glicerina y dióxido de carbono), este método de análisis permite obtener datos objetivos sobre la composición isotópica del oxígeno del agua, uno de los principales componentes del vino y el medio en el que tienen lugar los procesos bioquímicos de la fermentación y la maduración, y donde se originan las propiedades organolépticas propias de los productos. Los resultados del análisis nos permiten determinar con un grado suficiente de fiabilidad la naturaleza del agua del vino y del mosto, algo fundamental para evaluar la calidad del vino de forma objetiva y detectar productos adulterados por adición de agua. Desde su aprobación como método oficial de la OIV, este método, junto con otros, se ha convertido en una referencia analítica fiable para preservar la autenticidad del vino y prevenir su adulteración.

El método no habría podido aplicarse con éxito sin el trabajo de numerosos investigadores que, entre 1953 y 1997, sentaron las bases científicas que permiten interpretar los resultados de los análisis. La experiencia acumulada por los expertos en relación tanto con la



aplicación del método de determinación de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ por espectrometría de masas como con la interpretación de los resultados, así como los modernos avances científicos relacionados con el papel de los isótopos de los elementos ligeros en los procesos metabólicos propios de la maduración de la uva y de su transformación tecnológica, constituyen la base que ha permitido el desarrollo y la incorporación de nuevos métodos de análisis del agua en el vino en el siglo XXI. En este sentido, la eficacia y la fiabilidad características del método de determinación de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua en el vino mediante espectrometría de masas seguirán potenciándose y se complementarán con nuevos métodos avanzados, entre los que sin duda se encuentra la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de deuterio y protio ($^2\text{H}/^1\text{H}$ -NMR).

Solo así es posible garantizar tanto el progreso científico como la continuidad de las técnicas de análisis enológico, lo que a su vez depende de tres factores: el conocimiento de los fundamentos de la medición, su aplicación con profesionalidad y, por último, la eficacia de la aplicación práctica de los métodos de análisis desarrollados. Si no confluyen todos estos factores, no es posible desarrollar de forma sostenible todo el potencial analítico para la evaluación de la calidad y la inocuidad del vino, ni aumentar la confianza de los productores y los consumidores de vino en los resultados de la aplicación de los métodos de análisis.