

XXX.—Bebidas alcohólicas

# MÉTODOS OFICIALES DE ANÁLISIS DE SIDRAS Y OTRAS BEBIDAS DERIVADAS DE LA MANZANA

Ilustrísimo señor:

Por Orden del Ministerio de Agricultura de 1 de agosto de 1979 ("Boletín Oficial del Estado" del 28) se aprobó la Reglamentación de las Sidras y otras Bebidas Derivadas de la Manzana, figurando en su artículo 22 la facultad del Ministerio de Agricultura para establecer los métodos analíticos que han de emplearse en la comprobación de los productos comprendidos en la mencionada Orden.

En consecuencia y tras los oportunos estudios llevados a cabo por el correspondiente Grupo de Trabajo de la Comisión Coordinadora de Laboratorios y Métodos de Análisis,

Este Ministerio ha dispuesto lo siguiente:

Artículo 1.º Se aprueban como oficiales los Métodos de Análisis de Sidras y otras Bebidas Derivadas de la Manzana que figuran en el anexo I.

Art. 2.º Quedan derogadas todas las disposiciones de igual o inferior rango al de la presente Orden ministerial en cuanto se opongan a la misma.

Lo que comunico a V. I. para su conocimiento y efectos.

Dios guarde a V. I.

Madrid, 30 de junio de 1980.

LAMO DE ESPINOSA

Ilmo. Sr. Director general de Industrias Agrarias.

## ANEXO I

1. *Eliminación del anhídrido carbónico.*

1.1. Principio:

Desgasificación de la sidra mediante agitación y filtración.

1.2. Material y aparatos:

- 1.2.1. Matraz erlenmeyer.
- 1.2.2. Papel de filtro.
- 1.2.3. Embudo.

1.3. Procedimiento:

El volumen de sidra que se vaya a utilizar, previamente llevada a 17-20° C, verterlo en un matraz erlenmeyer de capacidad doble del volumen utilizado. Agitar durante diez minutos y filtrar a continuación a través de un embudo cubierto de papel de filtro seco.

16375

2. *Grado alcohólico adquirido.*

Eliminar el anhídrido carbónico como se indica en el método número 1 y proceder como se indica en los métodos oficiales de vinos números 5 (a) ("Boletín Oficial del Estado" de 22 de julio de 1977) y 5 (b) ("Boletín Oficial del Estado" de 23 de julio de 1977).

3. *Azúcares reductores.*

Eliminar el anhídrido carbónico como se indica en el método número 1 y proceder como se indica en los métodos oficiales de vinos números 7 (a) y 7 (b) ("Boletín Oficial del Estado" de 23 de julio de 1977) y 7 (c) ("Boletín Oficial del Estado" de 30 de agosto de 1979).

4. *Anhídrido sulfuroso.*

Proceder como se indica en el método oficial de vinos números 28 (a) y 28 (b) ("Boletín Oficial del Estado" de 26 de julio de 1977). X

5. *Metanol.*

Eliminar el anhídrido carbónico como se indica en el método número 1 y proceder como se indica en el método oficial de vinos número 37 ("Boletín Oficial del Estado" de 27 de julio de 1977).

6. *Acidez volátil.*

Proceder como se indica en el método oficial de vinos número 21 ("Boletín Oficial del Estado" de 23 de julio de 1977). X

7. *Extracto seco total.*

Eliminar el anhídrido carbónico como se indica en el método número 1 y proceder como se indica en el método oficial de vinos número 6 ("Boletín Oficial del Estado" de 23 de julio de 1977). X

8. *Cenizas.*

Eliminar el anhídrido carbónico como se indica en el método número 1 y proceder como se indica en el método oficial de vinos número 11 ("Boletín Oficial del Estado" de 23 de julio de 1977). X

9. *Hierro.*

Eliminar el anhídrido carbónico como se indica en el método número 1 y proceder como se indica en el método oficial de vinos número 16 ("Boletín Oficial del Estado" de 23 de julio de 1977). X

10. *Etanal.*

10.1. Principio:

El etanal se determina en la sidra, previamente decolorada con carbón, midiendo a 570 nm, la coloración verde o violeta que da con el nitroprusiato y la piperidina.

10.2. Material y aparatos:

- 10.2.1. Espectrofotómetro capaz de efectuar lecturas a 570 nm.

## 10.3. Reactivos:

## 10.3.1. Solución de piperidina al 10 por 100 (v/v).

Preparar antes de cada medida la mezcla de 2 ml. de piperidina con 18 ml. de agua destilada.

## 10.3.2. Solución de nitroprusiato sódico al 0,4 por 100 (p/v).

En un matraz aforado de 250 ml., disolver 1 g. de nitroprusiato sódico  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pulverizado. Completar hasta el enrase, con agua destilada.

## 10.3.3. Carbón activo.

10.3.4. Acido clorhídrico diluido al 25 por 100 (v/v) (aproximadamente 102 g/l.).

## 10.3.5. Solución alcalina.

Disolver 8,75 g. de ácido bórico en 400 ml. de solución normal de hidróxido sódico. Completar hasta un litro con agua destilada.

## 10.4. Procedimiento:

## 10.4.1. Determinación del etanal.

Colocar 25 ml. de líquido a analizar en un erlenmeyer de 100 ml., adicionar unos 2 g. de carbón activo. Agitar enérgicamente durante algunos segundos, dejar reposar durante dos minutos y filtrar sobre un filtro de pliegues de poro fino para obtener un filtrado claro.

Dos ml. de filtrado incoloro se colocan en un erlenmeyer de 100 ml. y se adiciona, agitando, 5 ml. de solución de nitroprusiato sódico y 5 ml. de solución de piperidina; mezclar y colocar inmediatamente la mezcla en la cubeta de lectura de 10 mm. de espesor. La coloración obtenida, que varía del verde al violeta, se mide a 570 nm. con relación al aire. Esta coloración aumenta, para disminuir seguidamente con rapidez. Elegir como valor definitivo la máxima absorbancia, que se obtiene al cabo de unos cincuenta segundos.

La cantidad de etanal contenido en el líquido analizado se deduce de una curva patrón.

## 10.4.2. Construcción de la curva patrón.

Solución patrón de etanal combinado con el anhídrido sulfuroso.

Preparar una solución valorada de 5 a 6 por 100 (p/v) en  $\text{SO}_2$  y determinar su cantidad exacta midiéndola con una solución valorada de yodo 0,1N.

En un matraz aforado de un litro colocar el volumen de esta solución que corresponda a 1.500 mg. de  $\text{SO}_2$ . Introducir en el matraz, ayudados con un embudo, alrededor de 1 ml. de etanal destilado recientemente y recogido sobre una mezcla refrigerante. Enrasar a un litro con agua destilada, mezclar y dejar durante la noche.

La cantidad exacta de esta solución patrón de etanal combinado con el  $\text{SO}_2$  debe determinarse como sigue:

En un erlenmeyer de 500 ml., colocar 50 ml. de solución patrón de etanal, adicionar 20 ml. del ácido clorhídrico diluido y 100 ml. de agua destilada. Oxidar el  $\text{SO}_2$  libre con la solución de yodo 0,1N en presencia de engrudo de almidón hasta coloración azul débil.

Añadir unas gotas de fenoltaleína y la suficiente solución alcalina hasta la desaparición de la coloración azul y aparición de color rosa. Valorar el  $\text{SO}_2$  combinado al etanal con el yodo 0,1N hasta coloración azul débil. Siendo  $n$  el volumen gastado, la solución patrón de etanal combinado con el  $\text{SO}_2$  contiene 44,05  $n$  mg. de etanal por litro.

## Preparación de la curva patrón:

En matraces aforados de 100 ml. colocar sucesivamente 5-10-15-20 y 25 ml. de la solución patrón. Enrasar con agua destilada. Estas diluciones corresponden

a cantidades de etanal próximas a 40-80-120-160 y 200 mg/l. La cantidad exacta de las diluciones debe calcularse a partir del contenido en etanal de la solución patrón determinada anteriormente.

Proceder a la medida del etanal sobre 2 ml. de cada una de estas soluciones, como se indica anteriormente. La representación gráfica de las absorbancias de estas soluciones en función de la cantidad de etanal es una recta que no pasa por el origen.

#### 10.5. Cálculos:

Calcular el contenido en etanal mediante comparación con la correspondiente curva patrón.

#### 10.6. Observaciones:

Si, de forma excepcional, el líquido a analizar contiene etanal libre, no combinado con el  $\text{SO}_2$ , será necesario antes de empezar a determinar el etanal total pasarlo previamente al estado de combinación con el  $\text{SO}_2$ . Para efectuar esto, adicionar a una parte del líquido a analizar un pequeño exceso de  $\text{SO}_2$  libre y esperar algunas horas antes de proceder a la determinación.

#### 10.7. Referencias:

1. H. Rebelein (1970) Dtsch. Lebensmit. Rdsch 1970, 66, 5-6.
2. Recueil des Methodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V. A-37, 1978.

### 11. Anhidrido carbónico.

#### 11.1. Principio:

Después de la oxidación en frío del anhídrido sulfuroso por el agua oxigenada en presencia del ion cúprico, el anhídrido carbónico desplazado de la sidra por una solución tampón de fosfato y ácido fosfórico es arrastrado en frío en circuito cerrado por una corriente de aire mediante una pequeña bomba de circulación hacia una solución valorada de hidróxido de bario. El exceso de esta base se determina inmediatamente con una solución valorada de ácido clorhídrico en presencia de un indicador mixto de timoltaleína-fenoltaleína.

Aplicable a contenidos inferiores a 6 g/l.

#### 11.2. Material y aparatos:

11.2.1. Aparato de vidrio para extracción del  $\text{CO}_2$  en circuito cerrado (figura 1), compuesto de:

- Un matraz de 250 ml. (1), provisto de una bola antiespuma sobre la que va adaptada una bureta (5).
- Dos barboteadores (2) y (3);
- Una bomba (4) que garantice la circulación del aire en el circuito (2 a 10 burbujas por segundo).

#### 11.3. Reactivos:

11.3.1. Solución 0,2N de hidróxido sódico.

11.3.2. Solución de cloruro de bario, con 90 gr. de  $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por litro.

11.3.3. Solución de hidróxido bórico.

Mezclar dos volúmenes de la solución de cloruro bórico de 90 g/l. con un volumen de solución 0,2N de hidróxido sódico. Conservar en recipiente que evite la carbonatación.

#### 11.3.4. Solución tampón.

Disolver en agua destilada recientemente hervida 400 g. de fosfato monosódico  $\text{Na H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y añadir 50 ml. de ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,63$ ) y completar hasta 1 l. con agua destilada recientemente hervida.

#### 11.3.5. Hidróxido sódico al 50 por 100 (p/p):

Solución acuosa ( $\rho = 1,525$ ) que contenga 50 g. de hidróxido sódico en 100 g. de solución.

Utilizarla quince días después de su preparación para lograr la decantación del eventual  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ . Esta solución debe ser transparente.

11.3.6. Agua oxigenada en solución de 10 volúmenes. Esta solución contiene 30,4 g. de  $H_2O_2$  por litro y libera 10 veces su volumen de oxígeno por descomposición catalítica con  $MnO_2$  en medio alcalino.

11.3.7. Sulfato de cobre  $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$  pulverizado.

11.3.8. Disolver 1 g. de fenolftaleína y 0,5 g. de timolftaleína en alcohol neutro de 96 por 100 y completar hasta 100 ml.

11.3.9. Ácido clorhídrico 0,2N.

11.4. Procedimiento:

11.4.1. Sidras que contienen menos de 4 g. de  $CO_2$  por litro.

La botella de sidra se debé mantener en posición horizontal durante una noche a  $0^\circ C$ .

Colocar en el barboteador (2) 150 ml. exactamente medidos de solución de hidróxido de bario.

Introducir en el matraz (1) algunos cristales de sulfato de cobre y 5 ml. de agua oxigenada de 10 volúmenes. Poner con cuidado en un matraz, previamente enjuagado y enfriado a  $0^\circ C$ , 50 ml. de sidra. Colocar el matraz (1) en el circuito y esperar diez minutos.

Conectar la bomba e introducir mediante la bureta (5) 20 ml. de solución tampón. Dejar en funcionamiento treinta minutos.

Parar la bomba y tomar del barboteador (2) 50 ml. de la solución de hidróxido bórico; valorarla con ácido clorhídrico 0,2N con indicador mixto. Sea  $V_2$  el número de ml. gastados.

Es indispensable valorar diariamente el hidróxido bórico utilizando 150 ml. Sea  $V_1$  el número de mililitros de ácido clorhídrico 0,2N necesarios.

11.4.2. Sidras que contienen más de 4 g. de  $CO_2$  por litro.

La botella debe mantenerse en posición horizontal a  $0^\circ C$  durante una noche. Abrir la botella con precaución. Para botellas de 750 ml. sustituir 50 ml. de sidra por 50 ml. de hidróxido sódico al 50 por 100, haciendo resbalar suavemente la solución por el cuello de la botella. Cerrar ésta inmediatamente y homogeneizar su contenido agitándola; colocarla seguidamente en un baño de agua a  $20^\circ C$ .

Colocar en el barboteador (2) 300 ml. exactos de solución de hidróxido bórico.

Introducir en el matraz (1) unos cristales de sulfato de cobre y 5 ml. de agua oxigenada de 10 volúmenes.

Introducir lentamente la pipeta en la botella para evitar desprendimiento de  $CO_2$  y tomar 50 ml. de la sidra y echarlos al matraz. Conectarlo al aparato y dejarlo reposar diez minutos.

El volumen de la sidra tomado se deberá reducir a 25 ml. si ésta contiene más de 8 g/l. de anhídrido carbónico.

Conectar la bomba e introducir en el matraz (1) con una bureta (5) 40 ml. de solución tampón. Ponerla en funcionamiento durante treinta minutos.

Parar la bomba y tomar del barboteador (2) 50 ml. de la solución de hidróxido bórico. Valorarla con ácido clorhídrico 0,2N en presencia de indicador mixto. Sea  $V_2$  el número de ml. utilizados. Sea  $V_1$  el número de ml. de ácido clorhídrico 0,2N consumidos para valorar 150 ml. de solución de hidróxido bórico.

11.5. Cálculos:

11.5.1. Para sidras que contienen menos de 4 g. de  $CO_2$  por litro:

Cantidades de  $CO_2$  en gramos por litro en la sidra

$$CO_2 \text{ (g/l.)} = 0,088 (V_1 - 3V_2)$$

11.5.2. Para sidras que contienen más de 4 g. de  $CO_2$  por litro:

Medir el volumen de líquido que queda en la botella y añadir 50 ó 25 ml. de la muestra tomada para la determinación. Sea  $V$  el volumen total así deter-

