



ESTUDIO COMPARATIVO DE DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE TRES PARÁMETROS DE INTERÉS ENOLÓGICO: GRADO ALCOHÓLICO, ACIDEZ VOLÁTIL Y DIÓXIDO DE AZUFRE LIBRE Y TOTAL

*Reyes A.; Martín Luis M.B.; Batista E.; Martínez O.; Darias J.;
Díaz Romero C.; Díaz Díaz M.E.; Pérez Trujillo J.P.*

Sección de Productos Agrarios del I.C.I.A.
Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de La Laguna
Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de La Laguna.

INTRODUCCIÓN

La Sección de Productos Agrarios del I.C.I.A. y los Departamentos de Química Analítica, Nutrición y Bromatología e Ingeniería Química de La Universidad de La Laguna están realizando un estudio de caracterización y tipificación de los vinos de las Islas Canarias.

Como paso previo se han puesto a punto diferentes métodos analíticos para la determinación de aproximadamente unos sesenta parámetros enológicos.

Aquí exponemos los resultados obtenidos para tres de esos parámetros de especial interés para el sector vitivinícola: grado alcohólico, acidez volátil y dióxido de azufre libre y total.

Cada uno de esos parámetros se ha estudiado por diferentes métodos analíticos, determinando su precisión y realizando un estudio comparativo de los mismos.

Asimismo, de cara al estudio de caracterización y tipificación de los vinos de las Islas Canarias, se ha participado en un ejercicio de intercalibrado con los laboratorios de las estaciones enológicas más importantes de España.

Parte experimental.

Grado alcohólico volumétrico:

- a) Método ebuliométrico (1): Se usa el aparato diseñado por Sallerón-Dujardin, se miden las temperaturas de ebullición del agua y del vino y mediante una regla de verificación se calcula el grado alcohólico con una precisión de una décima.*
- b) Método refractométrico (2): se mide el índice de refracción de 1-2 gotas del destilado del vino a temperatura controlada y haciendo uso de una tabla de correspondencia a partir del índice de refracción se determina el grado alcohólico volumétrico.*
- c) Método aerométrico (2): se hace uso de un alcoholómetro que se introduce en el destilado, haciendo una corrección de lectura según la temperatura de medida.*
- d) Método picnométrico (método de referencia) (2): se compara el peso de un volumen de destilado con el de uno exactamente igual de agua. Su relación es el peso específico. Por medio de tablas se transforma el peso específico en el grado alcohólico.*



Acidez volátil:

a) **Método de García-Tena** (1): se destilan 11 ml de vino, se desechan los primeros 5 ml de destilado, se recogen los siguientes 3,2 ml que se valoran con NaOH 0,02 N, usando fenolftaleína como indicador.

b) **Método de Mathieu** (1): se destilan 10 ml de vino, se recogen 4 ml de destilado, a continuación se añaden 6 ml de agua al matraz de destilación y se recogen 8 ml de destilado, después se añaden otros 6 de agua destilada y se recogen 6 ml de destilado, se repite esta última operación, recogiendo en total 24 ml de destilado que se valoran con NaOH 0,02 N usando fenolftaleína como indicador. Antes de cada adición de agua se retira el mechero.

c) **Método de referencia** (2): se toman 20 ml de vino exentos de CO₂, se le añade 0,5 g de ácido tartárico y se destila mediante arrastre de vapor, hasta recoger unos 250 ml de destilado que se valoran con sosa 0,1 N y fenolftaleína como indicador, luego se le añade 4 gotas de HCl 1/4, 2 ml de engrudo de almidón y algunos cristales de KI. Se valora el SO₂ libre con I₂ 0,005 M. A continuación se añade Na₂B₄O₇ saturada hasta reaparición de color rosado y se valora el SO₂ combinado con I₂ 0,005 M.

Dióxido de azufre libre y total: a) **Método de Ripper** (3): Para determinar el SO₂ libre se toman 50 ml de vino, se añade almidón como indicador, 5 ml de H₂SO₄ 1:3, una pizca de NaHCO₃ y se valora con I₂ 0,02 N. Para determinar el SO₂ total se toman 20 ml de vino, se le añaden 25 ml de NaOH 1 N, se tapa el matraz y se deja en reposo durante 10 minutos, se añade una pizca de NaHCO₃, almidón como indicador, 10 ml de H₂SO₄ 1:3 y se valora con I₂ 0,02 N.

b) **Método de Paul** (método de referencia) (2): a 50 ml de vino (que han debido estar durante un mínimo de 48 horas a 20° C) se le añade 15 ml de H₃PO₄ al 85 %, se destila durante 15 minutos con arrastre de corriente de aire (flujo de unos 40 l/hora), se barbotea en una disolución de H₂O₂ que contiene 2 gotas de indicador Siro-Tashiro y neutralizada con NaOH 0,01 N, con lo que el SO₂ se transforma en H₂SO₄ y se valora con NaOH 0,01 N. Este procedimiento debe llevarse a cabo a 10°C para determinar el SO₂ libre y a unos 100°C para determinar el SO₂ total. Cuando el SO₂ total es superior a 50 mg/l se parte de 20 ml de vino y 5 ml de H₃PO₄.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Grado alcohólico volumétrico:

Es el número de litros de etanol contenidos en 100 litros de vino, medidos ambos volúmenes a la temperatura de 20°C. Se expresa en % vol.

Se ensayan cuatro métodos, uno a partir del vino, método ebullométrico, y otros tres a partir del destilado, métodos refractométrico, aerométrico y picnométrico. El tiempo necesario para realizar una determinación es aproximadamente de 30, 45, 50 y 75 minutos respectivamente.

Descartamos el método refractométrico porque el refractómetro de que disponemos sólo da con precisión tres cifras decimales, lo cual implica una gran imprecisión en la determinación del grado. Para un buen resultado por este método es necesario disponer de un refractómetro con cinco cifras decimales.

De los otros tres métodos ensayados, el más preciso es el método picnométrico, si bien es el más largo y tedioso. El más rápido es el ebulométrico, ya que el grado se determina directamente a partir del vino, sus resultados suelen estar en buena concordancia con los obtenidos por los otros dos métodos en el caso de vinos secos. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de azúcar en el vino aumenta la diferencia entre el método ebulométrico y los otros métodos, pudiendo llegar a ser hasta de 0,7 grados.

En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos por los tres métodos para un vino tinto con bajo contenido en azúcar, se puede apreciar la buena concordancia existente entre los tres métodos.

TABLA N° 1. Determinación del grado alcohólico volumétrico (% vol) por diferentes métodos para un mismo vino tinto.

	Ebulométrico	Aerométrico	Picnométrico
	12,5	12,5	12,44
	12,7	12,7	12,60
	12,5	12,6	12,43
	12,8	12,7	12,52
	12,6	12,6	12,43
	12,7	12,5	12,55
	12,5	12,7	12,47
	12,5	12,6	12,65
media:	12,6	12,6	12,51
s:	0,1	0,1	0,08

Acidez volátil:

Está constituida por los ácidos grasos pertenecientes a la serie acética que se encuentran en los vinos, bien en estado libre, bien en estado salificado. Se expresa en g/l de ácido acético.

Se ensayan tres métodos: el de Referencia, García-Tena y Mathieu con diferentes tipos de vino y con distintos contenidos de acidez volátil. El tiempo necesario para realizar una determinación es de aproximadamente 30, 45 y 90 minutos respectivamente.

Los resultados obtenidos demuestran la buena precisión y concordancia existente entre los tres métodos ensayados. En las Tablas 24 se recogen los resultados obtenidos para diferentes vinos



**TABLA N° 2. Determinación de la acidez volátil (g/l de ác. acético)
por los métodos de García-Tena y Mathieu para un vino tinto.**

	Método de García-Tena	Método de Mathieu
	0,66	0,59
	0,64	0,57
	0,63	0,59
	0,67	0,60
	0,68	0,59
	0,68	0,56
	0,66	0,59
	0,64	0,56
	0,63	0,59
	0,67	0,59
media:	0,66	0,58
s:	0,02	0,01

**TABLA N° 3. Determinación de la acidez volátil
por los métodos Oficial y Mathieu para un vino tinto.**

	Método de referencia	Método de Math
	1,33	1,26
	1,31	1,26
	1,32	1,32
	1,37	1,32
	1,32	1,25
	1,33	1,28
	1,33	1,30
	1,32	1,34
	1,33	1,34
	1,34	1,32
media:	1,33	1,30
s:	0,02	0,03



TABLA Nº 4. Determinación de la acidez volátil por los métodos Oficial y García-Tena para un vino tinto.

	Método de referencia	Método García-Tena
	0,93	0,87
	0,93	0,91
	0,91	0,99
	0,92	0,89
	0,89	0,96
	0,89	0,86
media:	0,91	0,91
s:	0,02	0,05

Dióxido de azufre libre y total:

Se denomina dióxido de azufre al dióxido de azufre presente en el vino en las formas siguientes: H_2SO_3 y HSO_3^- , cuyo equilibrio es función del pH y de la temperatura. El H_2SO_3 representa el dióxido de azufre molecular.

Se denomina dióxido de azufre total al conjunto de las distintas formas de dióxido de azufre presentes en el vino en estado libre o combinado con sus componentes. Se expresa en mg/l de SO_2 .

Se ensayan dos métodos: el de Ripper y el de Paul. El tiempo necesario para realizar una determinación es de aproximadamente 25 y 90 minutos respectivamente.

Los resultados obtenidos por el método de referencia son más precisos pero tiene el inconveniente de ser un método largo y que exige mucha atención pues hay que controlar cuidadosamente la temperatura, el flujo de gas y el tiempo de paso del gas. El de Ripper, por el contrario, es más rápido, pero tiene el inconveniente de que da valores más altos que los reales. De ahí que sólo sea recomendable su uso cuando el contenido de sulfuroso sea inferior a los límites legales.

En la Tabla 5 se recogen los resultados obtenidos para una muestra de vino analizada por ambos métodos, donde se comprueba lo expuesto anteriormente.



TABLA Nº 5. Determinación de los contenidos de sulfuroso libre y total (mg/l) para un vino tinto por los métodos de Ripper y de referencia.

	Método de Ripper		Método de referencia	
	SO ₂ libre	SO ₂ total	SO ₂ libre	SO ₂ total
	6,7	61,0	4,3	46,2
	8,6	60,8	4,3	46,5
	8,3	59,0	4,0	46,6
	8,0	60,0	4,1	46,8
	8,0	61,8	3,6	46,3
	9,3	60,4	3,8	46,5
	8,0	59,2	3,7	46,7
	9,3	63,2	3,8	46,3
media:	8,3	60,7	3,9	46,5
s:	0,8	1,4	0,3	0,2

Por último exponemos los resultados obtenidos en un ejercicio de intercalibrado con los laboratorios de las estaciones enológicas más importantes de España para un vino blanco y un vino tinto.

	Vino blanco	Vino tinto
Grado alcohólico volumétrico		
Ebullométrico	10,10	11,80
Aerométrico	10,00	11,90
Acidez volátil		
Método oficial	0,3	0,6
Método de Mathieu	0,4	0,6
Método García-Tena	0,3	0,5
Sulfuro libre		
Método de Ripper	17	6
Método oficial	17	3
Sulfuroso total		
Método de Ripper	133	79
Método oficial	120	66



BIBLIOGRAFÍA

1. García Barceló, J. "Metodología de Análisis de Vinos y Derivados". Sepsa. 1.976.
2. "Métodos Oficiales de Análisis". Tomo II. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 1.993
3. Amerine, M.A. y Ough, C.S. "Análisis de uvas y mostos". Ed. Acribia. 1974.