



Concentración de metanol en algunas bebidas alcohólicas comercializadas en Venezuela por medio de la técnica GC-FID[†]

**Hilari Marquina¹, Alexis Maldonado^{2*}, Yeljair Monascal², Loretta Cartaya²,
Alvaro Alvarez-Aular², Pablo Trujillo¹, José R. Mora³**

¹⁾ Escuela Técnica Industrial Julio Calcaño, Av. Circunvalación, Caracas, Venezuela

²⁾ Centro de Química Gabriel Chuchani, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 21827, Caracas 1020.A, Venezuela

³⁾ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de San Francisco de Quito, Quito, Ecuador

(*) alemaldon@gmail.com

Recibido: 06/07/2018

Revisado: 20/08/2018

Aceptado: 27/08/2018

Resumen

La técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) fue empleada para la cuantificación de metanol en muestras de diversas bebidas alcohólicas de expendio legal (Cocuy, Superior y Antioqueño) y clandestino (Miche, Chuchuguaza y Cacique Arco de Palo) en Venezuela, empleando el método de estándar interno. Adicionalmente, se cuantificó el contenido de etanol para validar el método de análisis mediante la comparación directa con el valor reportado para la bebida comercial Cocuy. La concentración de metanol se encontró entre 76,8 y 2456,8 ppm. De acuerdo a estos resultados, la concentración de metanol en 44 % de las muestras analizadas excede el límite permitido (250 ppm) señalado en la norma venezolana COVENIN 3362-2001.

Palabras claves: bebida alcohólica; cromatografía; etanol; metanol

Abstract

Concentration of methanol in some alcoholic beverages marketed in Venezuela by means of the GC-FID technique. Gas chromatography technique with flame ionization detector (GC-FID) has been employed for the quantification of methanol in diverse alcoholic drinks of legal (Cocuy, Superior and Antioqueño) and clandestine (Miche, Chuchuguaza and Cacique Arco de Palo) sale in Venezuela by using the internal standard method. Additionally, the ethanol content was quantified to validate the analysis by direct comparison with the value reported for the commercially available Cocuy. The methanol concentration was found between 76.8 and 2456.8 ppm. According to these results, the methanol concentration in 44% of the samples analyzed exceeds the permitted limit (250 ppm) indicated in the Venezuelan legal regulation COVENIN 3362-2001.

Keywords: Alcoholic drink; Chromatography; Ethanol; Methanol

Introducción

Las bebidas alcohólicas pueden ser producidas industrialmente en grandes cantidades o en menores proporciones de manera clandestina e improvisada por pequeños productores. Las bebidas clandestinas de este tipo presentan mayor probabilidad de estar contaminadas con productos químicos, como el metanol, por la ausencia de procesos de destilación que permitan la disminución de los compuestos no deseados durante su elaboración. Esta probabilidad aumenta cuando las bebidas son elaboradas sin tomar en cuenta las buenas prácticas de manufactura y son distribuidas sin haberse realizado un control de calidad riguroso, en el cual pueda determinarse la presencia o no de contaminación o adulteración, como sucede en el caso de las bebidas alcohólicas clandestinas tradicionales y populares en Venezuela.

Es conocido que la exposición o consumo a altas concentraciones de metanol representa una amenaza para la salud humana y conlleva el riesgo de acidemia fórmica, acidosis metabólica, toxicidad visual, coma y en casos extremos pueden ocasionar la muerte¹. En casos leves, el tratamiento consiste en la administración de etanol puro, para facilitar la eliminación del metanol, mientras que en casos graves es necesario realizar diálisis con resultados poco favorables². Por tal razón, es importante desarrollar trabajos en donde se evidencie la calidad de estos productos^{3,4}.

La cromatografía de gases es una técnica muy precisa para determinar y cuantificar el contenido de metanol y etanol en bebidas alcohólicas⁵, empleando el método del estándar interno, obteniéndose así curvas de calibración que pueden ser validadas utilizando soluciones de concentración conocida de los alcoholes correspondientes⁶. La concentración máxima permitida de metanol para este tipo de bebidas en Venezuela

[†]En memoria del **Dr. Gabriel Chuchani** y sus 59 años de investigación de química en el IVIC. Fallecido el 30 de abril del 2017.

(250 mg/L) está establecida en la norma COVENIN-3362-2001, y debe ser tomada en cuenta para establecer el riesgo que implica para el consumo humano⁷.

La presente investigación se llevó a cabo, con el fin de comprobar la calidad de estas bebidas clandestinas y también de bebidas comerciales, al determinar la concentración de metanol, utilizando cromatografía de gases acoplado a un detector de ionización a la llama (FID) como método analítico. Para esto se analizaron muestras de nueve bebidas alcohólicas de diferentes regiones del país (Figura 1). Adicionalmente, se determinó el contenido de etanol en las bebidas de tipo artesanal.

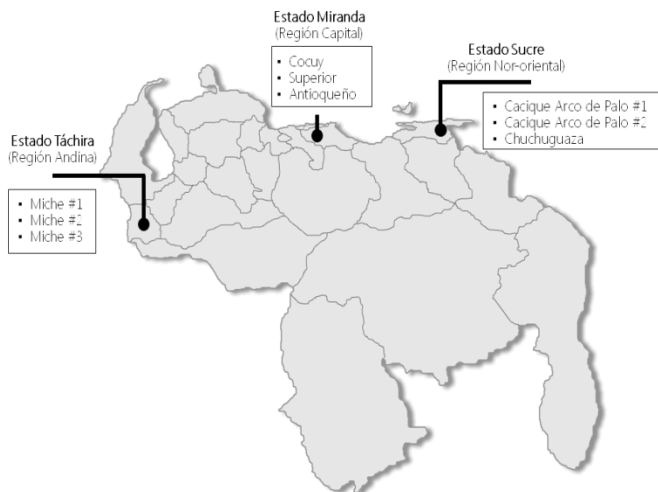


Fig. 1: Regiones de origen de las diferentes bebidas alcohólicas de expendio legal (Cocuy, Superior y Antioqueño) y clandestino (Miche, Chuchuguaza y Cacique Arco de Palo) analizadas en este trabajo.

Los resultados obtenidos pueden proporcionar evidencia de la posible contaminación de metanol en este tipo de bebidas alcohólicas, lo que exigiría mejorar el control de calidad de este tipo de productos en la industria nacional, así como alertar a los consumidores de los efectos que este tipo de bebidas puede tener en el organismo.

Materiales y métodos

Muestras analizadas:

Todas las muestras analizadas fueron adquiridas en Venezuela, como se describe a continuación:

Muestras artesanales: 3 muestras distintas de “Miches” (estado Táchira), 2 muestras distintas de “Arco de Palo” y una muestra de “Chuchuguaza” (estado Sucre). Las bebidas fueron adquiridas en mayo 2014 y los análisis se realizaron desde mayo hasta julio del 2014.

Muestras industriales: adquiridas en establecimientos comerciales del estado Miranda. Cocuy (Licorería Mamur C. A. Barquisimeto, Lara, Venezuela), Antioqueño (Fabrica de licores de Antioquia, Medellín, Colombia) y Superior (Ron Santa Teresa C.A., Sta. Teresa del Tuy, Venezuela).

Análisis cromatográfico:

Para el análisis de metanol y etanol, se inyectaron de 3 a 10 μL de muestra en un cromatógrafo de gases modelo 3700 Varian junto a un integrador 3392A Hewlett Packard, equipado con una columna empacada Carbowax B 60/80 con Carbowax 20M 0,8 % KOH (20 m). Las condiciones de operación empleadas para el uso del cromatógrafo de gases fueron: temperatura inicial del horno 60 $^{\circ}\text{C}$, manteniéndose durante 6 minutos, después se utiliza una rampa de calentamiento de 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 220 $^{\circ}\text{C}$ y por último se mantuvo esta temperatura por 10 min, empleando nitrógeno (PA) como gas de arrastre con un flujo de 20 mL/min. Se utilizó un detector de Ionización a la llama (FID) y la temperatura del inyector y del detector fue de 220 $^{\circ}\text{C}$ en cada caso.

El estándar interno (3-metil-2-butanol) y los patrones utilizados (metanol y etanol) para realizar las curvas de calibración fueron de grado analítico y adquiridos a través de Aldrich®. Para el análisis de las bebidas se empleó el método del estándar interno⁶ que permite identificar y cuantificar los analitos de la muestra de estudio. En todos los casos, los análisis fueron realizados por triplicado.

Resultados y discusión

Para cuantificar la concentración de metanol y etanol presente en cada muestra fue necesario realizar curvas de calibración y utilizar 3-metil-butanol como estándar interno. Se logró una buena resolución y separación de los picos del metanol ($t_r = 5,47$ min), etanol ($t_r = 8,86$ min) y el estándar interno 3-metil-2-butanol ($t_r = 19,49$ min). Las curvas de calibración obtenidas para el metanol (figura 2) y para el etanol (figura 3) presentan una muy buena correlación lineal ($r > 0,996$) entre la relación de áreas y la relación de concentraciones entre patrón y estándar

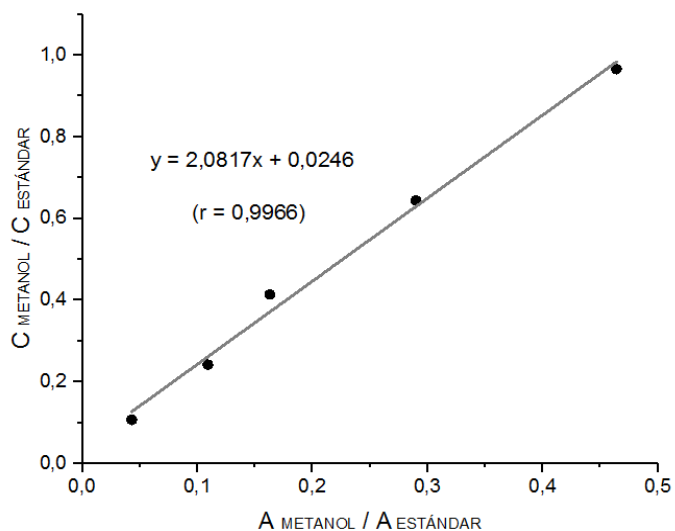


Fig. 2: Curva de calibración de metanol y estándar interno (relación de concentraciones en función de relación de áreas).

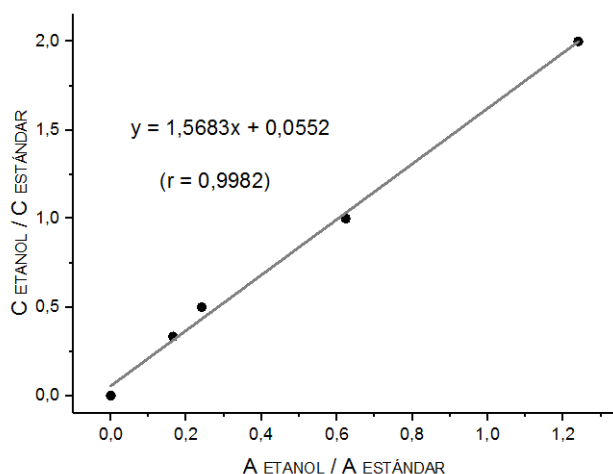


Fig. 3: Curva de calibración de etanol y estándar interno (relación de concentraciones en función de relación de áreas).

Luego de llevar a cabo el trabajo analítico, se procedió a comparar los valores obtenidos con lo establecido en la norma COVENIN 3362-2001 para bebidas alcohólicas. En cuanto a las bebidas clandestinas provenientes de la región de los andes, se determinó la presencia de metanol en cada una de las muestras analizadas (tabla 1).

Tabla 1: Concentración de metanol y etanol para las bebidas clandestinas de la región andina.

Muestra	[MeOH] (ppm)	[EtOH] (% v/v)
Miche 1	76,8 ± 2,5	5,50 ± 0,02
Miche 2	271,9 ± 3,1	51,20 ± 0,03
Miche 3	158,4 ± 3,7	54,40 ± 0,02

Se encontró que la muestra de Miche N° 2 no cumple con las especificaciones de la norma COVENIN con una concentración de 271,9 ppm, mientras que el Miche N° 1 y N° 3 presentan valores dentro del rango permitido. La Tabla 1 también muestra que la concentración de etanol en el Miche N° 1 es considerablemente más baja de lo esperado, evidenciando que se trata de un producto de baja calidad como consecuencia directa de la ausencia de controles durante su producción.

Tabla 2: Concentración de metanol y etanol para las bebidas clandestinas de la región nor-oriental.

Muestra	[MeOH] (ppm)	[EtOH] (% v/v)
Chuchuguaza	225,6 ± 4,1	61,90 ± 0,03
Cacique Arco de Palo 1	2546,8 ± 9,9	31,40 ± 0,02
Cacique Arco de Palo 2	687,9 ± 2,9	36,50 ± 0,02

Para la región nor-oriental (tabla 2), la cantidad de metanol en la muestra de Cacique Arco de Palo N° 1 excede los valores

en más de un 1000% (2546,8 ppm) al valor máximo permitido, mientras la bebida de Cacique Arco de Palo N° 2 lo excede en más de 270% (687,9 ppm). La Chuchuguaza contiene 225,6 ppm, sin embargo, esta concentración se encuentra ligeramente por debajo del nivel máximo permitido.

Por su parte, para las bebidas de la región central analizadas (tabla 3), se encontró que la única muestra que no cumple las especificaciones requeridas es la de Cocuy con 323,2 ppm de metanol. Las bebidas Superior y Antioqueño presentaron valores aceptables para el consumo humano y cumplen la norma venezolana vigente.

Tabla 3: Concentración de metanol y etanol para las bebidas comerciales de la región central.

Muestra	[MeOH] (ppm)	[EtOH] (% v/v)	
		Reportado ^a	Experimental
Cocuy	323,2 ± 3,3	40	39,10 ± 0,03
Superior	108,8 ± 2,6	39	
Antioqueño	81,6 ± 2,5	29	

^aValor reportado en la etiqueta del producto.

Finalmente, se demostró que todas las muestras de las bebidas alcohólicas analizadas contienen metanol y en su mayoría la concentración de dicho alcohol sobrepasa los límites establecidos en la norma COVENIN con valores que se encuentran entre 271,9 ppm y 2547,8 ppm. El Cacique Arco de Palo N° 2 contiene la mayor concentración (2546,8 ppm), seguido del Cacique Arco de Palo N° 1 con 860,8 ppm y el Cacique Arco de Palo N° 3 con 687,9 ppm.

Creemos que estos altos niveles de metanol pueden ser atribuidos principalmente a un proceso de destilación inadecuado. Por lo tanto, es necesario estudiar la producción de bebidas alcohólicas clandestinas, ya que, al no ser elaboradas bajo buenas prácticas de manufactura dan origen a concentraciones de metanol superiores al valor permitido, generando así una alta toxicidad para los consumidores. Igualmente es necesario implementar un control de calidad más estricto que aporte mayor seguridad a los consumidores, quienes optan por adquirir bebidas clandestinas más económicas.

También fue analizado el contenido de etanol en las muestras de bebidas clandestinas. Para ello se validó la curva de calibración (figura 3), comparando el valor del porcentaje de etanol obtenido por cromatografía con el reportado en la etiqueta de la bebida comercial conocida como Cocuy (tabla 3), obteniendo como resultado que hay una muy buena concordancia entre los dos valores con una desviación relativa de 2 %. El porcentaje de etanol en el Cocuy es de 40 % v/v, la cual cumple con el rango establecido en la norma 3662:2001⁷. Según los resultados obtenidos, se determinó que las bebidas clandestinas analizadas (tabla 1 y 2) con mayor porcentaje de etanol son Chuchuguaza (61,90 %), Miche N° 3

(54,40 %) y Miche N° 2 (51,20 %); mientras que el Miche N° 1 presenta el menor porcentaje (5,50 %). Cada una de las determinaciones se realizó por triplicado y cada muestra fue inyectada al menos tres veces en el cromatógrafo.

Al comparar el contenido de etanol y metanol en las muestras de Miche, se puede establecer que no hay una proporcionalidad definida entre sus concentraciones, un caso similar se encuentra para las bebidas clandestinas Cacique Arco de Palo. De acuerdo a la organización mundial de la salud (OMS)⁸ el contenido de alcohol puede variar enormemente y un mismo tipo de bebida puede ser comercializada en distintos tipos de envases y presentar diferencias en su contenido alcohólico dependiendo de dónde y cómo ha sido producida.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se identificó la presencia de metanol como contaminante en las nueve bebidas alcohólicas clandestinas y comerciales analizadas (Cocuy, Miche, Cacique Arco de Palo, Chuchugaza, Antioqueño y Superior). Sobre un total de nueve muestras analizadas se determinó que 44 % de éstas carecen de calidad química debido a la presencia de metanol en concentraciones que sobrepasan las permitidas por la norma COVENIN vigente, representando un riesgo para la salud de los consumidores.

Con respecto al contenido de etanol, se logró validar el método de análisis con la bebida Cocuy, al comparar el valor reportado en la etiqueta con el obtenido mediante CG-FID. El grado alcohólico de todas las bebidas analizadas varía enormemente, incluso entre las de un mismo tipo, dependiendo así del proceso empleado para su elaboración.

Referencias

1. SO Ingemansson. Clinical observations on ten cases of poisoning with particular reference to ocular manifestations. *Acta Ophthalmological*, **62(1)**, 15-24 (1984).
2. K Rodas. Determinación de metanol en bebidas alcohólicas por cromatografía de gases. Tesis para obtener el título de Licenciado en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Naturales y Matemática. Universidad de el Salvador. Ciudad Universitaria, San Salvador (El Salvador). 75 pp. (2008).
3. L Sánchez. Determinación de metanol en bebidas alcohólicas fermentadas tradicionales y populares de mayor consumo en dos regiones de la República de Guatemala por cromatografía de gases. Tesis para obtener el título de Química Farmacéutica. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Universidad de San Carlos de Guatemala. Ciudad Universitaria (Guatemala). 46 pp. (2005).
4. Y Cuenca, L Collay. Cuantificación del contenido de metanol en tres bebidas alcohólicas tradicionales producidas, en diferentes localidades en el Canton Echeandia Provincia Bolívar. Tesis para obtener el título de Ingeniero Agroindustrial. Facultad de Ciencias Agropecuarias, Recursos Naturales y del Ambiente.

Universidad Estatal de Bolívar. Guaranda (Ecuador). 175 pp. (2015).

5. D Luna. Estandarización de los parámetros de validación de un método analítico para cuantificar la concentración de metanol en bebidas alcohólicas utilizando cromatografía de gases. Tesis para obtener el título de Ingeniero Bioquímico. Facultad de Ciencias e Ingeniería de Alimentos. Universidad Técnica de Ambato. Ambato (Ecuador). 90 pp. (2012).
6. W Fikee. Internal Standards for Use in Gas Chromatography. *J. Chromatog. Sci.*, **11(1)**, 25–27 (1973).
7. Y Adan, S Acosta, S Aguilar, M Díaz, M Espinoza, M Espinoza, G Gonzalez, P Oropeza, L Rosas. Norma venezolana Cocuy Pecayero, COVENIN 3662:2001. FONDONORMA. Caracas Venezuela. 1-9 (2001).
8. P Anderson, A Gual, J Colon. Alcohol y atención primaria de la salud: informaciones clínicas básicas para la identificación y el manejo de riesgos y problemas. Washington, D.C.: Organización Panamericana de la Salud[©] (2008).
Disponible en: http://www.who.int/substance_abuse/publications/alcohol_atencion_primaria.pdf. Consultado: 23/03/2018.