

CONTENIDO DE GLICEROL, 2,3 BUTANODIOL Y ALCOHOLES AMÍLICOS EN VINOS CHILENOS. UTILIZACION DE UN METODO POR CROMATOGRAFIA DE GASES¹

Content of glycerol, 2,3-butenediol and amyl alcohols in Chilean wines. Utilization of a method by gas chromatography

Fernando Ureta C.² y Cecilia Brinnkmann E.²

SUMMARY

138 wines were sampled in wine – stores, from Los Andes (lat. 33°) to Chillán (lat. 37,5°). Their contents of glycerol, 2,3 – butenediol and amyl alcohols were determined, through a gas chromatography method, adjusted previously.

The content of glycerol varied between 7.1 and 12 g/lit, in white wines, and between 5.2 and 12.2 g/lit, in red wines. The range of variation of 2,3 butenediol content observed in white wines was 312 to 723 mg/lit, and in red wines, 341 to 676 mg/lit. The content of amyl alcohols in white wines varied between 170 and 359 mg/lit, and in red wines, between 245 and 345 mg/lit.

INTRODUCCION

El glicerol, el 2,3 butanodiol y los alcoholes amílicos constituyen los compuestos más abundantes en el vino, después del agua y el etanol (Ribéreau–Gayon y otros, 1980).

La importancia organoléptica del glicerol radica en la suavidad y sensación aterciopelada que confiere al vino (Oreglia, 1978). Por tal motivo, en algunas circunstancias, es agregado en forma fraudulenta, con el objeto de disimular defectos. En cambio, el 2,3 butanodiol no se caracteriza por aportar características especiales y los alcoholes amílicos presentan un olor y gusto desagradables (Ribéreau–Gayon y otros, 1980).

Las determinaciones químicas de estos constituyentes son largas y complejas. El método más utilizado de determinación de glicerol y 2,3 butanodiol, en la práctica, se basa en la oxidación del ácido peryódico; este método tiene como desventaja la necesidad de realizar

una eliminación previa de ciertas sustancias, que interfieren en dicha determinación (Ribéreau–Gayon y otros, 1980). El análisis de los alcoholes amílicos se realiza principalmente por el método de Röse, el cual determina los alcoholes superiores en general, no siendo específico para los alcoholes amílicos (Cava, 1984).

Por lo tanto, los objetivos de esta investigación fueron aportar un método de determinación rápido y preciso, utilizando la cromatografía de gases, y efectuar una prospección del contenido de estos constituyentes en los vinos chilenos.

MATERIALES Y METODOS

Establecimiento del método

Preparación de la columna: En primera instancia, se preparó una columna de acero inoxidable de 1 m de largo y 3,2 mm de diámetro, rellena con Chromosord 101 MR. Sin embargo, esta columna se descartó por falta de resolución de los picos y problemas de saturación.

Luego, se optó por el método propuesto por Cantagrel, Symonds y Carles (1978), efectuando ciertas modificaciones: se preparó una columna de vidrio, de

¹ Recepción de originales: 7 de octubre de 1985.

Proyecto N° 113/84, financiado por la Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

² Depto. de Ciencias Vegetales, Fac. de Agronomía, P.U. Católica de Chile, Casilla 6177, Santiago, Chile.

1 m de largo, rellena de Tenax GC, 60-80 mesh. Enseguida, una vez instalada en el cromatógrafo y estabilizada, se efectuaron varias inyecciones de una solución de glicerol a 100 g/lit, a fin de saturar la columna.

Características cromatográficas (Figura 1): Se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo 900, equipado con un detector de ionización de llama.

La temperatura del inyector y detector se reguló a 220° C. La temperatura del horno se programó de la siguiente manera:

Temperatura inicial : 120° C

Temperatura final : 150° C

Incremento térmico : 2° C/min.

Se utilizó N₂ como gas vector, a una velocidad de 25 ml/min.

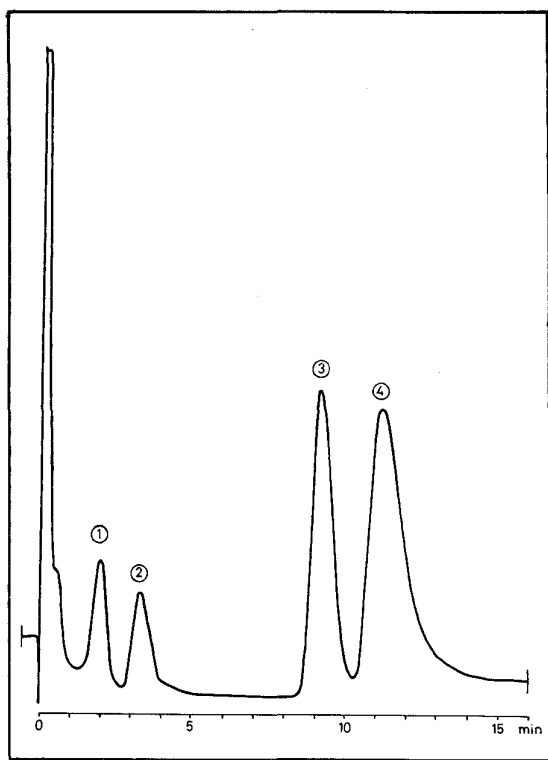


FIGURA 1. Cromatograma de la determinación del glicerol, 2,3 butanodiol y alcoholes amílicos. Columna de vidrio de 1 m de largo rellena con Tenax. Temperatura del inyector y detector: 220° C. Temperatura del horno: 120 a 150° C, subiendo a 2° C/min. Identificación de los picos: 1. alcoholes amílicos; 2. 2,3 butanodiol; 3. 1,4 butanodiol (patrón interno); 4. glicerol.

FIGURE 1. Chromatogram of the determination of glycerol, 2,3 butanediol and amyl alcohols. Glass column 1 m long filled with Tenax. Injector and detector temperatures: 220° C. Furnace temperature: 120 to 150° C, rising at a speed of 2° C/min. Identification of the peaks: 1. Amyl alcohols; 2. 2,3 butanediol; 3. 1,4 butanediol (internal pattern); 4. glycerol.

Cálculo de los resultados: Se determinó la altura de los picos de cada muestra inyectada y se compararon con los de una solución estándar, preparada en una solución hidro-alcohólica al 12°/o, conteniendo 10 g/lit de glicerol, 800 mg/lit de 2,3 butanodiol y 1 g/lit de alcoholes amílicos.

La concentración de cada elemento se determinó con la siguiente fórmula:

$$c = C \times \frac{h}{H} \times \frac{l}{i}$$

donde:

c = concentración de cada elemento en el vino

C = concentración conocida de cada elemento en el estándar.

h = altura del pico de cada elemento en el vino.

H = altura del pico de cada elemento en el estándar.

i = altura del pico del patrón interno en el vino.

l = altura del pico del patrón interno en el estándar.

Sensibilidad del método: Para determinar la precisión y reproducibilidad del método, se determinó la media, desviación estándar y coeficiente de variación (z) de los resultados obtenidos de diez inyecciones de un mismo vino. Igualmente, se elaboró una curva de calibración, inyectando concentraciones crecientes de cada una de las sustancias estudiadas y se calculó el coeficiente de correlación entre la concentración de cada elemento y la altura de su pico en el cromatograma.

Utilización del método en vinos chilenos

Muestreo de vinos: Se recolectaron 56 muestras de vinos blancos y 82 de vinos tintos, en botillerías, a través de un recorrido efectuado entre Los Andes y Chillán. Aunque se trató de efectuar un muestreo bastante completo, se dió prioridad a los vinos de categorías bajas y, entre ellos, a los vinos tintos.

Preparación de las muestras: Con el objeto de obtener un máximo de precisión y reproducibilidad, se utilizó un patrón interno, a fin de corregir el volumen de muestra inyectado. Se utilizó el 1,4 butanodiol, el cual no se encuentra en el vino y la ubicación de su pico en el cromatograma, no interfiere con otro elemento.

Para tal efecto, se tomó 10 ml de vino y 1 ml de patrón interno (1,4 butanodiol, a 20 g/lit, disuelto en una solución hidro-alcohólica al 12°/o); se homogeneizó en un agitador magnético y se inyectó 2 µl de esta preparación en la columna del cromatógrafo.

Análisis estadístico de los resultados: Con los contenidos de las distintas sustancias analizadas, se determi-

nó el valor de la media, desviación estándar e intervalo modal. Se efectuó la prueba de t, para determinar si las diferencias entre los valores de las medias obtenidas en los vinos blancos y tintos eran significativas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Sensibilidad del método (Figura 2): Se observa que, para los tres compuestos estudiados, se obtiene una recta que pasa por el origen. Por lo tanto, se deduce que la respuesta del detector es de tipo lineal y que el método es exacto; en ausencia de sustancias, no hay respuesta del detector.

En el Cuadro 1 se presentan los resultados de la inyección de diez veces un mismo vino, a fin de observar la reproducibilidad del método. Se observa que el coeficiente de variación es bajo, concluyéndose que el método es bastante reproducible.

Contenido de glicerol (Figura 3): El rango observado en los vinos blancos fue de 7,1 a 12 g/lit, presentándose el 87,5% entre 8 y 11 g/lit de glicerol. En los vinos tintos, la concentración varió entre 5,2 y 12,2 g/lit, observándose que el 73,2% se agrupa entre 8 y 11 g/lit de glicerol.

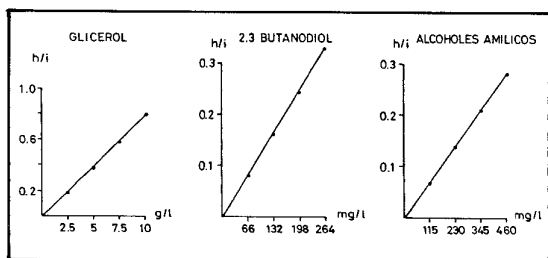


FIGURA 2. Curva de calibración del glicerol, 2,3 butanodiol y alcoholes amílicos de los vinos; h: altura de la sustancia; i: altura del patrón interno.

FIGURE 2. Calibration curve of glycerol, 2,3 butanediol and amyl alcohols of the wines; h: height of substance; i: height of internal pattern.

Ambos tipos de vinos presentan diferente distribución en su contenido de glicerol, pero no existen diferencias significativas entre las medias obtenidas para cada tipo. El intervalo modal corresponde al rango de 9–10 g/lit, en ambos casos.

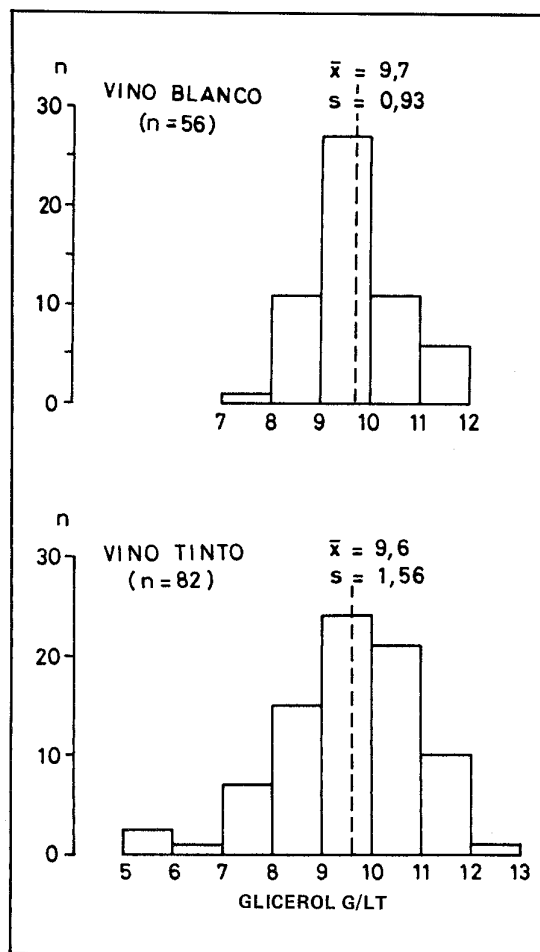


FIGURA 3. Histograma del contenido de glicerol en vinos blancos y tintos.

FIGURE 3. Histogram of the content of glycerol in white and red wines.

CUADRO 1. Estudio de reproducibilidad del método

TABLE 1. Study of the method's reproduciveness

Elemento	Número de observaciones	Media ¹	Desviación estándar	Coefficiente de variación %
Glicerol	10	0,907	0,0240	2,65
2,3 butanodiol	10	0,335	0,0071	2,11
Alcoholes amílicos	10	0,390	0,0087	2,22

¹ La media corresponde a la altura de los picos, corregidos por el patrón interno.

Estos resultados son algo superiores a los establecidos por Mujica (1965), quien encontró para los vinos chilenos un rango de 5,796 a 7,084 g/lit y un promedio de 6,679 g/lit. La diferencia se podría atribuir al método utilizado en cada caso. Rubio (1960) obtuvo un rango más amplio en los vinos del Llano del Maipo: 4,211 a 12,831 g/lit, con un promedio de 7,481 g/lit. Ribéreau-Gayon y otros (1980) señalan un rango de 5 a 15 g/lit, en los vinos de Francia, y Amerine y Joslyn (1964), un rango de 7 a 11,5 g/lit, en los de California.

Respecto a la relación entre el contenido de glicerol y etanol (el grado alcohólico se transformó en g/lit; Figura 4), el rango de esta relación, en los vinos blancos, fue de 7,5 a 12,2‰, presentándose el 67,86‰ entre 9,5 y 11,5 g de glicerol por cada 100 g de etanol. En los vinos tintos, la distribución observada fue más amplia, con un rango entre 6,0 y 18,4‰. El 71,95‰ se encontró entre 8,5 y 11,5 g por cada 100 g de etanol.

No se observaron diferencias significativas entre las medias obtenidas para la relación glicerol/alcohol. Sin embargo, el intervalo modal es diferente, siendo de 9,5 a 11,5‰, para los vinos blancos, y 8,5 a 9,5‰, para los tintos.

Ribéreau-Gayon y otros (1980) señalan que valores inferiores a 6‰ son un índice de alcoholización y superiores a 11‰, un índice de adición de glicerol. En la presente investigación no se obtuvieron valores in-

feriores a 6‰, pero sí valores superiores a 11‰. Es probable que naturalmente estos vinos sean ricos en glicerol y que los índices establecidos por dichos autores no sean aplicables en los vinos chilenos, en los cuales se obtiene una mayor madurez de cosecha, lo cual es un factor de mayor contenido de glicerol. En todo caso, antes de deducir que se ha adicionado glicerol en vinos chilenos cuya proporción es superior a 12, es necesario efectuar otros análisis.

Contenidos de 2,3 butanodiol (Figura 5): El rango observado en vinos blancos fue de 312 a 650 mg/lit; sin embargo, se obtuvo una muestra mayor (723 mg/lit). El 64,3‰ se ubica entre 350 y 500 mg/lit. En los vinos tintos, el rango observado fue de 341 a 676 mg/lit, presentándose el 83‰ entre 350 y 550 mg/lit.

No se observaron diferencias significativas entre las medias obtenidas para ambos tipos de vinos. Además, en ambos casos, el intervalo modal correspondió al rango de 450-500 mg/lit.

Los niveles obtenidos concuerdan con el rango señalado por Ribéreau-Gayon y otros (1980): 500-700 mg/lit. En cambio, otros autores señalan rangos más amplios: 200 a 1400 mg/lit (Oreglia, 1978; Amerine, 1954; Spagna-Musso, Mincione y Cappola, 1979; Guymon y Crowell, 1967).

Contenidos de alcoholes amflicos (Figura 6): El rango observado en vinos blancos fue de 170 a 359 mg/lit, ubicándose un 64,3‰ entre 220 y 295 mg/lit. En los vinos tintos, la distribución observada es levemente más amplia, entre 186 y 381 mg/lit. El 73,2‰ se agrupa entre 245 y 345 mg/lit.

No se observaron diferencias significativas entre las medias obtenidas para ambos tipos de vinos (263 mg/lit, en los vinos blancos, y 277 mg/lit, en los tintos). Sin embargo, el intervalo modal fue diferente para cada tipo de vino, siendo de 270 a 295 mg/lit, para los blancos, y 245 a 270 mg/lit, para los tintos. Es difícil realizar comparaciones con vinos extranjeros, pues la literatura indica resultados expresados en alcoholes superiores, en general.

El grado de asociación entre el grado alcohólico y el contenido de glicerol, 2,3 butanodiol y alcoholes amflicos, fue poco relevante, no existiendo correlación entre ellos, pues los coeficientes de correlación fueron bajos (0,18; 0,25 y 0,45, respectivamente).

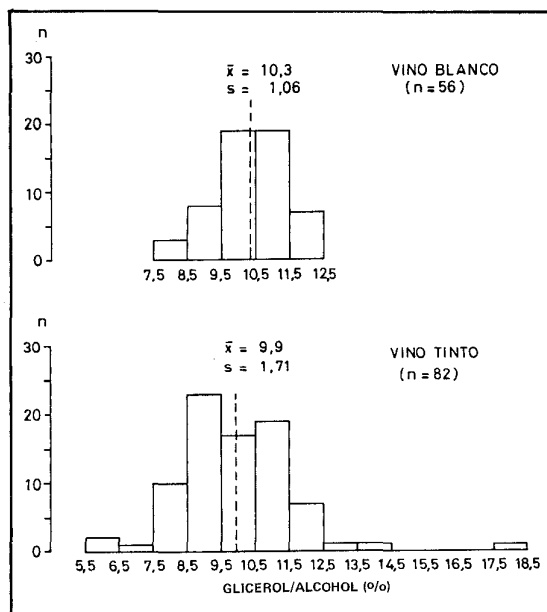


FIGURA 4. Histograma de la relación glicerol/alcohol en vinos blancos y tintos.

FIGURE 4. Histogram of the glycerol/alcohol relation in white and red wines.

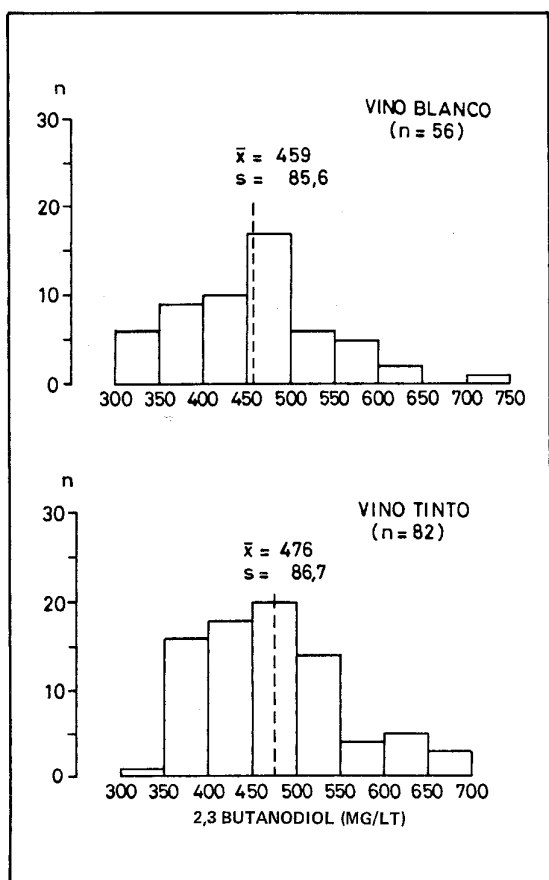


FIGURA 5. Histograma del contenido de 2,3 butanediol en vinos blancos y tintos.

FIGURE 5. Histogram of the content of 2,3 butanediol in white and red wines.

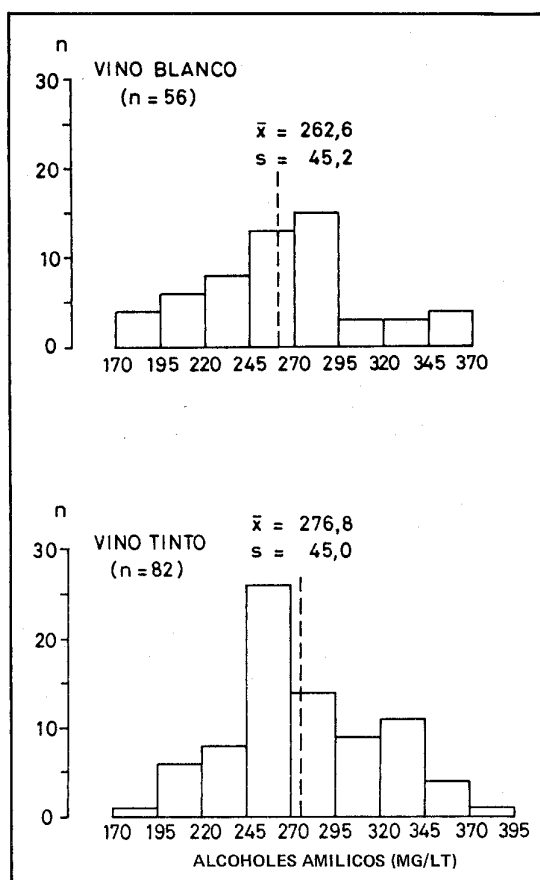


FIGURA 6. Histograma del contenido de alcoholes amílicos en vinos blancos y tintos.

FIGURE 6. Histogram of the content of amyl alcohols in white and red wines.

RESUMEN

Se muestrearon 138 vinos, en botillerías, a través de un recorrido efectuado entre Los Andes y Chillán. Se determinó el contenido de glicerol, 2,3 butanediol y alcoholes amílicos de dichos vinos, para lo cual se ajustó previamente un método por cromatografía de gases.

El contenido de glicerol osciló entre 7,1 y 12 g/lit, en vinos blancos, y 5,2 y 12,2 g/lit, en vinos tintos. El rango observado para el contenido de 2,3 butanediol en blancos fue de 312 a 723 mg/lit y, en tintos, de 341 a 676 mg/lit. El contenido de alcoholes amílicos en vinos blancos estuvo comprendido entre 170 y 359 mg/lit y, en tintos, entre 245 y 345 mg/lit.

LITERATURA CITADA

- AMERINE, M.A. 1954. Composition of wines. I. Organic constituents. *Adv. Food Research* 5: 353—570.
- AMERINE, M.A.; JOSLYN, M.A. 1964. Dessert, appetizer and relate-flavored wines: the technology of their production. Univ. of California. Berkeley and Los Angeles.
- CANTAGREL, R.; SYMONDS, P. et CARLES, J. 1978. Dosage du glycerol dans les vins par chromatographie en phase gazeuse. *Office International de la Vigne et du Vin*. F.V. 680, 781.
- CAVA, S. 1984. Estudio sobre determinaciones analíticas en alcoholes y licores. Proposición de nuevas metodologías. Seminario de Investigación para optar al título de Ingeniero Agrónomo, Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía.
- GUYMON, J.F. y CROWELL, E.A. 1967. Direct gas chromatographic determination of levo- and meso- 2,3-butanediols in wines and factors affecting their formation. *Am. J. Enol. Vitic.* 18: 200—209.
- MUJICA, G.B. 1965. Determinación de la glicerina y de la relación alcohol-glicerina en los vinos. Tesis para optar al título de Ingeniero Agrónomo, Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía.
- OREGLIA, F. 1978. 1978. *Enología Teórico-Práctica*. Tercera Edición. Volúmenes primero y segundo. Ed. Inst. Salesiano de Artes Gráficas. Buenos Aires, Argentina.
- RIBEREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; RIBEREAU-GAYON, P. y SUDRAUD, P. 1980. *Tratado de Enología. Ciencias y Técnicas del Vino*. Tomo I. Análisis y control de los vinos. Ed. Hemisferio Sur S.A. Buenos Aires, Argentina.
- RUBIO, B. 1960. Contenido de glicerina de los vinos chilenos de la zona del Llano del Maipo. Tesis para optar al título de Ingeniero Agrónomo, Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía.
- SPAGNA-MUSSO, S.; MINCIONE, B. e CAPPOLA, V. 1979. La valutazione della glicerina e del 2,3 butandiolo nei vini per cromatografía gas-solido. *Rivista Viticoltura Enología (Italia)* (2): 47—64.
- URETA, F. y CAVA, S. 1985. Determinación del grado alcohólico por cromatografía de gases en vinos, alcoholes y licores. *Alimentos*, Vol. 10 Nº 3.