

CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS E INTENSIDAD COLORANTE EN MACERADOS DE ROBLE DE BARRILES USADOS EN EL AÑEJAMIENTO DEL RON

Juan Carlos González*, Mercedes Arencibia y Laudelina Quintana

Laboratorio Central, Corporación Cuba Ron S.A.

Cuba Libre, No. 1, Santa Cruz del Norte, Provincia La Habana, CP 32 900

E-mail: juanca@ronstacruz.co.cu

RESUMEN

Macerados de roble de barriles de diferentes orígenes fueron analizados para determinar la absorbancia a 430, 440 y 525 nm; coordenadas cromáticas Yxy, L*a*b* y L*C*H°, sólidos y polifenoles totales. La intensidad colorante fue menor al aumentar la longitud de onda. Hubo diferencia significativa entre lotes para x, y, a*, b*, C*, $\bar{A}C^*$ y $\bar{A}Ea^*b^*$, extracto seco y polifenoles totales. El valor de a* fue negativo y b* dio valores positivos y mayores que a*. Hubo correlaciones significativas entre todas las variables, excepto para polifenoles totales y extracto seco con la absorbancia a 525 nm; polifenoles totales con todos los parámetros de color y extracto seco con Y, x y L* y H°. La variabilidad de los parámetros de color analizados no estuvo asociada al origen de los barriles y los polifenoles totales no fueron decisivos en el color.

Palabras clave: color, roble, polifenoles totales, extracto seco, añejamiento.

ABSTRACT

Color intensity and chromatic characteristic of oak wood extracts from barrels used in the ageing of rum

Oak wood extracts from lot of barrels with different origins were analyzed for color intensity at 430, 440 and 525 nm, chromatic coordinates Yxy, L*a*b* and L*C*H°, solids and total polyphenols. Results showed that color intensity was lesser with the increase of wavelength; there were a statistical difference between lots for x, y, a*, b*, C*, $\bar{A}C^*$, $\bar{A}Ea^*b^*$, solids and total polyphenols. Coordinates a* always were negative and b* positive and higher. Significant correlations were found between all variables except solids and total polyphenols with color intensity at 525 nm; total polyphenols with all chromatic characteristics, and solids with Y, x, L* and H°. Variability of color parameters it was not related to barrel origin and total polyphenols were not decisive in color.

Key words: color, oak, total polyphenols, dry extract, ageing.

INTRODUCCIÓN

El añejamiento del ron, brandy, whisky y otros destilados alcohólicos en barriles de roble, incrementa el color de los mismos y está relacionado con el desarrollo de sólidos y la acidez. Los componentes que aportan color son fundamentalmente de tipo polifenólicos, entre ellos taninos y flavonoides (1). Cuantitativamente, los más importantes contribuyentes al color son los elagitaninos al estar en una proporción muy alta del total de fenoles extraídos tanto del roble americano como del europeo, pudiendo la lignina ser significativa en los destilados añejados por largos períodos (2).

El análisis del color en los destilados añejados, tanto en control de calidad como en investigaciones, está basado mayoritariamente en la determinación de la intensidad

***Juan Carlos González Delgado.** Investigador Auxiliar. Labora en la Ronera Santa Cruz desde 1976 en Control de Calidad e Investigaciones en Cromatografía de Gases, Evaluación Sensorial y Tecnología de Ron. Maestro Ronero. Director Técnico del Laboratorio Central de Cuba Ron S.A. Miembro del CTN de Bebidas Alcohólicas. Ha participado en misiones de trabajo en 11 países y en numerosos congresos y simposios. Tutor de tesis de nivel medio y universitario. Autor de artículos científicos y formulaciones de licores y rones.

colorante por lectura de la absorbancia a longitudes de onda de 430, 440 y 525 nm (3,4) pero, dicen poco sobre las características cromáticas y sí varían en dependencia de los factores que afectan la composición de la madera de roble: especie, región geográfica donde crece el árbol y las prácticas de tonelería como el secado y el tostado o quemado del interior del barril. Adicionalmente, se han reportado inconvenientes en la lectura de la absorbancia a 430 nm (5), relativos a la imposibilidad de correlacionar los resultados instrumentales con los visuales.

Por el contrario, los sistemas de determinación de color basados en los valores triestímulos (XYZ, Yxy, Lab, $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*H^\circ$) han sido poco utilizados. En los últimos años se han empleado en la clasificación y caracterización de los vinos donde los pigmentos de la uva tienen una gran incidencia sobre las características cromáticas, en especial los tintos, incluso se han informado cambios en dependencia del origen del barril donde se han añejado (roble de origen francés o americano), pero sin poder clasificarlos de acuerdo a la edad de la madera (6, 7).

Lo anterior permite inferir que pueden esperarse diferencias en las características cromáticas de los destilados añejados en dependencia de la especie de roble con que están confeccionados los barriles y de la región de que provienen. En el trabajo se estudiaron la intensidad colorante y las características cromáticas de macerados de virutas de roble de barriles empleados en el añejamiento del ron de orígenes americano, europeo y desconocido y su posible relación con el contenido de sólidos y los polifenoles totales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron seis lotes de barriles de diferentes orígenes y tiempos de uso: Lote 1 (antigua Yugoslavia), Lote 2 (americano), Lote 3 (antigua Unión Soviética) y Lotes 4, 5 y 6 de orígenes desconocidos. Se tomaron 30 barriles de cada lote de forma aleatoria. De cada barril se escogió una duela que fue cortada en cuatro piezas, cepilladas por las cuatro caras a fin de eliminar suciedades y, en el caso de la superficie interior que estuvo en contacto con el ron, se removieron 10 mm de espesor. Las cuatro secciones de cada duela fueron molidas y tamizadas para obtener partículas de 20 a 40 mallas. Con las 30 muestras de virutas de roble por

cada lote, se prepararon tres muestras compuestas por lote, mezclando porciones iguales en peso de virutas de 10 duelas diferentes.

Los macerados se prepararon con 5 g de virutas de roble y 400 mL de aguardiente fresco a 55 % v/v. El tiempo de maceración se extendió durante 30 días, con agitación diaria. Las virutas fueron filtradas y lavadas dentro del filtro con el aguardiente fresco hasta 500 mL.

El análisis de la intensidad colorante se determinó por lectura de la absorbancia de las muestras a 430, 440 y 525 nm en cubetas de 1 cm, en un espectrofotómetro UV-Visible contra un blanco de agua destilada.

Las características cromáticas de los macerados y del aguardiente fresco a 55 % v/v, se obtuvieron en los sistemas Yxy, $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*H^\circ$ con un cromómetro MINOLTA CT 310 (iluminante D65 y cubeta de 1 cm). Todas las muestras fueron filtradas a través de una membrana *Millipore* de 0,45 μ m. Se calcularon las diferencias de luminosidad (ΔY), de claridad (ΔL^*), de color total (ΔE_{ab}), de croma métrico (ΔC^*) y de tinte o tono métrico (ΔH^*).

Los sólidos fueron analizados por gravimetría del extracto seco (ES) del residuo fijo que queda tras la evaporación de los componentes volátiles y los polifenoles totales (PFT) utilizando el método de *Folin-Dennis* (8).

Se realizaron análisis de varianzas y pruebas de rango múltiples de *Duncan* para encontrar las diferencias significativas entre lotes y se aplicó la prueba de *Pearson* con el programa *Statgraphic* ver. 6.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la intensidad colorante de los macerados de roble en las tres longitudes de onda analizadas. Las absorbancias son menores a medida que la longitud de onda aumenta. El análisis de varianza no mostró diferencias significativas entre lotes en las tres longitudes de onda.

Las Tablas 2 y 3 reportan las características cromáticas en los sistemas Yx,y, $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*H^\circ$. El análisis de varianza mostró diferencias significativas para las variables x, y, a^* , b^* y C^* , con a^* siempre negativo, lo que implica la existencia de un componente verde en el

espectro de los macerados, aunque ligero. La coordenada b^* siempre dio valores positivos y mayores que a^* , lo que indica que el componente amarillo es el predominante. Los macerados de los lotes 1 y 2 tienden más al verde que el resto de los lotes, mientras que el macerado del lote 3 es el que más tiende al amarillo. Estos resultados indican que entre lotes es diferente la cromaticidad de los macerados y que hay una menor diferencia en el matiz (o tono) del color que en la pureza de los mismos. Las diferencias significativas encontradas no permiten que un observador discrimine entre los colores, pues se necesitan diferencias de al menos dos desviaciones estándares para que haya una "diferencia mínima perceptible" (9), más aún si se considera que la coordenada H° no dio significación estadística y es junto con las coordenadas que definen la cromaticidad, las variables más directamente relacionadas con la percepción visual.

La Tabla 4 presenta los valores que indican diferencias de color, calculados a partir de las características cromáticas del aguardiente fresco diluido utilizado, que fueron: $Y=101,07$; $x=0,3\ 103$; $y=0,3\ 102$; $L^*=100,44$; $a^*=0,145$; $b^*=0,035$; $C^*=0,143$; $H^\circ=13,45$. El análisis de varianza sólo mostró diferencia significativa entre

lotes para $\ddot{A}C^*$ y $\ddot{A}Ea^*b^*$, de manera similar a la coordenada b^* , lo que indica que es determinante en las diferencias en la pureza y de color total $\ddot{A}Ea^*b^*$.

Entre lotes, la significación estadística para las variables cromáticas se comportó: Para x hubo diferencias entre el lote 4 y los lotes 1, 2, 3 y 6, además del lote 3 con el 5; y , b^* , L^* , C^* , $\ddot{A}C^*$ y $\ddot{A}Ea^*b^*$, presentaron además diferencias entre 5 y 6, mientras que a^* tuvo solo diferencias significativas entre los lotes 6 con el 1 y el 2. Estos resultados muestran que las diferencias no están asociadas a los diferentes orígenes de los barriles, pero sí permiten una diferenciación entre ellos desde el punto de vista analítico.

Como las diferencias en las coordenadas (a^* , b^*) entre lotes son mayores que las diferencias en las coordenadas (x , y), el sistema $L^*a^*b^*$ brinda una mayor utilidad para el análisis del color de los macerados y destilados añejados en barriles de roble que con en el sistema Yxy , con una influencia marcada de la coordenada b^* en la diferencia de color total $\ddot{A}Ea^*b^*$.

Tabla 1. Intensidad colorante de los macerados de roble (absorbancia)

Lote	430 nm	440 nm	525 nm
1	1,1 (0,2)	0,8 (0,2)	0,19 (0,04)
2	1,2 (0,4)	0,8 (0,2)	0,24 (0,10)
3	1,0 (0,2)	0,8 (0,2)	0,18 (0,06)
4	0,8 (0,2)	0,6 (0,1)	0,18 (0,05)
5	0,9 (0,2)	0,7 (0,1)	0,19 (0,04)
6	1,0 (0,2)	0,8 (0,2)	0,20 (0,04)

Media (desviación estándar)

Tabla 2. Coordenadas cromáticas en el sistema Yxy

Lote	Y	x	y
1	76,70 (4,59)	0,3931 (0,0130)ac	0,4098 (0,0122)ac
2	75,26 (7,94)	0,3952 (0,0242)ac	0,4085 (0,0173)ac
3	75,60 (5,42)	0,3978 (0,0133)a	0,4127 (0,0104)a
4	76,41 (6,28)	0,3809 (0,0110)b	0,3957 (0,0098)b
5	77,71 (5,13)	0,3859 (0,0134)bc	0,4012 (0,0118)bc
6	74,68 (3,69)	0,3967 (0,0136)ac	0,4110 (0,0120)a

Media (desviación estándar). Letras distintas por columna denotan diferencia significativa para $p \leq 0,05$

Tabla 3. Coordenadas cromáticas en los sistemas $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*H^\circ$

Lote	L^*	a^*	b^*	C^*	H°
1	90,14 (2,15)	-3,39 (0,90)a	47,50 (6,2)ac	47,28 (6,18)ac	93,96 (1,49)
2	89,38 (3,87)	-3,36 (0,89)a	47,26 (10,0)ac	47,24 (10,04)ac	93,29 (3,09)
3	89,61 (2,52)	-2,77 (1,33)ab	49,05 (5,4)a	48,97 (5,41)a	93,37 (2,01)
4	89,97 (2,93)	-2,86 (1,05)ab	39,83 (4,6)b	39,76 (4,63)b	94,11 (1,89)
5	90,64 (2,33)	-3,00 (0,99)ab	43,11 (6,0)bc	43,01 (5,87)bc	94,06 (1,94)
6	89,20 (1,73)	-2,46 (1,10)b	48,29 (6,6)a	48,15 (6,45)a	92,94 (1,56)

Media (desviación estándar)

Letras distintas por columna denotan diferencia significativa para $p \leq 0,05$

Tabla 4. Valores de las diferencias de color

Lote	ΔY	ΔL^*	ΔC^*	$\Delta E_{a^*b^*}$	ΔH°
1	-24,37 (4,59)	-10,30 (2,15)	47,16 (6,18)ac	48,73 (6,42)ac	5,92 (2,98)
2	-25,81 (7,94)	-11,06 (3,87)	47,10 (10,04)ac	48,67 (10,65)ac	4,85 (1,87)
3	-25,47 (5,42)	-10,83 (2,52)	48,83 (5,41)a	50,33 (5,77)a	5,12 (2,01)
4	24,66 (6,28)	-10,47 (2,92)	39,62 (4,63)b	41,32 (5,06)b	4,62 (1,87)
5	-23,36 (5,13)	-9,80 (2,33)	42,87 (5,87)bc	44,32 (6,30)bc	5,04 (2,32)
6	-26,40 (3,69)	-11,23 (1,73)	48,01 (6,45)a	49,63 (6,71)a	5,31 (2,35)

Media (desviación estándar)

Letras distintas por columna denotan diferencia significativa para $p \leq 0,05$

La Tabla 5 reporta las concentraciones de extracto seco y fenoles totales de los macerados de roble, con diferencias significativas entre los lotes en los dos parámetros aunque no presentan el mismo comportamiento.

La Tabla 6 muestra la matriz de correlación de *Pearson*, significativa para todas las variables cromáticas con las tres longitudes de ondas. La Luminosidad (Y), Claridad (L^*), H° y a^* con la mayor correlación a 525 nm, consistente con lo planteado (5) de una mayor correlación de la percepción visual de un observador con la intensidad colorante a 525 nm en relación a la medida a 430 nm. Las variables x, y, b^* y C^* presentaron los mayores coeficientes de correlación con la intensidad colorante determinada a 440 nm, lo que pudiera ser indicativo de una mejor idoneidad de esta longitud de onda para la determinación de la intensidad del color de los macerados de roble y destilados añejados.

Se presentaron correlaciones significativas entre todas las variables cromáticas. Se destacan la fuerte correlación entre Y y L^* ; b^* con (x,y); C^* con (x,y) y b^* , y

H^* con Y y L^* ; también las correlaciones negativas entre Y y L^* con (x,y) y (a^* , b^*). Esta forma de presentarse las correlaciones pudiera indicar que la pureza del color está más asociada a la componente amarilla, mientras que el tono o matiz está más asociado a la componente verde.

El extracto seco dio correlación significativa con las absorbancias a 430 y 440 nm, las variables cromáticas y, a^* , b^* , C^* y los polifenoles totales, mientras que estos últimos sólo con las absorbancias a 430 y 440 nm. Esto indica que el color de los macerados puede estar influenciado por otros compuestos de la madera diferente de los polifenoles totales, como los productos de la degradación térmica de los azúcares provenientes de la hemicelulosa. La poca correlación entre los polifenoles totales y las características cromáticas puede deberse también a la diferente naturaleza de los compuestos fenólicos, sobre todo los taninos, y su variabilidad en las distintas especies de robles, además de los diferentes grados de ionización, polimerización y oxidación en que pueden encontrarse (10, 11).

Tabla 5. Extracto seco y polifenoles totales en macerados de roble (mg/g de madera)

	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6
ES0	115,8 (16,3)a	104,5 (25,3)a	107,4 (8,2)a	75,7 (7,6)b	76,4(5,6)b	80,8 (26,8)b
PFT	56,9 (4,0)a	44,2 (2,2)b	55,3 (6,8)a	28,4(6,8)c	27,3(4,5)c	37,2(17,4)b

Media (desviación estándar)

Letras distintas por fila denotan diferencia significativa para $p \leq 0,05$.

Tabla 6. Matriz de coeficientes de correlación de *Pearson* para las variables analizada

	E.	Taninos	A ₄₃₀	A ₄₄₀	A ₅₂₅	Y	x	y	L*	a*	b*	C*
seco												
E. seco	-											
Taninos	0,86*	-										
A ₄₃₀	0,37*	0,33*	-									
A ₄₄₀	0,41*	0,27*	0,91*	-								
A ₅₂₅	0,10	0,09	0,87*	0,89*	-							
Y	0,19	0,12	-	-	-	-						
x	0,24	0,12	0,65*	0,73*	0,82*	-	-					
y	0,38*	0,19	0,77*	0,85*	0,71*	0,89*	0,98*	-				
L*	0,19	0,11	-	-	-	0,83*	-	-	-			
a*	-0,47*	-0,28	0,65*	0,73*	0,82*	0,99*	0,89*	0,83*	-	-		
b*	0,37*	0,17	0,49*	0,57*	0,72*	-	0,54*	0,50*	0,72*	-	-	
C*	0,38*	0,20	0,77*	0,85*	0,70*	0,81*	0,99*	0,99*	-	0,47*	-	
H°	0,22	0,15	-	-	-	0,81*	-	-	0,81*	-	-	-
			0,62*	0,68*	0,76*	0,96*	0,90*	0,84*	0,97*	0,74*	0,84*	0,83*

CONCLUSIONES

Los resultados de las absorbancias en las tres longitudes de onda y de las coordenadas en los sistemas Yxy y L*a*b* y L*C*H° para los macerados de roble, mostraron que la intensidad del color, la pureza y el tono del mismo que percibe un observador no es diferente entre lotes. Las diferencias encontradas no están asociadas a los orígenes de los barriles, pero permiten una diferenciación entre ellos en el orden analítico, mientras que el sistema L*a*b* y la Absorbancia a 440 mostraron una mejor potencialidad para el análisis de la intensidad colorante y el color.

La correlación de extracto seco y polifenoles totales con las absorbancia a 430 y 440 nm, indican el efecto de estos parámetros en la intensidad del color de los macerados pero, la ausencia de correlación de los parámetros de color con los polifenoles totales, muestra que el contenido de estos compuestos no fue decisivo en las diferencias del color.

REFERENCIAS

- Muñoz, M. y Mariné, A. *Anal. Bromatol.* 30 (2): 107-122, 1978.
- Singleton, V. J. *Enol. Viticult.* 46 (1): 98-115, 1995.
- Castino, M.; Bossa, A. y Ubigli, M. *Vini-d'Italia* 34 (1): 39-48, 1992.
- Almela, L.; Javaloy, S.; Fernández, J. y López, J. *Food Chem.* 53: 321-327, 1995.
- Strunk, D.; Timmel, B.; Hamman, J. y Andreasen, A. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 65 (2): 224-226, 1982.
- Heredia, F.; Troncoso, A. y Guzmán, M. *Food Chem.* 60: 103-108, 1997.
- Revilla, I.; González, M. y Gómez-Cordovez, M. *Ciencia y Tecnología de Alimentos Internacional* 5 (2): 177-181, 1999.
- Official Methods of Analysis of AOAC International. 17th ed., AOAC International, Gaithersburg, MD. Official Method 956.02, 982.09, 2000.
- Gilabert, E. J. *Medida del Color.* Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV-92.684, 1992.
- Vivas, N. y Glories, Y. *Amer. J. Enol. Viticult.* 47 (1): 103-107, 1996.
- Izquierdo-Cañas, P.; García-Rivero, E.; Torme-Feliu, J. A. y Chacón-Vozmediano, J. L. *Alimentaria* (327): 127-132, 2001.