

Descobrint l'or líquid de la Mediterrània. Aproximació quimiomètrica a l'estudi de l'oli d'oliva

Presentació

En aquest treball es pretén descobrir què és l'oli d'oliva, com es fa, quins tipus n'hi ha i on es conrea i es produeix. També es fa una aproximació a l'anàlisi química de l'oli d'oliva, amb l'objectiu de mesurar les seves característiques principals i relacionar-les amb les seves propietats, mitjançant l'ús de l'anàlisi estadística multivariant. Els objectius plantejats en aquest treball són:

- Conèixer què és l'oli, com es fa, les seves propietats, on es produeix i quins tipus n'hi ha.
 - Poder treballar en un laboratori químic, aprenent les tècniques bàsiques d'anàlisi clàssica, així com les tècniques instrumentals, una mica més sofisticades.
 - Conèixer què és l'estadística multivariant, per a què serveix i com es pot fer servir el programa estadístic Minitab.
 - A partir dels resultats químics i estadístics, concloure quins mètodes analítics ens donen més informació sobre les propietats i les característiques de l'oli d'oliva.
 - Veure si aquests mètodes identificats com els més adients són capaços de descobrir frauds d'olis d'oliva comercials. Amb aquest objectiu he fabricat adulteracions amb mescles d'olis verge extra i olis de sansa refinats.
-



Les hipòtesis a confirmar són:

- Hi ha tècniques analítiques apropiades per poder classificar les diferents mostres segons les seves propietats bàsiques: DOP, tipus i varietat d'oliva emprada.
- Hi ha tècniques analítiques capaces de descobrir adulteracions en olis d'oliva comercials.
- Les tècniques assenyalades com a adients determinen propietats que tenen a veure amb les característiques classificades: per exemple, contingut de polifenols amb la varietat emprada, factor K amb el tipus d'oli, entre d'altres.

Metodologia

No es pretén fer una simple cerca bibliogràfica sobre l'oli; ben al contrari, es desitja descobrir les propietats i les seves característiques mitjançant una feina més científica. I quina millor manera que dur a terme un treball de laboratori, fent anàlisis químiques i determinant valors que ens puguin classificar i determinar la naturalesa dels olis analitzats. D'aquesta manera es compleix un dels objectius del treball, que és aprendre a treballar en un laboratori químic i conèixer alguna de les tècniques que es fan servir.

Un cop obtingudes les dades analítiques, es pretén fer ús de l'estadística per tal de treure conclusions sobre aquestes dades i relacionar-les amb propietats i característiques de l'oli. Per fer això, es fan servir tècniques quimiomètriques (estadística multivariant aplicada a les dades analítiques). Es diu multivariant precisament perquè es fan servir diverses variables simultàniament i s'extreuen conclusions més encertades que fent servir les variables una a una.

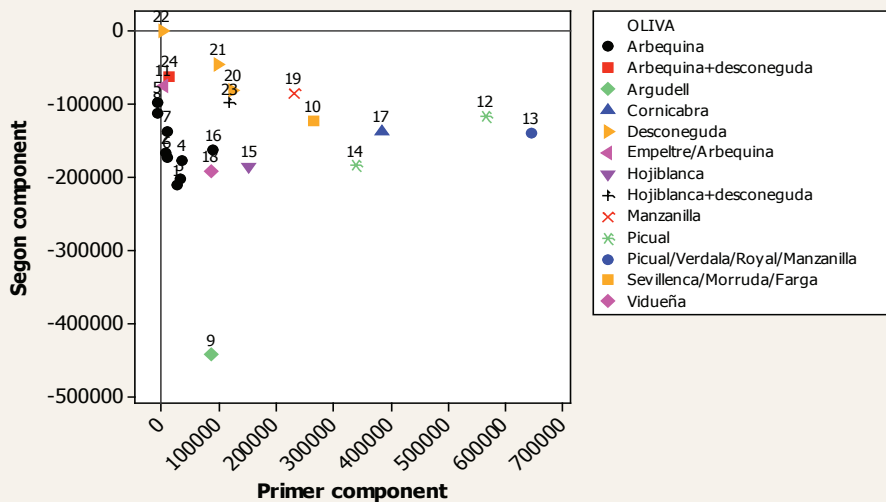
Tot això m'ha suposat un gran esforç. Primer, poder assumir i aprendre les tècniques bàsiques d'un laboratori químic... i també les més sofisticades. A més, per tractar els resultats he hagut de ser capaç d'entendre mínimament què és l'anàlisi estadística i poder aplicar de la manera més bàsica el programa Minitab 17.

Amb tot plegat, els resultats químics i els resultats estadístics, he pogut treure conclusions i confirmar les hipòtesis de treball.

Cos del treball

El treball s'ha dividit en diferents parts. La primera serveix per introduir els conceptes bàsics sobre l'oli d'oliva i sobre les seves propietats, incloent-hi la visita a un molí d'oli en plena activitat. La segona és una introducció a les tècniques analítiques emprades i com es relacionen amb les propietats de l'oli a mesurar. Després, es detalla com s'han fet les analítiques al laboratori. La penúltima part té a veure amb el tractament estadístic, amb una petita introducció a les tècniques multivariants, juntament amb les conclusions extretes de l'anàlisi. El treball acaba amb les conclu-

Gràfic de puntuació de Polifenols per HPLC



sions i la confirmació de les hipòtesis plantejades a l'inici. Als annexos trobarem els resultats analítics i estadístics que serviran per extreure les conclusions, així com els resultats que surten dels aparells analítics, tals com espectres i cromatogrames, dels quals es deriven les dades analítiques.

Les fonts bibliogràfiques que s'han utilitzat s'han trobat mitjançant una cerca per Internet amb les paraules clau citades al resum. Els articles que s'han vist interessants estan citats a la bibliografia i han servit com a punt de partida per tot el contingut del treball, especialment per desenvolupar els mètodes analítics emprats. Igualment, se citen les pàgines web d'interès que s'han consultat durant la realització del treball.

En definitiva, un treball on es descobreixen en profunditat aspectes de l'or líquid de la Mediterrània.

Conclusions

Un cop finalitzat el treball, es pot concloure que s'han assolit tots els objectius plantejats. S'ha pogut conèixer el món de l'oli i, fins i tot, visitar un molí d'oli en funcionament. S'ha treballat durant un mes en un laboratori d'anàlisi i s'han conegut i

apès tècniques bàsiques i instrumentals, com ara les valoracions àcid-base, l'espectrometria d'infrarojos, l'espectroscòpia ultraviolat-visible i les cromatografies líquida i gasosa. S'han apès tècniques bàsiques d'estadística i s'ha pogut treballar amb el programa d'estadística Minitab, duent a terme les anàlisis estadístiques. Quant a les hipòtesis plantejades:

–*Hi ha tècniques analítiques apropiades per poder classificar les diferents mostres segons les seves propietats bàsiques: DOP, tipus i varietat d'oliva emprada*
És cert. Tal i com es pot veure a les conclusions sobre l'anàlisi estadística, s'han determinat els mètodes analítics més adequats per classificar les mostres en funció de les diferents variables.

–*Hi ha tècniques analítiques capaces de descobrir adulteracions en olis d'oliva comercials*
És cert. Les dues mostres adulterades han pogut ser diferenciades convenientment amb algunes tècniques, la qual cosa podria permetre desenvolupar mètodes de descobriment de fraus.

–*Les tècniques assenyalades com a adients determinen propietats que tenen a veure amb les característiques classificades: per exemple, contingut de polifenols amb la varietat emprada, factor K amb el tipus d'oli, entre d'altres*
És cert. Els polifenols estan relacionats amb la varietat d'oliva i, per tant, també, amb la DOP de l'oli i, consegüentment, és un mètode adient per classificar per DOP i varietats. D'altra banda, el factor K està relacionat amb l'estat de conservació i fabricació de l'oli i és, per tant, adequat per classificar les mostres pel tipus d'oli. Objectius aconseguits i hipòtesis demostrades.

Bibliografia

– DKHISSI EL BALI, H. *Aplicació de l'espectroscòpia IR proper en la qualitat dels aliments*. Treball de Fi de Grau. – LUCIO, J. R. *Aplicación de métodos quimiométricos para la caracterización y Control de Calidad de plantas medicinales*. Barcelona, Facultat de Química, UAB, 2012. [Tesi doctoral] – ROMERO, A. *Caracterización y diferenciación de los aceites vírgenes de oliva de la comarca del Priorat, dentro del mercado global de aceites de la variedad Arbequina*. Lleida UdL, 2011. [Tesi doctoral] – LOZANO SÁNCHEZ, J. et al. *Composición del aceite de oliva*. – YANG, Y. et al. «Detection and identification of extra virgin olive oil adulteration by GC-MS combined with chemometrics». *J. Agric. Food Chem.* 61 (2013), p. 3693–3702. – AMEREIH, S. et al. «Detection and quantification of adulteration in olive oil using uv-spectropho-

metric method». *Palestine Technical University Research Journal*, 2(1) (2014), p. 14-19. – POIANA, M. et al. «Detection of olive oil adulteration by corn oil addition applying ATR-FT-IR spectroscopy». *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 19(2) (2013). – *Determinació de l'índex d'àcides en olis d'oliva per espectrofotometria FTIR-ATR*. – CERT, A. et al. «Determinación de absorción a 232 n». *Grasas y aceites*, vol. 47, fasc. 6, (1996), p. 401-410. – PÉREZ, A. M. et al. «Determinación de aceites de oliva monovarietales en una mezcla ternaria». 2015 [Pòster] – RODRÍGUEZ, R. H. *Determinación de aldehídos volátiles en aceites comestibles*. Escuela de Química de Bucaramanga, 2005. [Trabajo de grado] – «Determinación de los biofenoles de los aceites de oliva mediante HPLC». *COIT*. 20 Doc. núm. 29 (noviembre de 2009). – *Espectroscòpia d'infraroig*. Editorial Casals, S. A. – PÉREZ-ARQUILLUÉ, C. et al. «Estudio de calidad del aceite de oliva virgen de Aragón». *Grasas y Aceites*, vol. 54, fasc. 2 (2003), p. 151-160. – CHAROEMPRASET, S. et al. «Factors influencing phenolic compounds in table olives». *J. Agric. Food Chem.*, 60 (2012), p. 7081-7095. – ROHMAN, A. et al. «FTIR spectroscopy combined with chemometrics for analysis of adulteration» *CyTA - Journal of Food*, vol. 9, núm. 2 (August 2011), p. 96-101. – ANGEROSA, F. «Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality». *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104 (2002), p. 639-660. – *La qualitat de l'oli d'oliva verge*. Departament d'Agricultura, Generalitat de Catalunya, 2013. – *La Ruta de l'oli de la Terra Alta*. Consell Comarcal de la Terra Alta. – *La Ruta de l'oli de les Garrigues*. Consell Comarcal de les Garrigues. – TORRECILLA, J. et al. «Linear and nonlinear chemometric models to quantify the adulteration of extra virgin olive oil». *Talanta*, 83 (2010), p. 404-409. – *Mapa DOP Olis Catalunya*. – *Métodos oficiales de análisis. Aceites y grasas-Manual Panreac*. – SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, M. I. et al. «New approaches in the chemometric analysis of infrared spectra of extra-virgin olive oils». *Sort*, 38 (2) (July-December 2014), p. 231-250. – *Norma para aceites de oliva y aceites de orujo de oliva*. CODEX STAN 33-1981. – *Oleoturisme a Catalunya*. Departament d'Empresa i Ocupació, Generalitat de Catalunya, desembre 2013. [Treball tècnic] – GUIMET, F. *Olive oil characterization using excitation-emission fluorescence specterology and three-way methods of analysis*. URV, 2005. [Tesi doctoral] – BOSKOU, D. *Olive Oil Chemistry and Technology*. 2a ed. Chapter 5, 2006. – GOMES DA SILVA, M. et al. «Olive oil composition. Volatile compounds». A: *Olive Oil - Constituents, Quality, Health Properties and bioconvertors*. Chapter 2. – KALUA, C. M. et al. «Olive oil volatile compounds, flavour development and quality. A critical review». *Food Chemistry*, 100 (2007), p. 273-286. – TSIMIDOU, M. «Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect». *J. Food Sci.*, núm. 2, vol. 1 (1998). – *Prevenió de la contaminació en la producció de l'oli d'oliva*. Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya, 2002. – «Quality analysis of extra virgin olive oils», part 6. A: *Nutritive benefits-Phenolic compounds in virgin olive oils Application Note Agilent*. 2014. – ROHMAN, A. et al. «Quantification and Classification of

Corn and Sunflower Oils as adulterants in olive oil using chemometrics and FT-IR Spectra». *The Scientific World Journal*, vol. 2012, Article ID 250795. — LÓPEZ-DÍEZ, E. C. et al. «Rapid Quantitative Assessment of the Adulteration of Virgin Olive Oils with Hazelnut Oils Using Raman Spectroscopy and chemometrics». *J. Agric. Food Chem.*, 51 (2003), p. 6145-6150. — *Recerca en oli d'oliva a Catalunya*. Facultat de Farmàcia UB. — *Reglamento CE 2568-91 Relativo a las características de los aceites de oliva y sus métodos de análisis*. — *Reglamento Europeo 299-2013 sobre aceites de oliva*. — FERNANDES-SILVA, A. A. et al. «Sensory analysis and volatile compounds of olive oil from different irrigation regimes». *Grasas y Aceites*, 64 (1) (enero-marzo, 2013), p. 59-67, 2013. — DUMANCAS, G. et al. «Simultaneous Spectrophotometric and chemometric determination of fatty acids in vegetable oils». *Proceedings of the World Congress on Engineering*, vol. III (2011). — «State-of-the-art fat & oil analysis». *Eurofins* (2010). — MORALES, M. T. et al. «Técnicas de aislamiento y concentración de volátiles de aceites vegetales». *Grasas y Aceites*, vol. 43 Fase 3 (1992). — QUIRANTES, R. et al. *Técnicas de análisis de aceite de oliva*. Capítulo 9, 2010. — CAJKA, T. et al. «Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis». *Food Chemistry*, 121 (2010), p. 282-289. — GROMADZKA, J. et al. «Trends in edible vegetable oils analysis». *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, vol. 61, núm. 2 (2011), p. 89-99. — ESCOBAR, P. A. *Validación y desarrollo de una metodología analítica para la determinación de polifenoles totales en aceites de oliva mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)*. Universidad de Chile. — Vossen, P. *Variety and maturity. The two largest influences on olive oil quality*. — *Workshop en quimiometría*. Universidad de Burgos, 2008. — *Workshop on olive oil authentication*. Madrid: European Commission, 2013.

Webgrafia

<<http://www.agenciasinc.es/Noticias/Identifican-los-marcadores-geograficos-del-aceite-de-oliva>> — <<http://psasir.upm.edu.my/24165/>> — <<http://www.ig.csic.es/contenido/ver/16/Caracterizaci%C3%B3n%20y%20Calidad%20de%20L%C3%ADpidos>> — <<http://world-food.net/application-of-chemometric-tools-to-compare-algerian-olive-oils-produced-in-different-locations/>> — <<http://www.sevi.net/es/3420/200/5678/Marcadores-geogr%C3%A1ficos-de-los-aceites-con-DOP-La-Rioja-aceite-aove-rioja-la-rioja-olivo-olivar.htm>> — <<http://www.hindawi.com/journals/tswj/2012/250795/>> — <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610009210>> — <<http://www.elmundo.es/elmundo/2012/10/25/economia/1351173882.html>> — <<http://www.mondoliva.com/blog/analisis-de-aceite-de-oliva.html>> — <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/224-testing-methods?lang=es_ES> — <<http://www.sabormediterraneo.com/aceites/calidades.htm>> — <<http://www.esenciadeolivo.es/aceite-de-oliva/tipos-de>>

aceite-de-oliva/calidad-del-aceite-de-oliva/> – <http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=DOUE-L-2013-82809> – <<http://es.slideshare.net/ggjimenez/redes-neuronales-definitivo>> – <<http://www.sabor-artesano.com/aceite-oliva.asp?g=tipos-aceite>> – <<http://www.juntadeandalucia.es/averroes/~cepc03/escuelatic2.0/MATERIAL/FLASH/Conocimiento%20del%20Medio/Tipos%20de%20Aceite.swf>> – <<http://www.verema.com/blog/aceite-oliva/984330-variedades-aceitunas-utilizadas-para-produccion-aceite-oliva>> – <https://www.google.es/search?biw=1280&bih=946&tbm=isch&q=variedades+de+aceite+de+oliva&revid=129806803&sa=X&ei=9k5t-VcXbJMz1UIOwgfAJ&ved=0CCIQ1QIoAA#imgrc=_> – <<http://www.olisdopcatalans.cat/index.php?module=dosiurana&lang=cat>> – <http://www.agroigualada.com/articulos-mostra-2298-cat-les_dop_de_catalunya.htm> – <<http://www.turismepriorat.org/ca/ruta-dels-molins-oli>> – <<http://www.gio.cat/sites/default/files/Mapa%20DOP.pdf>> – <<http://www.gio.cat/loliva-i-les-seves-varietats>> – <<http://www.olearum.es/articulos.php>> – <<http://www.upo.es/revistas/index.php/biosaia/article/view/1276>> – <<http://www.cookbooklaboratory.com/?p=1349>> – <<http://www.eurofedlipid.org/divisions/oliveoil/methods.htm>> – <<http://www.tuscany-diet.net/2015/01/08/polyphenols-olive-oil-composition/>> – <<http://elmenjador.blogspot.com.es/2008/12/lacidesa-de-loli.html>> – <<http://www.molidelavallmajor.es/ca/oli-d-oliva-verge-extra/parametres-fisicoquimics>> – <<http://www.masmontseny.com>>.