

Análisis fisicoquímico de sidras argentinas y de precursores del carbamato de etilo

Physicochemical study of Argentine ciders and ethyl carbamate precursors

Indaver, K.A. , Uthurry, C.A. 

CIT Río Negro (CONICET – UNRN). Universidad Nacional de Río Negro. 9 de Julio 446 (8336), Villa Regina, Río Negro, Argentina

* cuthurry@unrn.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo de investigación fue analizar químicamente diferentes sidras nacionales y determinar cuáles son sus características fisicoquímicas que las distinguen. Además, se analizó la concentración de iones amonio y de urea, siendo esta última de potencial interés como precursora del carbamato de etilo (uretano), una molécula de implicancia toxicológica que puede encontrarse en concentraciones variables en alimentos fermentados. Se trata de una sustancia originada en los procesos de elaboración de estos alimentos y su contenido es motivo de preocupación dado que ha demostrado su carcinogenicidad en animales de laboratorio. Se ha investigado principalmente en vinos y bebidas destiladas siendo su control eficiente, pero aún no hay mucha información sobre su presencia y sus precursores en sidras.

Palabras clave: sidras argentinas; carbamato de etilo; urea; bebidas fermentadas.

Abstract

The aim of this research was to study the chemical parameters of Argentine ciders and determine the physicochemical characteristics that best differentiate them. Moreover, ammonium and urea levels were analyzed because urea is a potential precursor of ethyl carbamate (urethane), a molecule of toxicological concern present in variable concentrations in fermented foods. Ethyl carbamate can be formed during the making processes of these foods and its content should be monitored due to its carcinogenic effects on laboratory animals. This carcinogen has been extensively investigated in wines and spirits in search of efficient control, but there is not enough research about its presence and precursor compounds in ciders.

Keywords: Argentine ciders; ethyl carbamate; urea; fermented beverages.

1. INTRODUCCIÓN

El Alto Valle y el Valle Medio de Río Negro concentran la mayor producción de manzanas y peras del país, presentando 13873 ha de superficies implantadas de manzana y 15509 ha de superficies implantadas de peras, según el anuario estadístico 2023 del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA, 2023), contando con frigoríficos e industrias jugueras y sidreras. De la producción total de peras, según el mensuario estadístico frutícola del SENASA (2025), el 42% se exporta, el 17% se destina al mercado interno y el 41% se destina a la industria por no cumplir con los parámetros de calidad de consumo en fresco. En cuanto a la producción de manzana, el 16% se exporta, el 64% se destina al mercado interno y el 20% a la industria. Del total destinado a la fruta, el 99% se procesa en la Patagonia (SENASA, 2025).

ISSN: 3008-9336, Universidad Nacional de La Plata, Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Argentina

Recibido: 2/7/2025

Aceptado: 3/9/2025

Publicado: 25/9/2025

DOI: <https://doi.org/10.24215/30089336e006>



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

En el Valle de Río Negro se localizan la mayoría de los productores artesanales de sidra, quienes la embotellan y la comercializan en la misma zona, mientras que las industrias sidreras llevan a cabo la producción en el Valle, pero las etapas de fraccionado (mayor volumen), envasado y distribución la realizan en las zonas de consumo más masivo como la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), el conurbano bonaerense, ciudad de Córdoba y Rosario (Malaspina y Villarreal, 2022).

La sidra surge ante la posibilidad de agregar valor a aquellas frutas que no cumplen con los parámetros de calidad para consumo en fresco. Es un jugo de manzana fermentado y una bebida de origen celta proveniente de los países europeos del Atlántico Norte, aunque se produce y consume en varios países de Europa como España, Bélgica, Italia, Portugal, Irlanda, Escocia, Inglaterra y Francia, siendo este último el primer productor a nivel mundial. Según los datos oficiales del Ministerio de Economía de Argentina¹, en 2024 se produjeron aproximadamente 44 millones de litros, de los cuales 7 millones se exportaron y el resto se comercializó en el mercado interno, y se espera que durante este año haya un aumento en la producción de un 5.1%; el consumo de sidras en el país es estacional, se concentra durante las fiestas de fin de año, estimándose en 1 litro/hab./año. Como todo alimento comercializado en el país, la sidra se tipifica en el capítulo XIII de bebidas fermentadas del Código Alimentario Argentino².

La sidra es una bebida noble que ha sido muy investigada en países con antigua tradición en su consumo, no así en la Argentina en que durante muchos años fue un producto con cierto prejuicio respecto a su calidad con consecuencias negativas para el sector. Hoy día, el esfuerzo del mundo académico en la región, del sector y de los nuevos elaboradores artesanales, ha posicionado la sidra en un lugar desde el que se ofrece un producto de mayor calidad y con más variantes para satisfacer la demanda de los nuevos consumidores, y en pro de lograr la desestacionalización de su consumo.

El objetivo de este trabajo fue determinar parámetros fisicoquímicos de control, y la composición química de sidras nacionales. Además, se determinó el nitrógeno amoniacal (iones amonio) y urea por ser productos del metabolismo del nitrógeno de los microorganismos involucrados en los procesos de fermentación (levaduras, bacterias lácticas) y que han demostrado su relación con la formación de carbamato de etilo.

Para ello, treinta y tres muestras de sidras nacionales (32 industriales y 1 artesanal) elaboradas en las añadas 2016, 2017, 2021 y 2022 se analizaron en el laboratorio para obtener información sobre sus parámetros de rutina como azúcares reductores, acidez total, acidez volátil, grado de alcohol, extracto seco, extracto seco reducido, pH, sulfuroso libre y sulfuroso total. Además, se analizó el contenido de ácidos orgánicos como ácido oxálico, cítrico, málico, succínico, láctico y acético, junto a etanol, glicerina, y azúcares como sacarosa, glucosa y fructosa. Finalmente, este estudio se complementó con el análisis de iones amonio y de urea, siendo esta última de especial interés por ser uno de los principales compuestos precursores del carbamato de etilo en bebidas fermentadas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestras de sidras

Treinta y dos sidras industriales y una artesanal (campañas 2016, 2017, 2021 y 2022) se adquirieron en puntos de venta minoristas locales. Se conservaron en cámara de frío, entre 4 °C y 8 °C, hasta su análisis.

2.2. Análisis fisicoquímico

Los parámetros de rutina, a saber, acidez total, acidez volátil, grado alcohólico, azúcares reductores, extracto seco, extracto seco reducido, pH, anhídrido sulfuroso libre y total se analizaron mediante las técnicas de análisis fisicoquímico normalizadas por la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV, París) (Office International de la Vigne et du Vin, 2022). La acidez total se analizó por valoración con solución 0.1 N de NaOH empleando azul de bromotimol como indicador; la acidez volátil se determinó mediante el método de Jaulmes por destilación con arrastre de vapor; el grado alcohólico por destilación y medición de la densidad del destilado; los azúcares reductores se analizaron por el método de Fehling; el extracto seco por evaporación de la muestra

¹ Recuperado de <https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/HomeAlimentos/marco-regulatorio/ultimas-modificaciones.php>

² Recuperado de <https://www.argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario>

en baño María a 90 – 100 °C; el extracto seco reducido por diferencia entre el extracto seco y el contenido de los azúcares reductores (> 1 g/L); el pH por potenciometría; el anhídrido sulfuroso libre y total por el método de Rippert.

Los ácidos orgánicos (oxálico, cítrico, málico, succínico, láctico y acético), etanol, glicerina y azúcares simples (glucosa, fructosa y sacarosa) se analizaron por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) empleando como fase móvil H_2SO_4 0.008 N y con detección por PDA (arreglo de diodos) y RID (índice de refracción), en tanto el amonio y la urea se determinaron por método enzimático (Megazyme Ltd., Irlanda).

2.3. Análisis estadístico

El estudio estadístico de los datos mediante análisis de componentes principales y análisis discriminante se realizó usando el software Statgraphics versión 18 (Statgraphics Technologies, Inc., EE.UU.).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Tablas 1 a 3 muestran los resultados de los parámetros y variables fisicoquímicas estudiadas, presentando los parámetros rutinarios en la Tabla 1, los ácidos orgánicos en la Tabla 2, y los azúcares sencillos, glicerina, etanol, amonio y urea en la Tabla 3.

La Tabla 1 muestra que la acidez total varió en el rango 3.63 g/L – 7.36 g/L (expresada en ácido málico), la acidez volátil estuvo en el rango 0.14 g/L – 1.49 g/L (expresada en ácido acético), el grado de alcohol entre 3.7% v/v – 5.5% v/v, los azúcares reductores entre 24.71 g/L – 118.77 g/L, el extracto seco entre 41.39 g/L – 202.23 g/L, el extracto seco reducido entre 4.56 g/L – 102.00 g/L, el pH entre 3.40 – 4.08, el sulfuroso libre entre 1.9 mg/L – 51.2 mg/L, y el sulfuroso total entre 29.4 mg/L – 256.0 mg/L.

La acidez total mostró valores dentro de la normalidad registrando casos extremos como la sidra Ind 3, escasamente ácida, e Ind 27 con un contenido significativo. La acidez total depende de las variedades de manzanas utilizadas en la elaboración y en su proporción, variedades como *Granny Smith* aportan acidez y otras como *Red Delicious* aportan menos. La acidez volátil presentó valores que cumplen con el nuevo límite legal del Código Alimentario Argentino (2 g/L expresado como ácido acético), el grado de alcohol, en base a la nueva reforma del código, evidencia veinte muestras cuyo contenido en alcohol es inferior al nuevo límite fijado (5% v/v $\pm$ 0.3% v/v) y una muestra con un valor superior a este límite.

Respecto a los azúcares reductores, sólo el 6% de las sidras mostró niveles de edulcoración que corresponden a productos semisecos o demisec de acuerdo a la nueva normativa (10.1 a 40 g/L), el resto resultaron ser sidras totalmente dulces (más de 40 g/L). El extracto seco reducido (ESR, es la diferencia entre el extracto seco y los azúcares si éstos superan 1 g/L) registró que el 24% de las muestras no cumplen con lo indicado en el código ($\text{ESR} \geq 16$ g/L), el pH mostró valores generalmente correctos con algunos casos ($\text{pH} > 3.6$) que pueden ser problemáticos con relación a la conservación de esas sidras.

El anhídrido sulfuroso libre varió en un rango amplio con sidras bastante desprotegidas conteniendo niveles inferiores a 20 mg/L, y el sulfuroso total fue correcto prácticamente para todas las muestras considerando que el nuevo límite establecido es de 250 mg/L.

Con respecto a los ácidos orgánicos (Tabla 2), la concentración de ácido oxálico se presentó en el rango 0.01 g/L – 0.34 g/L, la de ácido cítrico en el rango 0.20 g/L – 2.96 g/L, el ácido málico en 0.74 g/L – 6.59 g/L, el ácido succínico registró un máximo de 0.06 g/L, el ácido láctico un máximo de 0.01 g/L, y el ácido acético, directamente relacionado con la acidez volátil, varió en el intervalo 0.10 g/L – 2.14 g/L. El ácido málico proveniente de la manzana fue el más abundante mientras que otros de origen fermentativo como el láctico y el succínico mostraron muy bajas concentraciones.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de rutina de las sidras (Ind: sidra industrial; Art: sidra artesanal).

Sidras	Acidez total (g/L)	Acidez volátil (g/L)	Alcohol (% v/v)	Azúcares reductores (g/L)	Extracto seco (g/L)	Extracto seco reducido (g/L)	pH	Sulfuroso libre (mg/L)	Sulfuroso total (mg/L)
Ind 1	4.17	0.29	3.8	72.91	80.23	7.31	3.61	15.4	131.8
Ind 2	4.04	0.30	4.9	89.32	103.32	14.00	3.71	14.1	105.0
Ind 3	3.63	0.62	4.7	71.06	79.81	8.74	3.66	15.4	163.8
Ind 4	5.00	0.31	3.9	100.22	202.23	102.00	3.65	35.8	199.0
Ind 5	4.77	1.32	4.4	82.76	96.52	13.76	3.68	11.5	154.9
Ind 6	5.06	0.35	5.1	72.76	77.90	5.14	3.76	28.2	153.0
Ind 7	5.54	0.61	3.8	82.00	115.40	33.40	3.65	23.0	113.3
Ind 8	4.14	0.22	4.3	69.93	74.49	4.56	3.67	4.5	83.2
Ind 9	4.49	0.77	3.8	87.58	112.52	24.94	3.47	9.6	29.4
Ind 11	5.06	0.44	3.9	64.43	101.11	36.68	3.41	1.9	152.3
Ind 12	5.38	0.17	4.2	72.76	93.86	21.10	3.61	21.1	194.6
Ind 13	5.84	0.32	5.0	35.66	51.78	16.12	3.87	30.1	256.0
Ind 14	4.34	0.65	3.9	85.12	114.88	29.76	3.72	23.7	209.3
Ind 15	5.01	1.49	3.9	70.03	104.60	34.57	3.84	3.2	61.4
Ind 16	4.31	0.60	5.0	56.38	88.94	32.57	4.04	44.2	204.2
Ind 17	4.68	0.98	3.8	77.78	119.03	41.25	3.76	9.0	206.7
Ind 18	4.74	0.35	3.7	58.96	91.27	32.31	3.76	17.3	147.8
Ind 19	4.61	0.92	5.5	51.84	136.04	84.20	3.84	6.4	149.1
Ind 20	4.28	0.91	5.3	42.55	85.37	42.82	4.08	5.1	136.3
Ind 21	4.81	0.66	4.3	82.03	106.04	24.01	3.76	51.2	227.8
Ind 22	4.64	0.40	4.4	67.82	97.36	29.54	3.78	3.2	177.3
Ind 23	4.94	0.38	3.8	73.34	108.63	35.29	3.53	3.2	57.0
Ind 24	5.44	0.68	4.7	54.67	78.61	23.94	3.65	9.6	87.7
Ind 25	4.25	0.34	5.0	87.65	112.86	25.21	3.79	16.0	146.6
Ind 26	6.20	0.52	4.7	68.86	92.84	23.98	3.45	3.8	178.6
Ind 27	7.36	1.40	4.2	52.14	87.33	35.18	3.49	3.2	41.0
Ind 28	5.17	0.38	3.9	75.17	97.34	22.17	3.62	9.6	116.5
Ind 29	5.31	0.77	4.3	67.82	91.51	23.68	3.61	6.4	100.5
Ind 31	3.75	1.21	5.1	71.61	96.53	24.92	3.40	21.8	106.9
Art 33	4.00	1.07	5.0	24.71	41.39	16.67	3.47	18.6	180.5
Ind 35	4.34	0.14	4.9	118.77	131.29	12.52	3.72	6.4	122.2
Ind 36	4.44	0.83	4.2	98.09	111.16	13.07	3.66	9.6	215.7
Ind 37	3.67	0.77	4.4	68.86	96.26	27.40	3.62	11.5	92.8

Tabla 2. Concentraciones de ácidos orgánicos de las sidras (Ind: sidra industrial; Art: sidra artesanal).

Sidras	Ac. Oxálico (g/L)	Ac. Cítrico (g/L)	Ac. Málico (g/L)	Ac. Succínico (g/L)	Ac. Láctico (g/L)	Ac. Acético (g/L)
Ind 1	0.05	2.17	2.69	0.01	0.00	0.11
Ind 2	0.08	1.63	3.11	0.06	0.00	0.25
Ind 3	0.01	0.63	2.61	0.01	0.00	0.40
Ind 4	0.20	2.96	2.98	0.01	0.00	0.23
Ind 5	0.06	0.33	2.65	0.01	0.00	1.42
Ind 6	0.34	2.44	2.82	0.02	0.01	0.48
Ind 7	0.03	0.64	2.83	0.00	0.01	1.16
Ind 8	0.06	2.80	2.54	0.03	0.00	0.10
Ind 9	0.07	0.52	2.96	0.01	0.00	0.94
Ind 11	0.06	1.48	2.26	0.02	0.00	1.00
Ind 12	0.13	0.64	6.39	0.02	0.00	0.23
Ind 13	0.11	0.96	6.59	0.02	0.00	0.15
Ind 14	0.06	1.01	2.97	0.03	0.00	0.74
Ind 15	0.06	0.19	3.14	0.01	0.00	1.32
Ind 16	0.08	1.07	2.36	0.01	0.00	0.31
Ind 17	0.07	0.73	1.86	0.04	0.00	0.64
Ind 18	0.03	2.56	2.29	0.01	0.00	0.22
Ind 19	0.08	0.88	1.86	0.06	0.00	0.86
Ind 20	0.06	1.01	1.22	0.05	0.00	0.42
Ind 21	0.05	1.25	2.22	0.01	0.00	0.46
Ind 22	0.04	1.43	2.52	0.01	0.00	0.15
Ind 23	0.03	2.65	2.27	0.05	0.00	0.52
Ind 24	0.12	1.22	1.64	0.02	0.00	0.82
Ind 25	0.16	1.69	3.19	0.02	0.00	0.28
Ind 26	0.12	1.31	1.47	0.02	0.01	0.77
Ind 27	0.06	0.20	1.27	0.03	0.01	2.14
Ind 28	0.04	2.90	2.57	0.01	0.00	0.21
Ind 29	0.09	0.86	1.41	0.02	0.00	0.44
Ind 31	0.14	2.34	4.13	0.02	0.00	0.24
Art 33	0.05	1.80	0.74	0.03	0.01	0.48
Ind 35	0.08	2.74	4.60	0.02	0.00	0.47
Ind 36	0.09	1.11	2.62	0.02	0.00	0.69
Ind 37	0.08	0.57	1.05	0.01	0.00	0.51

La Tabla 3 indica que las concentraciones de sacarosa, glucosa y fructosa oscilaron en los rangos 0.01 g/L – 62.59 g/L, 9.85 g/L – 50.89 g/L y 4.02 g/L – 49.86 g/L, respectivamente. En sidras argentinas los niveles finales de estos azúcares provienen de los que quedan al final de la fermentación alcohólica, en especial glucosa y fructosa, más los que se añaden en la edulcoración, la cual suele hacerse con azúcar comercial (sacarosa) y/o jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF). Ambos productos elevan considerablemente los niveles de los tres

azúcares e incluso, aquellas sidras edulcoradas con sacarosa con el tiempo experimentan su hidrólisis dando como productos de reacción glucosa y fructosa (Uthurry *et al.*, 2019).

Tabla 3. Concentración de azúcares, glicerina, etanol, amonio y urea de las sidras (Ind: sidra industrial; Art: sidra artesanal).

Sidras	Sacarosa (g/L)	Glucosa (g/L)	Fructosa (g/L)	Glicerina (g/L)	Etanol (g/L)	Amonio (mg/L)	Urea (mg/L)
Ind 1	3.90	37.17	25.48	0.00	29.91	1.3	0.0
Ind 2	0.20	45.88	36.89	0.00	35.93	1.1	0.0
Ind 3	0.04	32.08	26.03	0.01	31.69	1.3	0.0
Ind 4	0.52	46.92	36.56	0.00	31.46	1.9	0.0
Ind 5	2.03	43.39	32.64	0.00	31.69	1.7	0.0
Ind 6	0.51	36.84	30.21	0.01	43.17	5.7	2.4
Ind 7	0.01	42.46	33.34	0.00	24.64	1.1	0.0
Ind 8	4.60	41.85	28.30	0.00	26.12	6.0	2.7
Ind 9	2.33	47.40	35.79	0.00	34.35	7.5	3.2
Ind 11	16.61	35.54	30.34	0.00	34.57	3.6	3.8
Ind 12	0.61	39.39	32.21	0.01	38.86	0.2	0.0
Ind 13	0.35	17.04	15.51	0.01	52.18	0.9	0.1
Ind 14	2.72	47.48	35.64	0.00	31.31	0.3	0.2
Ind 15	0.56	50.89	39.88	0.00	15.64	2.4	0.4
Ind 16	0.04	31.04	35.94	0.00	39.01	3.0	0.3
Ind 17	2.28	40.14	30.90	0.00	25.08	1.2	0.4
Ind 18	3.42	34.00	21.82	0.00	25.79	0.8	0.2
Ind 19	62.59	46.50	34.39	0.00	42.57	1.0	0.4
Ind 20	26.96	22.51	7.97	0.00	38.52	0.7	0.0
Ind 21	0.14	44.02	35.62	0.00	31.14	1.1	0.1
Ind 22	0.19	32.34	25.11	0.00	29.62	0.0	0.2
Ind 23	6.83	43.18	32.22	0.00	31.75	3.9	3.7
Ind 24	0.25	28.96	4.02	0.00	36.70	0.6	0.0
Ind 25	0.25	43.92	35.05	0.00	32.34	1.4	0.2
Ind 26	0.30	29.08	20.96	0.00	35.97	0.0	0.0
Ind 27	1.09	29.98	30.82	0.00	24.87	0.0	0.0
Ind 28	3.75	40.98	26.99	0.00	31.88	4.8	3.2
Ind 29	0.09	27.18	23.77	0.00	28.55	2.6	0.2
Ind 31	0.31	38.39	32.42	0.00	35.27	4.6	4.0
Art 33	0.36	9.85	5.44	0.01	40.82	0.8	0.0
Ind 35	8.62	44.31	49.86	0.00	31.17	0.9	0.0
Ind 36	0.51	34.53	32.85	0.00	26.23	1.4	0.0
Ind 37	0.27	31.45	12.91	0.00	29.36	0.0	0.0

El contenido final de urea en la sidra es relevante en relación con la formación de carbamato de etilo a través del tiempo. La formación de carbamato de etilo más probable en distintas bebidas fermentadas transcurre por medio de la reacción entre el etanol y diferentes compuestos carbamílicos como la urea (Fig. 2) (Uthurry, 2005). Esta reacción se llama “etanólisis” y se favorece a alta temperatura y en medio ácido, como las condiciones de acidez que provee una sidra o un vino (pH aprox. 3.5 – 3.6).

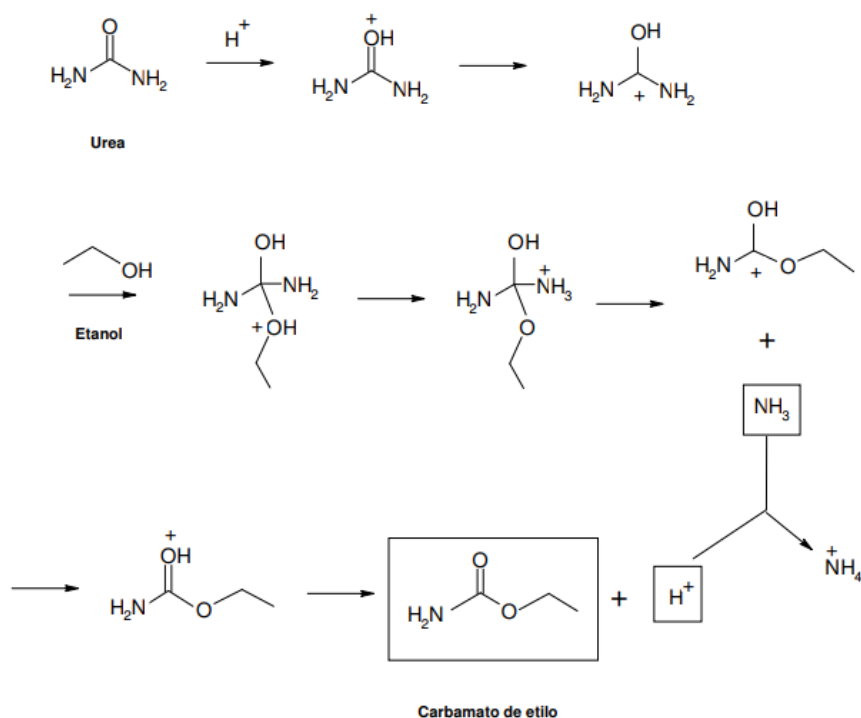


Figura 2. Etanólisis de la urea.

En vinos, la formación de carbamato de etilo a partir de la arginina del mosto fue demostrada adicionando arginina marcada con C14 detectándose radioactividad no sólo en la urea formada sino además en el carbamato de etilo final (Monteiro *et al.*, 1989; Trioli y Colagrande, 1991). En vinos, diferentes experimentos demostraron que la urea contribuye a 2/3 partes del contenido de carbamato de etilo que aparece durante el envejecimiento; vinos de Pinot y Chardonnay registraron aumento de sus niveles de carbamato de etilo en torno a los 7 µg/L (ppb) en un período de 5 años durante su añejamiento. Como regla, se estableció que 1 mg de urea por litro es responsable de la formación de 2 µg/L de carbamato de etilo en vinos.

La concentración máxima de urea hallada fue de 4 mg/L en la sidra Ind 31, seguida de Ind 11 con 3.8 mg/L, Ind 23 con 3.7 mg/L, e Ind 9 e Ind 28 con 3.2 mg/L. Algunas de las muestras mostraron niveles inferiores a 3 mg/L y en el 45.5% del total de las sidras no se detectó urea.

En la Tabla 4 se presentan los autovectores generados en el análisis de componentes principales (ACP) correspondientes a las dos primeras componentes junto con los coeficientes de correlación entre las variables y las componentes. La primera componente principal (CP1) explica aproximadamente el 19% de la variabilidad total de los datos, aportada por las variables etanol, glicerina, sulfuroso total y sulfuroso libre. Esta componente se puede interpretar como un indicador del contenido de alcohol y de anhídrido sulfuroso, sustancia utilizada como conservante y antioxidante en la elaboración de sidras. Por otro lado, la segunda componente principal (CP2) acumula el 37% de la variabilidad total y está contribuida por las variables azúcares reductores, extracto seco, glucosa, fructosa, ácido cítrico, ácido málico, urea y amonio.

La Fig. 3 presenta la proyección bidimensional de los puntos representativos de las muestras (puntos observaciones) y de las variables analizadas en el primer plano principal generado a partir del ACP. Las líneas representadas indican la contribución de cada variable a las componentes principales (CP1 y CP2), mientras que

el ángulo entre flechas refleja la correlación entre variables: un ángulo menor indica una mayor correlación positiva, mientras que un ángulo cercano a 90° indica nula o baja correlación, y cercano a 180° una correlación fuertemente negativa.

Tabla 4. Análisis de componentes principales: auto vectores de las dos primeras componentes.

Autovectores		
Variables	e1	e2
Acidez total (g/L)	-0,08	-0,17
Acidez volátil (g/L)	-0,17	-0,32
Alcohol (%v/v)	0,31	-0,09
Azúcares reductores (g/L)	-0,23	0,36
Extracto seco (g/L)	-0,25	0,25
Extracto seco reducido (g/..	-0,12	2,1E-03
pH	0,16	-2,4E-04
Sulfuroso libre (mg/L)	0,21	0,17
Sulfuroso total (mg/L)	0,28	0,08
Ac. Oxálico (g/L)	0,15	0,16
Ac. Cítrico (g/L)	0,07	0,30
Ac. Málico (g/L)	0,16	0,29
Ac. Succínico (g/L)	2,3E-04	-0,09
Ac. Láctico (g/L)	-0,16	-0,25
Ac. Acético (g/L)	-0,29	-0,28
Sacarosa (g/L)	-0,01	-0,09
Glucosa (g/L)	-0,31	0,31
Fructosa (g/L)	-0,23	0,31
Glicerina (g/L)	0,33	0,11
Etanol (g/L)	0,39	4,1E-03
Amonio (mg/L)	-0,09	0,21
Urea (mg/L)	-0,10	0,17

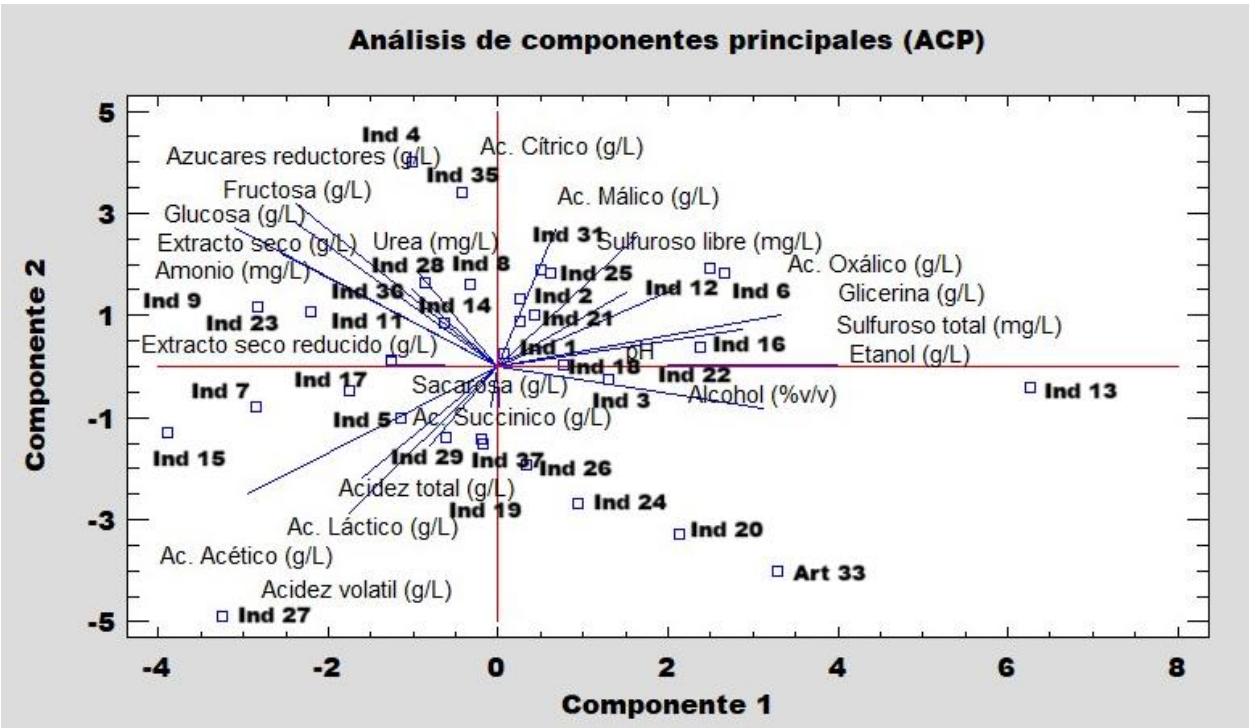


Figura 3. Proyección de las variables y de las muestras de sidras en el primer plano principal.

Se puede observar una fuerte correlación positiva entre el extracto seco, los azúcares reductores, glucosa y fructosa, debido a que en sidras comerciales edulcoradas los azúcares contribuyen mucho a los sólidos solubles totales. El anhídrido sulfuroso total y el libre se correlacionan positivamente dado que son parámetros directamente proporcionales. Las muestras con mayor contenido de sulfuroso libre y total fueron Ind 4, Ind 12, Ind 13, Ind 14, Ind 16 e Ind 21. El grado alcohólico y el contenido de etanol se correlacionan negativamente con

el extracto seco y los azúcares pues es de esperar que a mayor concentración de alcohol menor la concentración de azúcares reductores residuales en la sidra, debido a que en la fermentación alcohólica se consumen los azúcares y se produce etanol; no obstante, las muestras no fueron sidras base, sino sidras carbonatadas exógenamente y edulcoradas con productos como sacarosa, jarabe de maíz de alta fructosa y/o jugo concentrado de manzana, por lo que se interpreta que las sidras Ind 13 y Art 33 con el menor contenido de azúcares reductores tuvieron suficiente peso específico para este resultado. Las sidras más edulcoradas resultaron ser Ind 9 e Ind 23.

Urea y amonio se correlacionan positivamente porque los iones amonio en el mosto en fermentación inhiben a la enzima urea carboxilasa (ureasa) impidiendo la hidrólisis de una parte significativa de la urea que se convierte en un subproducto final del metabolismo nitrogenado (Uthurry, 2005). Las sidras Ind 8, Ind 9, Ind 11, Ind 23, Ind 28 e Ind 31 presentaron los mayores niveles de amonio y urea. El ácido acético y la acidez volátil mostraron, como es lógico, una fuerte correlación positiva, y extrañamente la acidez total se relacionó positivamente con los ácidos succínico y láctico, y negativamente con los ácidos cítrico, málico y oxálico. Las sidras con mayor acidez volátil fueron Ind 5, Ind 7, Ind 15 e Ind 27.

La Fig. 4 muestra el gráfico de dispersión obtenido del análisis discriminante de los datos. Las variables que mejor discriminan entre grupos de sidras son el extracto seco y el grado de alcohol, en concordancia con los resultados del ACP.

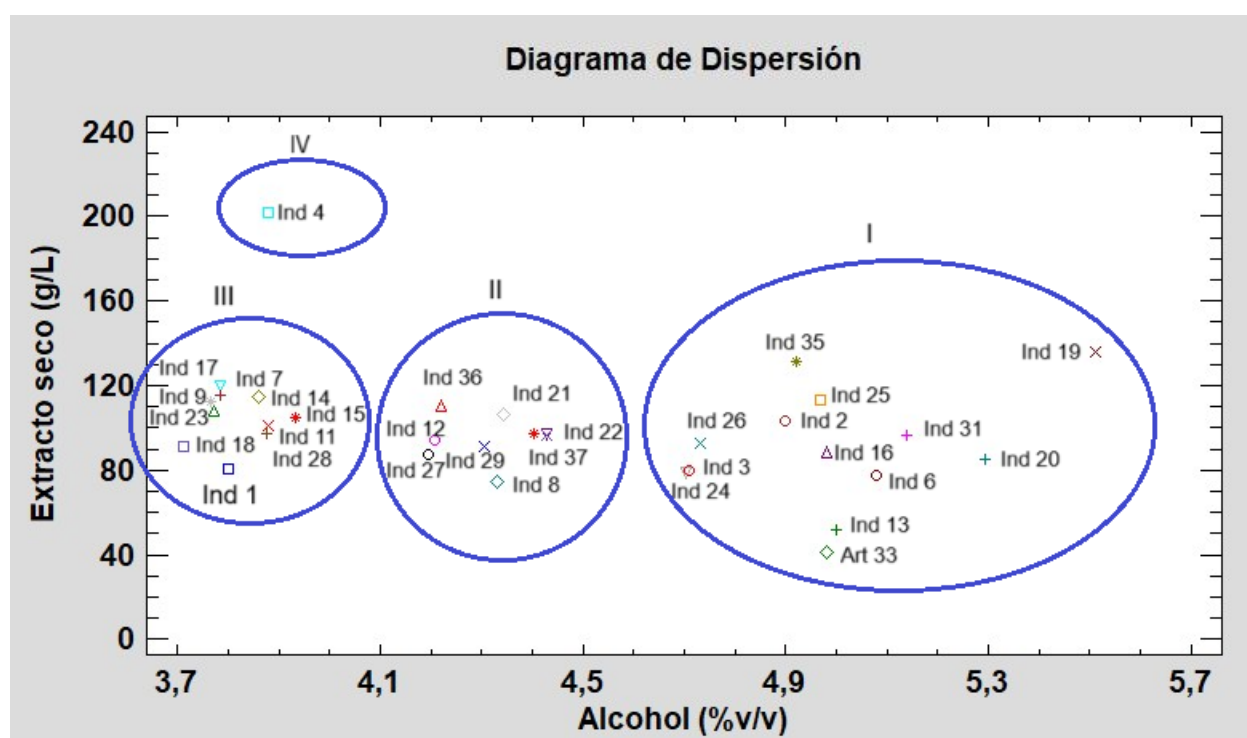


Figura 4. Variables discriminantes entre grupos de sidras.

Se pueden observar tres grupos de muestras bien diferenciados por el grado de alcohol y una muestra que destacó por su mayor contenido de extracto seco. El grupo I incluye a 13 sidras, a saber, Ind 19, Ind 20, Ind 31, Ind 6, Ind 16, Ind 13, Art 33, Ind 2, Ind 25, Ind 35, Ind 3, Ind 26 e Ind 24, con grados de alcohol mayores que 4.5% v/v, siendo Ind 19 la sidra con mayor grado de alcohol (5.5% v/v). El grupo II destaca a 8 sidras con contenidos de alcohol intermedios (4.1 a 4.5% v/v), a saber, Ind 15, Ind 12, Ind 27, Ind 21, Ind 22, Ind 29, Ind 8, e Ind 37, mientras el grupo III ubica a 9 sidras con los menores grados de alcohol (< 4.1% v/v), a saber, Ind 14, Ind 10, Ind 28, Ind 1, Ind 18, Ind 23, Ind 7, Ind 9, e Ind 17. La sidra Ind 4 (grupo IV) se diferencia mucho de las anteriores por su elevado extracto seco (202.23 g/L).

La Fig. 5 muestra otras variables que también discriminan entre las sidras, como la urea y el nitrógeno amoniacal. El plano discriminante exhibe perfectamente dos grupos que se diferencian en el contenido de urea: el grupo I incluye las sidras Ind 6, Ind 8, Ind 9, Ind 11, Ind 23, Ind 28 e Ind 31 con concentraciones de urea entre 2.4 y 4.0

mg/L, y el grupo II las sidras Ind 1, Ind 2, Ind 4, Ind 5, Ind 14, Ind 15, Ind 16, Ind 17, Ind 18, Ind 19, Ind 21, Ind 22, Ind 24, Ind 29, Ind 33 e Ind 35 caracterizadas por menores contenidos de urea, de hasta 0.4 mg/L. Las sidras Ind 7, Ind 12, Ind 13, Ind 20, Ind 25, Ind 27, Ind 36, Ind 3, Ind 26 e Ind 37 registraron niveles de urea muy bajos, de hasta 0.2 mg/L; estas sidras se solapan con algunas del grupo II y a su vez están discriminadas por el grado de alcohol.

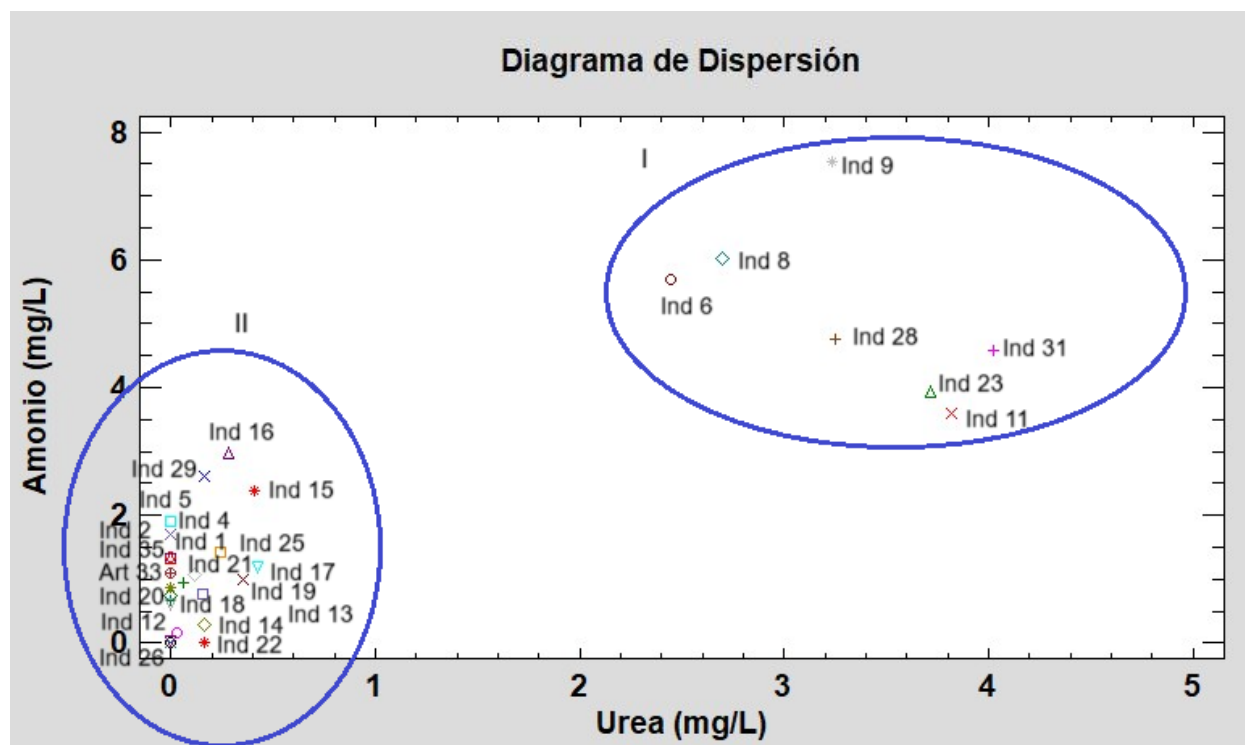


Figura 5. Otras variables discriminantes, amonio y urea, entre grupos de sidras.

Las sidras Ind 31, Ind 23 e Ind 11 tuvieron los mayores niveles de urea, 4 mg/L, 3.7 mg/L y 3.8 mg/L, respectivamente. Si bien se estableció en vinos que 1 mg/L de urea da origen a 2 µg/L de carbamato de etilo, en sidras no existen datos al respecto.

En este sentido nuestro grupo de investigación ha iniciado recientemente un experimento en sidras sintéticas enriquecidas con distintos niveles de urea, simulando las condiciones de grado de alcohol y pH de una sidra comercial, en un estudio a largo plazo para analizar la concentración de carbamato de etilo a tiempos definidos.

Hay muy escasa información sobre el contenido de carbamato de etilo en sidras a nivel mundial, y se han reportado desde niveles indetectables hasta 3 µg/L (Canas *et al.*, 1989), y en sidras europeas y norteamericanas desde 0.9 hasta 5 µg/L (European Food Safety Authority, 2007).

El contenido del compuesto variará en función del proceso de elaboración que es diferente en sidras de distintos países. En efecto, la probabilidad de hallar mayores concentraciones de uretano será más grande si se realizó la fermentación maloláctica. Esta fermentación no sólo es una desacidificación biológica en la que bacterias lácticas convierten el ácido málico en ácido láctico, además se pueden producir otros precursores del carbamato de etilo como la citrulina y el fosfato de carbamilo, que al igual que la urea sufren etanolisis (Bordons *et al.*, 2004; Mira de Orduña *et al.*, 2001).

4. CONCLUSIONES

El carbamato de etilo se ha reportado en numerosos alimentos fermentados y se han realizado varios estudios sobre la exposición de los consumidores a esta molécula a través de la alimentación. Si bien en sidras la escasa

información muestra niveles de uretano no alarmantes, conocer su potencial formación y examinar un muestreo numeroso de diferentes variantes de sidras (carbonatadas y espumantes) es de especial interés si es que en el futuro pretendemos que en nuestro país la sidra sea una bebida alcohólica cuyo consumo no solo se concentre en las fiestas navideñas.

En países con larga tradición sidrera como Francia, España y Reino Unido es importante estudiar este compuesto en sus sidras dado su elevado consumo a lo largo de todo el año. Esta información sería complementaria a la que ya se conoce de vinos, licores y aguardientes, aportando un mayor conocimiento sobre la exposición de los consumidores a esta sustancia carcinogénica.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue financiado con fondos del proyecto de PI UNRN 40-A-1073 de la Universidad Nacional de Río Negro. Los autores agradecen al Dr. Mariano Enrique Garrido del Instituto de Química del Sur (INQUISUR) de la Universidad Nacional del Sur (CONICET – UNS) por aportar los kits enzimáticos para la determinación de amonio y urea.

Referencias

- Bordons, A., Gil, J., Araque, I., Reguant, C., Carreté, R., Romero, S. y Masqué, M. C. (2004). Estudios para la minimización de la producción de carbamato de etilo por las bacterias lácticas. *Tecnología del Vino*, 4(18), 94-100.
- Canas, B. J., Havery, D. C., Robinson, L. R., Sullivan, M. P., Joe, F. L. y Diachenko, G. W. (1989). Ethyl carbamate levels in selected fermented foods and beverages. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 72(6), 873-876. <https://doi.org/10.1093/jaoac/72.6.873>
- Compendium of international methods of wine and must analysis*. (Vol. I). (2022). Office International de la Vigne et du Vin.
- European Food Safety Authority. (2007). Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants. *The EFSA Journal*, 551, 1-44. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2007.551>
- Malaspina, M. y Villarreal, P. (26-28 de octubre 2022). *Cadena de valor de la sidra en la Norpatagonia* [Trabajo Completo]. 53° Reunión Anual de la Asociación Argentina de Economía Agraria (AAEA), “Perspectiva del Sector Agroalimentario en la Región y en el Mundo”. Bahía Blanca, Argentina.
- Mira de Orduña, R., Patchett, M. L., Liu, S.-Q. y Pilone, G. J. (2001). Growth and arginine metabolism of the wine lactic acid bacteria *Lactobacillus buchneri* and *Oenococcus oeni* at different pH values and arginine concentrations. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4), 1657-1662. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.4.1657-1662.2001>
- Monteiro, F. F., Trousdale, E. K. y Bisson, L. F. (1989). Ethyl carbamate formation in wine: use of radioactively labeled precursors to demonstrate the involvement of urea. *American Journal of Enology and Viticulture*, 40(1), 1-8.
- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. (2023). *Anuario estadístico 2023. Centro Regional Patagonia Norte*. SENASA.
- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. (2025). *Mensuario estadístico frutícola. Enero de 2025. Centro Regional Patagonia Norte*. SENASA.
- Trioli, G. y Colagrande, O. (1991) El carbamato de etilo en el vino. *Vitivinicultura*, 45-49.
- Uthurry, C. A. (2005). *Contribución al estudio de la formación de carbamato de etilo en vinos tintos* [Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Madrid]. <https://tesis.biblioteca.upm.es/tesis/3882>
- Uthurry, C. A., Susca, M. J., Fontanini, J. M., Gresia, J. A., Bezic, C. A., Caponi, A. M. y Franchi, M. L. (2019). Physicochemical and sensorial characterisation of Argentine ciders. *Journal of the Institute of Brewing*, 125, 433-442. <https://doi.org/10.1002/jib.575>