# DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

# CONTRIBUCION AL ESTUDIO ANALITICO DE LOS CONSTITUYENTES DEL RON (Parte I)

M. Villalón Mir, H. López G.ª de la Serrana y M.ª C. López Martínez

## RESUMEN

Se han analizado, por métodos convencionales, muestras comerciales de ron. La determinación de algunos componentes volátiles mayoritarios contribuye en gran medida, de acuerdo con la literatura, a la definición de la calidad preparativa de estos productos, y permite distinguir los rones de otras bebidas alcohólicas.

Por otro lado, y en relación con el envejecimiento en madera de roble, en este trabajo se hace una contribución complementaria al intentar establecer un CONTROL DE CALIDAD por "estudio comparativo" entre muestras de rones de procedencia conocida que han sido sometidos a maduración en barricas de roble y una serie de muestras de rones elegidos al azar en distintos establecimientos comerciales.

## SUMMARY

The volatile flavor components of samples commercial rums have been analyzed by conventional chemical methods. These determinations according to the bibliographic references and this study, suffice to distinguish rums from virtually all other spirits.

A comparative study by these chemical methods of volatile flavor components which make up rums maturations obtained from distilleries being possible to verify the source personally and those from other comercial rums.

## INTRODUCCION

La producción de ron consta de una serie de operaciones, cada una de las cuales, a su vez, presenta diferentes modalidades, que conduce a una amplia gama de variedades. Los factores que principalmente influencia el carácter de esta bebida están relacionados con la producción del alcohol de caña y con el envejecimiento del mismo (1): a) variedad de la caña de azúcar; b) las melazas o los siropes presentes; c) las clases de levaduras de ron que se usan; d) la rapidez y la duración de la fermentación; e) el grado alcohólico al cual el ron es destilado; f) la presencia o carencia de ciertas bacterias; g) componentes añadidos para reforzar el sabor o el color, como por ejemplo el caramelo; h) el tiempo de envejecimiento en el barril y el grado alcohólico al cual es embotellado.

La composición química de estos aguardientes depende fundamentalmente de los dos primeros factores mencionados y sobre ellos existen datos precisos en la bibliografía (2). Estas sustancias diferentes del etanol y del agua, que frecuentemente representan menos del 3 por 100 del peso total, ofrecen a su vez muy diversa naturaleza.

Consecuencia lógica de la presencia de ácidos en líquidos fuertemente alcohólicos es la formación de ésteres, que en mayor o menor proporción se encuentran en el brandy, ron y whisky (3). De todos los ésteres presentes en estas bebidas, el acetato de etilo es el más abundante y se establece una diferenciación entre aguardientes genuinos y falsificados de acuerdo con el contenido en este componente. Pequeñas cantidades de ésteres de mayor peso molecular, también presentes en los aguardientes, al igual que los ácidos juegan un importante papel en el aroma fuerte típico de estas bebidas destiladas (4).

De todos los aldehidos presentes en los aguardientes, el acetaldehido es el más abundante y su formación tiene lugar durante la fermentación alcohólica (5). Este componente contribuye significativamente en el aroma de los aguardientes envejecidos y al contener lo verdaderamente interesante es su cuantitativa. DUKHOVNYI (6) obtiene valores muy bajos o nulos de aldehidos en los alcoholes rectificados; por el contrario las cifras más altas corresponden a los brandys embotellados. En los whiskys, el contenido en aldehidos de las muestras sospechosas es más bajo que en las auténticas de la misma marca, lo cual prueba el empleo de alcoholes rectificados convenientemente diluidos. Para los rones, en general, encuentra pequeñas cantidades de aldehidos menores incluso que en los whiskys. Este mismo autor, para los rones, encuentra unas cifras en ésteres inferiores a las determinadas en el brandy y whisky.

## PARTE EXPERIMENTAL.-

Muestras analizadas.

Las determinaciones analíticas se han realizado en veinticuatro muestras

de marcas comerciales de ron, de las que 19 corresponden a la modalidad de "ron blanco" y 5 muestras, las numeradas 2, 12, 14, 17 y 19, a las de "ron dorado". El hecho de haber analizado menor número de rones dorados es debido a la menor existencia de los mismos en el mercado. Al reflejar los datos analíticos hemos asignado a los rones números del 1 al 24.

Asimismo estas determinaciones se han llevado a cabo en muestras de rones elaborados por una destilería de reconocido prestigio y que ha colaborado con nosotros en la realización del presente trabajo al proporcionarnos muestras de origen cierto y edades conocidas, maduradas en barricas de roble a lo largo de diferentes periodos de tiempo. Al reflejar los datos analíticos a estos les vamos a llamar "rones madurados", por haber sufrido ciertamente el proceso de envejecimiento.

# Metodología general.

A las muestras analizadas les hemos practicado las determinaciones físicas y químicas descritas en los Métodos Oficiales de Análisis del Ron (7 y 8), existentes en España, que comprenden: acidez volátil, total; grado alcohólico, extracto seco reducido, extracto seco total, ésteres, aldehidos, azúcares reductores, sacarosa y pH.

## RESULTADOS Y DISCUSION.-

"Rones madurados". Rones comerciales.

En la Tabla I se exponen los resultados obtenidos al aplicar las técnicas análiticas a los "rones madurados" y en la Tabla II se exponen los correspondientes a los rones comerciales analizados.

De acuerdo con los datos reflejados en la Tabla I, observamos cómo la acidez aumenta a medida que el ron madura en el interior del tonel. Este aumento lleva consigo una disminución en los valores de pH. La acidez toma valores que oscilan entre 8,20 mg ácido acético/100 ml alcohol absoluto para el ron de un año y 46,30 mg para un ron de cuatro años. Al comparar estos resultados obtenidos por nosotros con los encontrados en bibliografía para brandy y whisky (9), se observa que la acidez es menor en el ron que la permitida para estos dos últimos aguardientes.

En relación a los ésteres, aumenta su contenido a medida que transcurren los años de maduración, fundamentalmente el acetato de etilo como hemos podido comprobar en otro trabajo complementario. Al contrario de lo que sucede con los aldehidos, éstos disminuyen con el paso de los años debido a una serie de oxidaciones y esterificaciones, las cuales llevan una disminución en la concentración de acetaldehido, favoreciendo la formación de acetato de etilo. Estos resultados concuerdan muy bien con los encontrados por KOZUB (10) al estudiar los cambios que se producen en la composición del brandy durante

Tabla I.- Resultados obtenidos en los "Métodos oficiales de Análisis del Ron" para "rones madurados".

AÑOS DE	Ac. Volátil	Ac. Total	GRADO ALCOHOLICO	ESTERES*	ALDEHIDOS*	AZUCARES		AT	EST	ESR	CARAMELO	рН
MADURACION						Sacarosa g/l ron	Glucosa g/I ron	g/l ron	g/l ron	g/l ron	(colorante (natural)	
RON DE 1 AÑO	8.20	11,25	59,90	5.30	7,12	0.97	_	0,97	1,30	0,33	_	6,5
RON DE 2 AÑOS	19.35	25.75	59.4"	12,19	4,80	0,54	_	0,54	2,10	1,56	_	6,1
RON DE 3 AÑOS	32,00	38,00	59.20	19,50	3.95	0.11	_	0.11	2,14	2,03	_	5.3
RON DE 4 AÑOS	46,30	54.5	58,8"	28,41	3,27	0,05	_	0.05	2,28	2,23	_	3,5

Los resultados vienen expresados en mg de componente/100 ml de algohol absoluto.

Tabla II.- Resultados obtenidos en los "Métodos oficiales de Análisis del Ron", para "rones comerciales".

RONES COMERCIALES	Ac. Volátil* (ac. acético)	Ac. Total* (ac. tartárico)	GRADO ALCOHOLICO		ESTERES*	AI.DEHIDOS*	AZUCARES		AT	EST	ESR	CARAMELO	рН
			Declarado	Determinado	(acetato etilo)	tacetaldehido)	Sacarosa g/l ron	Glicosa g/l ron	g/l ron	g/l ron	g/l ron	(colorante (natural)	
RON N.º 1	10.00	12.50	400	390	18,50	7,85	3.90	0.13	4.03	5,80	1.77		6.3
RON N.º 2	30,00	47.50	400	39.50	25,40	16.87	11,40	0,55	11.95	12.74	0.79	+	3,8
RON N.º 3	17.50	45,50	40°	40.60	35.75	14.87	3,60	3.43	7.03	10.6	3,57		4
RON N." 4	5.10	8.98	40"	41,60	12,75	4,30	2,50	1,36	3.86	6,25	2.39		7.3
RON N.º 5	8.75	18.75	400	40,6"	7,24	3,20	3,40	_	3.40	8.40	5.00	_	6,1
RON N.º 6	0	0	400	33,5"	3,25	3,30	7,60	0,22	7,82	9,34	1,52	1	9
RON N." 7	10.16	10.50	400	40.6"	13,50	11,82	3.40	0.09	3,49	6,94	3,45	_	7
RON N.º 8	0	0	400	31.6"	8,75	3,97	6,70	0,09	6,79	7,00	0,21	_	8.3
RON N.º 9	0	0	400	39.50	3.25	2,90	1,20	0.11	1,31	2,74	1.43	_	8,9
RON N." 10	3,25	22.25	400	40,70	2,30	2,75	().9()	0.30	0,93	1,86	0,93	_	6
RON N." 11	15,00	9,40	4()0	39,50	9,40	9,25	1.30	0,08	1,38	5,96	4,58	_	6,9
RON N." 12	32.50	52.50	4()0	40.50	9.50	8,50	9.30	0.80	10.10	13,69	3,59	+	3,6
RON N.º 13	33,75	51,25	4()0	41,50	56,25	38.50	5.50	1.23	6.73	9,54	2.81	_	5,1
RON N." 14	37,50	57,32	4()0	40,70	16,25	8,32	7,80	2.50	1(),3()	11,61	1.31	+	3,5
RON N.º 15	()	()	4()0	39,5"	2,35	1.54	6,60	_	6,60	6,71	0.11	_	8.1
RON N.º 16	17,50	32,50	400	40,6"	19,81	5,90	0.12	3,01	3,13	6,56	3.43	_	5
RON N.º 17	17,50	41,32	4()"	390	20,50	6,25	0,35	3,01	3,36	6,94	3,58	+	4.9
RON N." 18	10,13	25.36	40"	37,60	11,90	12,10	3,20	0,80	4,00	12,34	8.34	_	6,3
RON N.º 19	27,50	44,30	40°	40.50	30,11	13,82	7,90	0,09	7,99	8,95	0,96	+	4.4
RON N.º 20	()	0	4()0	34,90	28,00	5,15	0,90	0,08	0,98	2,71	1.73	_	8,2
RON N.º 21	()	0	4()"	41,80	10,50	4,85	1,50	0,30	1,80	2,12	0,32	_	8
RON N.º 22	7,45	11,52	40°	38.6"	15.75	10,75	4,50	1,38	5,88	5,92	0,04	_	6.5
RON N." 23	0	0	40°	41.9"	18,80	2,75	6,85	-	6,85	7,08	0,23	_	8,7
RON N." 24	0	0	4() <sup>o</sup>	40,040	3,75	1,32	1,80	0.35	2,15	5,49	3,34	_	8,5

<sup>\*</sup> Los resultados vienen expresados en mg de componente/100 ml de alcohol absoluto.

AT - Azúcares totales.

AST - Extracto seco total.

ESR - Extracto seco reducido,

AT - Azúcares totales,

EST - Extracto seco total.

ESR - Extracto seco reducido.

el envejecimiento (Figura 1). Desde este punto de vista el ron no se diferencia de cualquier otra bebida alcohólica que haya sufrido el proceso de maduración en barricas de roble o encina. En donde sí existe diferencia es en la distinta concentración en que van a encontrarse cada uno de estos congenéricos una vez finalizado el proceso de envejecimiento.

#### FIGURA I

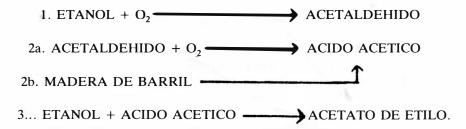


Figura 1.- Transformaciones que sufre el etanol durante el proceso de envejecimiento.

De igual manera el grado alcohólico disminuye ligeramente con la maduración; la causa al parecer se debe en parte a la evaporación del etanol, al no madurar el ron en barriles con cierre hermético, y en parte a todas las reacciones de oxidación y esterificación que tienen lugar durante el envejecimiento.

Se sabe que el ron en contacto con la madera del tonel va extrayendo lignina, taninos, hemicelulosa, saponina, fenoles, colorantes, materias pécticas, minerales, trazas de proteínas y ácidos orgánicos. Lo que llevaría consigo un aumento de E.S.R. (Tabla I), a medida que transcurre el tiempo de maduración.

En relación a los azúcares cabe destacar que en los rones madurados no se ha detectado glucosa. La sacarosa se encuentra en pequeña cantidad y disminuye ligeramente con el tiempo.

Estos resultados a su vez han sido representados en la Figura 2.

De todos los análisis practicados a estas muestras, el único que no viene recogido en los citados Métodos de Análisis de Ron, es la determinación de caramelo. Para esta determinación hemos seguido la técnica cualitativa de BU-HRER (11). El hecho de haber determinado caramelo es debido a que nuestra reglamentación, a diferencia de otras reglamentaciones extranjeras en materia de aguardientes, permite la adición de este colorante natural al ron, una vez elaborado a fin de intensificar el color dorado que adquiere esta bebida como consecuencia del proceso de envejecimiento.

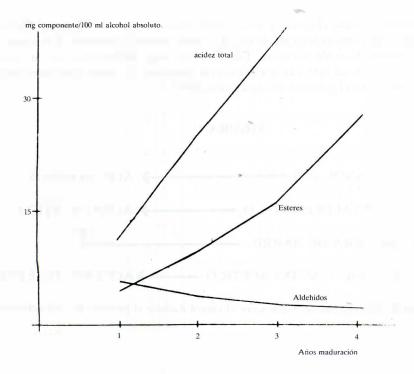


Figura 2.- Variación de los congenéricos en muestras de ron el proceso de maduración.

En la determinación de caramelo llevada a cabo en los "rones madurados" (Tabla I) los resultados fueron negativos, ya que estas muestras van tomando el color dorado de una manera natural al contacto del ron con la madera de roble, extrayendo una serie de sustancias y entre ellas ácido quercitánico, al cual se debe este color amarillento típico que presentan los aguardientes envejecidos en toneles de madera de roble.

No sucede así con los "rones dorados" del comercio analizados, que corresponden a las muestras codificadas n.ºs 2, 12, 14, 17 y 19. Estos deben en parte su color amarillento al caramelo encontrado en los mismos, aunque no se descarta la posibilidad de que hayan sido sometidos a un proceso de envejecimiento mayor, y de ahí parte de esta tonalidad dorada, lo cual ponemos de manifiesto como consecuencia del mayor contenido en ácidos y ésteres que presentan estos "rones dorados" respecto a sus homólogos blancos (Tabla II). Valores, por otra parte, más en concordancia con los encontrados para estos ácidos y ésteres en los rones madurados.

Asimismo, podemos destacar que un 50% de las muestras de más bajo precio, presentan un contenido en etanol inferior a 40° (Rones n.ºs 6, 8, 18 y

20), y en ellas no se ha encontrado ácido acético; estos rones presentan un pH básico y a la vez se caracterizan por presentar unos niveles en acetato de etilo por debajo de la media encontrada en los rones comerciales analizados.

El resto de los rones blancos y dorados tienen valores de pH ligeramente ácido o próximo a la neutralidad y dentro de los límites encontrados para las muestras maduradas. En el 75% de las muestras de más precio, rones n.ºs 6, 9, 10, 15 y 24, el contenido en ésteres y aldehidos es inferior al encontrado en el resto de los rones comerciales, y estos últimos presentan valores similares a los determinados en las muestras maduradas analizadas. En esto coincidimos con LOPEZ GONZALEZ (12), quien detecta cifras bajas de ésteres y aldehidos en las muestras procedentes de aguardientes sospechosos.

Para el E.S.R. la legislación española establece que no excederá del 4 por mil en peso del producto. Todos los rones analizados, así como los rones madurados cumplen esta normativa. Sólo dos muestras, numeradas 5 y 18, presentan un E.S.R. superior a este límite.

El E.S.T. es la suma de E.S.R. y de los azúcares totales. En los rones con alto valor de E.S.T. son estos azúcares los que contribuyen en mayor proporción al mismo.

## CONCLUSIONES .-

Se ha observado que durante el proceso de maduración del ron se origina un aumento progresivo de la acidez volátil consecuente con la disminución paulatina de pH y una elevación gradual del contenido de ésteres al mismo tiempo que descienden las concentraciones de aldehidos y sacarosa, siendo el contenido en acetaldehido y acetato de etilo de las muestras sospechosas más bajo que en las auténticas de la misma marca.

A su vez en las muestras genuinas el acetato de etilo está siempre en cantidades superiores al acetaldehido, al contrario de lo que sucede en las muestras sospechosas en donde el acetaldehido es el componente mayoritario. El estudio de la relación existente entre ambos componentes puede ser un primer índice que nos oriente sobre la autenticidad o no del ron objeto de análisis.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) KAMPER, H. W. Chem. Tech. Rev., 22 (14), 433 (1968).
- (2) FAGERSON, L.S., YOKOTA, M. J. Food Sci. 36, 189 (1971).
- (3) GUAEGI, F.; CRETTENAUD, I. Rev. Suisse Vitic. Arboric. Hortic. 13 (3), 151 (1981).
- (4) LIEBICH, H.; KOENIG, W.; BAYER, E. J. Chromatogr. Sci., 8 (9) 527 (1970).
- (5) LALLI, N.; EZKK, P.; HEIKKI, S. J. Food Sci. 33 (1), 88 (1968).
- (6) DUKHONVI, A.; NACHEVA, T.A. Vinodel. Vinograd. 24 (3-4), 307 (1975).
- (7) BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO. "Reglamentación Especial para la elaboración, circulación y comercio del ron" (7-VI-1975).

- (8) BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO. "Métodos oficiales de Análisis del ron". (24-X-1985).
- (9) SUOMALAINER, H.; NYKANEN, L.; SUOMEN KEMISTILEHTI. Vinodel. Vinograd. 39, 252 (1966).
- (10) KOZUB, C.J.; MAKAKOUA, Z.A. Vinodel. Vinograd, 37 (17, 33 (1982).
- (11) BUHRER, F. Citado por Simal Lozano, J. en Anales de Bromatología, XVII, 74 (1965).
- (12) LOPEZ GONZALEZ, A. Anales de Bromatología. XVI, 125 (1964).
- (13) BENITEZ, J.; ARRARAS, J.E. "Manual de métodos analíticos de la Planta Piloto de Ron de Río Piedras". Universidad de Puerto Rico (1971).