

Aporte al conocimiento de los índices de combinación del anhídrido sulfuroso, en uvas blancas del Alto Valle de Río Negro

POR

JULIO ANIBAL PASO

Al iniciarnos hace cuatro lustros en el estudio tendiente a lograr una aplicación más racional, en la elaboración de los vinos, del único anti-séptico permitido por la Legislación Vinícola Argentina, estimamos la conveniencia de establecer los índices de combinación (R y T), así como aconsejamos, más tarde, determinar los índices iodados en mostos y vinos argentinos, con criterio regional, tendiendo con ello a un uso más inteligente y más adecuado a cada uno de los mostos (según vidueño, suelo y clima) y de las etapas de elaboración y crianza de los diversos tipos de vinos.

Con ese fin, efectuamos, tiempo atrás, la determinación de los índices de combinación en mostos blancos del Alto Valle del Río Negro, habiendo recabado la colaboración de algunos viñateros-bodegueros, quienes tuvieron la amabilidad de remitirnos las muestras de uva de las variedades ensayadas y cuyos datos principales hemos transcripto en el CUADRO A.

Preparación y análisis de los mostos ensayados.

Inmediatamente de recibidas las uvas, utilizando una pequeña moladora y prensa de laboratorio, se procedió a la extracción del jugo, sometándolo a la acción del frío artificial (5° C), durante 48 horas, decantándose al final de este tiempo la parte límpida de las borras pesadas, reservándose de las nuestras de los mostos IV, VI y IX una cierta canti-

C U A D R O A
NOMINA DE LAS MUESTRAS DE MOSTOS ENSAYADAS

MUESTRAS	LOCALIDAD Y NÚMERO DE LA CHACRA	VIDUEÑO	FORMA DE CONDUCCIÓN	AÑO DE PLANTACIÓN	RENDIMIENTO MEDIO POR HECTÁREA
Mosto I . . .	Cipolletti - Lote - 12 Fracción A	Folle blanche	Espaldera (3 hilos)	1917	120 qq
Mosto II . . .	Cipolletti - Lote 12 - Fracción A Sección XXVI	Pedro Ximénez	Espaldera (3 hilos)	1917	100 qq
Mosto III . .	Allen - Chacra N.º 31	Malvasía	Espaldera	1923	90 qq
Mosto IV . .	Allen - Chacra N.º 71 a/2	Pinot blanco - injertado sobre Rip. X Rup. 3309	Espaldera	1934	No se precisa
Mosto V	Allen - Chacra N.º 31	Sauvignon	Espaldera	1923	70 qq
Mosto VI . . .	Allen - Chacra N.º 71	Semillón	De cabeza	1920	68 qq
Mosto VII . .	Juan F. Gómez - Chacra N.º 145	Folle blanche	Espaldera	1928	30 qq
Mosto VIII . .	Juan F. Gómez - Chacra N.º 145	Pinot blanco	Parral	1928	No se consigna
Mosto IX . . .	Juan F. Gómez - Chacra N.º 145	Semillón	Espaldera	1928	40 qq
Mosto X	Fuerte Gral. Roca - Chacra N.º 240	Folle blanche	No se consigna	1928	60 qq
Mosto XI . . .	Fuerte Gral. Roca - Chacra N.º 197	Malvasía	Espaldera (3 hilos)	1933	100 qq

dad de éstos para las pruebas consignadas al final de este informe. El resto de los zumos decantados fueron adicionados de polvo de amianto W X Prat Dumas, a razón de 40 gramos por cada 10 litros, se agitó y dejó en reposo por 30 minutos, filtrando por papel de filtro y finalmente envasado en botellas, que se conservaron hasta su empleo en las experiencias, a la acción del frío artificial (5° C).

Una vez filtrados los mostos se procedió al análisis de los mismos, cuyos resultados constan en el CUADRO B, siguiéndose para las pruebas las técnicas siguientes:

- Densidad a 15° C: glucómetro Dujardin-Salleron.
- Azúcares reductores: método de Fehling-Causse-Bonnans.
- Acidez total en H² SO^{40/00}: sol. de KOH n/10.
- pH: potenciómetro Beckman.
- Extracto seco ‰: evaporación al vacío hasta constancia de peso.
- Cenizas; idéntica técnica que para vinos.

Plan propuesto, métodos utilizados y resultados obtenidos en las determinaciones practicadas en estos ensayos.

De acuerdo a las cantidades disponibles de los diferentes mostos ensayados y de tiempo para las observaciones a registrar, se planearon los siguientes ensayos:

- A. — Determinación de los índices R y T (después de 4 días).
- B. — Determinación de las líneas de combinación con dosis progresivas de SO² (después de 4 días).
- C. — Desplazamiento de los índices de combinación, en función del tiempo.
- D. — Influencia de la filtración de los mostos sobre los índices de combinación (después de 4 días).

A. — *Determinación de los índices de combinación R y T (después de 4 días).* Operando con la técnica aconsejada por L. Moreau y E. Vinet y empleando una solución acuosa aproximadamente al 4 ‰ de SO², cuyo título exacto fue dosificado previamente antes de cada serie de pruebas, se agregaron a los mostos colocados en matraces aforados de 200 ml., vertiendo desde microburetas al milésimo de cm³ las cantidades necesarias de solución para llevar a los 400 y 800 miligramos de SO² por litro, enrasando de inmediato con mosto, tapando y agitando. Luego de algunos minutos se colocan los mostos sulfitados en frascos con tapas

C U A D R O B
COMPOSICION DE LOS MOSTOS

Nº. DE LA MUESTRA, VIDUEÑO Y PROCEDENCIA	DENSIDAD A 15° C.	AZUCARES REDUCTORES o/100	ACIDEZ TOTAL EN H ⁺ SO ⁴ o/100	pH	EXTRACTO SECO A 100° C o/100	CENIZAS o/100
Mosto I - Folle Blanche - Cipolletti	1,096	229,3 g	2,107	3,78	265,5	2,61
Mosto II - Pedro Ximenez - Cipolletti	1,087	209,4 g.	3,626	3,30	231,3	2,24
Mosto III - Malvasía - Allen	1,088	211,0 g.	2,842	3,62	224,4	2,32
Mosto IV - Pinot Blanco - Allen	1,085	195,9 g.	5,537	3,22	227,0	3,02
Mosto V - Sauvignon - Allen	1,089	211,4 g.	2,940	3,45	239,5	2,53
Mosto VI - Semillon - Allen	1,097	212,0 g.	3,479	3,43	260,1	3,64
Mosto VII - Folle Blanche - Juan F. Gómez ..	1,106	253,0 g.	2,401	3,69	294,6	2,87
Mosto VIII - Pinot Blanco - Juan F. Gómez.	1,094	225,5 g.	5,586	3,25	256,3	2,45
Mosto IX - Semillon - Juan F. Gómez.	1,113	257,8 g.	2,793	3,94	300,1	3,27
Mosto X - Folle Blanche - Fte. Gral. Roca..	1,129	308,7 g.	1,960	4,03	345,9	3,44
Mosto XI - Malvasia - Fte. Gral. Roca.	1,092	219,1 g.	2,352	3,79	241,5	2,56

esmeriladas, dejándolos en reposo 4 días. Al finalizar dicho lapso se evaluaron por el método Rippert, las cantidades de SO^2 libre, en miligramos por litro, y los pH respectivos. Con estos datos se establecieron por el método gráfico indicado por los autores, los índices de combinación R y T, aplicándose por primera vez el método analítico que ya preconizabamos en nuestras conferencias pronunciadas en la Universidad Nacional del Litoral, en el año 1950, y que explicáramos en el trabajo presentado a consideración del X Congreso Internacional de Industrias Agrícolas y Alimenticias, realizado en Madrid, en Mayo de 1954.

Los datos y resultados obtenidos, figuran en el CUADRO C. El estudio estadístico de los índices de combinación T y R, nos ha permitido apreciar, como en trabajos anteriores, la constancia del índice R y la variabilidad del índice T, como se deduce de los cálculos efectuados y que transcribimos a continuación:

Índice R:

$$S_v = 499 \quad S_{d^2} = 221 \quad M = \frac{S_v}{n} = \frac{499}{11} = 45,4$$

$$D_t = \frac{S_{d^2}}{n} = \frac{221}{11} = 4,4$$

$$C_V = \frac{4,4 \cdot 100}{45,4} = 9,8 \%$$

Índice T:

$$S_v = 273 \quad S_{d^2} = 1944 \quad M = \frac{S_v}{n} = \frac{273}{11} = 24,8$$

$$D_t = \frac{S_{d^2}}{n} = \frac{1944}{11} = 13,2$$

$$C_V = \frac{13,2 \cdot 100}{24,8} = 53,2 \%$$

B. — *Determinación de las líneas de combinación con dosis progresivas de SO^2 (después de 4 días).* Siempre estuvo en nuestro propósito comprobar experimentalmente dosis elevadas, que, si bien aceptamos, no son de posible aplicación industrial, la línea de combinación sería, como lo ex-

C U A D R O C

SO² LIBRE DESPUES DE 4 DIAS DE AGREGADO, pH E INDICES DE COMBINACION R Y T RESPECTIVOS

N.º de la muestra y pH mosto testigo	CON 400 MG. DE SO ² AGREGADO				CON 800 MG. DE SO ² AGREGADO				INDICES DE COMBINACION	
	pH	cm ³ N/50 gastados	mg de SO ² libre ‰	pH	cm ³ N/50 gastados	mg de SO ² libre ‰	pH	R	T	
Mosto I - Folle blanche	3,73	13,1	167,68	3,60	28,3	362,24	3,40	49	23	
Mosto II - Pedro Ximénez	3,30	13,8	176,64	3,18	30,1	335,20	3,01	52	32	
Mosto III - Malvasía	3,62	14,2	181,76	3,52	29,9	332,72	3,38	50	18	
Mosto IV - Pinno blanco	3,22	12,7	162,56	3,10	25,7	323,96	1,99	42	5	
Mosto V - Sauvignn.	3,45	13,7	175,36	3,30	29,0	371,20	3,14	49	21	
Mosto VI - Semillón	3,43	11,4	145,92	3,28	24,9	318,72	3,17	43	26	
Mosto VII - Folle Blanche.....	3,69	I N/100 21,7	138,88	3,45	I N/100 46,6	298,24	3,29	39	17	
Mosto VIII - Pinot Blanche	3,25	I N/100 19,4	124,16	3,19	I N/100 43,3	309,12	3,04	46	60	
Mosto IX - Semillón	3,94	13,1	167,68	3,58	28,1	359,68	3,42	48	24	
Mosto X - Folle Blanche	4,03	10,3	131,84	3,92	23,0	274,40	3,65	40	23	
Mosto XI - Malvasía	3,79	11,7	149,76	3,60	24,6	314,88	3,50	41	14	

presaran los autores del método, una recta. Con este fin, efectuamos con las muestras de los mostos III, IV, V y VI, cinco agregados de SO_2 que estarían en cantidades de 400, 800, 1200, 1600 y 2000 mg. de total por litro. Después de cuatro días se determinaron las cantidades de SO_2 libre (en mg. por litro) y los pH que figuran en el CUADRO D.

Como puede comprobarse si se lo resuelve graficamente, las cantidades de SO_2 libre, después de 4 días, están, aproximadamente, determinadas por una recta, aunque cuando se va elevando las dosis, la parte que se combina va en general disminuyendo, como se pone en evidencia al calcular los porcentajes de SO_2 combinado, que damos a continuación:

	con 400 mg.	con 800 mg.	con 1000 mg.	con 1200 mg.	con 2000 mg.
Mosto III.	55 %	52 %	51 %	49 %	47 %
Mosto IV.	59 %	58 %	58 %	—	51 %
Mosto V.	56 %	53 %	52 %	49 %	48 %
Mosto VI.	63 %	60 %	58 %	56 %	56 %

Al mismo tiempo que hemos dosificado el SO_2 libre, procedimos a medir los pH respectivos, constatando una disminución de éste, entre el mosto testigo (sin agregado de SO_2) y el tratado con la dosis máxima de 2000 mg./l. de SO_2 agregado, de los siguientes valores:

Mosto III. . . .	— 0,64 de pH
Mosto IV. . . .	— 0,57 de pH
Mosto V. . . .	— 0,76 de pH
Mosto VI. . . .	— 0,67 de pH
	2,64
	4
	= 0,66 de pH

De aquí, es que apreciamos como incremento, aproximado, de pH por cada 100 mg. por litro de SO_2 agregado, el valor de 0,033 de pH, lo que en líneas generales concuerda con las mediciones intermedias registradas en el CUADRO D.

C. — *Desplazamiento de los índices de combinación, en función del tiempo.* Aunque nuestro principal objetivo fue establecer la cantidad de SO_2 que se combina a las 4 horas con relación a los 4 días, procedimos, también, a verificar el tiempo necesario para que se estabilizara el equilibrio entre el combinado y el libre, ya que para Laborde esta combina-

C U A D R O D

LINEAS DE COMBINACION CON DOSIS CRECIENTE DE SO²

SO² libre y pH después de 4 días de combinación

N.º de la muestra vidueño y pH del mosto testigo	Con 400 mg. de SO ² agregado			Con 800 mg. de SO ² agregado			Con 1200 mg. de SO ² agregado			Con 1600 mg. de SO ² agregado			Con 2000 mg. de SO ² agregado		
	pH	cm ³ I N/50	mg. SO ² libre	pH	cm ³ I N/50	mg. SO ² libre	pH	cm ³ I N/50	mg. SO ² libre	pH	cm ³ I N/50	mg. SO ² libre	pH	cm ³ I N/50	mg. SO ² libre
Mosto III Malvasía	3,62	14,2	181,76 mg	13,2	29,9	382,72 mg	3,38	45,9	587,52 mg	3,24	64,5	825,60 mg	83,0	106,24 mg	2,2
Mosto IV Pinot blanco	3,22	12,7	162,56 mg	3,10	25,7	328,96 mg	2,99	38,7	495,36 mg	2,89	—	—	—	76,4	977,92 mg
Mosto V Sauvignon	3,45	13,7	175,36 mg	3,30	29,0	371,20 mg	3,14	44,9	574,72 mg	2,99	62,7	802,56 mg	81,4	104,19 mg	2,2
Mosto VI Semillón	3,43	11,4	145,92 mg	3,28	24,9	318,72 mg	3,17	38,2	488,96 mg	3,03	55,0	704,00 mg	66,5	851,20 mg	2,2

ción es completa a los 2 días, mientras que para L. Moreau y E. Vinet se cumple recién a los 4 días.

Como se deduce si se realizan los gráficos del desplazamiento de las líneas de combinación de las cuatro muestras motivo de estas experiencias, éstas presentan una tercera variante a los dos casos previstos por L. Moreau y E. Vinet, donde las diversas líneas de combinación forman un haz de rectas paralelas o bien concurrentes en un punto del eje de abscisas, mientras que en las muestras ensayadas nos dieron un haz de rectas divergentes, aunque las que corresponden a los tiempos de 30 minutos, 2 horas, 4 horas a 8 horas, bien pueden ser consideradas como paralelas, son posteriormente cortadas por las rectas de 1, 2, 4, 8 y 16 días.

Esta variación no nos permite establecer, como en el de los dos casos de ser todas paralelas o concurrentes, la relación del índice T entre las 4 horas y los 4 días (combinación terminada), en cambio hemos podido estimar que a las 4 horas el porcentaje de SO_2 combinado (índice) con respecto al que se combina a los 4 días oscila entre 75 a 80 % es decir $\frac{3}{4}$ a $\frac{4}{5}$ del total.

En segundo término, como puede apreciarse estudiando los datos del CUADRO E y los gráficos respectivos, recién puede ser considerada como estabilizada la relación SO_2 combinado libre después de 4 días, lo que confirma las aseveraciones de L. Moreau y E. Vinet.

D. — *Influencia de la filtración de los mostos, sobre los índices de combinación (después de 4 días).* Finalmente, aprovechando un excedente de los mostos simplemente decantados y los filtrados por papel, previo tratamiento con pasta de amianto, realizamos las determinaciones de los índices de combinación (R y T), después de 4 días.

De los resultados obtenidos, se infiere que los mostos decantados comparativamente con los filtrados, presentan una franca tendencia general a disminuir el índice T y aumentar ligeramente el índice R. Esto, nos llevaría a aceptar lógicamente, que para la misma cantidad final de SO_2 libre, en un mismo mosto simplemente decantado con respecto al filtrado es necesario agregar mayores dosis de SO_2 total.

Antes de terminar este informe, a manera de palabras finales, debemos expresar que no pretendemos con estas pocas experiencias y ensayos efectuados, sacar conclusiones generales, sino contribuir con nuestro aporte a dilucidar algunos puntos de los métodos preconizados por sus distinguidos autores y registrar resultados que puedan servir de base o de orientación para otros investigadores, en el común afán de llegar a un empleo más racional de este antiséptico.

C U A D R O E
DESPLAZAMIENTO DE LOS INDICES DE COMBINACION EN FUNCION DEL TIEMPO

		TIEMPOS																	
N.º de la Muestra y Vidueño	Dosis agregadas	30 minutos		2 horas		4 horas		8 horas		1 día		2 días		4 días		8 días		16 días	
		cm³	SO Libre	cm³	SO- Libre	cm³	SO- Libre	cm³	SO² Libre	cm³	SO² Libre	cm³	SO² Libre	cm³	SO² Libre	cm³	SO² Libre	cm³	SO² Libre
Mosto III Malva ía	400 mg.	26,4	337,90	21,4	273,02	16,9	216,32	15,2	194,56	14,9	190,72	14,4	184,32	14,2	181,76	14,1	180,48	14,1	180,
	300 mg.	55,2	706,56	43,3	618,24	36,1	462,08	33,2	424,96	30,4	389,12	30,2	386,56	29,9	382,72	29,9	382,72	29,9	382,
Mosto IV Pirrot blanco	400 mg.	23,1	295,64	20,9	267,52	19,1	244,48	17,4	222,72	—	—	13,2	168,96	12,7	762,56	12,3	157,44	12,3	157,
	300 mg.	51,4	657,92	45,4	581,12	43,7	559,36	35,4	453,12	—	—	29,5	377,60	25,7	328,96	24,7	324,56	24,7	324,
Mosto V Sauvignon	400 mg.	26,5	339,20	23,0	294,40	18,2	232,96	16,1	206,08	14,4	184,32	13,8	176,64	13,7	175,30	13,5	172,80	13,4	171,
	300 mg.	52,7	674,56	49,9	638,72	44,1	564,48	35,7	456,96	30,2	386,56	29,2	373,76	29,0	371,20	28,8	368,64	28,8	368,
Mosto VI Semillon	400 mg.	20,7	264,96	16,0	204,80	15,7	200,96	13,7	175,36	—	—	11,9	152,32	11,4	145,92	10,4	133,12	10,3	131,
	300 mg.	47,8	611,84	39,1	500,48	38,1	487,68	29,0	371,20	—	—	25,4	325,12	24,9	318,72	24,6	314,88	24,6	314,

C U A D R O F

INFLUENCIA DE LA FILTRACION SOBRE LOS INDICES DE COMBINACION

N.º de la muestra, vidueño y tratamiento		CON 400 MG. DE SO ² AGREGADO		CON 800 MG. DE SO ² AGREGADO		INDICE DE COMBINACIONES	
		cm ³ de I N/50 gastados	mg. de SO ² libre	cm. de I N/50 gastados	mg. de SO ² libre	R	T
Mosto IV Pinot blanco	{ decantado filtrado	11,8	150,84	24,8	317,24	42	17
		12,7	162,56	25,7	328,96	42	5
Mosto VI Semillón	{ decantado filtrado	9,7	124,16	22,1	282,88	40	36
		11,4	145,92	24,6	314,88	43	26
Mosto IX Semillón	{ decantado filtrado	9,7	124,16	22,9	293,12	42	44
		13,1	167,68	28,1	359,68	48	24

BIBLIOGRAFIA

1. MOREAU, L. ET VINET, E., L'acide sulfureux en vinification. *Revue de Viticulture*, t. LXV, 1926, pp. 112-116.
2. MOREAU, L. ET VINET, E., Contribution a l'étude de l'acide sulfureux en vinification. (Son réglage au moyen des indices de combinaison). *Annales des Falsifications et des Fraudes*, t. XX, 1927, pp. 315-325.
3. MOREAU, L. ET VINET, E., L'acide sulfureux en vinification. Son réglage Doses antiseptiques, publicado en *Actas del Congreso Internacional de la Vigne et du Vin*. Bordeaux, 1928, pp. 120-125, y en: *Bulletin International du Vin*, t. I, 1928, pp. 37-40.
4. MOREAU, L. ET VINET, E., Contribution à l'étude de l'acide sulfureux en vinification. (Sur la dissociation de l'anhydride sulfureux combiné dans les mouts de raisin et dans les vins). *Annales des Falsifications et des Fraudes*, t. XXVI, 1933, pp. 454-463.
5. PARIS, GIULIO, Principi teorici di tecnica agraria. *Industria Enológica*, t. I, 1931, p. 252.
6. TESTA, J. y PASO, J. A., Consideraciones sobre la aplicación racional del SO_2 en enología. *Estudio de los índices de combinación*. Jornadas Agronómicas y Veterinarias de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Bs. As., 1939.
7. TESTA, JOSÉ y PASO, JULIO A., Consideraciones sobre aplicación racional del SO_2 en enología. *Estudio sobre la disociación del anhídrido sulfuroso combinado*. Jornadas Agronómicas y Veterinarias de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires, 1941.
8. PASO, JULIO A. y TESTA, JOSÉ. Empleo del método del índice iodado para la determinación del poder antiséptico del SO_2 libre, publicado en la revista de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de La Plata. Año del Libertador General San Martín, 1950.
9. PASO, JULIO A., Modificaciones propuestas con el fin de perfeccionar los métodos de determinación de los índices de combinación del SO_2 y del índice iodado, establecidos por L. Moreau y E. Vinet, trabajo presentado al X Congreso Internacional de Industrias Agrícolas y Alimenticias, realizado en Madrid, entre los días 26 de mayo y 4 de junio de 1954.

SUMARIO

Al constante objetivo, que persigue su autor, tendiente a una aplicación más racional del S O_2 , en el presente trabajo se han verificado y además constatado observaciones no registradas por L. Moreau y E. Vinet, creadores de los métodos de los índices de combinación y del índice iodado.

El plan de investigaciones realizado comprende las determinaciones de los índices R y T en mostos de vidueños blancos del Alto Valle del Río Negro, estudiándose al mismo tiempo el comportamiento de las líneas de combinación con dosis progresivas de S O_2 y la influencia que ejercen el factor tiempo y la filtración de los mostos.

SUMMARY

Through the constant aim pursued by the author, in the sense of a rational application of S O_2 , there have been verified and stated as well, in the present work, observations not registered by L. Moreau and E. Vinet, creators of the methods of the indexes of combinations and iodized index.

The plan of investigations carried out, comprises the determinations of the indexes R and T in the musts of the white vidueños of the Alto Valle del Río Negro and it is studied at the same time the behaviour of the lines of combinations with progressive doses of S O_2 and the influence that exerts time and the filtration of the musts.