

# Aplicación de la quimiometría en la determinación de autenticidad de bebidas espirituosas

**Estrella Patricia Zayas Ruiz**

Correo electrónico: estrella@quimica.cujae.edu.cu

Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Cujae, La Habana, Cuba

**Artículo Original**

**Colm P. O'Donnell**

Correo electrónico: colm.odonnell@ucd.ie

University College Dublin, Dublín, Irlanda

**Magdalena Lorenzo Izquierdo**

Correo electrónico: magdalena.lorenzo@icidca.edu.cu

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, Cuba

## Resumen

La autenticidad de alimentos e ingredientes alimentarios constituye un problema muy importante en la actualidad para la industria, y se han aplicado muchas tecnologías para detectar adulteración y contaminación de alimentos. El objetivo del trabajo es analizar cómo la aplicación de la quimiometría permite determinar la autenticidad de bebidas alcohólicas. Se presentan resultados obtenidos en un trabajo realizado en el Colegio Universitario de Dublín (University College Dublin), Irlanda, acerca de vodka y whisky, así como sus mezclas, y otro estudio realizado en Cuba, en la Facultad de Ingeniería Química del Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría en colaboración con el Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), con datos histórico de rones y aguardientes cubanos. En el primer trabajo se emplearon tres técnicas para determinar si las bebidas puras podían ser separadas de las mezclas: la espectroscopía infrarroja media con transformada de Fourier con una celda de reflectancia atenuada, espectroscopía infrarroja cercana y espectroscopía ultravioleta visible. En el segundo se utilizaron determinaciones históricas de acidez, acetaldehído, acetato de etilo, metanol, propanol, isobutanol, isoamílico y grado alcohólico de diferentes tipos de rones añejos cubanos para analizar las diferencias entre estas bebidas y establecer la posibilidad de diferenciar el añejo Vigía del resto de los añejos cubanos a partir de esta información analítica. Se empleó el software UNSCRAMBLER para aplicar la quimiometría, se aplicaron análisis de componentes principales así como diferentes pretratamientos a los datos adquiridos experimentalmente para disminuir la dispersión de los mismos. La espectroscopía media con transformada de Fourier, la cercana y la ultravioleta visible tienen potencial para realizar la separación de vodka y whiskys puros de sus mezclas. Los rones añejos cubanos se diferencian satisfactoriamente del añejo Vigía con el empleo del análisis de componentes principales a datos químicos.

Palabras clave: autenticidad, quimiometría, bebidas alcohólicas, espectroscopía, cromatografía

Recibido: 12 de septiembre del 2012

Aprobado: 19 de diciembre del 2012

## INTRODUCCIÓN

Los problemas de autenticidad de alimentos en la forma de adulteración o descripción incorrecta han existido desde hace mucho tiempo, probablemente desde que se ofertan alimentos a la venta. Esta cuestión de la autenticidad también incluye las áreas de calidad y clasificación de alimentos. Aunque se han practicado varios tipos de fraudes de

autenticidad, el objetivo en todos los tipos es vender un producto más barato como si fuese más caro. Para poder probar que un alimento es genuino o auténtico una o más propiedades del alimento necesitan analizarse. Sin embargo, estas propiedades del alimento pueden estar en función de muchos parámetros, como por ejemplo, las condiciones de crecimiento de plantas y animales, lo que hace más difícil

determinar que el alimento sea genuino. Con relación a productos manufacturados, la venta de artículos como originales y por tanto más caros, resulta en la actualidad muy importante, por ejemplo, en las destilerías donde se produce un ron de marca registrada puede adulterarse con otro producto de más baja calidad y venderse como el original. En ocasiones, esta adulteración no constituye un problema de salud, pero por ejemplo, si la leche de cabra es adulterada con leche de vaca, más barata, las personas alérgicas podrían enfermarse gravemente, lo mismo ocurre con la adulteración de bebidas con metanol que puede causar serias afectaciones de salud. [1]

La adulteración de bebidas alcohólicas es una práctica común no solo en la fábrica sino en los lugares donde se venden las bebidas como bares y restaurantes. Esta adulteración puede afectar la credibilidad del productor y en ocasiones hasta la salud del consumidor, como en casos de rones adulterados con metanol. Numerosas técnicas se han aplicado para garantizar la calidad y autenticidad en bebidas como son: espectroscopia raman [2] e Infrarroja cercana no invasiva, espectroscopía media y cercana, [3, 4] cromatografía gaseosa de espacio superior, [5] extracción en fase sólida, espectrometría de masa con ionización mediante atomización eléctrica, [6] espectrometría ultravioleta, visible y cercana, [7] método de isótopos estables y cromatografía gaseosa, [8] etc. Analizando la industria de alimentos de forma general se tiene que Arvanitoyannis y Tzouros, presentaron una revisión muy completa sobre los métodos de control de calidad y de autenticidad en producto lácteos. El papel de los métodos de análisis multivariante unidos a los métodos de control de calidad fue reportado en esta industria. [9] Pllonel y sus colaboradores han investigado ampliamente sobre la autenticidad del queso Emmental y productos lácteos. La autenticidad de esta variedad de queso se convirtió en una materia de importancia nacional con la apertura inminente del mercado de queso en Suiza y la introducción de la etiqueta de PDO (protección denominación de origen) para el queso Emmental Suizo™ [10 - 12].

Con relación a los destilados de la caña de azúcar, Patterson P. de Souza y colaboradores estudiaron muestras de cachaza y ron, destilados de la caña de azúcar de composición similar y cuya diferenciación está sujeta a disputas comerciales y retos analíticos, mediante espectrometría de masa de iones por electroatomización en el modo de ion negativo. Se encontró que existen diferencias marcadas en los espectros y es posible encontrar juegos de iones para cada tipo de bebida, mediante la aplicación de análisis de componentes principales y análisis de clúster jerárquico. [13] Una de las autoras de este trabajo recientemente ha publicado un artículo donde ofrece una panorámica de las investigaciones más recientes que se han desarrollado en el mundo acerca de la autenticidad de alimentos conjuntamente con la quimiometría, ejemplificándose en bebidas alcohólicas fundamentalmente. Recoge referencias desde 1994 hasta el 2007, [14] además, ha

publicado un artículo reciente sobre herramientas analíticas que se pueden emplear en la diferenciación de rones añejos extra de otros añejos, resultando prometedoras las espectroscopias ultravioleta visible y la infrarroja con transformada de Fourier conjuntamente con la quimiometría. [15]

En Europa y Estados Unidos la legislación ya está preparada para garantizar que se compruebe la autenticidad de algunos productos alimenticios. [16] En Cuba también se ha comenzado con la tarea de lograr la autenticidad del ron cubano. El objetivo del trabajo es analizar cómo la aplicación de la quimiometría permite determinar la autenticidad de bebidas alcohólicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Primer estudio: Análisis de vodka y whisky

Se analizaron cinco marcas de vodka: Huzzar, Smirnoff, Boru, Imperial Dry y Tamova; y cinco marcas de whisky: Powers Gold, Bushmills, Tullemore Dew, Paddy y Jameson. Se prepararon tres mezclas de vodkas con diferentes porcentajes 10 %, 20 % y 40 % de Smirnoff en Tamova y tres mezclas de whiskys con diferentes porcentajes 10 %, 20 % y 40 % de Powers Gold en Bushmills. Se realizaron mediciones a las bebidas puras y a las mezclas, utilizando tres técnicas espectroscópicas:

**Medición en la región infrarroja media con transformada de Fourier:** Los espectros se tomaron utilizando un equipo FTIR ATI de Mattson Infinity Series. Se empleó una celda de reflectancia total atenuada. El espectro se tomó por duplicado para cada muestra realizando un blanco de aire antes de cada medición. Se midieron los espectros en el modo absorbancia de 650 a 4 000  $\text{cm}^{-1}$  para un total de 1 056 mediciones por espectro. El programa WinFirst fue empleado para la adquisición de los espectros y la manipulación de los datos.

**Medición en la región infrarroja cercana (NIR):** Se obtuvieron los espectros utilizando un espectrofotómetro (NIR Systems 6500). Se empleó una celda estándar de reflectancia circular de cuarzo. Las lecturas se realizaron en el intervalo de 400 hasta 2 498 nm con incrementos de 2 nm, para un total de 1 049 mediciones por espectro. Se tomaron dos espectros de cada medición y la media de estas mediciones se utilizó en el análisis subsiguiente. El programa NIRS3 (v.1.05) fue el empleado para el control del espectrofotómetro y la manipulación de los archivos de las mediciones espectrales.

**Medición en la región ultravioleta y visible (UV-Vis):** El blanco fue la cubeta vacía. Se usaron cubetas de cristal de cuarzo, solo la tercera muestra fue analizada con estas cubetas. La toma del espectro se realizó con un espectrómetro UNICAM 5600 series UV-Vis. El espectro se tomó en la región de 195 hasta 500 nm en el modo de absorbancia con intervalo de 1 nm para un total de 305 mediciones por espectro. El programa Aurora se empleó en la adquisición del espectro y manipulación de datos.

### Segundo estudio: Análisis de rones añejos cubanos

Se analizaron datos de 23 muestras de rones añejos, seis de los cuales fueron de añejo extra Vigía y las 17 restantes de diferentes añejos. Las determinaciones de: acidez, acetaldehído, acetato de etilo, metanol, propanol, isobutanol, isoamílico, acetal, 1-butanol, 2-metil 1 butanol y grado alcohólico (v/v), de diferentes tipos de rones añejos cubanos se realizaron en el Centro de Referencia para la Producción de Alcoholes y Bebidas (CERALBE) del Ministerio Cubano de la Industria Azucarera, de acuerdo con las normas: NC- 290:2003, NC- 291:2003 y NC- 508:2007.[17-19]

En ambos estudios los datos tomados se exportaron al programa UNSCRAMBLER v. 8.0 (CAMO ÁS, N-7401). Se empleó el análisis de componentes principales para transformar las variables originales en nuevas variables llamadas componentes principales (PC en inglés). La técnica de validación cruzada se aplicó para determinar el número de componentes principales que se necesitan en el modelo. Este procedimiento permite identificar las relaciones claves entre los datos, así como encontrar similitudes y diferencias entre ellos. Se aplicaron diferentes pretratamientos, [20] como la corrección multiplicativa de dispersión, las primera y segunda derivadas, y combinaciones de estos a los datos para mejorar la calidad de las relaciones obtenidas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de componentes principales (PCA) [21] es un método estadístico multivariante de simplificación o reducción de la dimensión de una tabla de casos y variables con datos cuantitativos, para obtener otra de menor número de variables, combinación lineal de las primitivas, que se denominan componentes principales (PC) o factores, cuya posterior interpretación permitirá un análisis más simple del problema estudiado. El PCA es una técnica exploratoria y de pretratamiento de los datos (reducción de dimensiones), como paso previo a la obtención del modelo de clasificación y permite el aislamiento de las fuentes de variación en un conjunto de datos. Esta variación debe interpretarse como información, por tanto, la operación equivaldría a extraer información de ese conjunto de datos, es decir, encontrar qué hace a una muestra diferente de otra. El PCA también cuantifica la cantidad de información útil contenida en los datos, frente al ruido presente en los mismos.

Los datos de partida en un PCA son, en general, los contenidos en la tabla de casos-variables  $n \times p$ . El proceso aborda seguidamente el cálculo de los componentes principales. Los componentes principales PC serán combinaciones lineales de las  $p$  variables  $x_1, \dots, x_p$  de la forma:

$$PC1 = a_{11}x_1 + \dots + a_{1p}x_p$$

$$PCp = a_{p1}x_1 + \dots + a_{pp}x_p$$

Donde los  $a$  representan los pesos de cada variable en cada componente.

Existirán tantos componentes  $PC1 \dots PCp$  como número de variables. Cada componente explica una parte de la varianza total, considerando esta como una manera de valorar la información total de la tabla de datos. En el PCA se suele utilizar el concepto varianza explicada, que mide el porcentaje de la varianza total que es explicado hasta el componente principal en cuestión (se trata de una varianza acumulada). Si se consigue encontrar que pocos componentes ( $k$ ) sean capaces de explicar casi toda la varianza total, podrán sustituir a las variables primitivas. Normalmente, los primeros componentes principales son lo que contienen información útil, mientras que los últimos, sobre todo describen ruido, por ello, es útil estudiar solo los primeros componentes principales en lugar del conjunto de datos de partida, porque reduce la complejidad de la matriz de datos y asegura que el ruido no sea confundido con información. Estas técnicas fueron las empleadas en este trabajo y las posibilidades de la mismas son exploradas en el análisis de los resultados que a continuación se muestran.

En el primer estudio los espectros promediados en la región infrarroja media de los vodkas y sus mezclas, aparecen en la figura 1. Debe notarse la gran similitud entre ellos y es precisamente de esa similitud que se debe extraer la diferencia, ya que ese es el objetivo del análisis de componentes principales. Se observa una región entre  $2\,279,462$  y  $2\,414,456\text{ cm}^{-1}$  donde estas curvas difieren bastante, podría considerarse ruido, y por esa razón después de muchos intentos de no lograr separación se eliminó del PCA. Aún con esto no se consigue una separación adecuada analizando todos los vodkas, por lo que se decidió realizar el análisis teniendo en cuenta solamente los vodkas Smirnoff y Tamova. Además, no se consideró en el análisis una región en la que los espectros difirieran bastante (entre  $651,8259$  y  $701,9664\text{ cm}^{-1}$ ) pues se sospechó que esa fuese la causa de la no separación obtenida. Cuando esta región no se consideró en el análisis de componentes principales, las mezclas se separaron de los vodkas puros en dos grupos, como se muestra en la figura 2.

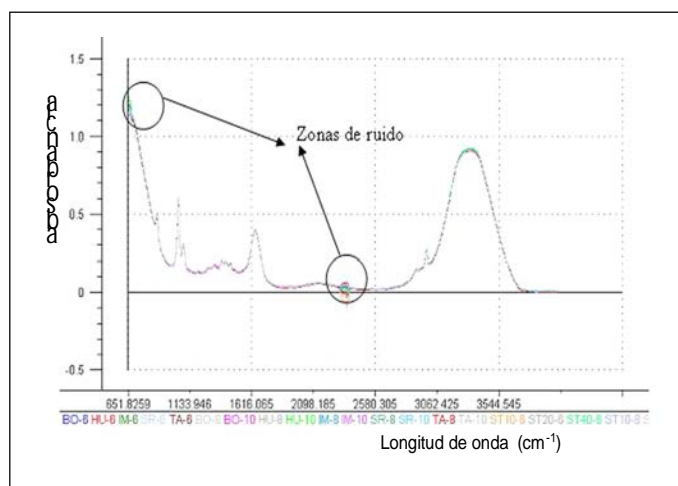


Fig. 1. Espectros promedio de los vodkas y sus mezclas.

Se observa aquí cómo de 1 056 variables originales es posible demostrar que las mezclas son distintas a los vodkas puros con solo 2 PCs.

En los espectros del whisky ocurrió un problema con la muestra 2 y el whisky Powers Gold que presentaba una forma muy diferente de los demás espectros, incluso de la misma marca, por lo que fue necesario analizar cada conjunto de muestras por separado para tener alguna conclusión del estudio. En los análisis de componentes principales se removió la región de ruido entre 2 279,462 y 2 414,456  $\text{cm}^{-1}$ , de la misma forma que para los vodkas. Para no hacer demasiado extenso el trabajo se muestra solamente el análisis de la segunda muestra (figura 3), donde se observa como el PC 1 separa al whisky con espectro diferente del resto de las muestras analizadas mientras que el PC 2 separa las bebidas puras de las mezclas. En los dos conjuntos restantes de muestras se logra separación entre puros y mezclas.

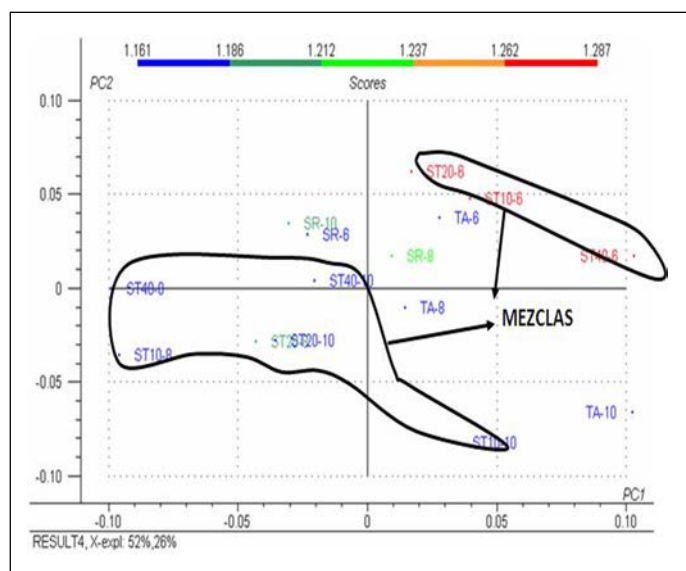


Fig. 2. Análisis de componentes principales de los vodkas Smirnoff y Tamova y sus mezclas.

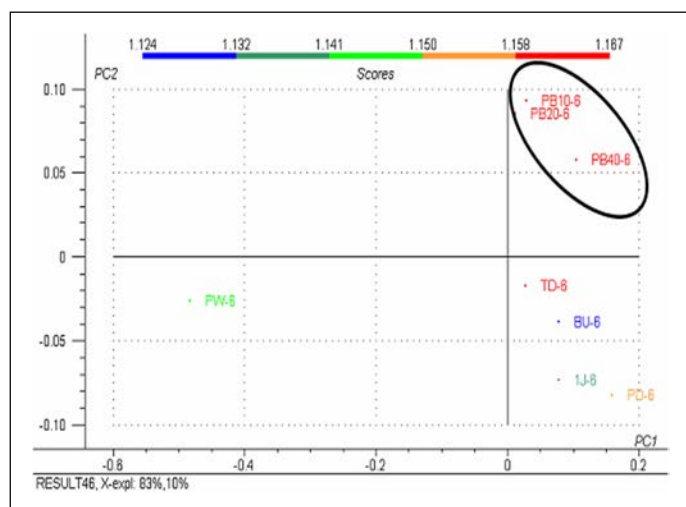


Fig. 3. Análisis de componentes principales de la segunda muestra de whisky. Se excluyó la región de ruido entre 2 279,462 y 2 414,456  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros del vodka y sus mezclas en la región cercana al espectro se muestran en la figura 4. Cuando se realizó el análisis a los datos originales no se observó buena replicación en las mediciones pero al aplicar la corrección multiplicativa de dispersión mejoró considerablemente y se pudo apreciar cómo se separan las mezclas de las bebidas puras en la figura 5. Debió existir una mejor separación y se precisó de un mayor número de muestras y mejorar las réplicas de las mediciones.

Los espectros infrarrojos cercanos del whisky tienen una forma similar a los del vodka. Cuando se realizó el análisis de componentes principales con los datos originales la replicación de las mediciones fue mala pero después de aplicar la corrección de dispersión multiplicativa se muestra claramente en la figura 6 cómo mejora la replicación existiendo una buena separación entre las bebidas puras y las mezclas.

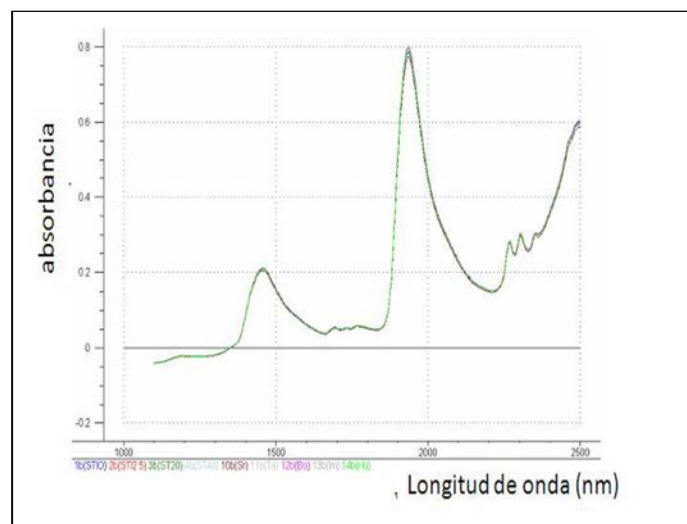


Fig. 4. Espectros infrarrojos cercanos de los vodkas y sus mezclas.

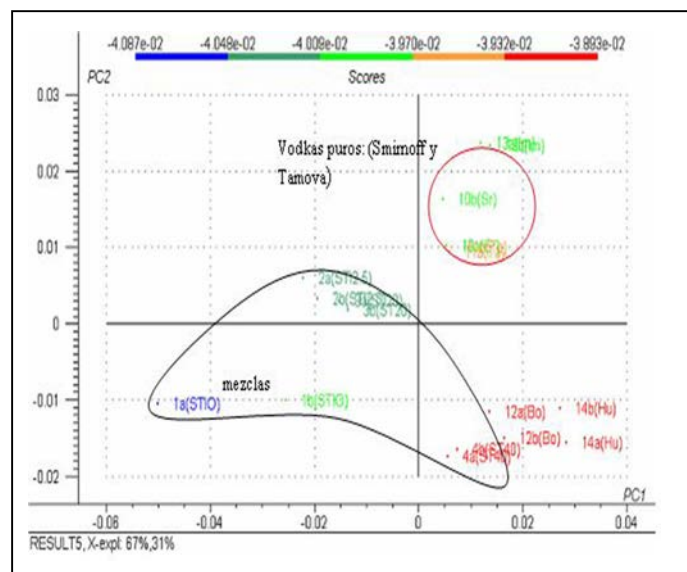


Fig. 5. Análisis de componentes principales a los espectros de los vodkas y mezclas después de aplicada la corrección de dispersión multiplicativa.

El análisis quimiométrico demuestra ser, conjuntamente con la espectroscopia cercana, una herramienta útil para la detección de la adulteración del whisky, ya que se logra una buena separación de bebidas puras de las mezclas.

Los espectros de los vodkas obtenidos, en la región ultravioleta visible del espectro, son curvas muy suaves como se muestra en la figura 7. Como puede apreciarse en la figura 8, la separación obtenida entre los vodkas puros y las mezclas es excelente. Se explica un 96 % de la varianza relacionada con la composición, en el análisis de componentes principales, por el PC 1. Se observa además, que a la derecha del gráfico están agrupados las mezclas y a la izquierda los vodkas puros. Los espectros replicaron muy bien, lo cual se observa en lo cerca que están las mediciones réplicas en el gráfico, por ejemplo 1 y 2 en las bebidas puras y 7 y 8 en las mezclas.

Los espectros de los whiskys se muestran en la figura 9. La forma de las curvas es muy diferente, lo cual no debería suceder, pero existe el pico de absorción en todas las muestras, que es mayor en estos casos al ser muestras, coloreadas.

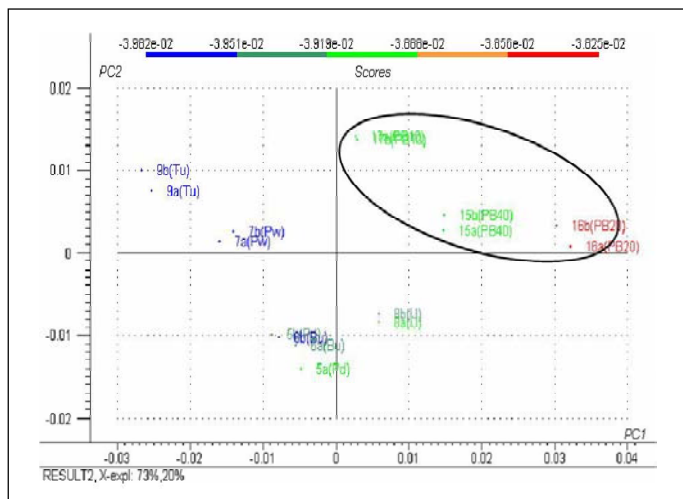


Fig. 6. Análisis de componentes principales a los whiskys y mezclas después de aplicada la corrección de dispersión multiplicativa a los espectros.

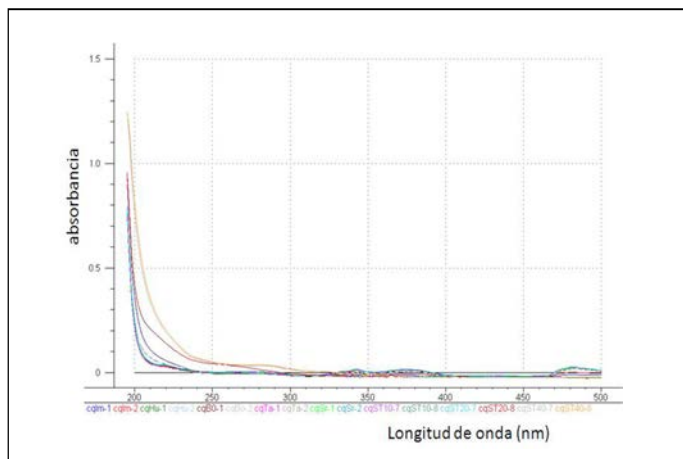


Fig. 7. Espectros de los vodkas puros y mezclas.

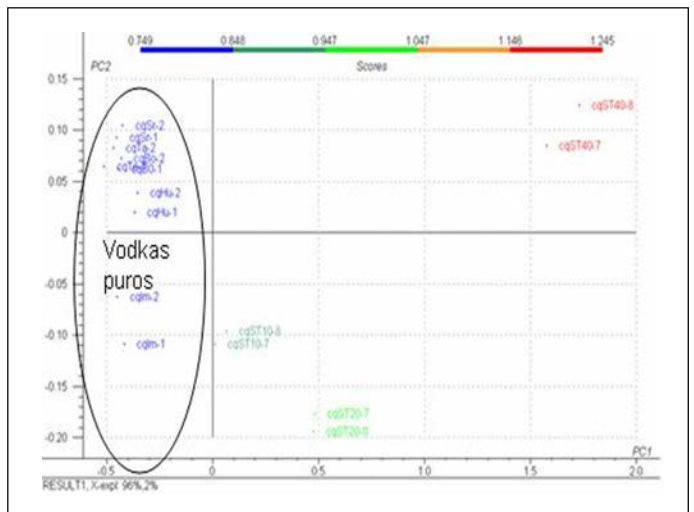


Fig. 8. Análisis de componentes principales de los datos originales.

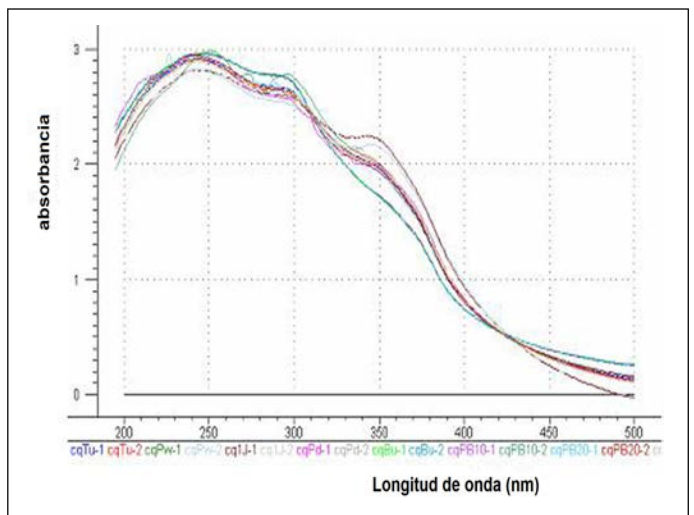


Fig. 9. Espectros ultravioleta visibles de los whiskys y sus mezclas.

De acuerdo con el análisis de componentes principales puede observarse en la figura 10 cómo las mezclas se agrupan al centro, donde además se encuentra el whisky Tullamore Dew. La varianza explicada es de 99 % y los whiskys Powers y Bushmills están bien separados de las mezclas. Puede afirmarse que esta técnica en el caso de los whiskys y vodkas tiene muy buen potencial de aplicación; lo anterior se demuestra pues en la actualidad se han desarrollado diversos equipos que aplican tanto la espectroscopia ultravioleta visible como la cercana para detectar whiskys auténticos de los falsificados. [22 , 23] Debe aclararse que el análisis reportado en este trabajo es producto de una tesis de maestría desarrollada en Irlanda en el año 2005 y que posteriormente se encontró la evidencia de los equipos existentes antes mencionados. De este primer estudio se puede concluir que las técnicas analíticas empleadas presentan potencialidad para el análisis de las diferencias entre whisky y vodkas puros y adulteraciones de los mismos, así como para el desarrollo posterior de modelos de clasificación de estas bebidas.

En el segundo estudio al realizar el análisis de componentes principales a las muestras de ron añejo estudiadas (figura 11), se obtuvo una buena separación en dos grupos. El añejo Vigía se encuentra separado del resto de los añejos a la derecha del PC1. Esto pudiera explicarse dado que el Vigía es el único añejo de 18 años dentro de los analizados y por lo tanto posee características que lo distinguen de los otros añejos estudiados. Es de señalar que los añejos Vigía presentan altos valores de la acidez, muy por encima de los obtenidos para los demás añejos, aunque se encuentra dentro de la norma establecida para rones añejos. La varianza explicada es de 76 % con el PC1 y 19 % por el PC 2, o sea, el 95 % de la varianza es explicado por dos componentes.

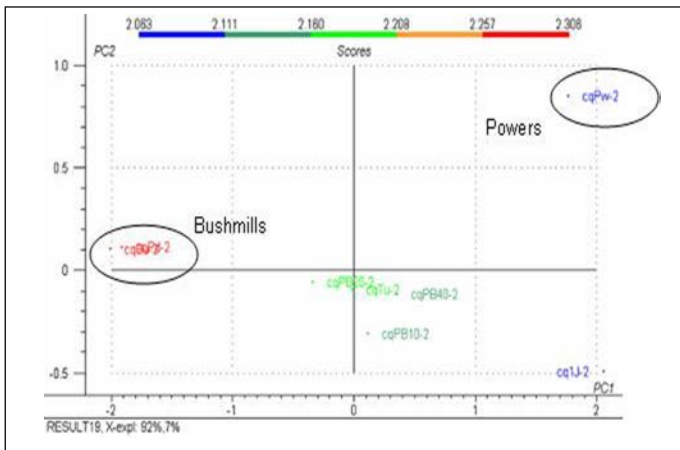


Figura 10. Análisis de componentes principales de las muestras promediadas de whisky.

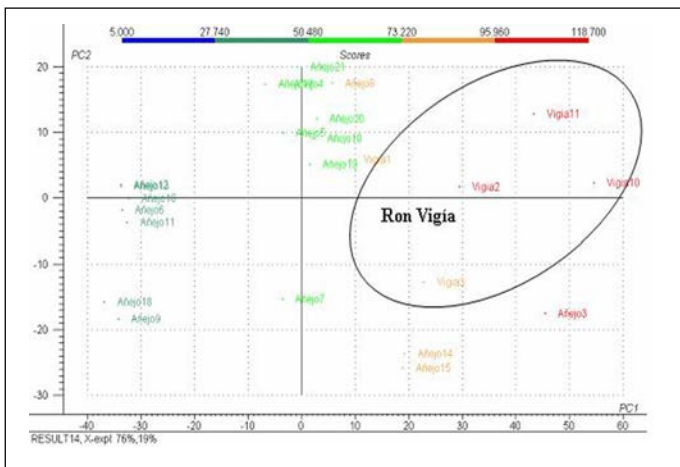


Fig. 11. Análisis de componentes principales de los rones añejos.

Se demostró además que el grado alcohólico no es significativo en el PCA y puede decirse que con los siete parámetros analíticos restantes es posible establecer las bases para la futura creación de modelos de clasificación multivariante para diferenciar al añejo Vigía del resto de los añejos cubanos. Las variables de mayor poder de discriminación, de acuerdo con este estudio, son: acidez, acetato de etilo, propanol e isoamílico. El PC1 está relacionado con los valores de la acidez mientras que el PC2 está ligado al contenido de alcohol isoamílico.

Estos resultados son en extremo preliminares debido al escaso número de muestras pero es alentador conocer, que empleando la quimiometría a los contenidos de acidez, acetaldehído, acetato de etilo, metanol, propanol, isobutanol, isoamílico sea posible obtener una diferenciación entre el añejo Vigía del resto de los añejos cubanos, con la obtención de modelos robustos de clasificación, lo cual dará al productor una evidencia contundente de la autenticidad de su producto

## CONCLUSIONES

La espectroscopía cercana con transformada de Fourier, ultravioleta visible y la cercana presentan una gran potencialidad, con ayuda de la quimiometría, para discriminar entre bebidas puras, vodkas y whiskys y sus mezclas.

El tratamiento quimiométrico a datos de acidez, acetaldehído, acetato de etilo, metanol, propanol, isobutanol, isoamílico, acetal, 1-butanol, 2-metil 1 butanol y grado alcohólico (v/v) en añejos cubanos ha permitido mostrar las diferencias existentes entre el añejo Vigía y los otros añejos que fueron estudiados en el trabajo.

Se recomienda continuar el estudio aumentando el número de muestras y aplicando modelos de clasificación multivariante que puedan ser usados por la industria cubana, para autenticar sus producciones, tanto empleando la espectroscopía como el análisis químico tradicional.

## REFERENCIAS

1. SINGHAL, R.; KULKARNI, P.; REGE, D. *Handbook of Indices of Food Quality and Authenticity*. England. Woodhead Publishing Limited. 1997, pp. 9-31. ISBN 1855732998
2. NORDON A.; MILLS, A. *et al.* "Comparison of Non-Invasive NIR and Raman Spectrometry for Determination of Alcohol Content of Spirits". *Analytica Chimica Acta*. 2005, vol. 548, pp. 148 - 158.
3. URBANO-CUADRADO, M.; LUQUE DE CASTRO, M. *et al.* "Near Infrared Reflectance Spectroscopy and Multivariate Analysis in Enology Determination or Screening of Fifteen Parameters in Different Types of Wines". *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 527, pp. 81 - 88.
4. URBANO CUADRADO, M.; LUQUE DE CASTRO, M. *et al.* "Comparison and Joint Use of Near Infrared Spectroscopy and Fourier Transform Mid Infrared Spectroscopy for The Determination of Wine Parameters". *Talanta* 2005, vol. 66, pp. 218 - 224.
5. LEE, M. K. Y.; PATERSON, A.; BIRKMYRE, L.; PIGGOTT, J. "Headspace Congeners of Blended Scotch Whiskies of Different Product Categories from SPME Analysis". *Journal of the Institute of Brewing*. 2001, vol. 107, núm. 105, pp. 315 - 331.

6. **MØLLER, J. K. S.** "Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting of Whisky: Immediate Proof of Origin and Authenticity". *The Analyst*. 2005, vol. 130, pp. 890 - 897.
7. **SAVCHUK, S. A.; VLASOV, V. N.** "Application of Chromatography and Spectrometry to the Authentication of Alcoholic Beverages". *Journal of Analytical Chemistry*. 2001, vol. 56, núm. 3, pp. 214 - 231.
8. **BAUER-CHRISTOPH, C.** "Authentication of Tequila by Gas Chromatography and Stable Isotope Ratio Analyses". *Eur Food Res Tech*. 2003, vol. 217, pp. 438 -443.
9. **ARVANITO YANNIS, I; TZOUROS, N.** "Implementation of Quality Control Methods in Conjunction with Chemometrics Toward Authentication of Dairy Products". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2005. vol. 45, pp. 231-249.)
10. **PILLONEL, L.; LUGINBÜHL, W. et al.** "Analytical Methods for the Determination of the Geographic Origin of Emmental Cheese: Mid- and Near-Infrared Spectroscopy". *European Food Research and Technology*. 2003, vol. 216, pp. 174-178.
11. **PILLONEL, L; TABACCHI, R; BOSSET, J. O.** "Geographic Authenticity of Swiss Cheeses: Selected Results for the Food Control Laboratories and Perspective for the Future". *Mitteilung Lebensmittel Hygiene*. 2004, vol. 95, pp. 503-513.
12. **PILLONEI, L; BUETIKOFER, U. et al.** "Analytical Methods for the Detection of Adulteration and Mislabeling of Raclette Suisse(R) and Fontina PDO Cheese". *Mitteilungen-aus-Lebensmitteluntersuchung-und-Hygiene*. 2004, vol. 95(5), pp. 489-502.
13. **DE SOUZA PATTERSON, P; AUGUSTI, Daniella V;** "Differentiation of Rum and Brazilian Artisan Cachaca Via Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting". *Journal of Mass Spectrometry*. 2007; vol. 42, pp. 1294-1299.
14. **ZAYAS RUIZ, Estrella Patricia; HERNÁNDEZ SAÍNZ Dianet.** "Autenticidad de alimentos y quimiometría". *Revista Estudiantil Nacional de Ingeniería y Arquitectura*. 2010, vol. 1, núm. 4, pp. 1-13.
15. **LORENZO IZQUIERDO, Magdalena; ZAYAS RUIZ, Estrella Patricia.** "Uso de algunas herramientas analíticas en la determinación de la autenticidad del ron añejo". *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*. 2011, vol. 45, núm. 3 (septiembre-diciembre), pp. 55 - 59.
16. **LEES, Michèle.** *Food Authenticity and Traceability*. Chapter 1 (3). England. Woodhead Publishing Limited. 2003, pp. 3. ISBN185573526.
17. **NORMAS CUBANAS.** "Determinación de grado alcohólico en rones y aguardientes". NC- 290. 2003.
18. **NORMAS CUBANAS.** "Determinación de acidez en rones y aguardientes". NC- 291. 2003.
19. **NORMAS CUBANAS.** "Determinación de componentes volátiles mayoritarios en bebidas alcohólicas destiladas, aguardientes y alcohol etílico por cromatografía gas líquido". NC- 508. 2007.
20. **NAES, T.; ISAKSSON, T.; FAERN, T. DAVIES, T.** *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichestre, UK. Ed by NIR Publications. 2002. ISBN 0952866625.
21. **MARTÍNEZ MONTERO, Cristina.** "Estudio de parámetros alternativos como indicadores del envejecimiento y de la calidad del brandy de jerez". Director: Dominico A. Guillén. Tesis de Doctorado, Universidad de Cádiz, Cádiz, España. 2006.
22. **MACKENZIE, W. M.; AYLOTT, R. I.** "Analytical Strategies to Confirm Scotch Whisky Authenticity. Part II: Mobile brand Authentication". *The Analyst*, PubMed. Gov. US National Library of Medicine National Institutes of Health. vol. 129(7), pp. 607 - 612, 2004. Disponible en Web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15213827> [consultado en agosto 2009].
23. **McINTYRE, A. C.; BILYK, M. L. et al.** *Detection of Counterfeit Scotch Whisky Samples Using Mid-Infrared Spectrometry with an Attenuated Total Reflectance Probe Incorporating Polycrystalline Silver Halide Fibres*. PubMed. Gov. US National Library of Medicine National Institutes of Health. Disponible en Web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21435480>. [consultado en septiembre 2012].

## AUTORES

### Estrella Patricia Zayas Ruiz

Ingeniera Química, Máster en Análisis de Procesos, Profesora Asistente, Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Cujae, La Habana, Cuba

### Colm O'Donnell

Doctor en Ciencias, Profesor, University College Dublin. Irlanda Science Engineering (University College Dublin)

### Magdalena Lorenzo Izquierdo

Licenciada en Bioquímica, Máster en Química Analítica, Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE), Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, La Habana, Cuba

## Application of Chemometrics in the Determination of Spirits Authenticity

### **Abstract**

The authenticity of food and food ingredients is a major problem today for the industry and many technologies have been applied to detect adulteration and contamination of food. This paper presents results of a study conducted at University College Dublin, Ireland, about vodka and whiskey and mixtures thereof, and another study in Cuba, at the Faculty of Chemical Engineering of the Higher Polytechnic Institute «Jose Antonio Echeverría», in collaboration with the Cuban Research Institute of Sugarcane Derivatives (ICIDCA), with historical data of Cuban rums. In the first study three techniques were used to determine whether pure drinks could be separated from mixtures: mid-infrared spectroscopy with a Fourier transform and Attenuated Total Reflectance cell, near infrared spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. In the second historical determinations of acidity, acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, isoamyl alcohol, isobutanol, propanol and ethanol content of different types of Cuban aged rums to establish the possibility to differentiate the aged rum Vigía from the rest of Cuban aged ones by means of that analytic information. Unscramble software was used to apply Chemometrics. Principal Component Analysis and various pretreatments were applied to data acquired experimentally to reduce the dispersion thereof. Near spectroscopy, Ultraviolet visible and Mid-infrared spectroscopy have potential for the separation of pure whiskey and vodka from mixtures thereof. The Cuban aged rums differ from Vigía aged rum successfully with the use of Principal Component Analysis applied to chemical data.

Key words: authenticity, chemometrics, spirits drinks, spectroscopy, chromatography