

Laboratorio 15.3 DETERMINAZIONE DEL METANOLO NEI DISTILLATI ALCOLICI E NEI VINI

Metodo della retta di taratura e dello standard interno

Il metanolo, insieme con l'etanolo e altri alcoli superiori, è un componente naturale caratteristico delle bevande ottenute dalla fermentazione di mosti ricchi di zuccheri, o di frutta in genere, e dei distillati da essi ricavati, presente in piccole quantità (50-400 mg/L). Si forma durante il processo di fermentazione dall'idrolisi enzimatica dei gruppi metossilici delle pectine che vengono idrolizzati ad opera dell'enzima pectinmetilesterasi.

Poiché la pectina si trova prevalentemente nella buccia, i vini bianchi presentano un contenuto di metanolo sensibilmente più basso rispetto ai vini rossi che fermentano a contatto con le bucce.

Poiché il metanolo e gli alcoli superiori hanno un elevato grado di tossicità ($DL_{50} = 350$ mg/kg di peso corporeo), la legge ne fissa il contenuto massimo ammesso. Per il metanolo tale limite è di: 0,25 mL per 100 mL di etanolo per i vini rossi; 0,20 mL per 100 mL di etanolo per i vini bianchi e rosati; 1 mL per 100 mL di etanolo per le acqueviti di vinaccia o di frutta.

PRINCIPIO

Dato che la concentrazione di metanolo viene espressa in rapporto alla presenza di etanolo, l'analisi quantitativa viene condotta considerando l'etanolo come standard interno, qualsiasi sia la sua concentrazione effettiva nel vino. In genere non è necessario alcun trattamento preliminare dei campioni.

In pratica, si sottopone a gascromatografia una serie di soluzioni standard di metanolo in etanolo. Poi si costruisce una retta di taratura ponendo in ordinata il rapporto tra le aree dei due picchi. In ascissa si pongono le relative concentrazioni percentuali di metanolo. La percentuale di metanolo presente nel distillato viene quindi interpolata graficamente. La precisione è di $\pm 3\%$. Utilizzando una colonna *wide bore* si può usare il sistema a iniezione diretta dei campioni.

APPARECCHIATURA

- Gascromatografo
- Colonna capillare Supelcowax 10, 30 m \times 0,53 mm ID, film = 2 μ m
- Rivelatore FID
- Registratore o integratore
- Matracci tarati da 100 mL
- Buretta da 25 mL (div. 1/20)
- Micropipetta graduabile da 200 μ L

REAGENTI

- Etanolo assoluto
- Metanolo assoluto

PROCEDIMENTO

Impostare le seguenti condizioni operative:

- programmazione della temperatura della colonna: 60 °C per 12', poi 10° al min, fino a 200 °C, poi isoterma per 10'

- T iniettore: 230 °C
- T rivelatore: 260 °C
- pressione dei carrier (azoto): 0,5 bar
- pressione dell'idrogeno: 0,8 bar
- pressione dell'aria: 1,2 bar
- volume di iniezione: 0,1 μ l
- temperatura di condizionamento e lavaggio: 230 °C

Retta di taratura

Preparare le soluzioni standard di lavoro: versare 10 mL di etanolo in una serie di matracci tarati da 100 mL, aggiungere rispettivamente 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 e 0,15 mL di metanolo e portare a volume con acqua distillata. La percentuale di metanolo sarà pari a 10 volte il volume di metanolo utilizzato.

Registrazione una serie di almeno 3 cromatogrammi iniettando 0,1 μ L di ogni soluzione standard di lavoro. Determinare le aree dei picchi del metanolo e dell'etanolo.

Per ogni cromatogramma, calcolare il seguente rapporto:

$$R_{area} = \frac{S_{MeOH}}{S_{EtOH}}$$

■ dove • S_{MeOH} è l'area del picco del metanolo • S_{EtOH} l'area del picco dell'etanolo.

Per ogni standard, calcolare la media dei valori di R_{area} ottenuti. Costruire la retta di taratura riportando in grafico i valori di R_{area} in funzione della concentrazione di metanolo.

Analisi dei campioni

Le acqueviti e gli alcolici in genere vengono iniettati tali e quali con le stesse modalità previste per la determinazione della retta di taratura. I vini e i liquori dolci vanno invece preventivamente distillati, a meno di non inserire nel *liner* un batuffolo di lana di vetro (da cambiare spesso).

Poiché sono presenti, oltre a metanolo ed etanolo, anche alcoli superiori, è consigliabile eseguire l'analisi con programmazione della temperatura.

ELABORAZIONE DEI DATI

Dopo avere effettuato una serie di 3-5 separazioni, calcolare la media dei valori R_{area} ottenuti per i campioni. Ricavare la percentuale di metanolo presente nel distillato dalla retta di taratura.

ESEMPIO

Analisi del metanolo in un vino

Analisi delle soluzioni standard

Figura 1

Cromatogrammi di 3 soluzioni standard di metanolo (0,1, 0,2, 0,3% rispetto all'etanolo).

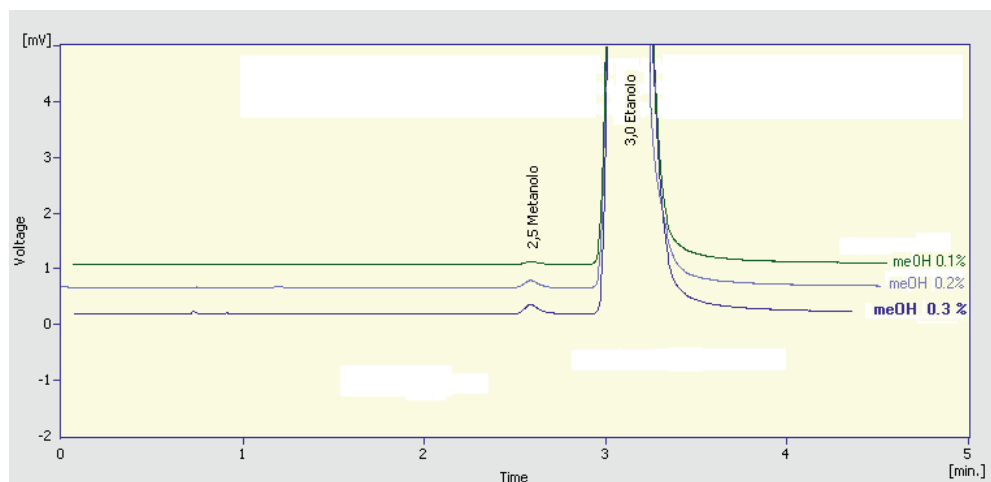


Tabella 1

Aree dei picchi di etanolo e metanolo

Dati standard

Concentrazione	Area MeOH	Area EtOH	R
0,0	0	0	0,00
0,1	0,543	765,325	0,07
0,2	0,754	560,749	0,13
0,3	1,181	593,654	0,20

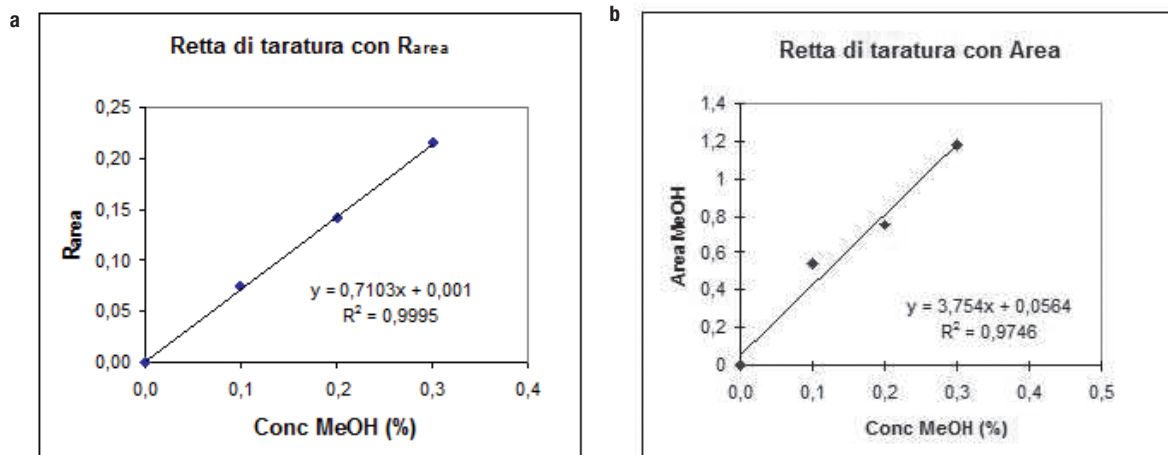
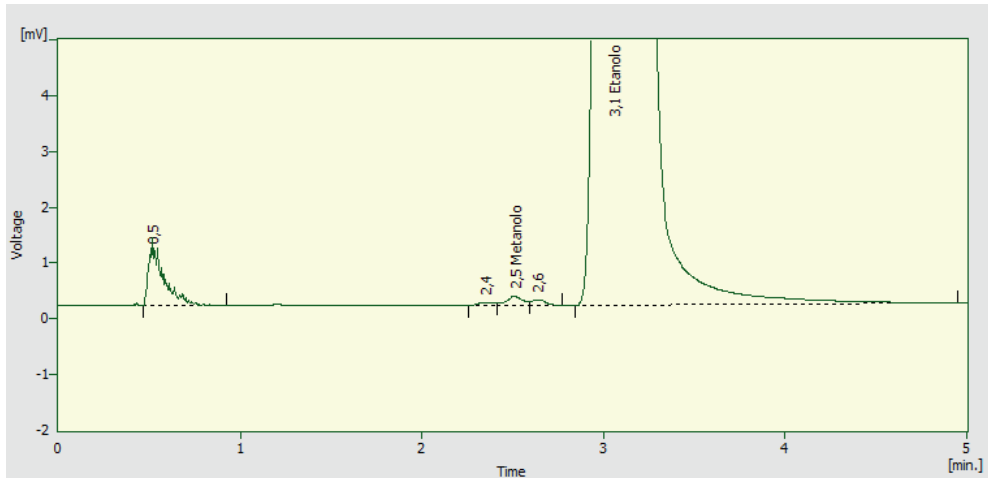
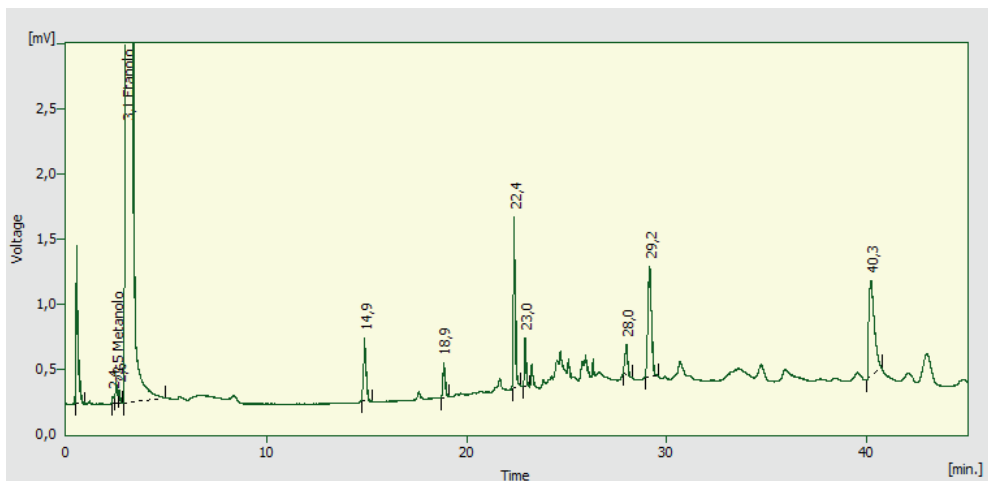


Figura 2

Rette di taratura considerando il rapporto delle aree (a) e la sola area del metanolo (b). Le equazioni delle rette vengono utilizzate per i calcoli in tabella 2. La retta disegnata considerando l'area è peggiore di quella tracciata considerando R_{area} .

**Figura 3**

Cromatogramma di un vino Cabernet del 2010. La zona dei picchi di interesse è stata espansa.

**Figura 4**

Cromatogramma completo dello stesso vino di figura 3.

Tabella 2

Aree dei picchi di metanolo ed etanolo nel campione e calcoli finali

Analisi dei campioni

Nome	Area _{MeOH}	% MeOH	R _{area}	% MeOH
vino Merlot	0,401	0,09	0,09	0,14

Come si può notare, se si utilizzasse come parametro analitico l'area del picco del metanolo si otterrebbe una retta peggiore e un risultato errato (0,09%) rispetto all'uso di R_{area} (0,14%).