

CLASIFICACIÓN DE AGUARDIENTES DE CAÑA DE AZÚCAR DE DISTINTAS DESTILERÍAS MEDIANTE ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

CLASSIFICATION OF SUGAR CANE SPIRITS FROM DIFFERENT DISTILLERIES USING PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS

Jorge A. Pino^{a,b} (0000-0002-1079-7151)

Juan Carlos González^{c*} (0009-0003-5091-007X)

^a Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia, La Habana, Cuba.

^b Instituto de Farmacia y Alimentos, La Habana, Cuba.

^c Corporación Cubanon S.A., La Habana, Cuba.

^{c,*} jcgonzalez@ronstacruz.co.cu

Recibido: 07 de julio de 2024;

Aceptado: 28 de noviembre de 2024;

RESUMEN

Los constituyentes volátiles de 10 muestras de aguardiente de caña de azúcar de las principales destilerías del país se aislaron mediante extracción líquida y analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas, como vía para una mayor comprensión de la diversidad de perfiles sensoriales que se presentan en el ron cubano. Un total de 186 compuestos volátiles fueron identificados. Los componentes mayoritarios que sobresalen, en general, fueron ésteres etílicos y ácidos grasos: octanoato de etilo (2,28-5,78 mg/L), ácido octanoico (0,00-10,48 mg/L), decanoato de etilo (7,10-18,81 mg/mL), ácido decanoico (2,93-13,31 mg/mL), ácido dodecanoico (0,08-7,05 mg/mL), dodecanoato de etilo (2,35-19,18 mg/mL), (Z)-9-hexadecenoato de etilo (1,80-8,32 mg/mL) y hexadecanoato de etilo (1,06-13,52 mg/mL). Los datos cuantitativos se procesaron mediante análisis de componentes principales con el fin de diferenciar las muestras de acuerdo a la destilería de origen. Con los tres primeros componentes principales (CPs), se explica más del 75 % de la variabilidad en los datos originales y fue posible establecer cinco grupos. Según las comunidades, los compuestos que más aportaron fueron 12 alcoholes alifáticos, 11 ésteres alifáticos, 8 acetales, 7 derivados aromáticos, 5 furanos, 5 cetonas alifáticas, 3 derivados azufrados, 2 terpenos, 1 aldehídos alifático y 1 derivado nitrogenado, muchos de ellos con reconocido aporte sensorial. Acorde con la carga factorial de la variable original en los tres CPs, las mayores contribuciones fueron del *n*-tridecano, 2-metoxifenol, propanoato de 3-metil-1-butilo, nonan-2-ol, hexadecanoato de metilo y octanoato de 2-feniletilo (CP1); 1-octen-3-ol, dehidro-*ar*-ioneno, 2-fenilethanol, octan-1-ol y 1,1,3,-etrioxihexano (CP 2) y α -bisabolol, (Z,E)-farnesol, heptanoato de etilo, octanoato de 2-metilpropilo, 3-metilbutan-1-ol, dodecan-1-ol y nerol (CP3).

Palabras claves: aguardiente de caña de azúcar, compuestos volátiles, CG-EM, análisis de componentes principales.

ABSTRACT

The volatile constituents of 10 samples of sugar cane spirit from the main distilleries in the country were isolated by liquid extraction and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, as a way to better understand the diversity of sensory profiles presented in Cuban rum. A total of 186 volatile compounds were identified. The major components that stand out, in general, were ethyl esters and fatty acids: ethyl octanoate (2.28-5.78 mg/L), octanoic acid (0.00-10.48 mg/L), ethyl decanoate (7.10-18.81 mg/mL), decanoic acid (2.93-13.31 mg/mL), dodecanoic acid (0.08-7.05 mg/mL), ethyl dodecanoate (2.35-19.18 mg/mL), ethyl (Z)-9-hexadecenoate (1.80-8.32 mg/mL), and ethyl hexadecanoate (1.06-13.52 mg/mL). The quantitative data were processed using principal component analysis in order to differentiate the samples according to the distillery of origin. With the first three principal components (PCs), more than 75% of the variability in the original data was explained and it was possible to establish five groups. According to the communalities, the compounds that most contributed were 12 aliphatic alcohols, 11 aliphatic esters, 8 acetals, 7 aromatic derivatives, 5 furans, 5 aliphatic ketones, 3 sulfur derivatives, 2 terpenes, 1 aliphatic aldehydes and 1 nitrogenous derivative, many of them with recognized sensory contribution. In accordance with the factor loading of the original variable in the three PCs, the greatest contributions were from *n*-tridecane, 2-methoxyphenol, 3-methyl-1-butyl propanoate, nonan-2-ol, methyl hexadecanoate and 2-phenylethyl octanoate (PC1); 1-octen-3-ol, dehydro-*ar*-ionene, 2-phenylethanol, octan-1-ol and 1,1,3,-etrioxihexane (PC 2) and α -bisabolol, (Z,E)-farnesol, heptanoate ethyl, 2-methylpropyl octanoate, 3-methylbutan-1-ol, dodecan-1-ol and nerol (PC3).

Keywords: sugar cane spirit, volatile compounds, GC-MS, principal component analysis.

INTRODUCCIÓN

El ron es un licor destilado de subproductos de la caña de azúcar, generalmente jugo de caña de azúcar, jarabe de caña de azúcar o melaza. La producción industrial de rones implica un complejo proceso que incluye pasos de fermentación, destilación, mezcla y añejamiento. Estas etapas generan y transforman un gran número de valiosos compuestos que son responsables de las características finales del aroma y sabor de los rones. Incluso en bajas concentraciones, cambios en su contenido y proporción relativa producen variaciones importantes en las características y calidad de los rones (Pino, 2021).

De acuerdo a las normativas técnicas, el aguardiente de caña de azúcar cubano, componente fundamental del ron cubano, tiene que destilarse entre 74 y 76 % alcohol en volumen a 20 °C y la suma de los alcoholes amílicos no pueden exceder en más de 2,5 veces la suma de los alcoholes *n*-propílico e isobutílico (MINAL, 2019).

Al enfrentarse a la realidad de un estudio, un investigador dispone habitualmente de muchas variables medidas u observadas en una colección de datos y pretende estudiarlas conjuntamente, para lo cual suele acudir al análisis estadístico de datos multivariante (Hair et al., 2018). Entonces se encuentra frente a una diversidad de técnicas y debe seleccionar la más adecuada a estos datos según su objetivo científico. Entre estas técnicas, se encuentra el análisis en componentes principales (ACP) que se utiliza para encontrar patrones dominantes en conjuntos de datos complejos. Los patrones de interés son tanto relaciones entre objetos como entre variables. Usando puntuaciones de objetos, los sistemas matemáticos pueden utilizarse para predecir afinidades de clase de nuevos objetos y, a menudo, cuando las variables son muy similares, una o más se pueden ignorar sin cambiar la capacidad predictiva (Hair et al., 2018). De esta forma, se logra reducir la dimensión del conjunto de variables originales excesivamente grande y quedarse con unas cuantas variables que son combinación de las iniciales (componentes principales) perfectamente calculables y que sinteticen la mayor parte de la información contenida en sus datos. Algunas aplicaciones exitosas en rones y aguardientes aparecen reportadas en la literatura (Pino et al., 1999; Martí et al., 2005; Pino, 2007; Queris et al., 2007; González y Pino, 2011).

El objetivo del presente trabajo fue analizar, en aguardientes de caña de azúcar de varias destilerías del país, los compuestos volátiles como vía para una mayor comprensión de la diversidad de perfiles sensoriales que se presentan en el ron cubano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Las muestras de aguardiente fueron obtenidas de distintas destilerías del país y corresponden a los testigos de producción de un día de producción de cada destilería. El grado alcohólico fue determinado mediante densimetría digital en un equipo Anton Paar DMA 5000M según NC 790:2010 (Tabla 1). (Figura. 1)

Aislamiento de los compuestos volátiles

La extracción de los compuestos volátiles se hizo a partir de 50 mL de muestra diluidos previamente con 140 mL solución de NaCl 1 M a la que se adicionaron 0,1 mL de una solución de nonanoato de metilo en metanol (5 mg/mL). Se extrajo manualmente con *n*-pentano (2 x 25 mL). Se unieron los extractos orgánicos y en otro embudo separador se mezclaron con 50 mL de solución de NaCl 1 M. Se recogió la capa orgánica que fue secada con sulfato de sodio anhídrico. Se concentró en un equipo Kuderna-Danish hasta aproximadamente 1 mL. El extracto se refrescó y trasvasó a un vial de 1,5 mL y posteriormente hasta 0,2 mL con una corriente suave de nitrógeno puro. Las extracciones fueron por duplicado.

Tabla 1. Grado alcohólico de los aguardientes.

Muestra	Etanol (%)	Muestra	Etanol (%)
1	74,9	6	74,1
2	74,9	7	74,2
3	74,9	8	74,2
4	74,9	9	75,0
5	74,2	10	75,5

Análisis de los compuestos volátiles por cromatografía de gases-espectrometría de masas

El análisis por GC-MS se realizó con un cromatógrafo de gases QP-2010 Ultra (Shimadzu, Japón) equipado con una columna DB-5ms (30 m × 0,25 mm de diámetro interior; 0,25 µm de espesor de película; J&W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.). La temperatura del horno se mantuvo a 50 °C durante 2 min, aumentó a 4 °C/min hasta 230 °C y se mantuvo por 10 min. El gas portador fue helio a 1 mL/min. Las inyecciones fueron

de 1 μ L en modo caudal dividido con una relación de 1:10. El detector de masas se configuró con la fuente a 250 °C, una energía de ionización electrónica de 70 eV y un barrido de masas de 35 a 400 u.

La identificación de los compuestos se basó en la comparación de los índices de retención lineales (IRL) con los de patrones y en la comparación de espectros en espectrometría de masas comerciales (NIST 02, Wiley 275, Palisade 600 y ADAMS 2001) y la base personal FLAVORLIB. Los IRL se calcularon a partir de una serie de *n*-alcanos.

La cuantificación de los compuestos se hizo por el método de estándar interno considerando igual coeficiente de extracción y factor de respuesta unitario.

Análisis multivariado

Las variables originales (valores promedios de dos réplicas) se estandarizaron para garantizar que todas ellas contribuyan uniformemente a una escala cuando se suman los elementos. Se analizó una matriz inicial de datos constituida por 10 muestras y 186 compuestos volátiles para cada muestra. Para la reducción de variables a partir de la matriz de correlación entre los datos, se hizo un primer reajuste de datos basado en aquellos que tuvieron mayores correlaciones. Con esta matriz de 10 x 55 se procedió al análisis de componentes principales. Los valores en concentración trazas (<0,01 mg/mL) se tomaron como -0,01. Todos los procedimientos estadísticos utilizados fueron los dados en el programa Statistica ver. 10 (2021, StatSoft, Inc., Tulsa, EE.UU.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado del estudio analítico de los aguardientes se identificaron un total de 186 compuestos volátiles pertenecientes a numerosas familias químicas (Tabla 2). Este total fue mayor que los 119 compuestos aislados de aguardientes de caña de azúcar cubanos mediante extracción (Pino, 1999) y que los 166 compuestos reportados en un ron añejo cubano con una combinación de extracción y posterior destilación con alto vacío (Pino et al., 2012), y a los 132 compuestos en un aguardiente cubano aislado con microextracción en fase sólida (Pino, 2007).

Tabla 2. Compuestos volátiles identificados en los aguardientes de caña

No.	Compuesto	IRL	No.	Compuesto	IRL
1	propanoato de etilo	717	94	edulano I	1309
2	1,1-dietoxietano	726	95	(2,2-dietoxietil)benceno	1328
3	3-metilbutan-1-ol	741	96	3-fenilpropanoato de etilo	1351
4	4-metilpentan-1-ol	845	97	octanoato de 2-metilpropilo	1353
5	3-metilpentan-1-ol	850	98	dehidro- <i>ar</i> -ioneno	1357
6	2-metilbutanoato de etilo	851	99	eugenol	1359
7	3-metilbutanoato de etilo	856	100	γ -nonalactona	1361
8	2-pentilhidroperóxido	860	101	3,4-dimetoxiestireno	1364
9	1,1-dietoxi-2-metilpropano	865	102	4-propilguayacol	1367
10	hexan-1-ol	871	103	undecan-1-ol	1370
11	1-(1-ethoxietoxi)butano	874	104	acetato de 3-fenilpropilo	1373
12	acetato de 3-metilbutilo	881	105	(<i>E</i>)- β -damascenona	1385
13	acetato de 2-metilbutilo	884	106	decanoato de etilo	1396
14	heptan-3-ona	888	107	<i>n</i> -tetradecano	1400
15	heptanal	902	108	vainillina	1405
16	heptan-2-ol	906	109	ácido decanoico	1410
17	2-acetilfurano	912	110	octanoato de 3-metilbutilo	1451
18	2,6-dimetilpirazina	915	111	octanoato de 2-metilbutilo	1453
19	disulfuro de dietilo	926	112	(<i>E</i>)- β -farneseno	1457
20	propanoato de 3-metil-1-butilo	949	113	(<i>E</i>)-cinamato de etilo	1467
21	1,1-dietoxi-3-metilbutano	955	114	dodecan-1-ol	1471
22	benzaldehído	960	115	3-metoxi-2-naftol	1482
23	heptan-1-ol	967	116	ácido undecanoico	1490
24	1-ethoxi-3-metilbutoxi-etano	975	117	decanoato de propilo	1493
25	1-octen-3-ol	982	118	undecanoato de etilo	1495
26	2-metiltetrahidrotiifen-3-ona	984	119	<i>n</i> -pentadecano	1500
27	octan-3-ona	988	120	(<i>E,E</i>)- α -farneseno	1505

28	octan-2-ona	990	121	β-bisaboleno	1508
29	octan-3-ol	992	122	dodecanoato de metilo	1526
30	acetato de 2-furfurilo	994	123	3-hidroxitridecanoato de etilo	1539
31	hexanoato de etilo	997	124	decanoato de 2-metilpropilo	1545
32	(Z)-3-hexenoato de etilo	1002	125	(E)-nerolidol	1563
33	disulfuro de etilo <i>n</i> -propilo	1006	126	ácido dodecanoico	1568
34	acetato de hexilo	1009	127	dodecanoato de etilo	1595
35	<i>p</i> -cimeno	1025	128	<i>n</i> -hexadecano	1600
36	limoneno	1029	129	acetato de dodecilo	1607
37	2-ethylhexan-1-ol	1032	130	tetradecanal	1613
38	alcohol bencílico	1034	131	benzofenona	1628
39	2-acetil-5-metilfurano	1037	132	hexanoato de 2-feniletilo	1645
40	nonan-3-ona	1040	133	decanoato de 3-metilbutilo	1648
41	fenilacetaldehído	1042	134	decanoato de 2-metilbutilo	1651
42	2,2-bifurano	1045	135	ácido tridecanoico	1664
43	2-furoato de etilo	1047	136	tetradecan-1-ol	1673
44	2-hidroxihexanoato de etilo	1060	137	α-bisabolol	1686
45	1-feniletanol	1063	138	dodecanoato de propilo	1688
46	acetofenona	1065	139	2,3-dihidrofarnesol	1691
47	(Z)-2-octen-1-ol	1067	140	pentadecan-2-ona	1699
48	octan-1-ol	1070	141	<i>n</i> -heptadecano	1700
49	1,1,3-trietoxipropano	1076	142	pentadecan-2-ol	1705
50	2-metoxifenol	1084	143	pentadecanal	1708
51	nonan-2-ona	1090	144	(Z,E)-farnesol	1710
52	1,1-dietoxihexano	1092	145	3-hidroxidodecanoato de etilo	1712
53	heptanoato de etilo	1095	146	(Z,Z)-farnesol	1714
54	linalol	1097	147	dodecanoato de 2-metilpropilo	1716
55	nonan-2-ol	1099	148	benzoato de bencilo	1760
56	<i>n</i> -undecano	1100	149	ácido tetradecanoico	1779
57	nonanal	1102	150	(Z)-9-tetradecenoato de etilo	1785
58	2-feniletanol	1107	151	tetradecanoato de etilo	1796
59	isoforona	1121	152	<i>n</i> -octadecano	1800
60	acetato de 3-(metiltio)propilo	1123	153	acetato de 2,3-dihidrofarnesilo	1807
61	4-cetoisoforona	1145	154	hexadecanal	1811
62	<i>p</i> -vinilanisol	1154	155	acetato de (E,E)-farnesilo	1843
63	(Z)-3-nonen-1-ol	1157	156	dodecanoato de 3-metilbutilo	1846
64	2-metiloctanoato de metilo	1159	157	octanoato de 2-feniletilo	1849
65	acetato de bencilo	1162	158	ácido pentadecanoico	1857
66	<i>neo</i> -mentol	1166	159	salicilato de bencilo	1866
67	benzoato de etilo	1171	160	hexadecan-1-ol	1876
68	mentol	1174	161	pentadecanoato de etilo	1890
69	4-ethylfenol	1177	162	<i>n</i> -nonadecano	1900
70	naftaleno	1179	163	hexadecanoato de metilo	1922
71	succinato de dietilo	1181	164	ácido (Z)-9-hexadecenoico	1950
72	4-metilguayacol	1190	165	ácido (Z)-11-hexadecenoico	1953
73	salicilato de metilo	1192	166	ácido hexadecanoico	1960
74	octanoato de etilo	1197	167	(Z)-9-hexadecenoato de etilo	1978
75	<i>n</i> -dodecano	1200	168	hexadecanoato de etilo	1993
76	decanal	1202	169	<i>n</i> -eicosano	2000
77	ácido octanoico	1220	170	decanoato de 2-feniletilo	2047
78	β-citronelol	1228	171	octadecan-1-ol	2078

79	nerol	1230	172	hexadecanoato de propilo	2080
80	3-fenilpropanol	1232	173	heptadecanoato de etilo	2085
81	fenilacetato de etilo	1243	174	(Z)-9-octadecenoato de metilo	2087
82	hexanoato de 3-metilbutilo	1254	175	<i>n</i> -heneicosano	2100
83	acetato de 2-feniletilo	1258	176	octadecanoato de metilo	2125
84	4-propilfenol	1261	177	ácido oleico	2141
85	α -ionona	1266	178	hexadecanoato de butilo	2151
86	salicilato de etilo	1270	179	ácido linoleico	2155
87	decan-1-ol	1274	180	linoleato de etilo	2159
88	4-etilguayacol	1287	181	ácido octadecanoico	2162
89	octanoato de propilo	1290	182	linolenato de etilo	2169
90	2-metilnaftaleno	1292	183	oleato de etilo	2179
91	2-metiloctanoato de etilo	1295	184	tetradecanedioato de dietilo	2183
92	<i>n</i> -tridecano	1300	185	octadecanoato de etilo	2197
93	1-metilnaftaleno	1306	186	<i>n</i> -docosano	2200

IRL: índice de retención lineal en columna capilar DB-5ms.

De acuerdo con el análisis cuantitativo (Tabla 3), los componentes mayoritarios que sobresalen, en general son ésteres etílicos y ácidos grasos: octanoato de etilo (2,28 a 5,78 mg/L), ácido octanoico (0,00 a 10,48 mg/L), decanoato de etilo (7,10 a 18,81 mg/mL), ácido decanoico (2,93 a 13,31 mg/mL), ácido dodecanoico (0,08 a 7,05 mg/mL), dodecanoato de etilo (2,35 a 19,18 mg/mL), (Z)-9-hexadecenoato de etilo (1,80 a 8,32 mg/mL) y hexadecanoato de etilo (1,06 a 13,52 mg/mL). Este perfil cromatográfico fue similar al reportado para guardientes cubanos (Pino, 1999, 2007).



Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo de aguardientes de caña (datos en mg/L)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	-	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,07 ± 0,00	-	0,02 ± 0,01	-	tr	tr	0,02 ± 0,00
2	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr	tr	-	-	tr	tr	0,02 ± 0,00
3	-	0,12 ± 0,01	0,01 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	tr	tr	tr
4	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	tr	-	tr	0,01 ± 0,00	tr
5	0,01 ± 0,00	tr	tr	0,02 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
6	0,01 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	tr	-	0,02 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00
7	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
8	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	-	tr	-	-	tr	-
9	0,19 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,14 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,43 ± 0,02	tr
10	0,06 ± 0,00	0,28 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,11 ± 0,01	-	0,03 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,10 ± 0,01
11	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,00	tr	tr	-	-	-	-	-	0,08 ± 0,01
12	0,89 ± 0,01	0,56 ± 0,06	0,53 ± 0,01	0,72 ± 0,02	1,37 ± 0,09	0,41 ± 0,02	0,33 ± 0,02	0,34 ± 0,04	3,64 ± 0,06	2,13 ± 0,04
13	1,70 ± 0,10	1,63 ± 0,04	0,99 ± 0,03	1,48 ± 0,08	0,13 ± 0,01	0,95 ± 0,01	0,20 ± 0,00	0,74 ± 0,04	0,76 ± 0,01	3,92 ± 0,04
14	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01	tr	tr	0,17 ± 0,01	tr	-	-	tr	-
15	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	-	-	-	-
16	0,15 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,57 ± 0,04	0,61 ± 0,04	0,36 ± 0,01	-	0,52 ± 0,04	0,27 ± 0,00	0,16 ± 0,01
17	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	tr	0,02 ± 0,00	-	-	tr	tr
18	0,06 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	0,05 ± 0,00	-	tr	tr	tr
19	0,01 ± 0,00	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-
20	tr	0,01 ± 0,00	tr	-	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,07 ± 0,01
21	0,44 ± 0,02	0,63 ± 0,04	0,38 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,01 ± 0,00	-	0,14 ± 0,01	0,43 ± 0,04	0,58 ± 0,02
22	tr	tr	tr	tr	tr	0,16 ± 0,01	-	tr	tr	tr
23	0,01 ± 0,00	0,10 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
24	0,25 ± 0,03	0,25 ± 0,00	0,25 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,02 ± 0,00	-	0,08 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,51 ± 0,01
25	0,32 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,28 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,09 ± 0,00	-	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,01
26	0,06 ± 0,00	tr	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,00	tr	-	-	tr	0,17 ± 0,01	0,15 ± 0,01
27	0,07 ± 0,00	0,08 ± 0,00	tr	-	0,16 ± 0,01	-	-	-	tr	-
28	0,01 ± 0,00	0,05 ± 0,00	tr	-	0,05 ± 0,00	-	-	-	-	-
29	tr	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	-	tr	-	0,01 ± 0,00	tr	-
30	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	tr	0,53 ± 0,04	-	-	-	-
31	1,57 ± 0,11	1,02 ± 0,08	0,95 ± 0,01	1,38 ± 0,03	1,72 ± 0,08	1,45 ± 0,11	0,98 ± 0,02	0,58 ± 0,06	1,53 ± 0,01	1,63 ± 0,04
32	tr	tr	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	-	tr	-
33	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	-	-	-	-	-

34	0,01 ± 0,00	-	-	tr	tr	-	-	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr
35	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	tr	0,01 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	tr	tr
36	-	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	tr
37	0,29 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,00
38	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	-	tr
39	tr	tr	tr	tr	-	tr	-	-	-	-
40	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	tr	-	-	-	-	-
41	tr	-	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00
42	tr	0,01 ± 0,00	-	-	tr	tr	-	tr	-	-
43	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	tr	tr
44	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,03 ± 0,00	-	0,03 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,00
45	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	tr	-	0,01 ± 0,00	tr	tr
46	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr
47	-	0,10 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,08 ± 0,00	-	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
48	0,71 ± 0,05	0,33 ± 0,03	0,45 ± 0,05	0,36 ± 0,00	0,48 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,03	0,43 ± 0,01
49	1,06 ± 0,05	0,39 ± 0,01	0,66 ± 0,01	0,46 ± 0,02	0,66 ± 0,06	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,15 ± 0,00	0,31 ± 0,00	0,36 ± 0,00
50	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00
51	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,00	-	-	-	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00
52	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	-	0,04 ± 0,00	-	-	tr	0,05 ± 0,00	0,10 ± 0,01
53	0,01 ± 0,00	0,10 ± 0,00	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	tr	tr	tr
54	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	tr	tr	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00
55	0,38 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,22 ± 0,01	-
56	-	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-
57	tr	0,04 ± 0,00	tr	-	tr	0,03 ± 0,00	-	-	tr	tr
58	1,30 ± 0,01	0,41	2,18 ± 0,01	2,06 ± 0,09	2,55 ± 0,06	0,63 ± 0,04	0,50 ± 0,02	0,86 ± 0,04	2,16 ± 02	2,75 ± 0,15
59	-	0,01 ± 0,00	-	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
60	-	tr	tr	tr	-	tr	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
61	0,01 ± 0,00	tr	tr	tr	tr	-	-	tr	-	tr
62	0,08 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00
63	-	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr
64	0,22 ± 0,01	0,16 ± 0,00	0,17 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,19 ± 0,01
65	0,01 ± 0,00	tr	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
66	tr	0,09 ± 0,00	0,05 ± 0,01	tr	0,02 ± 0,00	0,06 ± 0,00	-	0,06 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,08 ± 0,01
67	0,08 ± 0,01	tr	tr	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
68	0,53 ± 0,01	0,93 ± 0,05	0,27 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,36 ± 0,01	0,46 ± 0,03	0,52 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,37 ± 0,01
69	0,22 ± 0,01	-	tr	0,04 ± 0,00	tr	0,10 ± 0,00	-	0,04 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,25 ± 0,01
70	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	tr

71	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,15 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,00
72	0,07 ± 0,00	-	0,05 ± 0,00	0,22 ± 0,01	0,06 ± 0,00	-	-	-	0,03 ± 0,00	-
73	0,45 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,26 ± 0,00	0,45 ± 0,02	0,49 ± 0,01	0,32 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,32 ± 0,00	0,25 ± 0,02	0,07 ± 0,01
74	5,48 ± 0,07	3,82 ± 0,17	5,31 ± 0,05	5,61 ± 0,18	5,49 ± 0,09	3,37 ± 0,03	2,69 ± 0,02	2,28 ± 0,01	4,60 ± 0,45	5,78 ± 0,11
75	0,01 ± 0,00	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-
76	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr	tr	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	tr	tr	tr
77	4,20 ± 0,14	0,48 ± 0,01	4,08 ± 0,01	10,48 ± 0,31	3,16 ± 0,11	0,50 ± 0,04	-	1,00 ± 0,00	3,74 ± 0,39	6,28 ± 0,04
78	tr	0,04 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	0,10 ± 0,01	tr	tr	tr
79	-	0,03 ± 0,00	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	tr	tr	tr
80	tr	tr	tr	tr	tr	0,02 ± 0,00	-	tr	tr	tr
81	tr	0,04 ± 0,00	tr	tr	tr	0,02 ± 0,00	tr	0,03 ± 0,00	tr	tr
82	tr	0,02 ± 0,00	tr	-	tr	0,01 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr
83	0,81 ± 0,03	1,02 ± 0,04	0,76 ± 0,03	1,15 ± 0,03	3,15 ± 0,04	0,60 ± 0,03	0,60 ± 0,02	1,44 ± 0,05	3,45 ± 0,25	1,63 ± 0,05
84	-	tr	tr	tr	-	-	-	-	-	-
85	-	0,03 ± 0,00	tr	-	-	0,03 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	-
86	tr	0,01 ± 0,00	tr	tr	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	tr	tr	tr
87	tr	0,04 ± 0,00	0,15 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,00	0,22 ± 0,02
88	0,15 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,27 ± 0,03	0,23 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,18 ± 0,01
89	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	-	-	0,02 ± 0,00	tr	-
90	tr	0,12 ± 0,01	0,01 ± 0,00	tr	tr	-	-	-	-	-
91	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,13 ± 0,04
92	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	-	-	tr	tr
93	tr	tr	tr	-	tr	tr	-	-	tr	-
94	0,11 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-
95	0,18 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	tr	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00
96	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00
97	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
98	tr	0,02 ± 0,00	tr	tr	tr	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	tr
99	0,09 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,01
100	0,11 ± 0,01	tr	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00
101	-	0,40 ± 0,01	tr	0,08 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,09 ± 0,00	-	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00
102	0,53 ± 0,05	tr	0,39 ± 0,00	0,77 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr	0,14 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,00
103	-	0,03 ± 0,00	-	tr	-	-	-	-	-	tr
104	-	0,01 ± 0,00	-	-	0,14 ± 0,01	tr	-	-	-	tr
105	0,18 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,47 ± 0,05	0,18 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,32 ± 0,03	0,43 ± 0,02	tr
106	17,52 ± 0,11	12,83 ± 0,86	12,74 ± 0,39	17,53 ± 0,18	17,35 ± 0,55	13,06 ± 0,12	7,10 ± 0,03	12,56 ± 0,15	14,76 ± 0,63	18,81 ± 0,22
107	-	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-

108	tr	-	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr	tr
109	9,69 ± 0,04	4,51 ± 0,03	9,28 ± 0,40	10,39 ± 0,19	9,95 ± 0,01	3,45 ± 0,12	0,79 ± 0,02	2,93 ± 0,14	13,32 ± 0,41	8,40 ± 0,23	
110	0,14 ± 0,01	0,18 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,21 ± 0,02	3,70 ± 0,25	0,24 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,28 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,67 ± 0,03	
111	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	-	-	0,05 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,15 ± 0,01	
112	tr	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,25 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	
113	-	tr	tr	tr	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	-	-	
114	0,13 ± 0,01	0,50 ± 0,04	0,16 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,41 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,00	
115	-	0,02 ± 0,00	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	
116	0,03 ± 0,00	-	0,05 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	-	-	tr	0,02 ± 0,00	
117	0,06 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	
118	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	-	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	
119	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,00	tr	tr	
120	tr	tr	0,01 ± 0,00	tr	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	
121	-	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	-	-	
122	-	-	tr	tr	tr	-	-	-	tr	tr	
123	0,02 ± 0,00	0,07 ± 0,01	tr	0,04 ± 0,00	tr	tr	-	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,00	
124	0,07 ± 0,01	0,16 ± 0,00	tr	0,17 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,34 ± 0,03	
125	1,32 ± 0,03	0,72 ± 0,02	0,54 ± 0,05	0,76 ± 0,06	0,60 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,46 ± 0,04	0,75 ± 0,06	
126	4,99 ± 0,04	3,82 ± 0,05	6,64 ± 0,57	4,46 ± 0,39	7,05 ± 0,35	2,63 ± 0,06	0,08 ± 0,00	1,00 ± 0,10	0,50 ± 0,03	0,34 ± 0,01	
127	13,38 ± 1,30	6,40 ± 0,45	8,14 ± 0,28	14,49 ± 0,18	19,18 ± 0,54	7,80 ± 0,49	2,35 ± 0,03	17,37 ± 0,57	16,85 ± 0,16	17,48 ± 0,58	
128	tr	0,24 ± 0,01	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	tr	-	-	
129	tr	-	tr	-	tr	-	-	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	
130	-	0,01 ± 0,00	tr	-	tr	tr	-	tr	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	
131	tr	-	0,06 ± 0,00	0,08 ± 0,01	-	-	-	-	-	-	
132	0,01 ± 0,00	0,05 ± 0,00	tr	tr	0,06 ± 0,00	tr	tr	0,02 ± 0,00	0,85 ± 0,04	1,14 ± 0,02	
133	0,91 ± 0,08	0,86 ± 0,01	0,64 ± 0,01	1,03 ± 0,05	0,71 ± 0,07	0,78 ± 0,01	0,35 ± 0,02	1,75 ± 0,06	0,86 ± 0,08	1,01 ± 0,04	
134	0,10 ± 0,01	0,22 ± 0,00	0,26 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,51 ± 0,02	
135	tr	tr	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	tr	-	-	tr	tr	
136	0,79 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,38 ± 0,04	0,86 ± 0,08	0,06 ± 0,00	-	0,66 ± 0,04	0,44 ± 0,04	0,48 ± 0,04	
137	-	0,05 ± 0,00	-	tr	0,03 ± 0,00	0,05 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,06 ± 0,01	
138	-	-	0,01 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00	-	-	tr	0,02 ± 0,00	tr	
139	0,62 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,52 ± 0,03	0,72 ± 0,03	0,35 ± 0,03	0,95 ± 0,06	0,15 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,40 ± 0,04	
140	-	-	-	tr	-	0,03 ± 0,00	-	tr	0,03 ± 0,00	0,05 ± 0,00	
141	0,19 ± 0,01	-	0,11 ± 0,01	tr	0,01 ± 0,00	-	-	tr	-	-	
142	-	-	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	tr	-	-	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	
143	-	tr	-	tr	-	0,07 ± 0,00	-	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	
144	2,29 ± 0,10	2,44 ± 0,10	1,12 ± 0,04	1,77 ± 0,09	2,63 ± 0,05	2,21 ± 0,19	0,24 ± 0,02	0,62 ± 0,03	2,38 ± 0,04	3,61 ± 0,07	

145	tr	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00
146	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,01	-	tr	0,22 ± 0,01	0,56 ± 0,06	-	-	0,14 ± 0,01	0,08 ± 0,01
147	tr	tr	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,01	-	-	0,28 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,08 ± 0,01
148	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	tr	-
149	0,28 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,84 ± 0,08	0,11 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,18 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,48 ± 0,01
150	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,40 ± 0,01	0,06 ± 0,00	-	0,28 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,13 ± 0,01
151	3,80 ± 0,21	0,92 ± 0,04	3,56 ± 0,34	2,69 ± 0,13	2,69 ± 0,10	1,75 ± 0,06	1,36 ± 0,07	2,93 ± 0,14	1,78 ± 0,18	1,59 ± 0,07
152	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00
153	0,14 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,10 ± 0,00	-	0,44 ± 0,00	0,26 ± 0,02	0,31 ± 0,03
154	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,03 ± 0,00	-	0,04 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,20 ± 0,01
155	1,62 ± 0,14	0,47 ± 0,02	1,87 ± 0,04	1,01 ± 0,01	1,10 ± 0,13	0,46 ± 0,04	0,01 ± 0,00	1,34 ± 0,09	1,89 ± 0,13	3,06 ± 0,08
156	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,29 ± 0,02	0,07 ± 0,00	-	0,45 ± 0,04	tr	-
157	0,07 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,43 ± 0,01	1,14 ± 0,12	0,29 ± 0,01	-	0,51 ± 0,01	1,20 ± 0,04	2,00 ± 0,01
158	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	tr	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00
159	0,10 ± 0,00	-	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	-	-	-	tr
160	0,16 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,25 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,07 ± 0,00	-	0,48 ± 0,04	0,23 ± 0,02	0,26 ± 0,02
161	0,30 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,37 ± 0,04	0,24 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,04 ± 0,00	-	0,17 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
162	0,12 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,03 ± 0,00	-	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00
163	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	tr	-	tr	tr	tr
164	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	-	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,06 ± 0,00
165	0,17 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,26 ± 0,00	0,44 ± 0,02	0,80 ± 0,06	-	0,03 ± 0,00	0,32 ± 0,01	0,50 ± 0,01
166	0,13 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,25 ± 0,00	0,75 ± 0,03	1,51 ± 0,37	1,01 ± 0,00	2,43 ± 0,18	0,22 ± 0,01	0,47 ± 0,02
167	5,82 ± 0,31	7,83 ± 0,20	5,54 ± 0,42	8,32 ± 0,16	7,13 ± 0,03	4,18 ± 0,25	1,80 ± 0,08	8,12 ± 0,26	6,07 ± 0,55	4,00 ± 0,01
168	13,52 ± 0,16	5,17 ± 0,06	12,47 ± 0,78	12,77 ± 0,62	10,02 ± 0,89	4,47 ± 0,16	1,06 ± 0,05	11,72 ± 0,40	9,04 ± 0,54	8,79 ± 0,18
169	tr	0,14 ± 0,01	tr	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,10 ± 0,01	0,50 ± 0,05	tr	0,07 ± 0,00	0,13 ± 0,01
170	0,25 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,56 ± 0,04	0,88 ± 0,06	0,31 ± 0,01	-	0,62 ± 0,02	0,99 ± 0,03	1,29 ± 0,08
171	0,08 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	-	0,09 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00
172	tr	tr	tr	tr	0,01 ± 0,00	-	-	tr	tr	tr
173	0,10 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-	0,07 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00
174	0,02 ± 0,00	tr	-	-	0,01 ± 0,00	-	-	-	0,05 ± 0,00	0,13 ± 0,00
175	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,52 ± 0,02	0,01 ± 0,00	0,49 ± 0,05	-	0,05 ± 0,00	0,47 ± 0,04	tr
176	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,05 ± 0,00	tr	0,09 ± 0,01	0,01 ± 0,00	-	0,06 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00
177	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,08 ± 0,00	-	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,10 ± 0,01
178	-	tr	0,02 ± 0,00	tr	tr	tr	-	-	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
179	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	2,39 ± 0,03	0,02 ± 0,00	2,15 ± 0,18	-	2,82 ± 0,24	2,34 ± 0,25	3,29 ± 0,35
180	1,68 ± 0,01	tr	1,13 ± 0,01	1,43 ± 0,02	1,78 ± 0,01	0,53 ± 0,00	-	2,08 ± 0,09	1,41 ± 0,15	0,78 ± 0,06
181	1,19 ± 0,01	1,14 ± 0,04	1,22 ± 0,02	1,84 ± 0,03	1,20 ± 0,01	1,16 ± 9,09	-	1,59 ± 0,17	0,12 ± 0,01	0,04 ± 0,00

182	0,49 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,50 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,86 ± 0,01	0,11 ± 0,01	-	0,64 ± 0,05	0,76 ± 0,05	0,56 ± 0,06
183	0,21 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,69 ± 0,01	-	0,27 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,01
184	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,00	tr	tr	tr	-	-	-	-	-
185	1,00 ± 0,11	0,24 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,81 ± 0,04	0,81 ± 0,02	0,17 ± 0,01	-	1,20 ± 0,01	0,56 ± 0,04	0,66 ± 0,06
186	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,00	1,50 ± 0,01	0,07 ± 0,01	1,46 ± 0,04	0,54 ± 0,06	1,66 ± 0,17	1,40 ± 0,14	0,02 ± 0,00
	108,25 ±		92,46 ± 0,04	118,36 ±	120,41 ±	67,04 ± 0,18	25,76 ± 0,17	90,67 ± 0,01	107,67 ±	113,05 ±
Total	0,46	69,43 ± 0,03		0,06	0,38			0,21	0,03	

tr: <0,01; -: no detectado

El conjunto de datos reducido para conformar una matriz de 10×55 ($n \times p$) se sometió al ACP. Por lo general, dada una matriz de datos de dimensiones $n \times p$, el número de componentes principales que pueden calcularse es como máximo $n-1$ o p (el menor de los dos valores es el limitante). Sin embargo, como el objetivo del ACP es reducir la dimensionalidad, suelen ser de interés el número mínimo de componentes que resultan suficiente para explicar los datos. No existe una respuesta o método único que permita identificar cuál es el número óptimo de componentes principales a utilizar. Una forma de proceder muy extendida consiste en evaluar la proporción de varianza explicada acumulada y seleccionar el número de componentes mínimo a partir del cual el incremento deja de ser sustancial (Hair et al., 2018). Acorde con los autovalores y la varianza que explica cada componente (Tabla 4), se extrajeron siete componentes pues tuvieron autovalores mayores a la unidad. En conjunto ellos explican 97,27 % de la variabilidad en los datos originales, pero como es práctica común un mínimo de explicación del 60 % de la varianza total, se seleccionaron los tres primeros componentes, que explican más del 75 %, para tener la posibilidad de graficar tridimensionalmente los resultados.

Tabla 4. Autovalores y varianza explicada

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza	Porcentaje acumulado
1	18,98	34,51	34,51
2	13,89	25,26	59,77
3	9,03	16,41	76,18
4	6,36	11,57	87,75
5	2,37	4,32	92,07
6	1,51	2,75	94,81
7	1,35	2,45	97,27

La Fig. 1 representa gráficamente a las muestras en el espacio conformado por los tres primeros componentes, donde se aprecia que es posible una buena discriminación entre los aguardientes. Las muestras 1, 2 y 5 están agrupadas en el espacio de CP1+, CP2- y CP3-; las muestras 3 y 4 se encuentran en el espacio de CP1+, CP2- y CP3+. Por su parte, las muestras 6, 7 y 8 están agrupadas en el espacio de CP1-, CP2+ y CP3+; la muestra 9 se halla en el espacio CP1-, CP2+ y CP3+ y la muestra 10 se encuentra en el espacio de valores negativos de los tres componentes principales (CP1-, CP2- y CP3-).

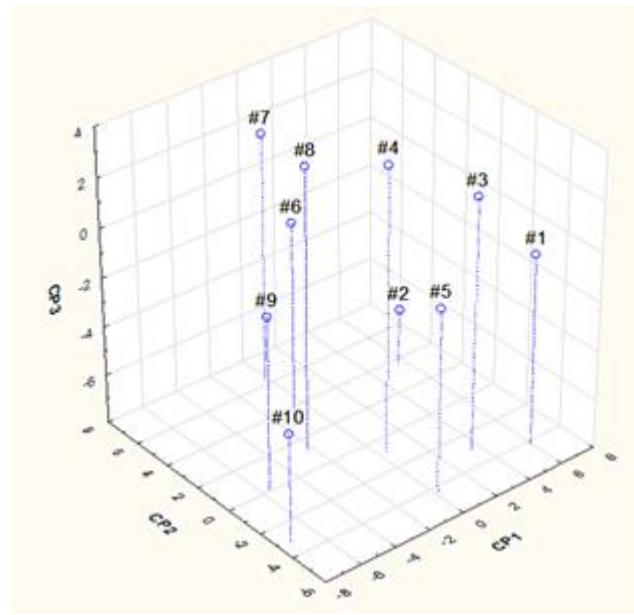


Fig. 1. Representación tridimensional del ACP para los compuestos volátiles seleccionados de aguardientes

Las comunidades de cada variable original (Tabla 5) son una medida del grado de información que se tiene tras la extracción de los componentes principales. De acuerdo con la estructura de los compuestos volátiles, estos pueden agruparse en 12 alcoholes alifáticos, 11 ésteres alifáticos, 8 acetales, 7 derivados aromáticos, 5 furanos, 5 cetonas alifáticas, 3 derivados azufrados, 2 terpenos, 1 aldehídos alifático y 1 derivado nitrogenado. Resulta interesante mencionar el aporte sensorial de algunos de estos compuestos al aroma y sabor del

aguardiente. Compuestos como el 3-metilbutan-1-ol (malta), 4-etilfenol (fenólico), 2-metoxifenol (ahumado), 2-feniletanol (floral-dulce), fenilacetaldehído (miel) y 2-metilbutanoato de etilo (frutal) fueron reportados como compuestos activos del aroma y sabor del ron y aguardiente (De Souza et al., 2006; Pino et al., 2012; Franitzka et al., 2016 a, b). Otros compuestos que aparecen con altas comunalidades y tienen notas sensoriales que pudieran aportar a alguna diferenciación son el 2-ethylhexan-1-ol (floral), decan-1-ol (floral), heptanoato de etilo (frutal, cognac), hexadecanal (graso), ácido tridecanoico (maderoso), ácido pentadecanoico (cera), decanoato de 2-feniletilo (cera), octanoato de 2-feniletilo (frutal vinoso), nonan-2-ol (fruta verde), octan-1-ol (naranja), nerol (rosa), hexadecanoato de metilo (cera), octanoato de 2-metilpropilo (frutal), ácido dodecanoico (graso), disulfuro de etilo *n*-propilo (cebolla), tetradecanoato de etilo (cera), undecan-1-ol (floral-graso), decanoato de 2-metilbutilo (frutal), dodecan-1-ol (graso floral), hexanoato de 2-feniletilo (fruta verde), 1-octen-3-ol (tierra), pentadecan-2-ol (floral-graso), nonan-2-ona (rosa), pentadecanoato de etilo (dulce), acetato de dodecilo (cítrico-rosa), (*Z*)-9-octadecenoato de metilo (graso), decanoato de propilo (graso), ácido tetradecanoico (cera), acetato de (*E,E*)-farnesilo (rosa), (*E*)-nerolidol (floral), pentadecan-2-ona (graso), (*Z,E*)-farnesol (floral), propanoato de 3-metil-1-butilo (piña-melocotón), 2,6-dimetilpirazina (café), fenilacetaldehído (miel), 2-hidroxihexanoato de etilo (frutal), octanoato de 2-metilbutilo (banano) y α -bisabolol (floral, madera).

Tabla 5. Comunalidades de las variables originales.

Variable	Compuesto	Extracción	Variable	Compuesto	Extracción
3	3-metilbutan-1-ol	0,996	98	dehidro- <i>ar</i> -ioneno	0,923
37	2-ethylhexan-1-ol	0,992	25	1-octen-3-ol	0,923
128	<i>n</i> -hexadecano	0,990	142	pentadecan-2-ol	0,918
69	4-etilfenol	0,990	51	nonan-2-ona	0,918
87	decan-1-ol	0,990	161	pentadecanoato de etilo	0,917
53	heptanoato de etilo	0,990	129	acetato de dodecilo	0,915
154	hexadecanal	0,989	174	(<i>Z</i>)-9-octadecenoato de metilo	0,914
135	ácido tridecanoico	0,984	117	decanoato de propilo	0,913
158	ácido pentadecanoico	0,984	149	ácido tetradecanoico	0,907
170	decanoato de 2-feniletilo	0,983	75	<i>n</i> -dodecano	0,905
157	octanoato de 2-feniletilo	0,977	58	2-feniletanol	0,898
55	nonan-2-ol	0,977	155	acetato de (<i>E,E</i>)-farnesilo	0,897
48	octan-1-ol	0,966	125	(<i>E</i>)-nerolidol	0,897
79	nerol	0,963	140	pentadecan-2-ona	0,890
49	1,1,3-trietoxipropano	0,962	141	<i>n</i> -heptadecano	0,882
50	2-metoxifenol	0,959	162	<i>n</i> -nonadecano	0,879
163	hexadecanoato de metilo	0,953	144	(<i>Z,E</i>)-farnesol	0,874
92	<i>n</i> -tridecano	0,946	20	propanoato de 3-metil-1-butilo	0,873
97	octanoato de 2-metilpropilo	0,945	11	1-(1- <i>etoxietoxi</i>)butano	0,870
126	ácido dodecanoico	0,944	18	2,6-dimetilpirazina	0,869
33	disulfuro de etilo <i>n</i> -propilo	0,944	41	fenilacetaldehído	0,867
151	tetradecanoato de etilo	0,942	6	2-metilbutanoato de etilo	0,860
52	1,1-dietoxihexano	0,940	160	hexadecan-1-ol	0,860
134	decanoato de 2-metilbutilo	0,939	44	2-hidroxihexanoato de etilo	0,853
103	undecan-1-ol	0,937	111	octanoato de 2-metilbutilo	0,813
107	<i>n</i> -tetradecano	0,932	137	α -bisabolol	0,746
114	dodecan-1-ol	0,928	119	<i>n</i> -pentadecano	0,737
132	hexanoato de 2-feniletilo	0,927			

Las *n*-parafinas pueden no considerarse pues sus umbrales de olor son muy altos y no aportan generalmente a ningún producto donde son detectadas. Por otra parte, de algunos compuestos con altas comunalidades se desconoce su nota sensorial (1,1,3-trietoxipropano, 1,1-dietoxihexano, dehidro-*ar*-ioneno y 1-(1-*etoxietoxi*)butano). De todas formas, el aporte sensorial de cada uno de estos compuestos a una diferenciación que sea

detectada sensorialmente dependerá, en última instancia, de si se encuentra en la muestra a una concentración superior a su umbral de olor (Pino, 2021).

Acorde con la carga factorial (*loading*) de la variable original en los tres primeros componentes principales (Tabla 6), las mayores contribuciones al CP 1 son del *n*-tridecano, 2-metoxifeno, propanoato de 3-metil-1-butilo, nonan-2-ol, hexadecanoato de metilo y octanoato de 2-feniletilo; mientras que al CP 2 son del 1-octen-3-ol, dehidro-*ar*-ioneno, 2-feniletanol, octan-1-ol y 1,1,3-trietoxihexano. Asimismo, al CP 3 los mayores contribuyentes son el α -bisabolol, (*Z, E*)-farnesol, heptanoato de etilo, octanoato de 2-metilpropilo, 3-metilbutan-1-ol, dodecan-1-ol y nerol.

Tabla 6. Carga factorial de la variable original al componente principal

Variable	CP1	CP2	CP3	Variable	CP1	CP2	CP3
3	0,558	0,301	-0,662	114	0,414	-0,048	-0,616
6	-0,051	-0,722	0,433	117	0,248	-0,786	-0,020
11	0,238	-0,312	-0,576	119	0,337	0,711	-0,316
18	0,760	0,161	-0,336	125	0,424	-0,586	-0,278
20	-0,837	0,032	-0,393	126	0,673	-0,557	0,072
25	0,360	-0,868	0,103	128	0,419	0,402	-0,699
33	0,741	-0,224	-0,538	129	-0,769	0,176	-0,033
37	0,717	-0,667	0,018	132	-0,777	-0,253	-0,463
41	-0,717	-0,385	-0,078	134	-0,762	-0,370	-0,251
44	-0,456	-0,719	-0,334	135	0,177	-0,457	0,381
48	0,440	-0,809	-0,149	137	-0,237	0,130	-0,795
49	0,522	-0,808	-0,082	140	-0,675	-0,056	-0,525
50	0,899	-0,297	-0,235	141	0,589	-0,516	0,070
51	0,737	-0,482	-0,311	142	-0,288	-0,014	0,539
52	-0,690	-0,514	-0,407	144	-0,244	-0,483	-0,746
53	0,547	0,411	-0,673	149	-0,166	-0,785	-0,093
55	0,834	-0,347	0,345	151	0,343	-0,687	0,575
58	-0,433	-0,815	0,003	154	-0,677	-0,500	-0,481
69	-0,388	-0,364	-0,323	155	-0,477	-0,732	-0,175
75	-0,142	-0,030	0,226	157	-0,810	-0,419	-0,369
79	0,529	0,564	-0,607	158	0,715	-0,532	-0,421
87	-0,687	-0,455	0,058	160	-0,304	-0,603	0,410
92	0,920	-0,165	-0,082	161	0,595	-0,579	0,334
97	-0,705	-0,022	-0,623	162	0,515	-0,661	-0,391
98	0,005	0,816	-0,141	163	0,825	-0,116	-0,469
103	0,556	0,411	-0,578	170	-0,791	-0,551	-0,182
107	-0,500	0,216	0,311	174	-0,709	-0,397	-0,409
111	-0,757	0,240	-0,346				

CONCLUSIONES

Este estudio demuestra la factibilidad de discriminar aguardientes de caña de azúcar obtenidos en diferentes destilerías del país en cinco grupos mediante la aplicación del análisis de componentes principales al perfil de compuestos volátiles. Estos resultados ayudarán a un conocimiento más amplio de la composición compuestos volátiles de los aguardientes usados en la preparación de los rones cubanos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- De Souza M. D. C. A., Vásquez P., Del Mastro N. L., Acree T. E., Lavin E. H. (2006). Characterization of cachaça and rum aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 485-488.
- Franitza L., Granvogl M., Schieberle P. (2016a). Characterization of the key aroma compounds in two commercial rums by means of the sensomics approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64, 637-645.
- Franitza L., Granvogl M., Schieberle P. (2016b). Influence of the production process on the key aroma compounds of rum: from molasses to the spirit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64, 9041-9053.
- González J. C., Pino J. A. (2011). Perfil de olor de extractos de roble de barriles usados en el añejamiento del ron. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 21(2), 35-40.
- Hair J. F., Black W. C., Babin B. J., Anderson R. E. (2018). *Multivariate Data Analysis*. Andover, U.K.: Cengage Learning EMEA.
- Martí M. P., Pino J. A., Boque R., Bustos O., Guasch J. (2005). Determination of ageing time of spirits in oak barrels using a headspace-mass spectrometry (HS-MS) electronic nose system and multivariate calibration. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 440-443.
- MINAL. Resolución 12/2019, Gaceta Oficial de la República de Cuba, Ordinaria No. 18.
- NC 790 (2010). Bebidas alcohólicas — Determinación del grado alcohólico — métodos de referencia: 1- Grado alcohólico por picnometría y 2- Grado alcohólico por densimetría digital. Cuba.
- Pino J. A. (1999). Estudio de los constituyentes volátiles del aguardiente de caña. *Alimentaria*, (301), 199-122.
- Pino J. A., Marbot R., Pérez J., Nuñez de Villavicencio M. (1999). Application of multivariate statistical methods to the differentiation of rum aged in two types of oak barrels. *Journal of Food Quality*, 22(2), 183-192.
- Pino J. A. (2007). Characterization of rum using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 104, 421-428.
- Pino J. A., Tolle S., Gök R., Winterhalter P. (2012). Characterisation of odour-active compounds in aged rum. *Food Chemistry*, 132, 1436-1441.
- Pino J. A. (2021). Rum aroma compounds. En: *Fermented and Distilled Alcoholic Beverages: A Technological, Chemical and Sensory Overview*. New York, USA: Nova Science Publishers, Inc., pp. 83-124.
- Queris O., Pino J. A., Martí M. P., Rodríguez I. (2007). Packed bed techniques for accelerated aging of rum. *Revista CENIC, Ciencias Químicas*, 38(2), 319-324.

CONTRIBUCIÓN AUTORAL

Jorge A. Pino: Conceptualización, escritura del manuscrito, procesamiento de datos y revisión final.

Juan Carlos González: Autor principal, diseño, adquisición de datos y revisión final.

En este artículo no existen conflicto de interés entre los autores.