

**Evolución del contenido de etanol, metanol, aldehídos, alcoholes superiores y furfural durante la destilación del Pisco Italia, y su relación con los puntos de corte**

---

**Evolution of ethanol, methanol, aldehyds, superior alcohols and furfural content during distillation of Italia Pisco, and its relationship with cutting points**

---

Raúl Omar Gallegos Jara

omargaj5@gmail.com - Universidad Nacional San Agustín

Patricia Elizabeth Gallegos Hidalgo

patricia.gh81@gmail.com - Universidad Nacional San Agustín

**Resumen**

El trabajo buscó establecer la variación del contenido de metanol, aldehídos, etanol, alcoholes superiores y furfural, durante la destilación del vino a base de uva variedad *Italia*, en el distrito La Joya, Arequipa, a 1500 msnm, y su relación con los puntos de corte o separación de cabeza, cuerpo y cola del destilado. Se usó 2500 Kg de uva, que se estruja mediante pisa, produciendo 1787 Lt de mosto con 14.3 °Be, los cuales se dividieron para la destilación en 3 lotes de 593 Lt cada uno. La destilación se hizo en un alambique tipo "Charentais" de cobre de 600 Lt. de capacidad, y para cada lote duró 9 horas, extrayéndose en el curso de cada destilación 23 muestras puntuales, que se sometieron a análisis para determinar, los componentes de interés. Con los resultados de estos análisis puntuales se construyeron las correspondientes curvas de variación en el contenido de cada uno de los componentes mencionados. También se tomó muestra del producto final obtenido según los criterios de corte propios de la bodega, a fin de tener una referencia sobre la composición de la mezcla (cuerpo del pisco). Los resultados muestran que; la variación del grado alcohólico aparente en %v/v sigue una curva compuesta, según la cual, el corte de cabeza, debe realizarse al 1,3 % del volumen destilado, descartando las mayores proporciones de metanol y aldehídos. La variación de aldehídos indica que un corte tardío puede ocasionar en el producto niveles de aldehídos inferiores a los del reglamento. La variación del contenido de metanol, muestra que es imposible obtener un pisco que no lo contenga y que el corte de cabeza puede ser hecho después de recibir el 0.5% de volumen destilado, sin lograr definir un punto preciso. La variación de los alcoholes superiores no ayuda a determinar puntos de corte, y la variación de furfural indica que este se produce principalmente al final de la destilación.

**Palabras claves:** *Uva Italia, pisco, etanol, metanol, aldehídos.*

## Abstract

The objective of the present work was to establish the variation of content of methanol, aldehydes, ethanol, superior alcohols as well as furfural, during distillation in "Italia grape" base wine, at La Joya district in Arequipa, at 1500 meters above sea level; and its relationship with the cutting or separation points of the head, body and tail of the distillate. 2500 Kg of grapes was used, it has been squeezed by "pisa" producing 1787 Lt of must with 14.3 ° Be, which has been divided into 3 lots of 593 Lt each, for distillation. The distillation has been done in a 600 Lt. capacity, copper, type alembic "Charentais". Each batch lasted 9 hours, taking 23 specific samples during the course of each distillation, which were subjected to analysis to determine the components of interest. With the results of these specific analyzes, the corresponding variation curves in the content of each of the mentioned components were constructed. A sample of the final product obtained according to the winery's own cutting criteria was also taken, in order to have a reference on the composition of the mixture (pisco body). The results show that; The variation of the apparent alcohol content in% v / v follows a compound curve, according to which the head cut must be made at 1.3% of the distilled volume, discarding the highest proportions of methanol and aldehydes. The variation of aldehydes indicates that a late cut may result in aldehyde levels lower than those in the regulation. The variation of the methanol content shows that it is impossible to obtain pisco that does not contain it and that the head cut can be made after receiving 0.5% of distilled volume, without being able to define a precise point. The variation of the higher alcohols does not help determine cut-off points, and the furfural variation indicates that this occurs mainly at the end of the distillation.

**Keywords:** *Italy grape, pisco, ethanol, methanol, aldehydes.*

## Introducción

El presente trabajo busca establecer la variación del contenido de metanol, aldehídos, etanol, alcoholes superiores y furfural, durante la destilación del vino base de uva variedad *Italia*. Se realizó en la hacienda y bodega "Torres de la Gala", en La Joya, Arequipa, y se relacionan los datos obtenidos con los puntos de corte o separación de *cabeza y cuerpo* del destilado, y su efecto en el cumplimiento de los valores del Reglamento sobre denominación de origen Pisco.

## Marco de referencia

El pisco, es definido por la norma como "Es el producto obtenido exclusivamente por destilación de mostos frescos de "Uvas Pisqueras" recientemente fermentados, utilizando métodos que mantengan los principios tradicionales de calidad; y producido en la costa de los departamentos de Lima, Ica, Arequipa, Moquegua y los Valles de Locumba, Sama y Caplina del departamento de Tacna (INDECOPI, 2011). Bioquímicamente, es el producto destilado de la solución obtenida por fermentación alcohólica y gliceropirúvica que hacen levaduras *Saccharomyces cerevisiae* de los azúcares de uvas pisqueras, por la vía metabólica de Embdem-Meyerhoff-Parnas, con formación de diversos productos metabólicos secundarios, que le dan sus características propias de la denominación de origen.

Su elaboración, tiene peculiaridades que van desde las variedades de uva autorizadas en su elaboración (*Quebranta, Mollar, negra corriente, uvina, Moscatel, Italia, torontel, y albilla*), hasta el tipo de fermentación y las técnicas de destilación utilizadas. El proceso que se suele seguir en la elaboración del pisco se resume en el diagrama de la Figura 1



Figura 1. Esquema de la producción de pisco en Perú

Una vez hecha la vendimia, la uva se selecciona y estruja, pasando a fermentación que se hace generalmente en condiciones ambientales, sin control de temperatura y utilizando levaduras silvestres. En Arequipa, la fermentación puede transcurrir en recipientes de barro conocidos como "chombas", con capacidades que varían de 500 a 2000 Lt, que generalmente se encuentran parcialmente enterradas, o en recipientes de acero inoxidable.

La fermentación transcurre en 6 a 12 días, sin trasiegos. Culminada la fermentación los caldos se decantan y se someten a destilación, que se puede hacer en alambique tipo "Charentais" o en falca.

Los requisitos de composición química son: etanol de 38 a 48 % v/v medidos a 20 °C, extracto seco de 0-0.6 g/l, los volátiles como; ésteres de 10-330, furfural de 0 a 5.0, aldehídos, como acetaldehído de 3 a 60, alcoholes superiores totales de 60 a 350, todos en mg/100 ml de alcohol anhidro AA.

Estos componentes pueden agruparse según sus puntos de ebullición en: acetaldehído y metanol con puntos de ebullición bajos (20.2 y 64.7°C); etanol, propanol, isobutílico y agua con puntos de ebullición intermedios (78.4, 82.5, 99.5 y 100 °C); y los componentes; iso-amílico, glicerol, ácido acético, furfural, linalol y geraniol con mayor punto de ebullición (128, 230, 118, 161.7, 199 y 230°C).

## Factores de calidad del pisco

Estos pueden ser: provenientes de la materia prima, de la fermentación o de la destilación.

## Factores provenientes de la materia prima

La uva, según sea su variedad, suelo, clima y características de cultivo, puede tener composiciones ligeramente diferentes lo que determina, el contenido de: extracto seco, metanol, etanol y aromas en el Pisco.

El extracto seco total está dado por las sustancias no volátiles disueltas en el pisco, como: azúcares, glicerol, ácido succínico, bitartrato de potasio, materias colorantes y nitrogenadas, y restos de minerales, cuya concentración en el mosto depende del suelo y el clima (especialmente luminosidad)

donde se desarrollan los cultivares, así, la diferente exposición de los racimos al sol modifica su composición química, aumentando el contenido de sólidos solubles, y disminuyendo la acidez y los compuestos nitrogenados (1). Estos componentes, sólo pueden llegar al pisco por arrastre durante la evaporación, de modo que se puede esperar que, condiciones de mayor turbulencia, favorezcan su contenido en el producto final.

El contenido de etanol depende del grado glucométrico (especialmente hexosas) de la uva cosechada, como: D-glucosa, D-fructosa y en menor cantidad D-galactosa (Ribéreau-Gayon, 1980).

Las uvas más asoleadas darán piscos con mayor grado alcohólico y mayor extracto seco.

El metanol, se forma principalmente durante el estrujado, en mayor proporción mientras haya contacto del mosto con los orujos, y existe siempre en los vinos en dosis que varían de 36 a 350 mg/l (Ribéreau-Gayon, 1980). Se forma por hidrólisis de las pectinas de la uva, que son cadenas de ácido poligalacturónico, con los grupos carboxilo parcialmente metoxilados (esterificados con metanol), y se encuentran en las paredes celulares de los vegetales. Las pectinas pueden sufrir hidrólisis por acción de ácidos, álcalis o de enzimas. Las enzimas pectolíticas son de dos tipos; pectinesterasa (PE) que cataliza la liberación de los grupos metoxilo con formación de metanol y *poligalacturonasa* (PG), que cataliza la despolimerización de las pectinas. De ellas la productora de metanol es la PE, que no siempre se encuentra presente en los frutos ricos en pectina, y tiene actividad óptima a pH 7,5 (Braverman, 1993).

En general, los frutos ricos en pulpa poseen mayor actividad de PE (Braverman, 1993) esto en uvas, implica que las variedades de uva pulposas tendrían mayor actividad de PE y por tanto serían más productoras de metanol, lo cual justifica mayores niveles de metanol en piscos de uvas pulposas (como la Italia) que en las no aromáticas. Pero, el contenido del metanol en los vinos depende de varios factores como: el grado de maceración, el pH del mosto, la acción enzimática, y la presencia de hongos contaminantes, siendo la principal el grado de maceración del orujo, así, por ejemplo, en vinos tintos se han encontrado niveles medios de 152 mg/l, en rosados 91mg/l y en blancos 63mg/l (Ribereau-Gayón, 1980). Un alto metanol, también puede producirse en cosechas contaminadas con hongos, pues son productores de enzimas pectolíticas exocelulares.

Los aromas en los piscos, se clasifican en: a) compuestos varietales, b) compuestos prefermentativos, formados por acción de las enzimas de la uva, como aldehídos y alcoholes de 6 carbonos, c) compuestos fermentativos, producidos por metabolismo de las levaduras (ésteres, cetonas, lactonas, amidas, ácidos grasos, etc.) y d) compuestos formados durante la destilación y la guarda.

Los aromas varietales o primarios, dependen de la variedad de uvas, y desde el punto de vista químico, están dados básicamente por las pirazinas (la 2-metoxi-3-S-butil-pirazina, y la 2-metoxi-isopropil-pirazina) características de la familia *Cabernet Sauvignon*, y los terpenos (como linalol, geraniol, y el  $\alpha$ -terpineol) característicos de los moscateles. En general, las uvas pisqueras son ricas en terpenos y las vineras en pirazinas (Agosin, 2012).

### Factores provenientes de la fermentación

Durante la fermentación, se forman compuestos por acción enzimática (metanol) y por fermentación de las levaduras (etanol y anhídrido carbónico como productos principales, y glicerina, acetaldehído, ácidos volátiles, butylenglicol, alcoholes superiores y ácidos orgánicos como secundarios).

El etanol en el vino base, depende del grado glucométrico de la uva y de una buena conducción de la fermentación para lograr conversión total de los azúcares en etanol, lo cual hacen las levaduras por la ruta metabólica de Embden-Meyerhoff-Parnas (vía EMP), degradando la glucosa hasta piruvato y luego hasta etanol. Esta ruta metabólica puede simplificarse en la conocida ecuación de Gay-Lusac:



Los compuestos secundarios formados en esta etapa dependen básicamente de dos factores: la especie de levadura, y las condiciones de fermentación como; temperatura, aireación, características del mosto y tratamientos técnicos (Herraiz, 1989).

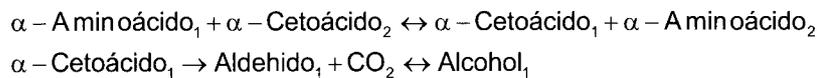
Sobre la especie de levadura, en la fermentación espontánea de mostos (que es el caso de la producción de pisco) se diferencian tres fases microbiológicas, en cada una de las cuales intervienen distintas levaduras. En la primera fase abundan levaduras apiculadas, que producen bajo grado alcohólico y sustancias volátiles. En la segunda fase (comienzo de la fermentación) aparecen especies productoras de grado alcohólico medio. En estas dos fases predominan los géneros *Hanseniaspora*, *Pichia*, y *Rhodotorula* productoras de acetato de etilo, y la *Brettanomyces intermedius* que produce compuestos con mal olor, en cambio, *S. rosei* produce poca acidez volátil y cantidades importantes de 3-etoxi-1-propanol (Barcenilla, 1989). En la tercera fase (fermentación tumultuosa), la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, produce etanol por la vía EMP, pero además, puede producir metabolitos secundarios, como alcoholes lineales C3-C5 y alcoholes ramificados, 2-feniletanol), etc. Además, ésteres (acetatos de alcoholes superiores y ésteres etílicos de ácidos grasos), asociados a aromas florales y frutales en vinos jóvenes (Del Pozo, 2011), según el esquema de la Figura 3. Por tanto, puede esperarse que mostos fermentados con agregado de SO<sub>2</sub> y levaduras seleccionadas, produzcan piscos con sabor y aroma más limpios.

Los aldehídos producidos, son: aldehído acético (el más importante), etílico, fórmico, oximetil-furfural, y benzaldehído, y su formación puede ocurrir por oxidación de los alcoholes o por descarboxilación de los  $\alpha$ -cetoácidos. Los aldehídos son muy volátiles que prácticamente la totalidad de los contenidos en el vino pasan al destilado, en las primeras fracciones de este.

Los alcoholes superiores son formados durante la fermentación, como: propanol, metil-propanol, butanol, 3-metil-butanol, 2-metil-butanol, hexanol, y fenil-etanol. A excepción del propanol que tiene un olor neutro, el resto de alcoholes superiores presentan olor desagradable, por lo que un bajo contenido de estos alcoholes mejora la calidad. Sin embargo, su ausencia se traduce en un destilado demasiado neutro. Esto justifica que la norma peruana exija un mínimo de 60 mg/100 ml A.A.

La producción de alcoholes superiores ocurre por dos mecanismos distintos: por vía catabólica (mecanismo de Erlich) a partir de los aminoácidos del medio, y por vía anabólica a partir del piruvato (ver figura 3). En las dos vías el paso final es la descarboxilación de un cetoácido y posterior reducción, en el correspondiente alcohol.

La vía de Erlich, regenera el NAD necesario para la continuidad de la vía EMP, y asimila el nitrógeno exógeno de aminoácidos del medio. Estas reacciones suceden en el citosol por acción de enzimas transaminasas, que toman los grupos amino de los aminoácidos del mosto, convirtiéndolos en ceto-ácidos exógenos, para trasladarlo a un ceto-ácido endógeno (generalmente  $\alpha$ -cetoglutarico) que luego se convierte en el correspondiente aminoácido (generalmente glutamato).



En este esquema, el subíndice (1) indica el compuesto exógeno del mosto y su derivado, mientras que el subíndice (2) indica el compuesto celular que acepta al grupo amino. La reacción de síntesis del 3-metil-butanol a partir de leucina, será:

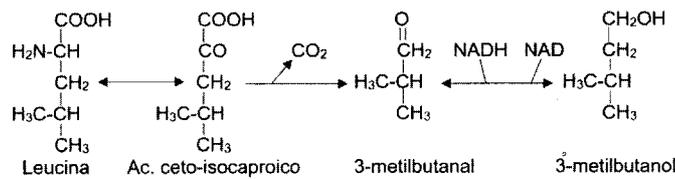


Figura2. Esquema de Erlich para la producción de alcoholes superiores

Existe una transaminasa específica para cada aminoácido. Por tanto, procesos similares convierten la fenilalanina en alcohol fenil-etílico, la isoleucina en alcohol 2-metil-butanol, y la valina en alcohol 2-metil-propanol. En el mosto de uva hay 17 aminoácidos, que en orden de abundancia son: arginina, prolina, treonina, glutamato, serina, glicina, leucina, lisina, histidina, isoleucina, valina, fenilalanina, aspartato, metionina, triptófano, cisteína y tirosina, y sus niveles dependen de la variedad de uva, pudiendo variar de 50 a 100 mg de N<sub>2</sub>/ Lt de jugo, habiéndose encontrado que las variedades que contienen elevados niveles de ácidos orgánicos también tienen altos niveles de aminoácidos (Hulme, 1971).

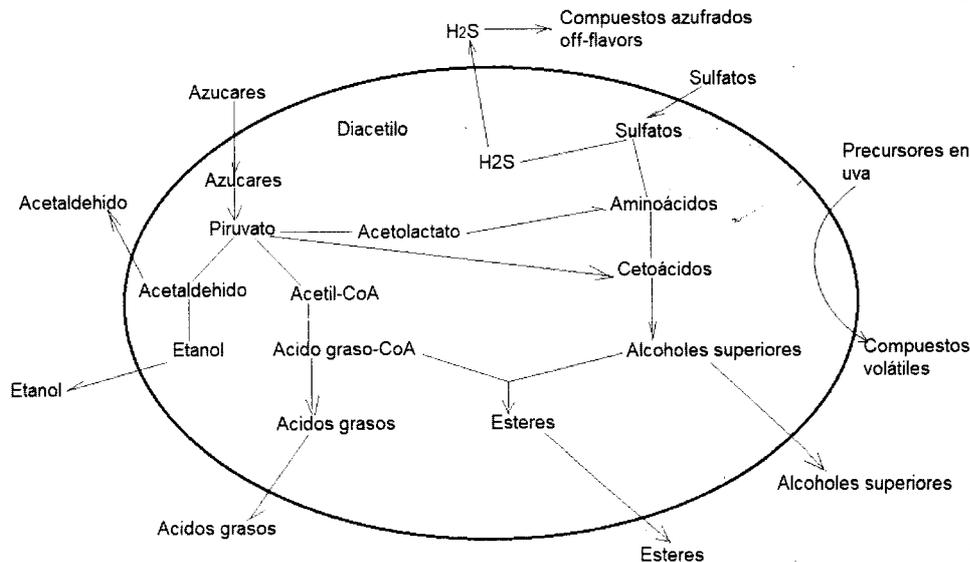


Figura 3. Esquema integral del metabolismo en *S. cerevisiae*. Fuente (del Pozo, 2011)

En ausencia de aminoácidos exógenos las levaduras sintetizan alcoholes superiores a partir del ácido pirúvico, previa formación de un cetoácido. Usseglio-Tomasset (1998) reporta un experimento propio con sustrato sintético, habiendo encontrado que las levaduras son capaces de sintetizar todos sus aminoácidos a partir de nitrógeno amoniacal, en cuyo caso producen bajísimas cantidades de alcoholes superiores, en el orden de 60 mg/lit. En cambio, con un aminoácido como única fuente de nitrógeno, tiene gran producción de alcoholes superiores, del orden de 600 mg/l hasta 1g/l.

Adicionalmente, la síntesis de los alcoholes superiores se ve afectada por la temperatura de fermentación, así López y Romero (1991) reportan que cuando se conducen fermentaciones a temperaturas menores a 25°C se producen niveles de fenil-etanol, e isobutanol altos y a temperaturas mayores se producen mayores niveles de n-propanol y alcoholes isoamílicos.

Por tanto, los alcoholes superiores, necesariamente están presentes en un pisco producido según el proceso de la denominación de origen, lo que justifica los niveles mínimos de la norma, asimismo el principal mecanismo de formación es la reacción de Erlich, pues los mostos siempre tendrán niveles altos de aminoácidos. Sin embargo, el mismo efecto es posible obtener fermentando orujos con agregado de sales de amonio.

En cuanto a los **ácidos grasos**, en el aguardiente chileno se encontró que los principales son; ácido acético, propiónico, metil-2-propiónico, butírico, metil-3-butírico, hexanoico, octanoico, decanoico, y dodecanoico (Rojas, 1984). El ácido acético da un olor a vinagre y en pequeñas cantidades proviene de la oxidación enzimática del acetaldehído, pero también puede provenir de la acción de bacterias *Acetobacter aceti*, por picadura acética. El ácido propiónico, puede provenir de la descarboxilación oxidativa del ácido ceto-2-butírico, o más frecuentemente de la descarboxilación del ácido succínico, por acción de picadura láctica. En general, la síntesis de los ácidos grasos y de los ésteres ocurre siguiendo la ruta de acetil CoA, con intervención del Malonil-CoA. Los ácidos propiónico, butírico, metil-2-propiónico y metil-3-butírico producen un olor a queso descompuesto y desmejoran la calidad del pisco. Considerando que la fermentación se inicia con mostos oxigenados, debería esperarse niveles mínimos de ácido acético por oxidación del acetaldehído en condiciones aerobias, sin necesidad de picadura acética, por lo que parece razonable que un pisco elaborado con buenas prácticas de manufactura tenga niveles de acidez volátil diferente de cero.

#### Componentes provenientes de la destilación.

Parece que el único componente de importancia que se agrega durante la destilación son los furfural, que se producen por tres mecanismos: 1) la reacción de Maillard, 2) pardeamiento del ácido ascórbico y 3) reacciones de caramelización.

La Reacción de Maillard, implica la interacción entre azúcares y aminoácidos a temperaturas moderadas, y se desarrolla en varias etapas, formando primero glucosaminas. En esta etapa las pentosas son más reactivas que las hexosas, las aldosas más reactivas que las cetosas, y los monosacáridos más reactivos que los disacáridos, debido a que la ocurrencia de la reacción requiere que el azúcar tenga un OH glucosídico libre, lo que explica que los azúcares no reductores sean menos reactivos. En cuanto a los aminoácidos, los básicos resultan más reactivos. En la segunda etapa sucede el reordenamiento de Amadori, y en la tercera etapa (de deshidratación) se produce el furfural o el hidroximetilfurfural HMF, según que el azúcar precursor sea una pentosa o una hexosa respectivamente.

El pardeamiento a partir del ácido ascórbico, ocurre con mayor rapidez en presencia de aminoácidos, en condiciones anaerobias, a pH=2.2 y temperaturas de 38 a 100°C.

El pardeamiento por caramelización se produce sin presencia de aminoácidos, según el esquema de Wolfram, a temperaturas mayores a 100°C, pero puede variar su velocidad por acción de aceleradores e inhibidores. Ocurre tanto con las hexosas como con las pentosas.

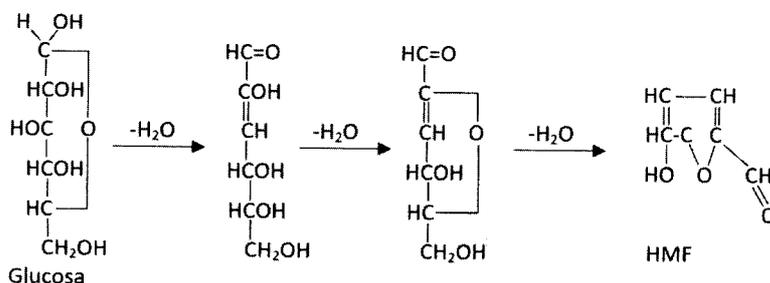


Figura 4. Esquema de Wolfram para la caramelización de hexosas (Braverman, 1993).

Los principales factores ambientales que afectan estas reacciones son: la temperatura que afecta directamente la velocidad de reacción, el pH bajo y la concentración de azúcares Braverman (1993). Adicionalmente, los fosfatos, los ácidos carboxílicos, y sus sales aceleran estas reacciones. Entre los metales, el fierro y el cobre aceleran las reacciones, mientras que el estaño parece retardarlas. El mayor inhibidor conocido es el bióxido de azufre (Braverman, 1993). En vinos, hay pequeñas cantidades de pentosas (de 0,3 hasta 2,0 g/l), como: L-Arabinosa, D-Xilosa, D-Ribosa y L-Ramnosa, y producen furfural por el mecanismo anterior. Asimismo, los vinos elaborados a base

de mosto concentrado muestran mayores niveles de HMF (Ribéreau-Gayon, 1980), debido a la mayor cantidad de hexosas expuestas al calor.

Durante la operación del alambique, hay una temperatura variable, la misma que va aumentando a medida que transcurre la destilación, al inicio se vaporizan los elementos menos volátiles, como el acetaldehído (20.2 °C) y el metanol (64.7°C), luego la temperatura se va incrementando a medida que se vaporizan los componentes livianos. Luego, la destilación transcurre a temperaturas que van de 80 a 100°C, pero el furfural (161.8°C) pasa al producto por arrastre, y es de esperar que se forme cuando hay “golpes de calor” y al final de la destilación. Este efecto se incrementa en presencia de borras en el vino base, que es portador de pentosas y hexosas residuales. Esto coincide con Bluske (2000), quien recomienda hacer la destilación partiendo de vinos limpios

### Materiales y métodos

Para la obtención del pisco se cosechó 2500 Kg de uva Italia con 14.3 °Be medio. Se estruja mediante pisa en lagar, y se retira el escobajo y los orujos, quedando 1787 Lt de mosto.

El grado alcohólico aparente se determina con areómetro, los aldehídos por titulación con solución de tiosulfito de sodio, el metanol por espectrofotometría usando el ácido cromotrópico, alcoholes superiores y furfural por destilación y espectrofotometría, usando anilina y p-dimetilaminobenzaldehído, respectivamente

En el proceso de bodega, el estrujado y fermentación se hicieron en un solo lote, fermentando el mosto sin orujos, en una botija o “chomba” de arcilla de 1800 Lt, según la tradición del lugar a condiciones ambientales por once días hasta 0 Be°, procediendo inmediatamente a decantar el mosto para destilar, en 3 lotes. En cada una de las tres corridas se toman 25 muestras de 500 ml a lo largo de la destilación, cuando en el recipiente receptor graduado, de producto se lee el volumen indicado en la segunda columna de la tabla 1. Dichas muestras se toman del chorro de salida evitando que se mezclen con el contenido del recipiente receptor, de modo que indiquen la composición puntual del momento en el que se ha obtenido. Las muestras así tomadas se guardan por 45 días, y luego se llevan al laboratorio para evaluar su composición y los promedios de cada uno se presentan en la tabla 1.

### Resultados y discusión

Los promedios de los resultados para las tres corridas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.  
Variación de composición con % de volumen destilado

Muestra N°	Volumen destilado (Lt)	Volumen destilado (%)	Grado alcohólico medio °GL	Aldehídos mg/100 ml de AA	Metanol mg/100ml de AA	Alcoholes superiores mg/100cc de AA	Furfural mg/100ml AA
1	0.5	0.08	29.72	429.99	178.716	60.525.118	0.597661
1.a	1.5	0.25	50.78	188.34	121.846		
2	3	0.51	66.56	151	120.028	35.529.095	0.413143
2.a	5.5	0.93	61	112.013	116.306		
3	8	1.35	58.17	92.617	115.84	34.764.020	0.314688
4	10.5	1.77	58.47	71.25	103.98	31.518.207	0.288591
5	13	2.19	58.9	51.95	103.493	31.532.399	0.353032
6	15.5	2.61	58.28	42.953	94.058	30.880.304	0.29138
7	18	3.04	58.28	35.933	79.584	25.785.797	0.334355
8	22.5	3.79	58.17	21.57	78.703	24.175.280	0.320101
9	27	4.55	57.61	10.35	74.444	22.394.898	0.400008
10	31.5	5.31	55.84	0.9797	65.15	23.061.515	0.342795
11	36	6.07	54.06	0.8463	52.391	22.347.198	0.430971
12	44.5	7.5	51.5	0.7387	37.743	14.588.750	0.41407
13	51	8.6	50.67	0.709	34.803	14.283.038	0.497652
14	61.5	10.37	47.22	0.6903	32.102	12.401.377	0.782803
15	70	11.8	46.22	0.515	27.512	9.820.119	0.993067
16	86.5	14.59	37	0.4337	25.552	4.313.373	1.989.303
17	103	17.37	27.28	0.2703	21.384	2.407.303	4.424.908
18	111.5	18.8	24.89	0.2737	18.676	1.254.617	6.690.535
19	116	19.56	19.45	0.18	15.729	2.494.787	9.360.684
20	120.5	20.32	18.11	0	13.887	2.352.790	9.929.026
21	123	20.74	16.83	0	13.499	2.020.763	9.683.382
22	125.5	21.16	15.06	0	13.887	255.484	8.539.365
23	128	21.59	13	0	13.499	0.82821	8.112.732

Nota. AA= Alcohol Anhidro.

1.- Variación del grado alcohólico. Representando los valores de las columnas 3 y 4, se construye la gráfica de la figura 5.

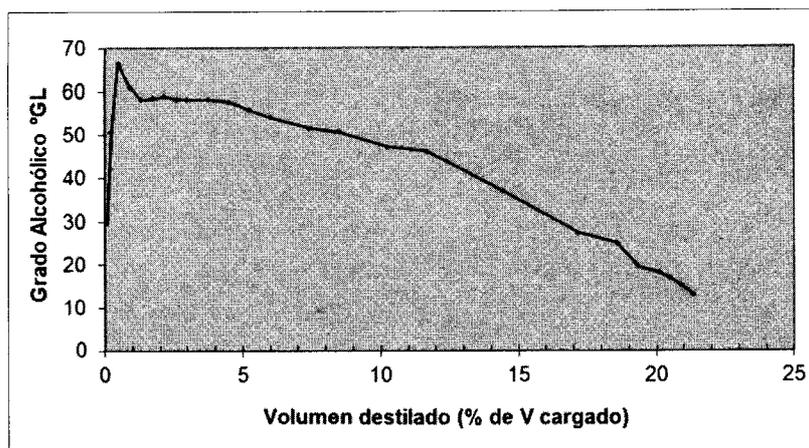


Figura 5. Variación del Grado Alcohólico Aparente en función del volumen de destilado (\*)  
 (\*) Medido desde el inicio de chorro en la salida del condensador.

Ajustando los datos de la curva obtenida a un modelo polinomial, se tiene la figura 6.

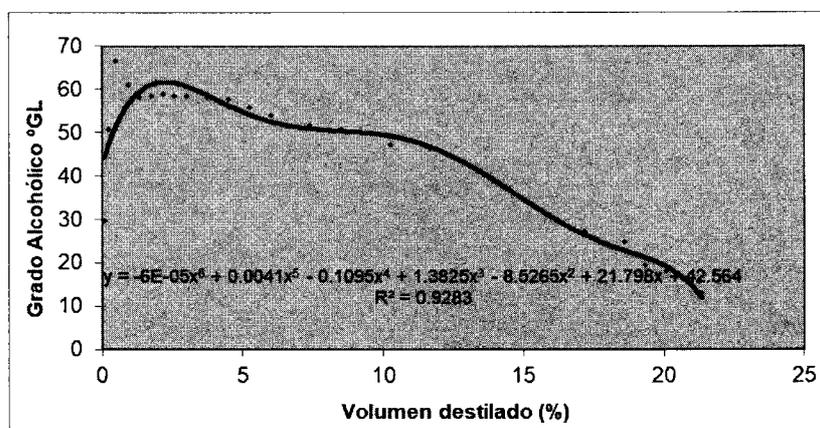


Figura 6. Ajuste por regresión de la curva de variación de Grado Alcohólico Aparente

A pesar del valor del coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9283$ , la función de ajuste no parece representar con fidelidad las variaciones de la curva real. Por tanto, es más realista dividir a la curva en cuatro zonas, con características propias.

La primera zona, desde el inicio de la recepción de destilado hasta la muestra 2, con una rápida disminución de la densidad del destilado, de 0.95867 gr/ml (30°GL) para la muestra 1, hasta 0.87477 gr/ml (67°GL) para la muestra 2, que se explica porque las primeras gotas recibidas en probeta, en realidad son arrastres de agua y/o residuales de la operación de lavado previa o de la anterior destilación, estos componentes podrían ser denominados "residuales previos". Luego se empiezan a recibir las primeras gotas producto de la destilación en estudio, a los que se puede denominar, verdaderos "destilados iniciales" lo cual hace bajar bruscamente la densidad, que se traduce en un aparente grado alcohólico alto, estos "destilados iniciales", llevan consigo principalmente, los componentes más volátiles y de menor densidad presentes como: acetaldehído ( $\rho=0.783$  g/ml, P.E 20.2°C), acetona ( $\rho=0.792$  g/ml, P.E 56.5°C), metanol ( $\rho=0.792$  g/ml, P.E 64.7°C), etanol ( $\rho=0.789$  g/ml, P.E 78.4°C), alcohol propílico ( $\rho=0.789$  g/ml, P.E 82.5°C) y alcohol isobutílico ( $\rho=0.808$  g/ml, P.E 99.5°C). Estas fracciones de destilado se reciben cuando la temperatura del vino base en ebullición esta entre 83.5 y 84°C, y la forma ascendente representa el cambio de los "residuos previos" a los "destilados iniciales".

La segunda zona, muestra un rápido descenso del grado alcohólico, entre los volúmenes de destilado 0.6 % a 1.35%, que muestran variaciones en la densidad desde 0.87477 gr/ml, (67°GL) de la muestra 2, hasta 0.89574 gr/ml, (58.17°GL) de la muestra 3, lo cual indica el agotamiento de los componentes de baja densidad, y su reemplazo por la mezcla hidroalcohólica, compuestos de densidad y punto de ebullición mayores como terpenos y alcoholes superiores, cuyas densidades varían de 0.883 gr/ml a 1.26 g/ml. en esta fase, la temperatura de destilación, varía entre 83.5 y 84.5°C.

La tercera zona, tiene forma de una meseta con ligera pendiente negativa, y sucede entre las muestras 3 y 15, con variaciones en la densidad del destilado desde 0.89574 gr/ml (58.17°GL) para la muestra 3, hasta de 0.92257 gr/ml

(46.22°GL) para la muestra 15. Esta zona presenta poca variación en el grado alcohólico del destilado y en la temperatura del destilador, y constituye la zona de mayor pureza hidroalcohólica, a la que se agregan, componentes altamente solubles en etanol y agua. Esta zona se puede extender hasta el 12 a 14% del volumen de destilado recibido.

La cuarta zona, va desde el 12% de volumen destilado hasta el final de la destilación, con un descenso rápido del grado alcohólico, desde una densidad de 0.92257gr/ml (46.22°GL) de la muestra 15 hasta 0.97775 gr/ml (13°GL) de la muestra 23. La elevada densidad de las muestras en esta zona, (mayores a la del etanol) indica la presencia de compuestos pesados, como: Guayacol (1.14g/cc), furfural (1.154 g/cc), glicerol (1.26 g/cc) y ácido acético (1.049 g/cc), (Perry, 1992).

Con base en estas observaciones se puede hacer un ajuste de los datos para cada zona, y se toma los datos ajustados, consolidando los datos se construye la figura 7.

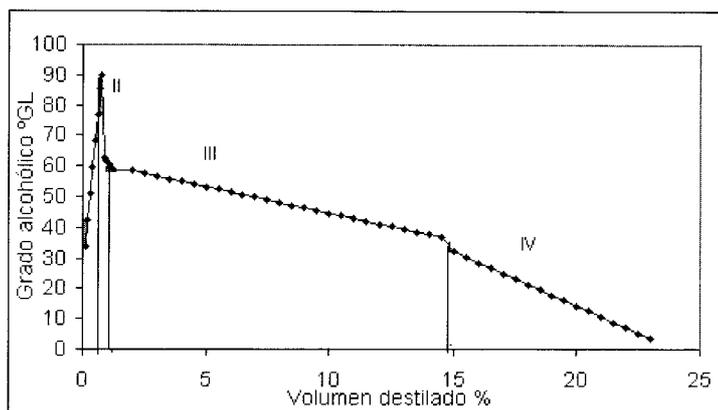


Figura 7. Variación ajustada del grado alcohólico aparente con la fracción de destilado  
 Donde:  $Y = -3,3783X + 85,764$  para  $0,0 \geq X \leq 0,6\%$  destilado  
 $Y = -10,068X + 71,17$  para  $0,6 > X \leq 1,33\%$  destilado  
 $Y = -1,3202 X + 61,747$  para  $1,33 > X \leq 15 \%$  destilado  
 $Y = -3,4042X + 86,273$  para  $15 > X \leq 22 \%$  destilado

Se observa que el final de la fase 2 (1.3% del volumen destilado) indica la separación de los más volátiles (cabeza), y parece ser un indicador para el corte de cabeza. Sin embargo, esto no necesariamente debe ser determinante para tal corte porque es necesario además verificar que el producto cumpla los requisitos de contenido de los demás componentes del pisco. De igual modo, podría sugerirse que el paso de la zona 3 a la zona 4 sea el punto de corte de cola, sin embargo, este debe verificarse con los demás constituyentes.

**2.- Variación del contenido de Aldehídos.**

Esta variación en función del % de volumen destilado, y su ajuste a una función logarítmica ( $R^2= 0.8659$ ) se muestra en la Figura 8.

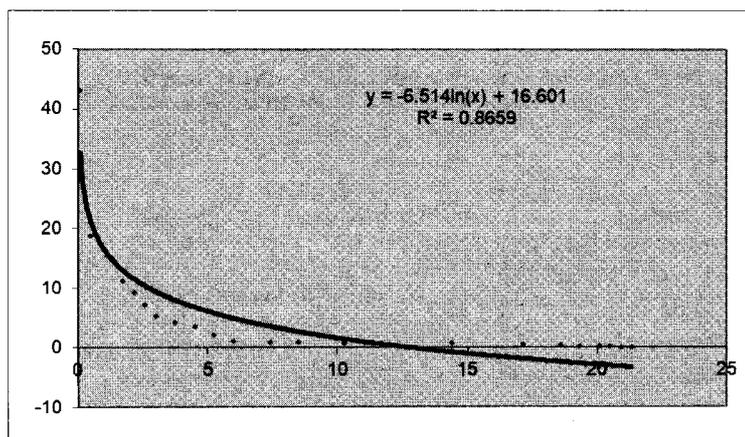


Figura 8. Ajuste de la variación de Aldehídos a una función logarítmica

Se observa, un ajuste pobre a los datos reales. Sin embargo, tanto la curva de datos reales como la de ajuste indican, que prácticamente todo el contenido de aldehídos del vino base pasa al destilado antes de destilar el 5 % del volumen, lo cual se debe a que casi todo el contenido de aldehídos está como acetaldehído con punto de ebullición bajo (20.2 °C). Si se considera que en este rango de fracciones destiladas la temperatura del vino base en el calderín, está entre 83 y 88 °C, se presume que incluso mucho antes debió evaporarse todo el acetaldehído. Sin embargo, la persistencia hasta estos niveles de temperatura se debe a su alta solubilidad en agua y etanol.

El reglamento sobre denominación de origen Pisco, acepta en el producto final niveles de aldehídos de 3 a 60 mg/100ml de Alcohol Anhidro (AA), expresado como acetaldehído. Luego, las posibilidades de alcanzar niveles puntuales de aldehídos en una muestra, que sean superiores a los especificados por norma para el producto final son pocas si durante la fermentación no ha existido contaminación con microorganismos con alta actividad en sus enzimas piruvato Descarboxilasa, que son los que podrían incrementarlos (Herraiz, 1989). Así al inicio de la destilación los tenores de aldehídos están alrededor de 40 mg/100ml de AA, y luego cuando se ha destilado el 1% del volumen, los tenores de aldehídos en el chorro han descendido ya hasta 11 mg/100 cc de AA, de modo que los valores puntuales de este constituyente, se mantienen en los rangos de norma. Sin embargo, los contenidos casi nulos de las siguientes fracciones, amenazan con hacer descender los niveles globales por debajo de los especificados por el reglamento sobre denominación de origen.

Por otro lado, evaluando el efecto global de cada fracción de destilado sobre el contenido de aldehídos en el producto final, se observa que aun con un corte de cabeza al 0,08% de volumen destilado, los niveles de aldehídos en el "cuerpo" o futuro pisco son de 35.4 mg/100 ml de AA (Alcohol Anhidro) y caen dentro de los límites de la norma, debido al efecto de dilución con el resto de las fracciones recibidas. Esta figura, también muestra que parece más probable que se produzcan faltas a la norma por deficiencias de aldehídos que por exceso de los mismos, especialmente si el corte de cabeza se hace mas allá del 2 a 3% del destilado recibido. Por el contrario, sólo es posible esperar niveles altos de aldehídos si no se efectúa el corte de cabeza, o si existe contaminación del vino base con otros microorganismos con alta actividad de la enzima piruvato Descarboxilasa.

### 3.- Variación del contenido de Metanol.

La variación en función del % de volumen destilado, y su ajuste a una función logarítmica, con  $R^2 = 0.933$ , se muestra en la figura 9.

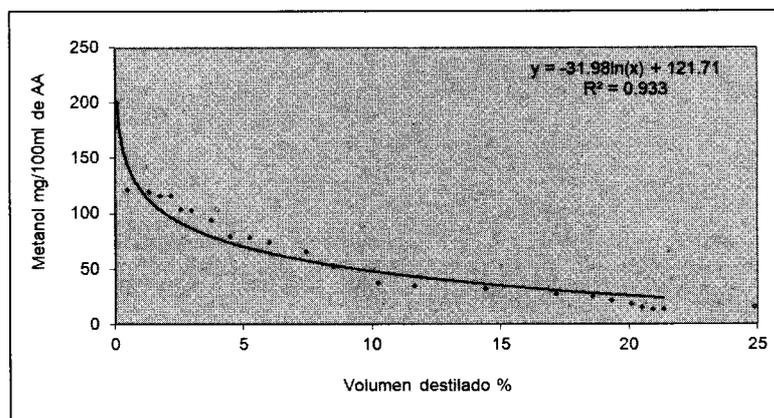


Figura 9. Ajuste de la variación de Metanol /Volumen destilado a función logarítmica

La gráfica evidencia que los datos reales no se ven reflejados en todos los cambios en el curso del proceso de destilación. De los datos reales, se puede distinguir tres zonas. Zona 1, antes del 0,5% de volumen destilado, donde hay una caída brusca y lineal de la concentración de metanol. Zona 2, que transcurre desde el 0,5 al 10% de destilado con pendiente menos pronunciada, que se ajusta a una función exponencial con  $R^2 = 0.933$ . Zona 3, desde el 10% de volumen destilado hasta el final de la destilación, donde se observan valores de metanol inferiores a 35 mg/100ml de AA, que se ajusta a una función lineal con  $R^2 = 0.9298$ . Los valores ajustados que producen la aplicación de estas tres funciones, se traducen en la gráfica de la figura 10.

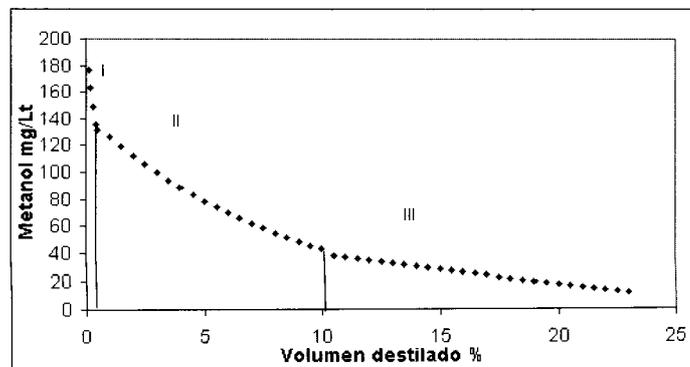


Figura 10. Curva de variación del Metanol. Datos ajustados

Donde:  $Y = -136.37x + 190.035$  para  $0.0 > X \leq 0.5 \%$   
 $Y = 142.71e^{-0.1183X}$  para  $0.5 > X \leq 10 \%$   
 $Y = -2.1385X + 61.353$  para  $10 > X \leq 22 \%$

En esta gráfica de zonas, se observa que existe metanol incluso en las colas en pequeñas concentraciones, a pesar que su punto de ebullición es 64.7 °C. Sin embargo, se explica por el hecho que el metanol es infinitamente soluble tanto en agua como en etanol. Dado que los vinos pueden tener niveles de metanol entre 36 y 350 mg/l <sup>(4)</sup>, y como quiera que el pisco obtenido suele ser entre el 20 a 25% del volumen de vino base que se destila, el paso total de metanol al "cuerpo" del destilado podría incrementar su concentración hasta en un 400 %, llegando a tener valores de 100 hasta alrededor de 1000 mg/Lt, si se usa variedades de alto contenido pectínico, con maceración de orujos, lo cual favorecería una extracción completa de la pectina contenida en los mismos.

El reglamento sobre D.O, acepta niveles de metanol en el producto de 4,0 a 150 mg/100 ml de AA, para piscos procedentes de uvas aromáticas como la Italia, y la figura obtenida muestra que sólo al inicio de la destilación, hasta cuando se ha obtenido el 0.2% del destilado (zona 1) los tenores puntuales de metanol en el destilado pueden llegar hasta 200 mg/100 ml de AA, pudiendo superar el límite máximo permisible en el producto. Por tanto, cortes de cabeza mayores al 0.3% del volumen destilado aseguran para cada fracción del destilado, niveles de metanol menores a los límites de la norma para el producto final. También cabe resaltar, que el producto nunca estará exento de metanol, lo que justifica su contenido mínimo en el reglamento sobre D.O. del pisco. Adicionalmente, el contenido de metanol resulta tener una "huella digital" de la variedad de uva que dio origen al pisco.

#### 4.- Variación del contenido de Alcoholes Superiores.

Se grafica los datos y se ensayaron diversos ajustes, encontrándose que el mejor corresponde a una función logarítmica.

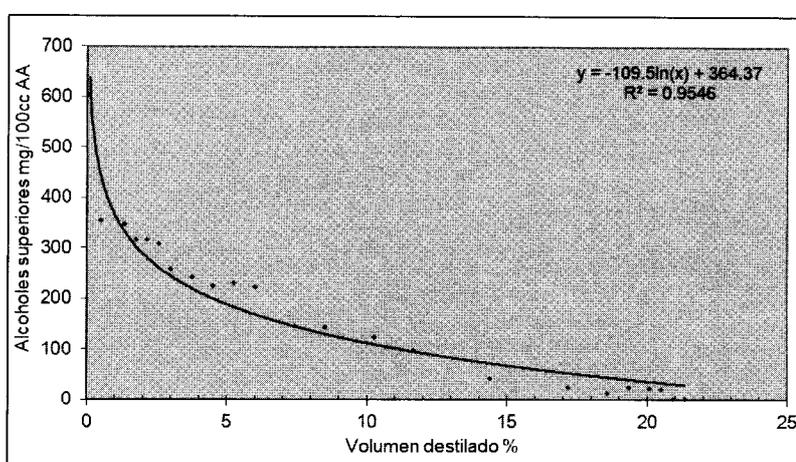


Figura 11. Ajuste a una función logarítmica

Se observa que no existen zonas diferenciadas, por lo que la falta de un mejor ajuste sólo puede ser atribuida a imprecisiones de medición.

El reglamento sobre D.O, acepta tenores de alcoholes superiores, de 60 a 350 mg/100 ml de AA, y la figura muestra que salvo los primeros destilados (menos del 1%), el resto de las fracciones mantiene contenidos puntuales dentro de los límites permitidos para el producto.

La presencia de altos contenidos puntuales de alcoholes superiores en los primeros destilados parece contradictoria con sus puntos de ebullición mayores a los que se dan en las primeras fracciones de destilado, así el alcohol isobutílico evapora a los 99.5°C, metil-2-butanol a 138°C, y el metil-3-butanol a 132 °C (Perry, 1992). Sin embargo, todos estos compuestos son infinitamente solubles en etanol, y pasan por arrastre del etanol del destilado.

#### 5.- Variación del contenido de Furfural.

Los datos se grafican y se ajustan a una función polinomial con  $R^2 = 0.9911$ , se muestran en la figura 12.

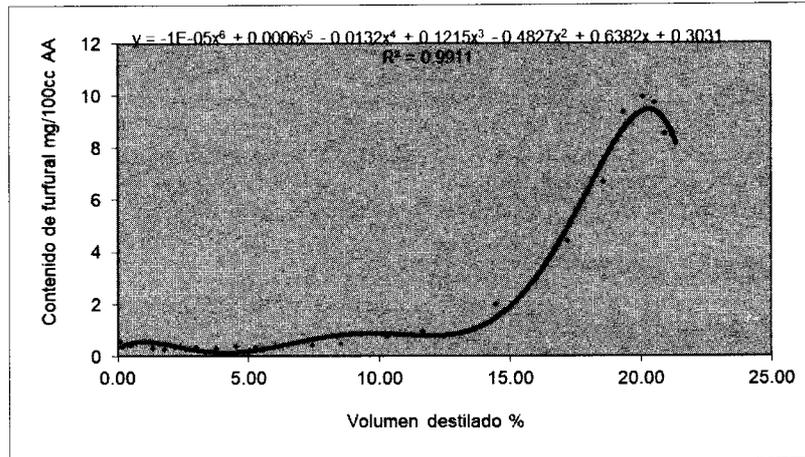


Figura 12. Ajuste a una curva polinomial de grado 6

Se observa que, al inicio de la destilación, las concentraciones de furfural son muy cercanas a cero, y sólo al final se produce un rápido incremento de furfural, y se puede diferenciar tres zonas: Zona I, que comprende antes del 8% del volumen, donde los contenidos de furfural son bajos y siguen una línea casi paralela al eje horizontal, que se ajusta a la función lineal  $Y = 0.0118X + 0.3137$ . Zona II, intermedia entre el 8 al 17 % del vino base destilado, y que se ajusta a una función exponencial  $Y = 0.0645e^{0.2418X}$ . Zona III, que comprende las fracciones finales del destilado desde un volumen de destilado de 14-15 % del vino base hasta el final del mismo, en la que primero hay incremento de la concentración de furfural hasta su nivel máximo (7mg/100 ml de AA), seguido de un descenso en la concentración, que se ajusta a un modelo polinomial. Efectuando un consolidado de valores ajustados, se obtiene la figura13.

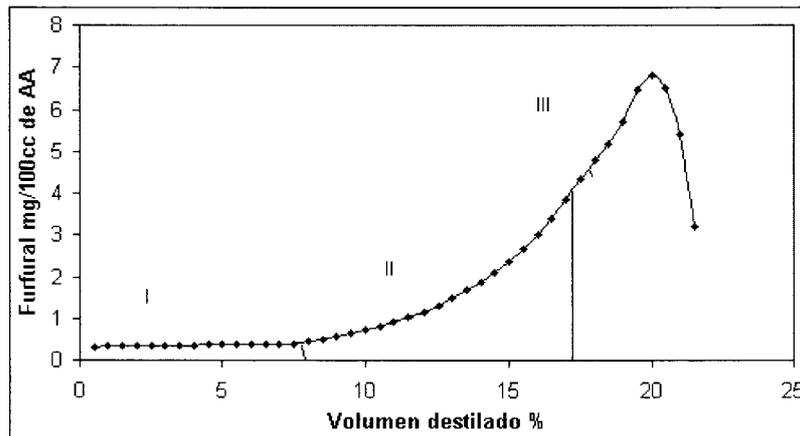


Figura 13. Curva de valores ajustados para furfural  
Donde:

$$Y = 0.0116X + 0.3137 \text{ para } 0.0 > X \leq 8.0 \%$$

$$Y = 0.0645X + 0.2416 \text{ para } 8.0 > X \leq 17.0 \%$$

$$Y = 0.0224X^4 + 1.4825X^3 - 36.357X^2 + 392.19X - 1570.2 \text{ para } 17 > X \leq 21.6 \%$$

La figura 9 muestra que el contenido puntual de furfural es prácticamente nulo para las muestras que van desde el inicio de la destilación hasta que se recibe entre el 8 al 10% del volumen de destilado, incrementándose luego hasta niveles máximos al final de la destilación.

Sobre el mecanismo de formación, hay que tener en cuenta que los furfural (furfural e HMF) pueden formarse por tres mecanismos de reacción: el mecanismo de Maillard, el de mecanismo de degradación del ácido ascórbico, y el mecanismo de caramelización. El mecanismo de Maillard requiera la presencia de aminoácidos, y la degradación del ácido ascórbico, sucede a pH bajo (alrededor de 4.0) y en presencia de aminoácidos básicos (Lisina, Histidina, y Arginina), que son los más reactivos (cosa que si sucede en este caso), y ambos mecanismos explican la presencia de furfural en las primeras fracciones de destilado. Sin embargo, los niveles de furfural es mayor al final de la destilación, lo cual sucede paralelo con tres efectos combinados: la disminución del nivel del líquido en el calderín, el incremento de la concentración de azúcares por disminución del volumen de vino base que se destila, y el incremento de la temperatura en el calderín. Estos tres últimos factores conjugados provocan proyecciones del líquido hacia las paredes del alambique caliente que no están bañadas con vino base, produciendo furfural por caramelización.

Sobre la concentración final de furfural en el pisco, esta depende de las condiciones de trabajo, como son: la presencia de orujos y el nivel de fermentación del mosto, el punto de corte de la cola, y el sistema de calefacción. En cuanto a las condiciones de fermentación, son importantes los niveles de presencia de orujos que aportan pentosas

infermentescibles con efecto directo sobre el contenido de furfural, asimismo, el grado de consumo de las hexosas, influye en los niveles de azúcares residuales del vino base a destilar, y afecta los niveles de HMF. En cuanto al sistema de calefacción, los niveles de furfural pueden ser reducidos, cambiando los sistemas de calefacción a leña (el tradicional) por sistemas más uniformes que limiten los golpes de calor y uniformice mejor su distribución, tal como el uso de quemadores de gas, en el caso de uso de fuego directo, o mejor aún, usando un medio de calefacción de vapor alimentado por serpiente sumergido o en chaqueta, lo cual evitará las proyecciones de azúcares sobre las paredes del calderín disminuyendo el efecto de la caramelización. El punto de corte es también determinante, pues si este se hace antes de haberse obtenido el 20% del destilado los niveles de furfural en el pisco serán pequeños.

### Conclusiones

La variación del Grado Alcohólico Aparente en %v/v del destilado de pisco Italia, sigue una curva compuesta por cuatro zonas que se ajustan a funciones lineales separadas. El corte de cabeza, atendiendo al criterio de grado alcohólico, podría realizarse al culminar la segunda zona, lo cual ocurre al recepcionar el 1.3% del destilado, descartando las mayores proporciones de metanol y aldehídos. En el corte de cola el grado alcohólico aparente puntual no da valores determinantes.

La variación de Aldehídos sigue el curso de una curva de dos fases. El corte de cabeza deberá hacerse en un punto de la primera zona, sin definir el punto preciso. Un corte muy tardío, puede implicar niveles de aldehídos inferiores a los requeridos por el reglamento de D.O.

La variación del contenido de metanol, sigue una curva compuesta de tres zonas. El corte de cabeza puede ser hecho cuando ha transcurrido la zona I, después de recibir el 0.5% de volumen destilado. Asimismo, es imposible obtener un pisco libre de metanol, por lo que los niveles mínimos que especifica el reglamento sobre D.O. sirven para indicar su autenticidad.

El punto de corte de cola durante la destilación, no influye mayormente en el contenido de alcoholes superiores, en cambio sí tiene un fuerte efecto sobre los niveles de furfural.

El contenido de furfural es prácticamente nulo desde el inicio de la destilación hasta que se recibe el 10% de volumen destilado, incrementándose luego hasta niveles puntuales máximos de 7 mg/100ml de Alcohol Anhidro cuando se han obtenido el 20% del vino base como destilado, lo cual indicaría que dichos furfurales se forman principalmente por el mecanismo de caramelización.

### Referencias bibliográficas

- Agosin, E., *ACENOLOGIA*. 134, (2012). Potencial aromático de las principales variedades de uva cultivadas en climas cálidos: el caso de Sudamérica.
- Barcenilla, J.M. (1989). *Aspectos básicos de la microbiología del vino*. Alimentación, Equipos y Tecnología. Nov- dic, pp: 95-100.
- Braverman, J.B.S. (1993). *Introducción a la Bioquímica de los Alimentos*. Editorial Manual Moderno S.A. México D:F.
- Del Pozo Bayón, M. (2011). Descifrando las claves químicas que explican el aroma del vino. *ACENOLOGIA*. Revista de enología. N° 127 - octubre 2011. ISSN: 1697-4123.
- Herraiz, T. (1989). *Mecanismos bioquímicos de la formación de compuestos volátiles por levaduras en los productos de fermentación*. Alimentación, equipos y tecnología, noviembre. p. 105-109.
- López, M.L. & Romero, M.L. (1991). *Influencia de la temperatura de fermentación y del tiempo de maceración en la calidad sensorial de los vinos de la variedad Monastrel*. Alimentación Equipos y Tecnología. Marzo. pp: 94-99.
- Perry, R. (1992). *Manual del ingeniero químico*. 6ta edición (tercera en español). McGraw-Hill interamericana de México, S.A.
- Reglamento de la denominación de origen Pisco. Aprobado por Resolución N° 002378-2011/DSD-INDECOPI. Lima, 2011.
- Ribereau-Gayon, J. (1980). *Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino*. Edit. Hemisferio Sur S.A. Buenos Aires, Argentina.
- Usseglio-Tomasset, L. (1998). *Química Enológica*. Ediciones Mundi- Prensa. Barcelona.

### Agradecimientos

A don Octavio Torres de la Gala, propietario de la bodega "Torres de la Gala", ubicada en la irrigación "La Joya" del departamento de Arequipa, Perú, por las facilidades para realizar el presente trabajo.