

ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DE RONES MEXICANOS

*A. Manjarrez y M. García**

Contribución No. 228 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, julio 13, 1966.

Aun cuando se han descrito varios métodos para analizar bebidas alcohólicas por medio de la cromatografía en fase de vapor (cfv), en el presente trabajo se describe un nuevo método empleado para analizar varios rones mexicanos, que no implica extracciones o destilaciones previas (1-6), ya que la muestra se inyecta directamente en el cromatógrafo con lo cual se obtienen resultados más representativos (7).

Los análisis preliminares se llevaron a cabo con líquidos de partición, en Chromosorb W, empleados anteriormente para el análisis de bebidas espirituosas (8, 9) y los resultados se encuentran en las columnas (a), (b) y (c) de la Tabla I.

Cuando se emplea glicerina como líquido de partición, no se logra separar el acetato de metilo del acetato de etilo, ni el metanol cuando se encuentra en pequeña proporción, del etanol, como es el caso en este tipo de bebidas [columna (a) de la Tabla I].

Empleando "Castorwax", se puede separar el acetato de metilo del acetato de etilo, pero no al metanol del etanol [columna (b) de la Tabla I].

* Tomado en parte de una tesis que presentó María García a la Facultad de Ciencias Médicas y Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, para obtener el Título de Químico Farmacobiólogo.

Si se emplea "Ucon polar" se logra separar el metanol del etanol pero la acetona y el metanol tienen el mismo tiempo de retención [columna (c) de la Tabla I].

Se ensayaron otros líquidos de partición que aparecen en la Tabla I, en las columnas (d) a la (g). Por unas u otras razones, tampoco satisficieron la resolución requerida.

Cuando se emplea la mezcla de empaque con glicerina y Carbowax en relación 1 a 1, [columna (h)] no se separan la acetona, el acetato de metilo y el acetato de etilo, ni el acetal del metanol ni el n-propanol del isobutanol, ni el alcohol isoamílico del n-amílico.

Pero en cambio, cuando se usan tres partes de Carbowax 600 y una parte de Carbowax 1540 empacados en ese orden [columna (i)] se obtiene una buena separación de doce componentes, con excepción de la acetona y el acetato de metilo (que dan tiempos de retención semejantes) y el acetal y el acetato de etilo que se pueden diferenciar mediante una hidrólisis ácida.

De los datos de la literatura, se sabe cuales son los componentes volátiles normales en este tipo de bebidas, por lo que no se creyó necesario coleccionar las distintas fracciones e identificarlas del modo generalmente usado, mediante espectros en el infrarrojo, de resonancia magnética nuclear y de masas. Por lo tanto, la identificación de los distintos componentes que aparecen en el cromatograma, se llevó a cabo por medio de sus tiempos de retención relativos y por el método de adición (10).

Por último, para el análisis cuantitativo de los distintos componentes de la mezcla, se añadió alcohol amílico normal como testigo interno (10), ya que ninguno de los rones analizados contiene este componente. La relación área del componente/área del alcohol amílico se graficó contra concentraciones conocidas de cada componente. Para comprobar la exactitud del método se analizaron mezclas testigo y los resultados obtenidos fueron excelentes.

Los valores así obtenidos para los rones analizados se encuentran en la Tabla II.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un cromatógrafo Aerograph HY-FI, modelo 600 D, con

TABLA I
TIEMPOS DE RETENCIÓN RELATIVOS

COMPONENTES	COLUMNAS									
	Glicerina (a)	Castor- wax (b)	Ucon polar 50 HB-2000 (c)	Dietilen- glicol (d)	Carbowax 600 (e)	Carbowax 1540 (f)	Carbowax 20 M (g)	Carbowax 20 M y glicerina (h)	Carbowax 600 y 1540 (i)	
Acetaldehído	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
Acetato de metilo	.4	1.2	1.1	1.6	1.6	1.5	2.1	1.6	1.4	
Acetato de etilo	.4	1.4	1.2	2.0	2.0	2.0	3.5	1.6	1.9	
Acetona	.9	1.3	1.1	1.6	1.6	1.5	1.7	1.6	1.4	
Acetal	.3	1.3	1.4	2.5	1.9	2.5	3.3	2.5	1.9	
Alcohol metílico	5.6	2.0	1.1	2.5	2.7	2.2	3.3	2.5	2.4	
Alcohol etílico	4.5	2.0	1.3	3.3	3.0	2.5	3.1	1.5	2.8	
Alcohol isopropílico	3.2	1.6	1.2	4.1	3.0	2.4	4.1	2.0	2.6	
Alcohol n-propílico	5.0	1.9	1.4	5.2	4.9	4.3	8.0	2.9	4.6	
Alcohol iso-butílico	4.2	2.5	1.7	6.6	6.7	5.7	10.7	2.9	6.1	
Alcohol n-butílico	4.7	2.7	1.9	9.2	9.0	7.6	14.1	3.8	6.8	
Acetato de iso-amilo	5.3	2.9	2.6	10.8	6.2	6.3	11.3	3.5	9.0	
Alcohol iso-amílico	5.9	3.3	2.9	17.2	13.1	11.3	26.4	4.2	12.3	
Alcohol n-amílico	6.2	3.5	3.1	24.0	13.9	12.5	28.5	4.2	15.9	

Tiempo de retención del acetaldehído = 1.0

- (a) Columna de 6 m al 26% a 75° y flujo de 26 ml/min.;
- (b) Columna de 6 m al 40% a 50° y flujo de 30 ml/min.;
- (c) Columna de 4 m al 5% a 100° y flujo de 31 ml/min.;
- (d) Columna de 5 m al 20% a 100° y flujo de 27 ml/min.;
- (e) Columna de 5 m al 20% a 90° y flujo de 27 ml/min.;
- (f) Columna de 5 m al 20% a 90° y flujo de 27 ml/min.;
- (g) Columna de 3 m al 5% a 50° y flujo de 37 ml/min.;
- (h) Columna de 6 m al 20% a 75° y flujo de 26 ml/min.;
- (i) Columna de 5 m al 20% y al 15% respectivamente, a 90° y flujo de 27 ml/min.

TABLA II
 RESULTADO DEL ANALISIS DE LOS RONES
 RONES COMPONENTES DETERMINADOS POR cv (mg/l)

	Grado alcohólico		Acetal- dehído	Acetato de metilo /acetona (c)		Acetal	Metanol	Iso-pro- panol	N-pro- panol	Iso-bu- tanol	N-bu- mol	Alcohol iso-amílico
	Aparente (a)	Real (b)		de acetona (c)	de etilo							
Potosí	39.8	40.2	63	11	22	224	46	6	254	266	0	860
Bacardi (c. blanca)	40.0	41.5	20	11	10	200	23	0	182	182	0	130
Bacardi (c. oro)	39.0	40.9	74	230	25	29	29	0	194	66	0	130
Bacardi (añejo)	39.0	40.4	80	50	30	64	47	0	206	88	0	234
Bacardi (Ext. seco)	40.0	40.8	80	38	42	70	53	0	251	141	0	223
Batey (oscuro)	35.7	37.2	60	784	48	110	40	0	428	196	0	308
Batey (claro)	36.7	38.7	35	33	10	24	44	0	176	100	0	140
Batey (Ext. añejo)	39.0	39.8	90	46	70	80	40	0	360	266	0	675
Castillo	39.8	40.8	56	158	40	254	47	0	360	160	11	550
Cortez	39.0	40.9	40	326	14	66	56	0	258	120	0	128
Catador	41.1	41.5	50	24	36	14	21	0	144	126	0	230
Palma	34.0	37.7	38	28	19	50	40	0	46	46	0	12
Bonampak	40.0	40.8	100	40	60	280	50	0	284	186	0	574
Carioca	40.0	41.5	30	60	9	50	50	0	183	140	0	0
Pizá	40.0	40.8	66	36	23	168	40	0	211	164	0	376
Kingston	36.0	36.3	10	36	9	16	40	0	0	0	0	0
Cuanabaca	34.7	37.9	72	144	51	212	50	0	330	490	11	850
Ripoll	34.7	36.7	23	208	16	54	44	0	58	32	0	80
Bacardi (c. blanca) elaborado en Cuba			40	34	42	40	40	0	193	198	0	230
Flor de Caña el- borado en Nicaragua			122	154	160	17	45	0	132	74	10	138

(a) Por determinación directa con alcoholímetro

(b) Determinado con alcoholímetro después de destilar 100 ml de acuerdo con el método convencional.

(c) No diferenciados.

detector de flama (generador de hidrógeno Varian-Aerograph, modelo A-650) acoplado a un registrador Leeds and Northrup modelo H, con integrador de disco (Disc Instruments, Inc. modelo 207). Las muestras se introdujeron por medio de una jeringa Beckman, modelo 22400.

Las columnas que se emplearon fueron de tubo de acero inoxidable o de tubo de cobre con un diámetro externo de 1/8", empacadas en la forma descrita (11) con diferentes líquidos de partición y a diferentes proporciones en soporte inerte (Chromosorb W 60/80 Johns Manville Co.). Las condiciones óptimas de trabajo para el análisis de los rones [columna (i), Tabla II] fueron:

Volumen de muestra	5 μ l
Temperaturas:	Columna, isotérmica a 90° Inyector, 50° Detector, 200°
Gases	Helio, 27 ml/min. Hidrógeno, 30 ml/min. Aire, 300 ml/min.
Sensibilidad	Amplitud: 10 Atenuación x 8

Para la determinación cualitativa se tomó una muestra de 5 μ l de cada uno de los rones y se inyectó al aparato en las condiciones anotadas, identificándose cada uno de los componentes por comparación con los tiempos de retención de componentes tipo. Hay que hacer notar que la fuerte concentración de etanol y agua en las muestras de rones afecta a los tiempos de retención de los otros componentes presentes, que son ligeramente diferentes a los obtenidos cuando se inyectan en forma pura. Además para que no hubiera duda sobre la identidad de cada componente, se usó el método de adición (10).

Para efectuar la determinación cuantitativa de los componentes de los rones, se tomaron 10 ml de cada una de las muestras por analizar y se les agregó 2 ml de la solución testigo (500 mg de alcohol n-amílico en 500 ml de agua), determinando la relación área de cada

componente sobre el área del testigo y llevando los valores así obtenidos a la tabla de calibración.

Para diferenciar el pico debido al acetal del del acetato de etilo se llevó a cabo una hidrólisis, primero de acetal puro, luego de la mezcla y finalmente de los rones.

A una solución de 2 ml de acetal en 10 ml de agua se le agregaron 2 ml de una solución al 1% y se calentó a ebullición durante 10 min. Después de enfriar se inyectó al cromatógrafo 0.5 μ l de la solución, observándose en el cromatograma los picos correspondientes a los productos producidos por la hidrólisis del acetal (acetaldehído y etanol).

Una solución de 2 ml de acetal y 5 ml de acetato de etilo en 250 ml de agua fue tratada en la misma forma, obteniéndose los picos correspondientes al acetaldehído, acetato de etilo y etanol.

A continuación se hicieron mezclas testigo de acetal, acetato de etilo y alcohol n-amílico y se cuantearon antes y después de la hidrólisis. Los resultados obtenidos fueron congruentes.

Por último, las muestras de los rones se hidrolizaron en la forma descrita antes, observándose después en el cromatograma la disminución o desaparición del pico correspondiente a la mezcla de acetal y acetato de etilo. Ninguno de los picos de los otros componentes se alteró.

ABSTRACT

A quantitative analysis of the congeners in Mexican rums by means of VPC has been developed. In this procedure identification of the components is made by comparison of the retention times observed with those of the authentic compounds.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Foussin. *Rev. Ferment* **14**, 206 (1959).
2. R. Mecke y M. de Vries. *J. Anal. Chem.* **170**, 326 (1959).
3. J. Baraud. *Bull. Soc. Chim. France*, 1874 (1961).
4. E. Sihto, L. Nykanen y H. Soumalainen *Tekn. Aikl* **19**, 753 (1962) cf. *C. A.* **58**, 13089 (1963).
5. A. D. Webb y R. E. Kepner, *Amer. and Enol Vitic.* **12**, 51 (1961) cf. *C. A.* **55**, 18004 (1961).

6. C. Bayer, *J. Gas Chrom.* 4, 67 (1966).
7. D. D. Singer y J. W. Stiles *Analyst* 90, 290 (1965).
8. "Aerograph Research Notes" Spring issue, (1960) pág. 7.
9. *Ibid*, Summer issue (1961) pág. 1.
10. A. I. Keulemans. *Gas Chromatography*. Reinhold Publishing Co., p. 26 y 31 (1957).
11. A. Blanco y A. Manjarrez, Este *Boletín*. XV, 31 (1963).