

ESTUDIO DEL CONTENIDO DE ALCOHOLES SUPERIORES EN VINOS DE MENDOZA ¹

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

SUMMARY

The present work is a Bibliographic review of alcohols wine contents, specially about those known as superiors. Has been used the KONAORWSKY and PENNIMAN analisis method, using for the lectures a KLETT SUMMERSON type fotocolorimeter and the type solutions concentration values obtained marked in a graphic proposing then a $y : a.x$ type ecuation.

In this way are determinated the superior alcohols expressed in mg. per cent of differents kinds of wines observed (whites, reds, pinks, and clear wines) and expressed as isobutyl and isoanyl alcohols and their relationship per cent of absolut ethylic alcohol. Has been stablisher the maximum, minimus and average contents for each type of wine and in general for wines of differents kinds ands sources.

I. ANTECEDENTES

Al efectuar la destilación fraccionada de líquidos fermentados se obtiene en cada una de las sucesivas etapas, porciones de distinta composición, debido al diverso punto de ebullición de los elementos volátiles que las integran. Así se reconocen los productos de cabeza, corazón y cola, constituidos especialmente por aldehídos, alcoholes metílico, etílico y aceites de fusel o alcoholes superiores, respectivamente.

Se designa con este último término "alcoholes superiores" a los homólogos del etílico, es decir alcoholes con más de dos átomos de carbono, que se encuentran al igual que éste en las bebidas fermentadas.

Constituyen los alcoholes superiores una mezcla que se obtiene en la fracción del punto de ebullición más elevado de los alcoho-

¹ Trabajo realizado en el Instituto del Vino de la Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo. Presentado para su publicación el 3 de abril de 1965.

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

les de fermentación, de aquí su nombre de "productos de cola". Este conjunto de alcoholes hierve, entre los 105 y 137° C, lo cual puede aprovecharse en una destilación fraccionada, para separar los distintos compuestos puros que la forman.

Los principales alcoholes que integran este grupo (6) son por orden de importancia de acuerdo a su proporción: alcohol isoamílico (Metil-3 butanol-1), alcohol amílico activo (metil-2 butanol-1), alcohol isobutílico (metil-2 propanol-1) representando los citados el 90 % de los alcoholes superiores. Según los mismos autores se encontrarían trazas de propanol-1, propanol-2, alcohol butílico normal (butanol-1), butílico secundario (butanol-2) alcohol exílico, etc.

Según PETTIGIANI (4) el alcohol amílico activo y el isoamílico representan entre el 65 al 80 % del total, luego el isobutílico del 15 al 24 % y por último el propílico normal con 3 al 6 %.

Según MIALL (3) el aceite de fusel contiene además de los alcoholes, ácidos grasos tales como el cáprico, el caprílico, el caproico, el butírico y acético así como también los ésteres correspondientes.

La mezcla destilada con el conjunto de estos alcoholes, es generalmente de color amarillo, de densidad aproximada a 0,830, hierve a temperaturas de 105 a 137° C, es poco soluble en agua, sólo en la proporción de 3,3 % a 22° C.

En lo que respecta a su acción fisiológica, se puede señalar que tienen un poder embriagante mayor que el del alcohol etílico, así como también que son más dañinos a la salud que aquél.

En lo referente a su origen (5), está demostrado en la actualidad que responde:

1. A la teoría de EHRLICH, o sea desaminación hidrolítica y descarboxilación de algunos aminoácidos (leucina-iso-leucina).
2. A procesos de transaminación por obra de las levaduras,
3. A transformación de los azúcares.

En cuanto al contenido de alcoholes superiores en los vinos de acuerdo a la literatura respectiva es, según GUYMON y HEITZ (2) la siguiente:

WINDISCH (1906) en análisis de 14 vinos alemanes da tenores de 0,013 a 0,055 ml % en volumen, con promedio de 0,028. Dichas cifras son de: 16, 68 y 35 respectivamente de alcoholes superiores expresadas en mgr por 100 ml de vino.

CIOFFI, sobre 12 muestras de vinos blancos italianos obtiene un promedio de 87 mgr y de 77 mgr para 22 vinos tintos.

Para vinos de California, GUYMON y HEITZ (2) dan las siguientes cifras:

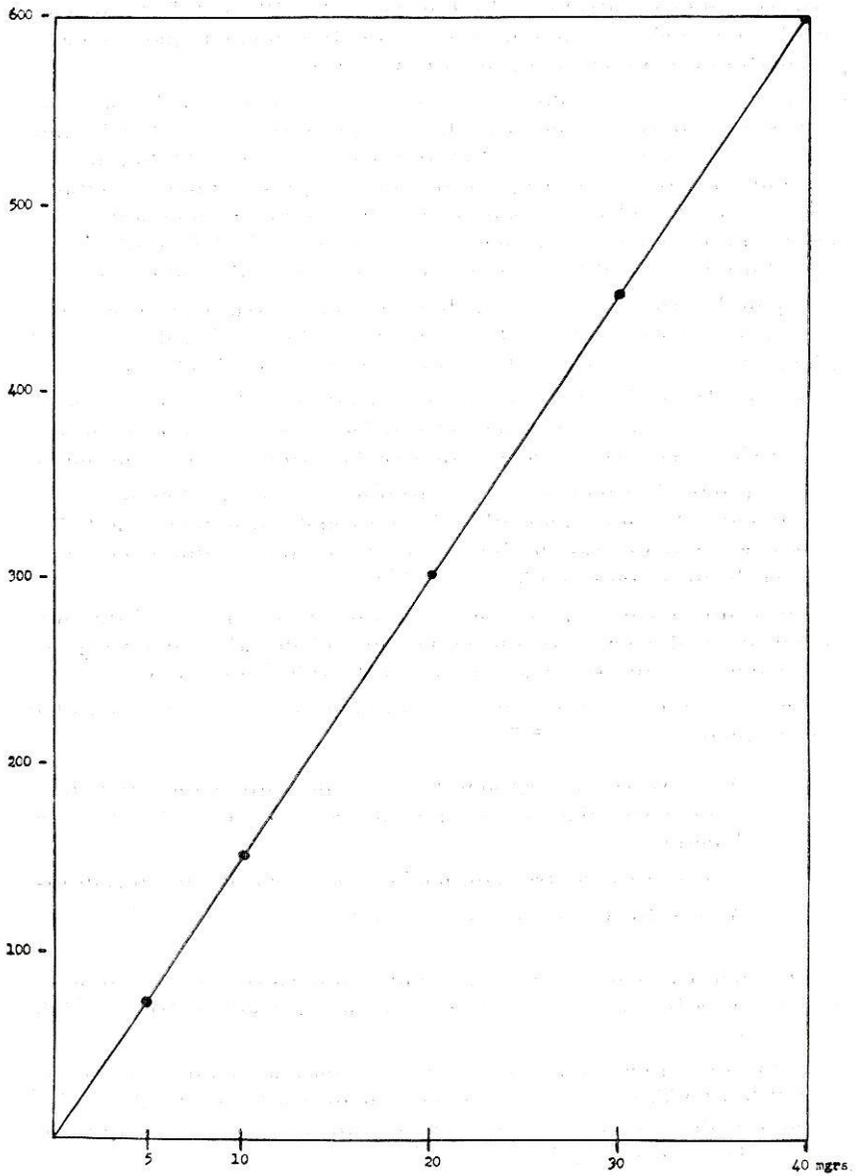


Gráfico 1

Tipo de vino	N° de muestras	Mgr por 100 ml de vino			Mgr por 100 ml de alcohol etílico		
		Mínima	Máxima	Media	Mínima	Máxima	Media
Vinos blancos							
de mesa ...	120	16,2	36,6	25	131	308	208
Vinos tintos							
de mesa ...	130	14,0	41,7	28,7	142	344	235
Vino de postre	117	15,6	90,0	37,4	78	486	202

CERUTTI (1) sobre 30 vinos italianos determinó un mínimo de 0,52 cc a un máximo de 0,93 y una media de 0,69 cc por litro para vinos tintos y 0,63; 0,78 y 0,71 respectivamente para vinos blancos.

PETIGIANI (4) en 24 vinos argentinos, encontró de 15 a 30 mgr de alcoholes superiores por cada 100 cc de vino.

PEYNAUD y GUIMBERTEAR señalan que los vinos contienen de 150 a 600 mgr de alcoholes superiores por litros, habiendo encontrado de 100 a 350 mgr de alcoholes amílicos (isoamílico y amílico) y de 40 a 200 mgr isobutílico. Las cantidades del primero superan siempre a las del segundo que representan en media el $\frac{1}{4}$ de los alcoholes superiores para los vinos tintos y el $\frac{1}{3}$ para los vinos blancos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1) *Materiales y reactivos utilizados*

- a) Aparato de destilación común para la determinación de alcoholes.
- b) Balones, codos y refrigerantes con uniones esmeriladas para las reacciones y destilación.
- c) Alcohol etílico puro.
- d) Sulfato de plata.
- e) Acido sulfúrico.
- f) Acido sulfúrico 1 + 1.
- g) Hidróxido de sodio 1 + 1.
- h) Solución al 1 % de: para-dimetil-amino-benzaldehida.
- i) Soluciones testigos:

I. Solución madre:

alcohol isoamílico 4 gr
 „ isobutílico 1 „

II. En base a la solución anterior:

Solución I 1 gr
 Etanol al 30 % C.S. 100 ml

TABLA N° 1
Determinaciones de alcoholes superiores en la provincia de Mendoza

Muestra N°	Año elaboración	Variedad vinificada	Origen Departamentado	Alcohol etílico % vol.	Extracto h/az. red. gr °/100	Azúcar gr °/100	Acidez total % tartárico	Alcoholes superiores mgr %	Alcohol sup. en % de etílico
VINO BLANCO									
1.....	1956	P. Giménez	Rivadavia	14,60	18,40	Rastr.	3,60	19,50	133,5
2.....	1957	Semillón	Luján	12,65	19,20	»	5,20	24,37	192,6
3.....	1956	»	»	12,50	18,90	»	5,60	28,60	220,0
4.....	1949	»	»	12,00	22,78	»	5,20	26,65	222,2
5.....	1949	»	»	12,80	21,50	»	5,25	25,02	195,5
6.....	1451	»	Guaymallón	11,90	23,68	»	6,30	32,50	272,3
7.....	1956	»	»	11,90	23,50	»	5,60	20,15	169,5
8.....	1957	»	»	12,65	19,64	2,50	5,50	16,51	131,6
9.....	1952	»	Luján	12,20	17,10	Rast.	5,20	27,95	230,7
10.....	1954	»	Lavalle	12,90	19,50	»	4,90	24,05	186,5
11.....	1957	»	»	13,45	22,40	»	4,30	19,50	145,0
12.....	1956	Pinot Bco.	—	12,30	22,18	68,00	5,90	30,88	251,0
13.....	1956	»	—	12,60	17,40	27,00	5,90	29,25	232,3
14.....	1956	»	—	12,25	14,10	13,80	5,80	26,97	220,1
15.....	1356	»	—	12,50	15,60	5,00	5,80	30,64	244,8
16.....	1955	Semillón	—	13,15	23,68	37,30	4,00	27,30	207,8
17.....	1952	Pinot Bco.	—	10,50	21,06	2,40	7,35	19,50	185,7
18.....	1955	Pinot Bco.	—	11,55	15,86	Rast.	5,10	21,30	184,5
19.....	1956	»	—	12,25	17,54	»	5,25	20,15	164,5
20.....	1956	Semillón	—	12,50	17,42	»	5,30	42,25	339,0
21.....	1957	»	—	11,60	16,74	»	5,30	32,50	280,2
22.....	1957	»	San Rafael	13,00	19,42	»	3,82	23,40	180,0
23.....	1957	»	»	13,30	19,96	»	4,42	17,55	132,0
Promedio..				12,47	19,46		5,24	25,50	205,28

VINO ROSADO

1.....	1957	Cereza	Luján	10,80	16,60	Rastr.	4,40	21,77	201,4
2.....	1956	Mezcla	Lavalle	13,00	20,30	»	6,60	35,10	270,0
3.....	1957	»	»	12,60	23,14	»	4,40	23,07	183,1
Promedio...				12,13	24,33	»	5,11	26,65	218,17

VINO CLARETE

1.....	1957	Mezcla	San Martín	12,65	22,10	»	5,30	29,25	231,3
2.....	1948	»	Luján	13,50	21,30	»	5,30	34,77	257,2
3.....	1951	»	»	12,50	22,76	»	5,60	29,90	239,4
4.....	1941	»	»	13,20	23,56	»	5,30	22,10	167,2
5.....	1957	Griolla	Guaymallén	12,50	21,92	2,20	6,50	20,15	161,1
6.....	1957	Mezcla	Lavalle	12,50	23,76	Rastr.	5,10	20,47	168,9
7.....	1957	Valency	»	13,20	27,00	»	4,30	25,35	191,9
8.....	1956	Mezcla	—	18,20	30,76	76,00	4,80	16,26	89,4
9.....	1957	»	San Rafael	11,90	23,04	Rastr.	4,57	24,35	204,2
10.....	1957	»	»	12,30	25,76	»	5,30	17,55	142,8
Promedio..				13,245	24,196		5,207	24,015	184,84

VINO TINTO

1.....	1956	Lambrusco	Rivadavia	13,30	24,30	Rastr.	5,10	22,10	166,1
2.....	1957	Malbeck	Godoy Cruz	12,30	26,10	»	4,60	30,22	245,9
3.....	1957	Mezclas	Luján	13,00	29,30	»	6,90	31,85	243,9
4.....	1957	Malbeck	»	12,45	20,70	»	5,10	27,62	222,0
5.....	1956	Pinot Gris	»	12,10	19,80	»	5,20	26,62	217,6
6.....	1957	Balsemina	»	12,30	26,70	»	4,40	23,72	192,0
7.....	1956	Bonarda	»	12,95	23,20	»	6,00	27,95	215,9
8.....	1955	Malbeck	»	12,90	23,20	»	6,30	27,30	211,8
9.....	1957	»	»	11,40	21,90	»	5,30	25,02	219,7
10.....	1956	»	»	12,70	20,80	»	5,30	33,80	266,2
11.....	1956	»	»	12,80	22,50	»	5,30	32,82	356,3

TABLA N° 1 (conclusión)

Muestra N°	Año elaboración	Varietal vinificada	Origen Departamento	Alcohol etílico % vol.	Extracto l. az. red. gr. / 100	Azúcar gr. / 100	Acidez total % tartárico	Alcoholes superiores mgr. %	Alcohol sup. en % de etílico
VINO TINTO (continuación)									
12.....	1957	»	Guaymallén	12,50	28,00	»	4,50	20,15	161,2
13.....	1941	Mezcla	Luján	13,20	24,98	»	5,80	23,72	179,8
14.....	1954	»	Luján	12,60	23,64	»	5,50	25,02	198,5
15.....	1957	Malbeck	»	12,40	24,72	»	5,10	29,25	233,0
16.....	1956	Balsemina	Maipú	12,20	22,88	»	5,30	27,95	229,0
17.....	1956	Malbeck	Luján	12,20	23,40	»	4,60	23,40	191,8
18.....	1957	Mezcla	Maipú	12,40	26,28	»	5,00	21,12	170,2
19.....	1957	»	»	12,50	26,90	2,70	4,90	27,63	221,4
20.....	1955	»	»	13,30	25,10	Rastr.	4,50	34,45	259,0
21.....	1955	Refosco	»	13,30	25,84	»	5,30	37,70	283,5
22.....	1942	Cabernet	—	11,70	23,76	»	5,50	27,62	233,2
23.....	1947	»	—	12,20	23,80	»	5,80	21,45	176,0
24.....	1950	»	—	12,20	24,30	»	5,20	27,62	223,2
25.....	1951	»	—	12,30	25,36	»	5,30	29,58	240,2
26.....	1952	»	—	12,00	24,58	»	4,90	28,28	236,2
27.....	1953	»	—	12,60	26,04	»	4,90	33,80	268,2
28.....	1957	Merlot	San Rafael	12,60	22,52	2,20	3,90	15,92	120,3
29.....	1957	Mezcla	»	12,60	25,16	Rastr.	5,30	17,81	141,3
30.....	1957	»	»	12,90	20,86	»	4,80	22,75	176,2
Promedio..				12,53	24,33		5,187	26,81	213,32
Promedio general.....				12,90	22,42		5,19	25,99	206,42

III. Con la anterior preparar las soluciones tipos siguientes: de 5, 10, 20, 30 y 40 mgr % completando con alcohol etílico de 10° G.L. hasta los 100 ml; uno con alcohol etílico a 10° G.L. que constituye el testigo para poner a 0° el aparato.

j) Colomímetro KLETT SUMMERSON, con filtro n° 52.

2) Método utilizado

Los alcoholes superiores han sido dosados por el método de Komarowsky y Penniman descrito por PETTIGIANI (4) introduciendo como modificación el uso del colorímetro KLETT SUMMERSON.

La determinación mediante soluciones tipo, cuyos valores figuran en el gráfico 1 permiten la construcción de una recta que puede ser reemplazada por la ecuación $y = a \cdot x$, ya que ésta pasa por su origen.

3) Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos en los análisis realizados figuran en la tabla I. La misma incluye clase de vino, año de elaboración, variedad, procedencia, alcohol etílico, extracto, azúcares, acidez total, alcoholes superiores en mgr % de vino expresados en alcoholes isoamílico o isobutílico (4 + 1) y el contenido en 100 ml de alcohol etílico absoluto.

En vinos blancos los valores encontrados han sido de: 16,5 mg %, 25,50 y 42,25 mgr % como mínimo, medio y máximo respectivamente. En vinos rosados de 21,77; 26,65 y 35,10 mgr % respectivamente. En clarete 16,26; 24,015 y 34,77 como mínimo, medio y máximo. Para vinos tintos los valores son: 15,92; 26,81 y 37,70 mgr de alcoholes superiores por 100 ml de vino. Para el total de las muestras los resultados fueron: 16,26; 25,99 y 42,25 mgr para contenido mínimo, medio y máximo respectivamente.

III. RESUMEN

En el presente trabajo se realiza una revisión bibliográfica del contenido de alcoholes en vinos y especialmente de los denominados alcoholes superiores.

Se adopta como método de análisis el de KOMAROWSKY y PENNIMAN (4) utilizándose para las lecturas un fotocolorímetro KLETT SUMMERSON, cuyos valores de concentración de las soluciones tipos, se llevan a un gráfico, proponiéndose luego una ecuación del tipo $Y = a \cdot x$.

Se determinan en los distintos tipos de vinos analizados (blancos, rosados, claretes y tintos) los alcoholes superiores en mgr % de vino expresados en alcoholes isoamílico e isobutílico y su relación por ciento de alcohol etílico absoluto. Se establecen los contenidos mínimo, máximos y medios por tipo y en general para vinos de distintas variedades y procedencia.

BIBLIOGRAFIA

1. CERUTTI, G., *Ulteriori indagini sul contenuto in alcool metilico ed in alcoli superiori dei vini italiani*. Università Milano, 1952.
2. GUYMOND, S. J. and HEITZ, E. J., *The fuseloil content of California wines*. Division of Viticulture, Davis, California, 1952.
3. MIALL, S. y MIALL, M., *Diccionarios de Química*, segunda edición, México, 1953.
4. PETTIGIANI, E. H., *Los alcoholes superiores en los vinos argentinos*. Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, La Plata, tomo XVIII. pág. 95 y sig., 1943.
5. PEYNAUD, E. et GUIMBERTEAU, G., *Sur la formation de alcools superieurs par les levures de vinification*. Ann. Technol. agric., 85-105, 1962.
6. RIBEREAU-GAYON, J., PEYNAUD, E., *Acidez aminés des mouts et alcools superieurs des vins*. Laboratoire d'Oenologie de la Faculté de Sciences de Bordeaux, 1959.