

CONTENIDO DE ALCOHOL METILICO EN VINOS DE MENDOZA ¹

POR REGINO JUAN DE DIOS MORALES, HUMBERTO OFRIA
Y ROBERTO VEGA ²

RÉSUMÉ

Dans le présent travail on réalise une révision bibliographique sur l'origine de l'alcool méthylique dans les vins et ses contenus déterminés dans de différents pays.

Dans l'étude des teneurs de vins du pay on adopte comme méthode d'analyse, celle de PALLERONI-VEGA (7) en employent le photocolorimetre KLETT-SUMMERSON avec un filtre N° 56. On fait un graphique avec les valeurs des lectures des types et après on applique la équation : $y = 0,000643$.

Les determinations dans les diferentes classes de vins blancs, rosés, paillets et rouges, on indique les teneurs en ml, d'alcohol méthylique 0/00 ml de vin.

De ses resultats on établie les cantenues minime, moyen et maximum par vin de notre production.

I. ANTECEDENTES

El alcohol metílico, en dosis mínimas, es considerado, sin lugar a dudas como un componente normal de todos los vinos. En lo que respecta a su origen, podemos decir que los autores están de acuerdo (4, 6, 7) en que proviene de la hidrólisis de las pectinas de la uva durante la fermentación alcohólica. Tal compuesto no se produciría en la fermentación alcohólica de la sacarosa. Otros investigadores opinan que podría producirse también de la lignina y de algunos ésteres de composición no bien determinada.

El alcohol metílico CH_3OH posee las siguientes características (5): peso molecular 32,04; punto de ebullición, 65° C; de solidificación, -94° C; densidad a 15° C, 0,796; índice de refracción,

¹ Trabajo realizado en el Instituto del Vino de la Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo. Presentado para su publicación el 19 de junio de 1965.

² Profesor Adjunto de la Cátedra de Enología I, Investigador del Instituto del Vino y Profesor Titular de Enología I, respectivamente. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo.

1.330; mezclándose en toda proporción con el agua, con la consiguiente contracción y producción de calor.

La acción fisiológica de este alcohol, es desgraciadamente distinta a la del etílico; mientras que en este último es completa y rápidamente metabolizado, el metílico lo es de efecto acumulativo y tolerado en pequeñas dosis, por el organismo animal que lo elimina parcialmente en la orina.

Atribuyendo su origen a la desmetilización de las pectinas, el contenido de las uvas en dichas sustancias jugaría un rol importantísimo. Según GAROGLIO (5), las cantidades de estas sustancias en la uva oscilarían entre 1,047 y 3,248 gr por kg de uva. Está demostrado que influye más que el contenido de sustancias pécticas, el sistema de vinificación, como lo acreditan los tenores encontrados en los vinos tintos, que son siempre superiores a los claretes y éstos a los blancos, cuando la experiencia se lleva a cabo con igual materia prima.

El mayor contenido de metílico en los vinos tintos y claretes está en función de la magnitud de la maceración de las partes sólidas, de la relación sólido-líquido y las temperaturas de trabajo.

Los tenores de alcohol metílico en los vinos son variables:

RIBEREAU-GAYÓN y PEYNAUD (8) dan cifras de 50 a 250 mgr por litro para los vinos franceses.

AMIEL, NORTZ y PUISAIS, citados por los autores anteriores (8) han encontrado de 124 a 206 mgr de metanol por cada 100 gr de alcohol en vinos tintos procedentes de *Vitis vinifera*, y de 164 a 419 mgr en los vinos procedentes de híbridos productores directos elaborados en iguales condiciones que los anteriores.

BERTRAND (1) ha encontrado una media para vinos tintos de 152 mgr, para los rosados de 91 mgr y para los blancos de 63 mgr/litro, respectivamente.

FRANÇOT y GEOFFROY (3) dan también para vinos franceses las siguientes cifras:

1) De *Vitis vinifera*:

- a) vinos blancos: 15, 64 y 32 mgr/l, como mínima, máxima y media;
- b) vinos rosados: 40, 146 y 78,5 mgr/l, respectivamente.
- c) vinos tintos: 67, 194 y 128 mgr/l.
vinos tintos: Rebeche de Champagne: 196, 253 y 230 mgr por litro;
vinos tintos diversos: 98,5; 271 y 163 mgr/l;
- d) vinos espumantes (champagne): 3,67 y 34 mgr/l;
vinos espumantes diversos: 78, 121 y 99 mgr/l.

2) De híbridos:

I) H.P.D. no prohibidos:

- a) vinos blancos: 4, 279 y 83 mgr/l;
- b) vinos rosados: 9,90 y 58 mgr/l;
- c) vinos tintos: 169, 366 y 231 mgr/l.

II) H.P.D., prohibidos:

- a) vinos blancos: 76, 148 y 101 mgr/l;
- b) vinos rosados: 169, 339 y 262 mgr/l.

Variaciones de metílico en función del tipo de vinificación:

- Vinificación en blanco: 35 mgr/l
- Mosto más escobajos: 55 mgr/l
- Mosto más doble escobajo: 61 mgr/l
- Rosado normal (rosado más orujo): 111 mgr/l
- Tinto más hollejo solo: 100 a 130 mgr/l
- Tinto más doble hollejo: 143 mgr/l
- Tinto más doble orujo: 143 mgr/l.

FLANZY (4) también para vinos franceses ha encontrado entre 55 y 150 mgr/l.

SANNINO (9) establece para los vinos en fermentación, donde está excluida la parte sólida, tenores de 0,033 gr por 100 de alcohol, y para los de fermentación con orujo entre 0,17 y 0,44.

CERUTTI (2), en Italia, da cifras que oscilan entre 0,02 a 0,26 cm³ por litro, siendo el contenido medio en los vinos blancos de 0,04 cc por litro, y de los tintos 0,14 cc.

GAROGGIO (5), también para vinos italianos, establece que el límite máximo de metílico es de 0,20 cc por 100 cc de alcohol anhidro para vinos blancos y 0,25 para los tintos.

BERTRAND y SILBERSTEIN (1) han encontrado dosis comprendidas entre 38 y 200 mgr/litro, tanto en los vinos tintos como en blancos.

SELVA (10) establece en la recopilación del informe "Acerca del contenido en metanol de vinos y sidras argentinos", sobre un total de 12.085 muestras de vinos; tenores menores de 0,30 cc por litro, para 11.972; entre 0,31 y 0,50 para 58 muestras, atribuyendo estos contenidos más elevados a prácticas "atípicas"; y con más de 0,50, 55 muestras, las que fueron identificadas como productos con agregado de alcohol metílico.

En lo que respecta a sidras, sobre 35 muestras todas fueron de contenido inferior a 0,25 cc.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. *Material utilizado*

- a) Aparato de destilación común para la determinación de alcoholes.
- b) Colorímetro KLETT SUMMERSON con filtro n° 56.
- c) Tubos de 14 × 150 mm con enrase a 5 ml.
- d) Solución ácida de permanganato de potasio (3 gr de permanganato disuelto en 100 ml de agua destilada conteniendo 15 ml de ácido fosfórico al 85 %).
- e) Sulfito de sodio al 10 %.
- f) Solución de ácido cromotrópico (4,5 dihidroxi-2,7-naftalenedisulfónico) en ácido sulfúrico (ácido sulfúrico 90 volúmenes y agua 40 volúmenes).
- g) Soluciones tipos conteniendo 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1 y 0,2 por mil en volumen, de alcohol metílico, en soluciones de etílico de 9° G.L.

2. *Método utilizado*

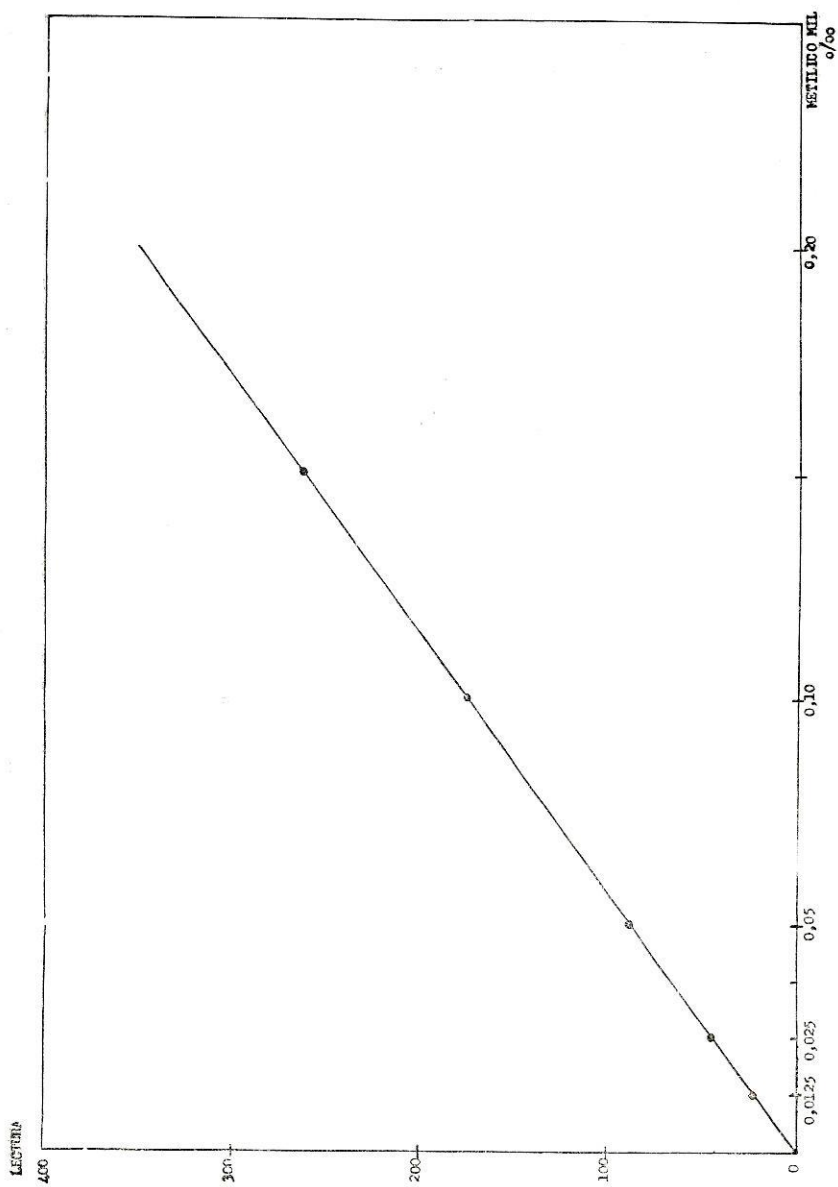
El método seguido hasta el presente por la mayoría de los laboratorios del país (método de DENIGES-VILLAVECCHIA) está basado en el uso del reactivo de SCHIFF, obteniéndose los resultados por comparación ocular con una escala de tipos, determinación que carece de la precisión deseable, cuando se establecen límites estrictos o se realizan trabajos de investigación, para los tenores de metanol que deben ser considerados normales en el vino.

Por lo tanto para evitar el posible error personal y asegurar la más estricta reproductividad es que hemos adoptado el método propuesto por PALLERONI y VEGA (7).

El referido procedimiento consiste en realizar el destilado del vino para la obtención de sus alcoholes, llevando la mezcla a 9° y tomando 0,5 ml de muestra, que se coloca en tubos enrasados a 5 ml.

Se agrega 0,5 ml de la solución de permanganato de potasio, se agita y se deja 10 minutos a temperatura ambiente, luego se agrega 0,25 ml de sulfito de sodio. Se colocan los tubos en baño de agua helada y luego de enfriados se agrega 2,5 ml de la solución de ácido cromotrópico. Se agita en el agua helada hasta mezclar bien y luego se lleva a un baño de agua a ebullición y en la oscuridad por 30 minutos.

Se enfrían los tubos y se enrasan a 5 ml con agua destilada, se agita bien para homogeneizar y se realizan las lecturas con el fotocolorímetro KLETT SUMMERSON con filtro n° 56. Dicho aparato se lleva a 0, con un testigo preparado con etanol, llevado a 9° con agua destilada, el que es tratado en igual forma que las muestras problema.



Con los valores obtenidos de las soluciones tipo se confecciona el gráfico n° 1; si alguna de las muestras problema supera en densidad óptica a la preparada con el tipo de mayor concentración, se puede tomar una cantidad menor de muestra y llevarla a 0,5 ml con alcohol etílico a 9°.

Como puede observarse, las cifras de lectura de las soluciones tipos llevadas al gráfico n° 1, se ubican en una línea recta, por lo que éstas pueden ser reemplazadas por los cálculos correspondientes, donde $Y = a \cdot x$; ya que la recta pasa por el origen.

Para las condiciones en que se ha realizado nuestro trabajo la ecuación de la recta es:

$$Y = 0.000543 \cdot x$$

En dicha ecuación Y es el tenor de alcohol metílico en volumen por litro) y x es la lectura fotocolorimétrica. Como las muestras se llevan a 9° G.L., los datos son corregidos en relación al grado alcohólico del vino original.

3. Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos en los análisis figuran en la tabla 1. La misma incluye clase de vino, año de elaboración, variedad, origen, alcohol etílico, extracto, azúcar, acidez total, alcohol metílico ml $^{\circ}/_{00}$ y alcohol metílico en $\%$ de etílico. En los vinos blancos los valores encontrados han sido de: 0,011; 0,073 y 0,139 ml de alcohol metílico $^{\circ}/_{00}$, como mínimo, medio y máximo respectivamente. Para rosados de: 0,057; 0,100 y 0,166 ml $^{\circ}/_{00}$. Para claretes de: 0,123; 0,165 y 0,206 ml $^{\circ}/_{00}$. Para tintos de: 0,107; 0,153 y 0,237 ml de alcohol metílico $^{\circ}/_{00}$, respectivamente.

Para el total de las muestras los resultados fueron: 0,05, 0,123 y 0,237 ml de alcohol metílico $^{\circ}/_{00}$ de vino como mínimo, medio y máximo.

III. RESUMEN

En el presente trabajo se realiza una revisión bibliográfica sobre el origen del alcohol metílico en vinos y sus contenidos determinados en distintos países.

En el estudio de los tenores de vinos del país se adopta como método de análisis el de PALLERONI y VEGA (7) usando el fotocolorímetro KLET SUMMERSON con filtro n° 56. Se confecciona un gráfico con los valores de las lecturas de los tipos y luego se aplica la ecuación: $Y = 0,000543 \cdot x$.

Para las determinaciones en las distintas clases de vinos blancos, rosados, claretes y tintos, se expresan los tenores en ml de alcohol metílico, $^{\circ}/_{00}$ ml de vino.

De sus resultados se establecen los contenidos mínimos, medios y máximos para vinos de nuestra producción.

TABLA 1
Determinación de alcohol metílico en vinos

Muestra N°	Clase Vino	Año elaboración	Varietal vinificada	Origen prov.-departamento	Alcohol etílico % vol.	Extracto 1/az. red. gr. °/100	Azúcar gr. °/100	Acidez total °/100 tartárico	Alcohol metílico ml. °/100	Alcohol metílico en % de etílico
1.....	blanco	1956	P. Giménez	Mza. Rivadavia	14,60	18,40	Rastr.	3,60	0,085	0,580
2.....	»	1957	Semillón	» Luján	12,65	19,20	»	5,20	0,069	0,545
3.....	»	1956	»	»	12,30	18,90	»	5,60	0,060	0,488
4.....	»	1949	»	»	12,00	22,78	»	5,20	0,058	0,484
5.....	»	1949	»	»	12,80	21,50	»	5,25	0,066	0,516
6.....	»	1951	»	» Guaymallén	11,90	23,68	»	6,30	0,103	0,865
7.....	»	1956	»	»	11,90	23,50	»	5,60	0,106	0,890
8.....	»	1957	»	»	12,65	19,64	2,50	5,50	0,130	1,029
9.....	»	1952	»	» Luján	12,20	17,10	Rastr.	5,20	0,073	0,596
10.....	»	1954	»	» Lavalle	12,90	19,50	»	4,90	0,081	0,628
11.....	»	1957	»	»	13,45	22,40	»	4,30	0,076	0,565
12.....	»	1956	Pinot Beo.	»	12,30	22,18	68,00	5,90	0,011	0,089
13.....	»	1956	»	»	12,60	17,40	27,00	5,90	0,021	0,160
14.....	»	1956	»	»	12,25	14,10	13,80	5,80	0,014	0,114
15.....	»	1956	»	»	12,50	15,60	5,00	5,80	0,044	0,355
16.....	»	1955	Semillón	»	13,15	23,68	37,30	4,00	0,039	0,296
17.....	»	1952	Pinot Beo.	»	10,50	21,06	2,40	7,35	0,057	0,543
18.....	»	1955	Pinot Beo.	»	11,55	15,86	Rastr.	5,10	0,042	0,364
19.....	»	1956	»	»	12,25	17,54	»	5,25	0,049	0,400
20.....	»	1956	Semillón	»	12,50	17,42	»	5,30	0,017	0,376

TABLA 1 (cont.)

Muestra N°	Clase vino	Año elaboración	Variedad vinificada	Origen prov.-departamento	Alcohol etílico % vol.	Extracto 1/az. red. gr. % ₁₀₀	Azúcar gr. % ₁₀₀	Acidez total % ₁₀₀ tartárico	Alcohol metílico ml % ₁₀₀	Alcohol modificado en % de éflico
21.....	blanco	1957	Semillón	Mza. —	11,60	16,44	Rastr.	5,30	0,049	0,422
22.....	»	1957	»	» San Rafael	13,00	19,42	»	3,82	0,101	0,777
23.....	»	1957	»	» »	13,30	19,96	»	4,42	0,116	0,873
24.....	»	1957	Pinot	» »	13,10	19,80	»	3,90	0,115	0,878
25.....	»	1955	Mezcla	» »	12,00	24,42	»	3,82	0,089	0,742
26.....	»	1954	»	» »	19,90	25,26	»	5,62	0,104	0,523
27.....	»	1952	»	» »	12,60	19,70	»	5,55	0,113	0,897
28.....	»	1957	»	» »	13,50	22,00	»	4,35	0,139	1,030
29.....	»	1956	Riesling	» »	13,70	21,32	»	6,00	0,059	0,431
Promedio					12,81	19,97		5,17	0,073	0,567
1.....	rosado	1957	Cereza	Mza. Luján	10,80	16,60	Rastr.	4,40	0,057	0,582
2.....	»	1956	Mezcla	» Lavalle	13,00	20,30	»	6,60	0,166	1,278
3.....	»	1957	»	» »	12,60	23,14	»	4,40	0,076	0,603
Promedio					12,13	20,01		5,11	0,100	0,824
1.....	clarete	1957	Mezcla	Mza. San Martín	12,65	22,10	Rastr.	5,30	0,167	1,32
2.....	»	1948	»	» Luján	13,50	21,30	»	5,30	0,124	0,92
3.....	»	1951	»	» »	12,50	22,76	»	5,60	0,123	0,985

TABLA 1 (cont.)

Muestra N°	Clase vino	Año elaboración	Varietad vinificada	Origen prov.-departamento	Alcohol etílico % vol.	Extracto Iaz. red. gr %	Azúcar gr %	Acidez total % tartárico	Alcohol metílico ml %	Alcohol metílico en % de etílico
4.....	clarete	1911	Mezcla	Mza. Luján	13,20	23,56	Rastr.	5,30	0,206	1,560
5.....	»	1937	Criolla	» Guaymallén	12,50	21,92	2,20	6,50	0,172	1,377
6.....	»	1937	Mezcla	» Lavalle	12,50	23,76	Rastr.	5,10	0,180	1,440
7.....	»	1937	Valeney	» »	13,20	27,00	»	4,30	0,174	1,320
8.....	»	1936	Mezcla	» —	18,20	30,76	76,00	4,80	0,174	0,960
9.....	»	1937	»	» San Rafael	11,90	23,04	Rastr.	4,57	0,159	1,340
10.....	»	1937	»	» »	12,30	25,76	»	5,30	0,177	1,440
Promedio					13,245	24,196	—	5,207	0,1656	1,2502
1.....	tinto	1956	Lambrusco	Mza. Rivadavia	13,30	24,30	Rastr.	5,10	0,197	1,492
2.....	»	1957	Malbeck	» Godoy Cruz	12,30	26,10	»	4,60	0,162	1,318
3.....	»	1957	Mezclas	» Luján	13,00	29,30	»	6,90	0,160	1,230
4.....	»	1957	Malbeck	» »	12,45	20,70	»	5,10	0,153	1,230
5.....	»	1956	Pinot Gris	» »	12,10	19,80	»	5,20	0,107	0,885
6.....	»	1957	Balsemina	» »	12,30	26,70	»	4,40	0,148	1,202
7.....	»	1956	Bonarda	» »	12,95	23,20	»	6,90	0,147	1,135
8.....	»	1955	Malbeck	» »	12,90	23,20	»	6,30	0,176	1,365
9.....	»	1957	»	» »	11,40	21,90	»	5,30	0,147	1,279
10.....	»	1956	»	» »	12,70	20,80	»	5,30	0,144	1,133
11.....	»	1956	»	» »	12,80	22,50	»	5,30	0,162	1,266

TABLA 1 (cont.)

Muestra N°	Clase vino	Año elaboración	Varietal vinificada	Origen prov.-departamento	Alcohol etílico % vol.	Extracto 1/az. red. gr./100	Azúcar gr./%	Acidez total % ácido tartárico	Alcohol metílico ml %	Alcohol metílico en % de etílico
12.....	tinto	1957	Malbeck	Mza. Guaymallén	12,50	28,00	Rastr.	4,50	0,148	1,257
13.....	»	1941	Mezcla	» Luján	13,20	24,98	»	5,80	0,158	1,198
14.....	»	1954	»	»	12,60	23,64	»	5,50	0,135	1,071
15.....	»	1957	Malbeck	»	12,40	24,72	»	5,10	0,125	1,009
16.....	»	1956	Balsemina	» Maipú	12,20	22,88	»	5,30	0,135	1,107
17.....	»	1956	Malbeck	» Luján	12,20	23,40	»	4,60	0,142	1,163
18.....	»	1957	Mezcla	» Maipú	12,40	26,28	»	5,00	0,186	1,500
19.....	»	1957	»	»	12,50	26,90	2,70	4,90	0,203	1,625
20.....	»	1955	»	»	13,30	25,10	Rastr.	4,50	0,122	0,917
21.....	»	1955	Refosco	»	13,30	25,84	»	5,30	0,143	1,076
22.....	»	1942	Cabernet	»	11,7b	23,76	»	5,50	0,125	1,069
23.....	»	1947	»	»	12,20	23,80	»	3,80	0,142	1,163
24.....	»	1950	»	»	12,20	24,30	»	5,20	0,109	0,891
25.....	»	1051	»	»	12,30	25,36	»	5,30	0,119	0,967
26.....	»	1952	»	»	12,00	24,58	»	4,90	0,126	1,050
27.....	»	1953	»	»	12,60	26,04	»	4,90	0,129	1,022
28.....	»	1957	Merlot	» San Rafael	12,60	22,52	2,20	3,90	0,180	1,430
29.....	»	1957	Mezcla	»	12,60	25,16	Rastr.	5,30	0,184	1,460
30.....	»	1957	»	»	12,90	20,86	»	4,80	0,131	1,015
31.....	»	1955	»	»	12,70	18,20	»	5,17	0,210	1,652
32.....	»	1957	»	»	13,00	19,30	»	6,15	0,141	1,083

TABLA 1 (concl.)

Muestra N°	Clase vino	Año elaboración	Varietal vinificada	Origen prov. departamental	Alcohol etilico % vol.	Extracto 1/az. red. gr % ₁₀₀	Azúcar gr % ₁₀₀	Acidez total % ₁₀₀ tartárico	Alcohol metílico ml % ₁₀₀	Alcohol metílico en % de etílico
33.....	tinto	1952	Mezcla	Mza. San Rafael	13,40	27,00	2,10	6,67	0,160	1,312
34.....	»	1957	»	»	12,00	26,40	Rastr.	5,92	0,144	1,200
35.....	»	1957	»	»	11,80	25,20	»	5,10	0,237	2,003
36.....	»	1957	»	»	12,90	23,60	»	5,30	0,177	1,371
37.....	»	1956	Gabernet	»	13,70	24,60	»	5,20	0,147	1,072
38.....	»	1956	Malbeck	»	14,70	25,08	»	5,17	0,142	0,966
Promedio					12,63	24,11		5,27	0,153	1,227
Promedio general					12,76	22,52		5,21	0,123	0,970

BIBLIOGRAFIA

1. BERTRAND, G. et SILVERSTEIN, L. *Recherches sur le méthanol contenu dans le vin*. Ann. Technol. Agric., 1952.
2. CERUTTI, G. *Ulteriori indagini sul contenuto in alcool metilico e in alcoli superiori dei vini italiani*. Italia, 1952.
3. FRANÇOT, P. et GEOPROY, P. *Le méthanol dans les jus de fruits, les boissons fermentées les alcools et spiritueux*.
4. FLANZY, M. et LOISEL, Y. *Evolution des pectines dans les boissons et production du méthanol*. Annales de Technologie, N° 3, págs. 311-321, 1958.
5. GAROGLIO, P. G. *La Nuova Enologia*, Italia, 1959.
6. MARTEAU, G., SCHEUR, J. et OLIVIERI, C. *Cinetique de la libération enzymatique du méthanol au cours des transformations pectolytiques du raisin*. Ann. Technologie Agric., págs. 138-161, 1961.
7. PALLERONI, N. J. y VEGA, R. *Nuevo método para la determinación cuantitativa de alcohol metilico en vinos*. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, 1956.
8. RIBEREAU, GAYÓN y J. PEYNAUD, E. *Análisis de vinos*. Madrid, 1658.
9. SANNINO, F. A. *Trattato completo di enologia*, 2da. edición, Italia.
10. SELVA, J. R. *Acerca del contenido en metanol de vinos y sidras argentinos*. Anales de la Dirección Nacional de Química. N° 21, 1958.