

Nueva estrategia para evaluar la autenticidad de rones cubanos

Onibag Gutiérrez Artiles¹, Arlyn Reyes Linares², Magdalena Lorenzo Izquierdo², Idania Blanco Carvajal² y Mario Simeón Pomares Alfonso³

1. Facultad de Química, Universidad de La Habana, Calle Zapata s/n, entre G y Mazón. La Habana, Cuba.

2. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, Vía Blanca No. 804, esq. a Carretera Central. La Habana, Cuba.

3. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Calle Zapata s/n, entre G y Mazón. La Habana, Cuba.

* mpomares@imre.uh.cu

RESUMEN

La adulteración de bebidas alcohólicas constituye una práctica muy común en muchos países. Ante la ineficiencia de los métodos tradicionales, otras estrategias han sido aplicadas internacionalmente, como: los estudios espectrales, el análisis isotópico y los estudios composicionales, las cuales permiten evaluar la autenticidad de estos productos con mayor efectividad. En los estudios composicionales se utiliza frecuentemente el análisis multielemental, combinado con métodos quimiométricos. Sin embargo, hasta la fecha, los análisis de autenticidad en rones cubanos solo se limitan, en su inmensa mayoría, a estudios espectrales y de composición de compuestos orgánicos. Este trabajo presenta un estudio bibliográfico que demuestra las potencialidades del análisis multielemental, mediante técnicas de espectrometría atómica, combinadas con métodos quimiométricos, para evaluar la autenticidad en rones cubanos. El presente estudio bibliográfico propone su aplicación para evaluar la autenticidad de rones cubanos, lo que constituiría un estudio sin precedentes en Cuba.

Palabras clave: rones cubanos, autenticidad, análisis multielemental, herramientas quimiométricas, estudio bibliográfico.

ABSTRACT

The adulteration of alcoholic beverages is a very common practice in many countries. Given the inefficiency of traditional methods, other strategies such as spectral studies, isotopic analysis and compositional studies has been internationally applied to evaluate the authenticity of these products with greater effectiveness. In particular, multielemental analysis combined with classification chemometric tools is one of the frequently employed methodologies in compositional studies. However, to date the authenticity studies of Cuban rums has been limited to spectral and compositional studies, in which only organic compounds were considered. In the present work, a bibliographic study was carried out that demonstrates the high potentialities of the multielemental analysis by means of atomic spectrometry techniques combined with chemometric tools for the evaluation of the Cuban rum authenticity. As result of the present bibliographical review, the application of such compositional studies, combining atomic spectrometry analysis and classification chemometric tools is proposed for authenticity studies of Cuban rums, which constitutes an unprecedented study in Cuba.

Key words: Cuban rum, authenticity, multielemental analysis, chemometric tools, review.

INTRODUCCIÓN

La autenticidad de los alimentos es un tema importante en la actualidad debido al incremento de los fraudes alimenticios. Un alimento es auténtico cuando cumple con la descripción exacta que brinda el productor; es decir, con las especificaciones del producto elaborado, tanto industriales como de composición. Cualquier violación de este principio se considera un fraude alimenticio, al cual se asocian importantes repercusiones legales y sociales. Ejemplo de ello lo constituyen las diferentes adulteraciones a las bebidas alcohólicas, que pueden provocar la comercialización de un producto de menor calidad, con la consecuente pérdida de prestigio del producto original, así como considerables pérdidas económicas. Estas adulteraciones pueden afectar, incluso, hasta la propia salud de los consumidores (1).

Cuba ha mantenido durante muchos años una amplia tradición ronera. A nivel internacional son muy apreciados y reconocidos los aromáticos rones cubanos. Este prestigio ha provocado que los rones cubanos sean objeto de distintos tipos de adulteraciones.

Los métodos tradicionales para identificar adulteraciones en bebidas alcohólicas consisten, generalmente, en determinar uno o más parámetros de la muestra (grado alcohólico, componentes mayoritarios, color, pH, conductividad, densidad, entre otros), para después comparar resultados con los valores reportados, de acuerdo con la procedencia y las normas vigentes. No obstante, dichos parámetros dependen de muchos factores, lo que dificulta comprobar el carácter genuino de una bebida alcohólica; es decir, que estos métodos no resultan suficientes para verificar su autenticidad (1).

Existen otras estrategias más efectivas para evaluar la autenticidad de las bebidas alcohólicas, como: los estudios espectrales, el análisis isotópico y los estudios composicionales.

Los estudios espectrales se basan en la obtención de grandes cantidades de datos espectrales, con técnicas analíticas tales, como: las espectroscopías infrarroja y Raman, espectrometría de absorción molecular UV-visible, resonancia magnética nuclear, entre otras. En este tipo de estudios, la verificación de la autenticidad del producto elaborado se realiza tanto por comparación con datos de referencia, como a través del uso de técnicas quimiométricas.

En los estudios composicionales, la autenticidad se evalúa mediante la aplicación de métodos quimiométricos a los contenidos de elementos metálicos y metaloides o de componentes orgánicos (aminoácidos, fenoles, flavonoides, entre otros), previamente determinados en las bebidas alcohólicas. En esta estrategia, el empleo del contenido inorgánico (metales y metaloides) posee dos ventajas importantes, respecto al contenido orgánico. En primer lugar, la concentración de metales y metaloides muestra una mayor estabilidad que la concentración de compuestos orgánicos, ya que estos últimos pueden estar sujetos a descomposición, debido a factores ambientales y a otros relacionados con el almacenamiento del producto terminado. En segundo lugar, es posible correlacionar el contenido inorgánico con las características ambientales, por ejemplo: contaminación de la atmósfera y/ o de los suelos, entre otros; o con las prácticas de producción propias de las regiones donde se cultiva o transforma la materia prima en el producto final. Por estas razones, hasta la fecha, han sido publicados cerca de 50 estudios sobre la aplicación del análisis multielemental (determinación de metales y metaloides), combinado con métodos quimiométricos para comprobar la autenticidad de bebidas alcohólicas.

Por último, el análisis isotópico de algunos metales en las bebidas alcohólicas es, posiblemente, una de las estrategias más actuales, pero que requiere de una infraestructura de laboratorio más compleja, con instrumentación más costosa que otras empleadas.

En el caso específico de los rones cubanos se ha reportado un número reducido de investigaciones sobre los estudios espectrales (2, 3) y de composición de compuestos orgánicos (4, 5) para evaluar su autenticidad. Esto evidencia que el análisis multielemental combinado con métodos quimiométricos, es una estrategia que aún no se ha aplicado a bebidas cubanas. El objetivo de nuestro

estudio es demostrar, mediante una revisión de la literatura especializada en el tema, que el análisis multielemental combinado con métodos quimiométricos es una metodología con grandes potencialidades para evaluar la autenticidad de los ronones cubanos.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio bibliográfico se utilizó, fundamentalmente, como motor de búsqueda automatizada Google Académico. Asimismo, como vía de búsqueda alternativa fueron consultados los sitios web de revistas científicas específicas relacionadas directamente con los alimentos y/o la química analítica tales, como: Food Chemistry, Analytica Chimica Acta, Talanta y Journal of Agricultural and Food Chemistry. La búsqueda se llevó a cabo en el período comprendido entre los años 2000 y 2018.

Las palabras clave más usadas durante la búsqueda bibliográfica y que condujeron a la obtención de los reportes más significativos sobre el tema fueron: bebidas alcohólicas, autenticidad, metales y metaloides, análisis multielemental, quimiometría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se revisaron un total de 121 artículos científicos de diferentes revistas, la inmensa mayoría extranjeras, de ellos fueron publicados el 38 % entre 2013 y 2018 y el 65 % entre 2008 y 2018. Estos artículos aparecen distribuidos fundamentalmente, en revistas científicas especializadas en los campos de la Química Analítica y de los Alimentos, entre las de mayor número de publicaciones se encuentran: Food Chemistry, Analytica Chimica Acta, Talanta, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry y Trends in Analytical Chemistry, en ese orden.

La distribución de trabajos publicados, de acuerdo con la estrategia empleada para el estudio de la autenticidad de bebidas alcohólicas, fue el siguiente: a) estrategias tradicionales de comparación de características medidas del producto con las reportadas por fabricantes y/o establecidas en normas de control: 10, b) estudios espectrales de la composición orgánica: 29, c) estudios composicionales mediante el uso del contenido de compuestos orgánicos: 37, d) estudios composicionales que utilizan el contenido de metales y metaloides en combinación con herramientas quimiométricas: 45.

A continuación se presenta una muestra de las publicaciones revisadas, en las que se emplea el análisis multielemental combinado con métodos quimiométricos, como estrategia para evaluar la autenticidad de bebidas alcohólicas destiladas, dentro de las que se incluyen los ronones.

En primer lugar se encuentra el trabajo de Cameán y colaboradores (6), que efectuaron la discriminación entre dos tipos diferentes de brandis españoles sobre la base del contenido elemental. Para ello, se emplearon como descriptores químicos las concentraciones de un total de 12 elementos (Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, K, Na y Zn), determinados mediante las técnicas de espectrometría de emisión atómica con llama, espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, por sus siglas en inglés) y espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS, por sus siglas en inglés). El procedimiento de clasificación utilizado se basó en el método quimiométrico de las redes neuronales artificiales (ANNs, por sus siglas en inglés), con una capacidad de predicción satisfactoria del 90 %.

Por otro lado, Hernández-Caraballo y colaboradores (7) estudiaron la capacidad de tres herramientas de quimiometría: análisis discriminante lineal (LDA, por sus siglas en inglés), cuadrático (QDA, por sus siglas en inglés) y ANNs para clasificar distintos tipos de aguardientes de Cocuy de Penca, bebida destilada muy popular en la región noroeste de Venezuela. Estos autores se basaron en los contenidos de Cu, Zn y Fe presentes en las bebidas y que fueron determinados por FAAS. Estos elementos fueron seleccionados debido a que su presencia se relaciona con el proceso de

fabricación ilegal de estas bebidas alcohólicas. Los resultados del estudio mostraron que la técnica de ANNs tuvo la mayor capacidad predictiva global (97 %), que permitió identificar, de manera confiable, los diferentes tipos de aguardiente de Cocuy de Penca.

Adicionalmente, Kokkinofta y colaboradores (8) investigaron el contenido metálico como un parámetro de diagnóstico para evaluar la autenticidad de la bebida destilada tradicional chipriota Zivania. Con este objetivo cuantificaron la concentración de 16 elementos (Fe, Cu, Al, Mn, Mg, Zn, Sb, As, Se, Cr, Cd, Pb, Ca, Na, K y Ba) en 68 bebidas alcohólicas procedentes de diferentes regiones de Chipre y otros 16 países, incluyendo Rusia, Italia, España, Portugal, Brasil, México y Grecia, con un similar grado alcohólico (40 – 55 %), mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES, por sus siglas en inglés). Para el análisis estadístico fueron utilizados los métodos quimiométricos de análisis discriminante canónico y árboles binarios de clasificación. Ambas herramientas permitieron diferenciar la bebida Zivania del resto de las muestras destiladas estudiadas, a partir del contenido de solo tres elementos Mg, Zn y Cu, como principales parámetros diferenciadores. Además, los autores consideran que esta diferenciación se encuentra relacionada con la geología y condiciones climáticas únicas de la isla de Chipre.

Jurado y colaboradores (9) determinaron 7 elementos (Zn, B, Fe, Mg, Ca, Na y Si) en bebidas de anís, mediante ICP-AES, y consideraron estos elementos como descriptores químicos para caracterizar distintas marcas de origen de bebidas de anís españolas. El estudio quimiométrico correspondiente incluyó la utilización de los métodos de reconocimiento de patrones siguientes: análisis de componentes principales (PCA), análisis de clúster (CA), LDA y modelado independiente suavizado de analogía de clases (SIMCA). Los autores concluyeron que los contenidos de los 7 elementos estudiados constituyen buenos parámetros químicos para la autenticación de las distintas marcas de origen de bebidas de anís españolas, con los elementos Mg y Si como las variables más discriminantes.

Igualmente, Rodríguez y colaboradores (10) demostraron la utilidad del análisis multielemental combinado con métodos quimiométricos para realizar la autenticación de los orujos de Galicia, bebida destilada que posee denominación de origen certificada. Para ello determinaron el contenido de 8 elementos (Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Na and Ni) en orujos tradicionales con denominación de origen certificada o sin ella, con las técnicas GFAAS e ICP-AES. Estos autores estudiaron varios métodos quimiométricos para la clasificación: PCA, CA, LDA, análisis de vecinos más próximos, SIMCA, máquinas de soporte vectorial (SVMs) y redes neuronales probabilísticas. Los mejores resultados fueron obtenidos con las redes neuronales.

Ceballos-Magaña y colaboradores (11) utilizaron los perfiles elementales de muestras de tequilas, procedentes de distintas áreas de producción del estado de Jalisco, México, para clasificarlas de acuerdo con su origen. El perfil elemental, que incluyó un total de 12 elementos (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr y Zn), se obtuvo mediante el ICP-AES. Para la clasificación se emplearon los métodos PCA, LDA y SVMs. Este último permitió obtener los mejores resultados, con una capacidad de predicción del 100 %. De esta manera, los autores concluyeron que es posible la diferenciación geográfica de tequilas, basada en su perfil elemental.

Finalmente, Hopfer y colaboradores (12), compararon los perfiles elementales de diferentes whiskies comerciales, para su diferenciación por tipo y región. Estos perfiles elementales fueron obtenidos a partir de la determinación de 53 elementos en las muestras estudiadas, mediante las técnicas de espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción y espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas. Para la clasificación de las bebidas se utilizó como herramienta quimiométrica el análisis de variables canónicas. Como resultado de este estudio se obtuvieron diferencias significativas para varios elementos, por tipos de whiskies y regiones, lo que permitió su diferenciación.

CONCLUSIONES

El estudio bibliográfico realizado demuestra el amplio uso de la estrategia basada en el análisis multielemental, combinado con métodos quimiométricos para evaluar la autenticidad de bebidas alcohólicas de diferentes tipos y países de procedencia. El 37 % de las publicaciones revisadas emplearon esta estrategia. En el caso particular de las bebidas destiladas, se hallaron diferentes estudios en los que la aplicación de esta estrategia reportó buenos resultados. Debido a que los roncs se incluyen dentro del grupo de las bebidas alcohólicas destiladas, se propone el estudio composicional de metales y metaloides, combinado con herramientas quimiométricas, como estrategia en estudios de autenticidad de estos productos nacionales, que constituye, además, una investigación sin precedentes en nuestro país.

AGRADECIMIENTOS

La investigación que da origen a los resultados presentados en la presente publicación recibió fondos de la Oficina de Gestión de Fondos y Proyectos Internacionales del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente de la República de Cuba, bajo el código PN223LH010-016 y fue posible gracias a las coordinaciones facilitadas por el proyecto Removal and Recovery of Pharmaceutical Persistent Pollutants from Wastewater by Selective Reagentless Process (RECOPHARMA), Program Horizon 2020-MSC Action – Research/Innovation Staff Exchange-2017, 2018-2021 (in progress).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hernández, D.; Zayas, E. Autenticidad de alimentos y Quimiometría. [en línea] Revista Estudiantil Nacional de Ingeniería y Arquitectura, 1-13. 1, 4, 2011. <ISSN:2307-471X>.
2. Lorenzo, M.; *et al.* Uso de algunas herramientas analíticas en la determinación de la autenticidad de ron añejo. [en línea] ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 55-59. 45, 3, septiembre, 2011. <ISSN:0138-6204>.
3. Zayas, E.; Lorenzo, M. y Fragoso, F. La quimiometría y la industria del azúcar y sus derivados. [en línea] ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 31-33. 49, 3, septiembre, 2015. <ISSN:0138-6204>.
4. Zayas, E.; O'Donnell, C. y Lorenzo, M. Aplicación de la quimiometría en la determinación de autenticidad de bebidas espirituosas. [en línea] Revista Cubana de Ingeniería, 33-40. 4, 1, enero, 2013. <ISSN:2223-1781>.
5. Zayas, E.; *et al.* Clasificación multivariante de roncs añejos cubanos. [en línea] Revista Cubana de Ingeniería, 62-67. 5, 2, julio, 2014. <ISSN:2223-1781>.
6. Cameán, A.M., *et al.* Differentiation of Spanish brandies according to their metal content. [en línea] Talanta, 53-59. 54, 1, marzo, 2001. <DOI:10.1016/S0039-9140(00)00623-8>.
7. Hernández-Caraballo, E.; *et al.* Classification of Venezuelan spirituous beverages by means of discriminant analysis and artificial neural networks based on their Zn, Cu and Fe concentrations. [en línea] Talanta, 1259-1267. 60, 6, julio, 2003. <DOI:10.1016/S0039-9140(03)00226-1>.
8. Kokkinofa, R.; *et al.* Authenticity of the traditional cyprriot spirit "Zivania" on the basis of metal content using a combination of coupled plasma spectroscopy and statistical analysis. [en línea] Journal of Agricultural and Food Chemistry, 6233-6239. 51, 21, septiembre, 2003. <DOI:10.1021/jf034476o>.
9. Jurado, J.M., *et al.* Classification of aniseed drinks by means of cluster, linear discriminant analysis and soft independent modelling of class analogy based on their Zn, B, Fe, Mg, Ca, Na and Si content. [en línea] Talanta, 1350-1354. 66, 5, 2005. <DOI:10.1016/j.talanta.2005.01.052>.

10. Iglesias, R.; *et al.* Comparison of several chemometric techniques for the classification of orujo distillate alcoholic samples from Galicia (northwest Spain) according to their certified brand of origin. [en línea] *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2603-2614. 397, 6, 2010. <DOI:10.1007/s00216-010-3822-5>.
11. Ceballos-Magaña, S.; *et al.* Geographical authentication of tequila according to its mineral content by means of support vector machines. [en línea] *Food Analytical Methods*, 260-265. 5, 2, 2012. <DOI:10.1007/s12161-011-9233-1>.
12. Hopfer, H.; *et al.* Elemental Profiles of Whisk(e)y Allow Differentiation by Type and Region. [en línea] *Beverages*, 8. 3, 1, enero, 2017. <DOI:10.3390/beverages3010008>.