



Los laboratorios necesitan más tiempo para encontrar una metodología precisa analítica

Las luces y sombras en la catalogación organoléptica del AOV

El método oficial para clasificar los aceites en virgen extra (AOVE), virgen (AOV) o lampante (L) incluye la elaboración de análisis fisicoquímicos y un análisis sensorial. Este último lo realizan profesionales catadores que evalúan un pequeño número de muestras por día para evitar fatiga de los catadores y que encarece el coste del análisis por muestra. Cualquier error en la clasificación de los aceites durante la cata, puede ocasionar una clasificación incorrecta y por tanto pérdidas económicas muy importantes para el sector.

Por **M^a José Cardador y Lourdes Arce**

Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba,
Campus de excelencia internacional agroalimentario ceiA3

Actualmente, existe un gran interés por incluir nuevos métodos analíticos, complementarios al análisis sensorial, que abaraten los costes de la clasificación de las muestras de aceite, aumente la rapidez del análisis y disminuya las discrepancias, en algunas ocasiones, entre paneles.

Numerosos investigadores han trabajado durante décadas en distintos proyectos de investigación relacionados con el aceite de oliva. Todos ellos han aportado datos muy valiosos para demostrar los grandes beneficios para la salud que conlleva el consumo de aceite de oliva, así como, en el desarrollo de métodos analíticos que aseguren la ausencia de residuos de plaguicidas perjudiciales para el consumidor. Los investigadores también han intentado desarrollar métodos analíticos que permitan clasificar los aceites según su categoría.

La Cromatografía de Gases en el aceite de oliva

La determinación de compuestos orgánicos volátiles usando Cromatografía de Gases acoplada principalmente a la Espectrometría de Masas (GC-MS) se ha usado en numerosas ocasiones para relacionar los

atributos positivos y negativos que los catadores aprecian en nariz con determinados compuestos químicos en el aceite. Sin embargo, no se ha podido demostrar que una determinada lista de compuestos sirva para clasificar un aceite de oliva como AOVE, AOV o L. Esta aproximación para resolver el problema no ha sido posible ya que el aceite de oliva es una muestra muy compleja que contiene una gran variedad de compuestos volátiles responsables del aroma.

La máquina más perfecta que se conoce es el cuerpo humano, por ello todo intento de proponer un método analítico que complementa al panel test debe intentar imitar lo que hacer el catador: apreciar en nariz de forma conjunta todo el aroma del aceite además de saborearlo en boca. En el año 2012, la Dra. Garrido-Delgado y la Prof. Arce (grupo de investigación AGR-287 de la Universidad de Córdoba (UCO)) propusieron una nueva metodología [1], usando la Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Movilidad Iónica (GC-IMS) para clasificar los aceites de oliva virgen usando por primera vez todos los datos que genera el instrumento, independientemente de que se puedan asociar a un determinado compuesto químico.

El aceite de oliva es una muestra muy compleja que contiene una gran variedad de compuestos volátiles responsables del aroma



AINIA.

Esta nueva aproximación genera la llamada “huella espectral” que es característica de cada muestra y se puede usar para clasificarla en su categoría (AOVE, AOV o L), de igual manera que la huella dactilar se usa para identificar de forma inequívoca a las personas. Todas las investigaciones realizadas durante más de 10 años por este grupo de investigación han dado como resultado una metodología analítica [2] (Figura 1) que actualmente está en fase de transferencia a la industria a través del Proyecto Innolivar.

Además, en el 2012 también se publicó el primer trabajo demostrando las posibilidades de la GC-MS para distinguir entre 64 muestras AOVE y 31 muestras no AOVE, aunque en este trabajo solo analizaron una muestra lampante. En total se han encontrado 11 artículos científicos en los que se ha estudiado el potencial de la GC-MS para clasificar los tres grupos de aceites, pero solo en cinco han trabajado con un número representativo de muestras para demostrar el potencial de esta tecnología. Destacando el trabajo que el grupo del Prof. Beltran [3] publicó en 2017 con un buen número de muestras (más de 400) para demostrar el potencial de la GC-MS. Este grupo también apostó por el uso de toda la información que el detector suministra (huella espectral) en lugar de usar solo unos cuantos compuestos químicos [4].

Además de los interesantes resultados mostrados por grupos de investigación españoles, otros



Vasos de cata de aceite.

grupos italianos y alemanes en 2019 y 2020 han demostrado el potencial de la GC-MS y/o GC-IMS.

En busca de los identificadores

Recientemente la Prof. Arce ha colaborado con la Prof. Arroyo-Manzanares de la Universidad de Murcia en un trabajo [5] en el que se comparan las posibilidades de la GC-IMS y de la GC-MS, técnica más común en los laboratorios. Cada una de estas metodologías ha demostrado tener sus ventajas y desventajas para clasificar aceites. Mientras que la GC-MS tiene mayor poder para identificar compuestos volátiles en el aceite de oliva, la IMS es más sensible y por ello no necesita calentar tanto la muestra.

Además, la identificación de los compuestos en GC-MS puede confirmarse haciendo uso de librerías de espectros, mientras que en GC-IMS hay pocas librerías disponibles y la identificación debe hacerse mediante una comparación con estándares previamente introducidos en el instrumento. Lo más importante de este estudio es que ambas metodologías proporcionaron porcentajes de acierto similares (~85 %) en la clasificación de 181 muestras de aceite y por tanto son útiles como apoyo al panel de cata. Además, pueden considerarse complementarias, ya que cada una de ellas es capaz de determinar unos compuestos diferentes característicos del aroma de los aceites.

Como queda reflejado en la mayoría de las publicaciones científicas relacionadas con este tema, el

METODOLOGÍA ANALÍTICA

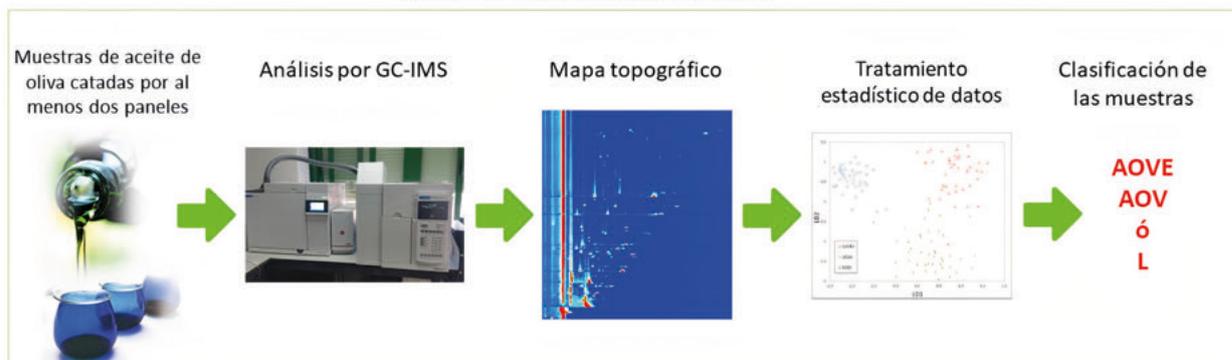


Figura 1

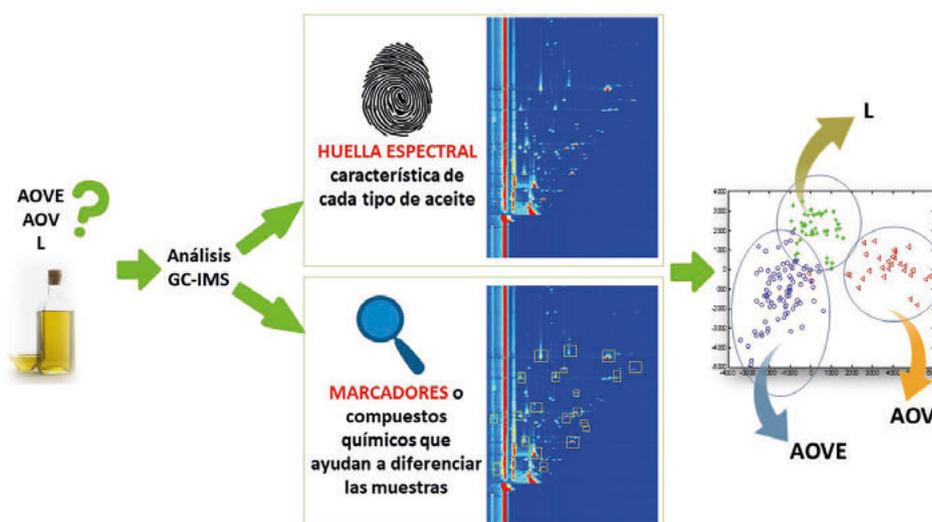


Figura 2

potencial de estas técnicas para clasificar aceites se ha podido demostrar, gracias al apoyo de la Interprofesional del Aceite de Oliva Español y de otras empresas del sector financiando proyectos y suministrando un número representativo de muestras catadas por paneles oficiales. Sin embargo, todavía quedan algunos aspectos a mejorar para que estas metodologías sean robustas y se puedan usar con total fiabilidad en análisis de rutina.

En base a la experiencia acumulada se puede afirmar que, como cualquier método analítico, los métodos que se propongan para clasificar aceites también se tienen que calibrar frente a patrones. En el caso que nos ocupa, los patrones analíticos son las muestras de aceite catadas por el único método de

referencia existente hoy día: el análisis sensorial. Por lo tanto, realizar un buen muestreo y una correcta cata de estas muestras es una etapa indispensable para poder calibrar estas nuevas metodologías analíticas. De hecho, ya se ha demostrado que estos métodos son útiles si se calibran correctamente y que “heredan” el error del panel si solo se usan muestra calibradas por un solo panel. Por este motivo, el objetivo de los nuevos trabajos de investigación es usar como estándares para calibrar los instrumentos sólo aquellas muestras en las que dos paneles coincidan en la categoría asignada y así evitar transferir los posibles errores de cata a la metodología analítica [6].

Otro aspecto importante que se ha abordado exhaustivamente ha sido el tratamiento de los datos

Todavía quedan algunos aspectos a mejorar para que estas metodologías sean robustas y se puedan usar con total fiabilidad en análisis de rutina

generados en los análisis. Hay que tener en cuenta que se obtiene un gran volumen de datos de cada análisis y la manera en que se tratan estos datos es crucial. Los tratamientos estadísticos propuestos por el grupo de la UCO han hecho uso de dos estrategias (Figura 2). Una de ellas la llamada “huella espectral”, que es característica de cada muestra y genera una información global.

La otra estrategia se basa en la selección de marcadores (compuestos detectados en las muestras) y permite obtener información específica mediante la identificación de algunos compuestos volátiles responsables de atributos negativos y/o positivos del aceite de oliva. Las investigaciones del grupo han demostrado que el tratamiento que hace uso de toda la huella espectral proporciona mejores porcentajes de clasificación [6]. Sin embargo, el tratamiento basado en marcadores proporciona también buenos resultados y además es más amigable para personal no experto.

Una vez realizada toda esta investigación, se está verificando el potencial de las metodologías basadas en el uso de la GC-IMS y GC-MS en varios laboratorios privados y oficiales en el marco del Grupo Operativo SENSOLIVE-OIL.

Bibliografía

- [1] R. Garrido-Delgado, L. Arce, M. Valcarcel. Multi-capillary column-ion mobility spectrometry: a potential screening system to differentiate virgin olive oils. *Anal. and Bioanalyt. Chem* 402 (2012) 489-498
- [2] M.D.M. Contreras, N. Arroyo-Manzanares, C. Arce, L. Arce, HS-GC-IMS and chemometric data treatment for food authenticity assessment: olive oil mapping and classification through two different devices as an example, *Food Contr.* 98 (2019) 82-93.
- [3] C. Sales, M.I. Cervera, R. Gil, T. Portolés, E. Pitarch, J. Beltran, Quality classification of Spanish olive oils by untargeted gas chromatography coupled to hybrid quadrupole-time of flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization and metabolomics-based statistical approach, *Food Chem.* 216 (2017) 365-373.
- [4] C. Sales, T. Portolés, L.G. Johnsen, M. Danielsen, J. Beltran, Olive oil quality classification and measurement of its organoleptic attributes by untargeted GC-MS and multivariate statistical-based approach, *Food Chem.* 271 (2019) 488-496.
- [5] M. García-Nicolás, N. Arroyo-Manzanares, L. Arce, M. Hernández-Córdoba, P. Viñas, Headspace gas chromatography coupled to mass spectrometry and ion mobility spectrometry: classification of virgin olive oils as a study case, *Foods* 9 (2020) 1288.
- [6] M.M. Contreras, N. Jurado-Campos, L. Arce, N. Arroyo-Manzanares, A robustness study of calibration models for olive oil classification: Targeted and non-targeted fingerprint approaches based on GC-IMS, *Food Chem.* 288 (2019) 315-324.



Cultivando nuestra
experiencia en el
Olivo

www.bioiberica.com

Terra-Sorb® complex
El aminoácido más potente

Terra-Sorb® radicular
Aminoácidos para fertirrigación

Terra-Sorb® organic
Bioestimulante ecológico
con doble efecto.

Equilibrium 
Bioestimulante de acción sinérgica
para un cuajado equilibrado.

Inicium®
Iniciador de la actividad radicular

AminoQuelant®-Cu
Cobre con aminoácidos

AminoQuelant®-K_{low pH}
Bajo pH, compatibilidad total

AminoQuelant®-B
Boro de elevada biodisponibilidad

Armurox 
Barrera activa silicio biodisponible

FLYRAL®
Cebo atrayente de dípteros
para su empleo como aditivo
de caldos insecticidas

DacusTrap®
Atrayente alimenticio
para mosca del olivo