

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y
ANALISIS QUIMICO APLICADO

ESTUDIO POR CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA DE
ALCOHOLES, ALDEHIDOS, ESTERES Y COMPONENTES
ESENCIALES QUE INTEGRAN UNA MUESTRA DE GINEBRA
PREPARADA CON BAYAS IDENTIFICADAS PROCEDENTES DE
JUNNIPERUS COMMUNIS

M. Villalón Mir; H. López García de la Serrana; M^a C. López Martínez y R. Garcia-Villanova

RESUMEN

En la muestra de ginebra preparada por nosotros se han detectado por cromatografía en fase gaseosa los siguientes componentes: Metanol, Propanol, Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, 2-Pentanol, Alcohol isoamílico, Acetaldehido, Acetato de metilo y Acetato de etilo, alfa-Pineno, beta-Pineno, Limoneno, Terpinoleno, Linalol, 4-Terpinol, alfa-Terpineol, Acetato de bornilo y un Sexquiterpeno no identificado. Todos ellos en alcohol de caña. En etanol comercial se han detectado menor número de componentes y además son extraídos en menor proporción.

SUMMARY

In the sample of gin prepared by us gas liquid chromatography has evidenced the following components: Methanol, Propanol, Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, 2-Pentanol, Isoamyl alcohol, Acetaldehyde, Ethyl Acetate, Alpha Pinene, Beta Pinene, Limonene, Terpinolene, Linalol, 4-Terpineol, Alpha Terpeneol, Bornyl Acetate and a non identified Sexquiterpene. All of them in cane alcohol detected and they are extracted to a lesser extent.

INTRODUCCION

Siguiendo la línea de investigación relativa a la obtención y composición de aguardientes llevada a cabo en nuestro Departamento, hemos creído conveniente realizar un estudio de ginebras comerciales encaminado a intentar establecer un Control de Calidad en estas bebidas.

Para ello hemos partido de la obtención de una ginebra elaborada por nosotros, la cual analizamos por cromatografía de gases, empleando tres columnas

distintas. Con respecto a la Legislación Española es preciso señalar que en el Real Decreto 2297 de 20 de Agosto de 1981, se aprueba la "Reglamentación Especial para la elaboración, circulación y comercio de la ginebra" (B.O.E. de 9-X-1981) (1), pero no nos dice nada específico para poder identificar una ginebra en cuanto a su contenido en alcoholes superiores, aldehidos, ésteres, ácidos y componentes esenciales, por lo que resulta muy difícil poder detectar las adulteraciones en dicha bebida. A este respecto, Levin (2) en el año 1941 cita algunos fraudes en la obtención de la ginebra.

El primer análisis sobre la composición en Etanol, ésteres y aldehidos que se encuentran en esta bebida es debido a Frank (3) en 1943.

En cuanto a la producción de ginebras en Inglaterra, Simpsom (4) en 1966 publicó un trabajo interesante con respecto a la obtención de ginebras a partir de las bayas del *Juniperus Communis* y en 1979, Clutton y col. (5) realizaron un estudio por cromatografía gaseosa y espectrofotometría de masas sobre los constituyentes del aroma de la ginebra.

En España nos encontramos con los trabajos de Charro y col. (6) en 1968, en los que analizan las ginebras por cromatografía en fase gaseosa, pero en los cromatogramas solo se detectan etanol y agua.

PARTE EXPERIMENTAL

Material y aparatos

Se efectuaron los ensayos en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer 990 con detector de ionización de llama, con registrador Perkin-Elmer Recorder 56. Integrador Perkin-Elmer modelo Sigma 15, en las siguientes condiciones:

– Columna de vidrio 15 por ciento de Carbowax 1500 sobre Chromosorb W 80/100.

Temperatura máxima 200°C

Temperatura del detector 150°C

Temperatura del inyector 150°C

Temperatura de la columna 60°C

Gas portador: Nitrógeno con un flujo de 35 ml/min.

Atenuación 4 por ciento

Velocidad de registro 10 mm/min.

– Columna al 5 por ciento SP-2100/0,1 por ciento – SP-401 sobre 100/120

Supelcoport. Temperatura máxima 225°C

Temperatura del detector 200°C

Temperatura del inyector 200°C

Temperatura de la columna 100°C

Gas portador: Nitrógeno con un flujo de 35 ml/min.

Atenuación 16 por ciento

Velocidad del registro 10 mm/min.

- Columna al 15 por ciento Carbowax 20 M sobre Chromosorb W-4P 8/100
- Temperatura máxima 225^oC
- Temperatura del detector 220^oC
- Temperatura del inyector 220^oC
- Temperatura de la columna 130^oC
- Gas portador: Nitrógeno con un flujo de 35 ml/min.
- Atenuación 16 por ciento
- Velocidad del registro 10 mm/min.

Reactivos

- Alcohol etílico absoluto, Merck. Erba
- Alcohol metílico, Merck
- Alcohol de caña. Azucarera de Minasierra S.A. (Motril)
- Acetaldehído, Merck
- Acetato de Metilo, Merck
- Acetato de etilo, Merck
- Formiato de etilo, Merck
- 2-Butanol, Merck
- Propanol, Anala-R
- Isobutanol, Merck
- 2-Pentanol, Merck
- Butanol, Merck
- Alcohol isoamílico, Merck
- Alcohol amílico, Merck

Patrones

- alfa-Pineno (G^a de la Fuente)
- beta-Pineno (G^a de la Fuente)
- 4-Terpinenol (Koch. Light-Lab)
- Limoneno (G^a de la Fuente)
- Acetato de bornilo (G^a de la Fuente)
- Terpinoleno (G^a de la Fuente)
- Linalol (G^a de la Fuente)
- alfa-Terpineol (G^a de la Fuente)

Muestras analizadas

- Ginebra elaborada con alcohol de caña
- Ginebra elaborada con etanol comercial

Preparación de la muestra de ginebra

Se ha preparado una muestra con etanol comercial y otra muestra con alcohol de caña para comprobar si la extracción es idéntica en ambos casos. Para ello las bayas de enebro trituradas se maceraron en etanol comercial y de caña de 70° G.L. aproximadamente. Se separaron del destilado los productos de cabeza y de cola y el corazón se sometió a una segunda destilación. El redestilado así obtenido se diluyó con agua destilada hasta una concentración alcohólica de 40° G.L.

I. Análisis Cualitativo

Los componentes se identificaron por adición de supuestos componentes puros, así como por los tiempos de retención.

La figura 1 muestra el cromatograma correspondiente al destilado obtenido con alcohol de caña.

La figura 2 corresponde al cromatograma de la ginebra ya elaborada, ambos cromatogramas obtenidos en la columna de Carbowax 1500.

FIGURA I

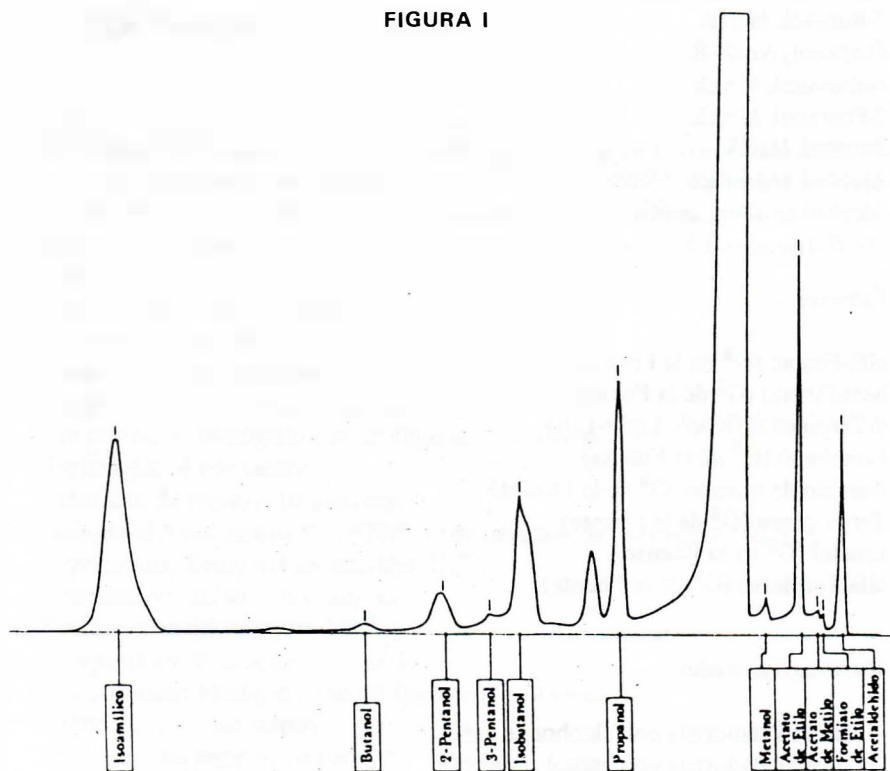
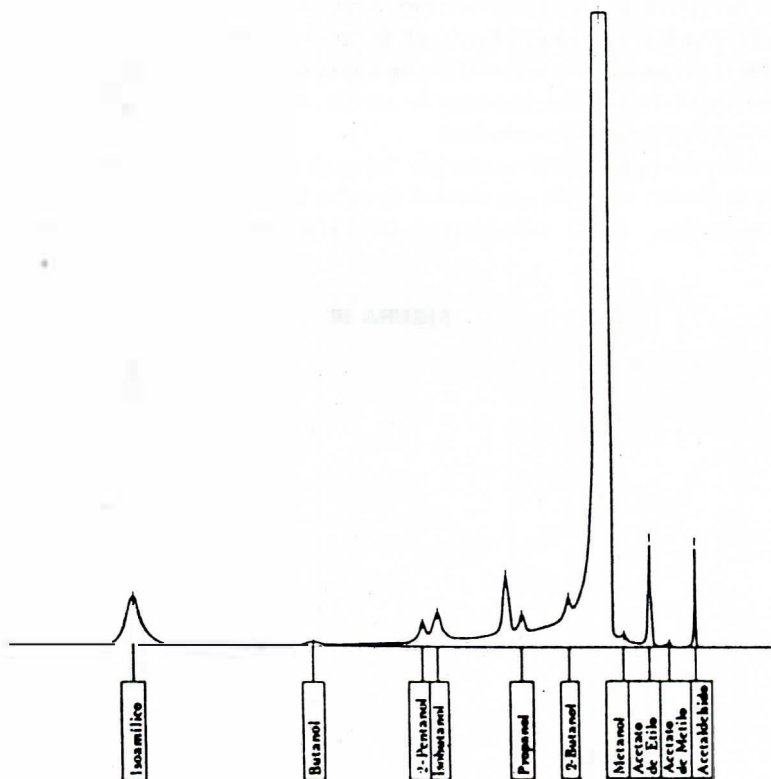


FIGURA II



Asimismo las figuras 3 y 4 corresponden a los cromatogramas de la ginebra, empleando en estos casos las columnas de SP y de Carbowax 20 M. respectivamente.

II. Análisis Cuantitativo

Se ha realizado en la muestra de ginebra preparada y en un integrador Perkin-Elmer, mod. Sigma 15. Los resultados obtenidos para las tres diferentes columnas se representan en las Tablas V, VI y VII.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

En el estudio realizado por C.G.L. de la ginebra preparada por nosotros, aparecen los siguientes alcoholes, aldehidos y ésteres:

a) En la preparada por maceración de bayas de enebro en alcohol de caña, se detectan: acetaldehído, Formiato de etilo, Acetato de metilo, Acetato de etilo, Metanol, Propanol, Isobutanol, 2-Pentanol, Butanol y Alcohol isoamílico.

b) En la preparada por maceración de bayas de enebro en Etanol comercial se encuentran: Acetaldehído, Acetato de metilo, Acetato de etilo, Metanol, Propanol, Isobutanol y alcohol isoamílico.

Con respecto a los componentes que integran el aceite esencial se observa:

a) En la ginebra obtenida con alcohol de caña: alfa-Pineno, beta-Pineno, Limoneno, Terpinoleno, Linalol, 4-Terpinenol, alfa-Terpineol, Acetato de bornilo.

FIGURA III

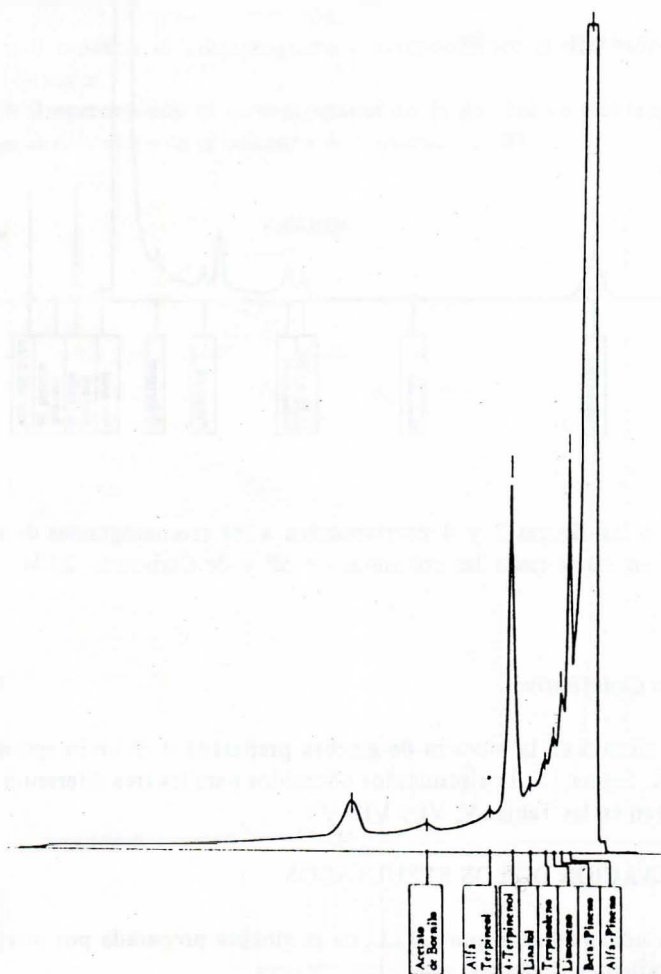
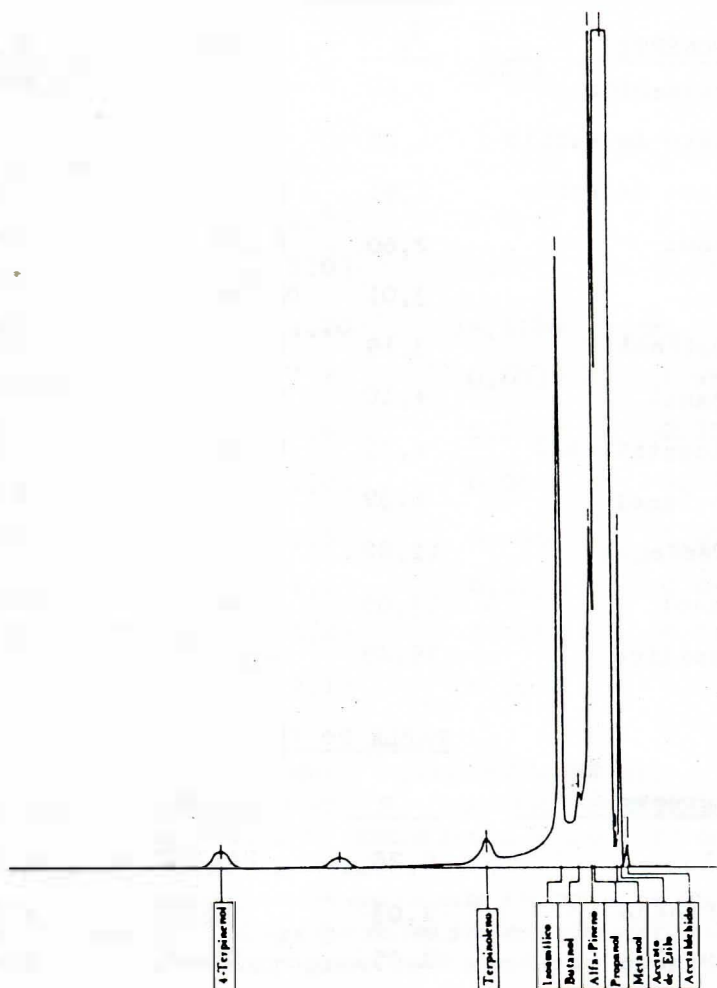


FIGURA IV



b) En la ginebra preparada en Etanol comercial: alfa-Pineno, beta-Pineno, Limoneno, Terpinoleno, Linalol, 4-Terpinenol y Acetato de ñornilo.

En la columna de Carbowax 20 M preparada especialmente para detectar alcoholes, aldehidos, ésteres y componentes integrantes del aceite esencial se pudieron identificar los siguientes componentes:

a) En ginebra obtenida con alcohol de caña: Acetaldehido, Acetato de etilo, Metanol, Propanol, alfa-Pineno, Butanol, Alcohol isoamílico, Terpinoleno y 4-Terpinenol.

b) En la preparada con Etanol comercial, se encontraron los mismos componentes pero en concentraciones inferiores.

TABLA Nº V

<u>COMPONENTES</u>	<u>T_R</u>	<u>AREA</u>	<u>C</u>
Acetaldehido	0,66	0,0454	0,0545
Acetato de metilo	1,68	0,0032	0,0039
Acetato de etilo	1,91	0,0753	0,0904
Metanol	2,60	0,0043	0,0052
Etanol	3,01	82,7494	99,3560
2- Butanol	3,19	0,0431	0,0010
Propanol	4,10	0,0916	0,0518
No identificado	4,79	0,0663	0,1100
Isobutanol	6,39	0,0226	0,0796
2- Pentanol	11,82	0,0008	0,0272
Butanol	13,05	0,0059	0,0072
Isoamílico	15,49	0,1775	0,2132

TABLA Nº VI

<u>COMPONENTES</u>	<u>T_R</u>	<u>AREA</u>	<u>C</u>
Etanol	0,28	24,7782	99,0277
alfa-Pineno	1,03	0,0601	0,2093
beta-Pineno	1,05	0,0604	0,1093
Limoneno	1,29	0,0266	0,0927
Terpinoleno	1,53	0,0302	0,0426
Linalol	1,92	0,0019	0,0097
4-Terpinenol	2,68	0,0754	0,2626
alfa-Terpineol	3,61	0,0026	0,0140
Acetato de bornilo	4,51	0,0093	0,0324
No identificado	7,20	0,0164	0,0574

TABLA Nº VII

<u>COMPONENTES</u>	<u>T_R</u>	<u>AREA</u>	<u>C</u>
Acetaldehido	0,73	0,0036	0,0096
Acetato de etilo	0,83	0,0595	0,1575
Metanol	1,03	0,0072	0,0091
Etanol	1,20	36,3788	96,1091
Propanol	1,44	0,6036	1,5954
alfa-Pineno	1,69	0,2750	0,7268
Butanol	2,05	0,0628	0,1660
Isoamílico	2,55	0,4065	1,0744
Terpinoleno	4,63	0,0200	0,0529
No identificado	8	0,0154	0,0407
4-Terpinenol	12,17	0,0022	0,0585

Podemos de todo lo anterior afirmar tiempo, mayor número de componentes sávido-aromáticos que el alcohol etílico comercial de igual concentración. Por tanto, el alcohol de caña sería el de elección para la preparación de ginebras de calidad.

La ventaja que pudiera obtenerse con respecto a la rapidez del análisis en la columna de Carbowax 20 M —ya que en una sola inyección podrían detectarse conjuntamente todos los componentes sávido-aromáticos— queda disminuída por el hecho de que esta columna posee menor poder de resolución que las específicas de alcoholes y de esencias.

BIBLIOGRAFIA

1. Boletín Oficial del Estado, 9-X-1981.
2. LEVIN, H.J. — Am. Wine y Lignoz, J. 7, núm. 9, 26, 33 (1941).
3. FRANK, M. — Chem. Anl., 15, 577 (1943).
4. SIMPSON, A.C. — Process Biochem., 7, 355, (1966).
5. CLUTTON, D.N.; EVANS, M.B. — J. Chromatogr. 167, 409-19 (1979).
6. CHARRO ARIAS, A. y Simal Lozano, J. — An. Real. Acad. Farm. 32, 543 (1968).