

Trazabilidad y Autenticación de Aceites



Diego Luis García González
Instituto de la Grasa (CSIC)

Jaén, 6 de mayo, 2015

¿Por qué el aceite de oliva es susceptible de ser adulterado?

Mercado Internacional de Aceites Vegetales Comestibles

<u>Aceite</u>	<u>% Volumen</u>	<u>% Valor</u>	<u>Razón</u>
Palma	45 %	30 %	0.7
Soja	19 %	19 %	1.0
Girasol	11 %	12 %	1.1
Colza	11 %	9 %	0.8
Laurico ¹	8 %	9 %	1.1
<u>Oliva</u>	3 %	<u>16</u> %	<u>5.3</u> →
Maiz	2 %	3 %	1.5
Otros	3 %	3 %	1.0

Irresistible tentación
para los defraudadores²

¹, Aceites de palma y coco

², Aquellos **que** frustran o desvanecen la confianza o la esperanza que se pone en algo.

Producción del aceite de oliva virgen en el mundo: Flujos de exportación desde la cuenca mediterránea



Principal productor: UE
Principal consumidor: USA

Definición de Autenticidad

Un alimento es auténtico cuando:
sus características, propiedades y composición
coinciden exactamente con aquellas
que se asocian, describen, o debieran describirse,
en la **etiqueta**.





FoodIntegrity project

(www.foodintegrity.eu)

Olive Oil Integrity:

Food Integrity: “the state of being whole, entire, or undiminished or in perfect condition”.



Breach of integrity



“Misdescription”

(includes quality flaws, authenticity issues, mislabeling, doubtful practices)

Herramientas en autenticidad: Los compuestos

¿Por qué la composición química?

Los aceites poseen cientos de compuestos químicos, resultantes de numerosas rutas bioquímicas y químicas

Inconvenientes:

Diversos aspectos de autenticidad

Decenas de aceites comestibles



Cientos de problemas potenciales

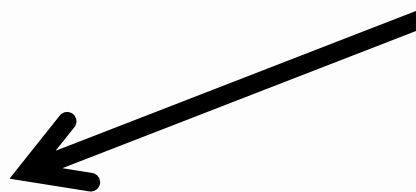
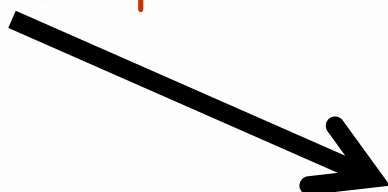
Ventajas:

Una composición química conocida

Decenas de instrumentos y métodos



Decenas de soluciones posibles



Optimismo moderado

Herramientas en autenticidad: Los compuestos

Los aceites poseen cientos de compuestos químicos, resultantes de numerosas rutas bioquímicas y químicas

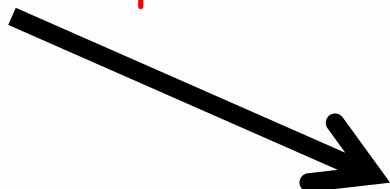
Inconvenientes:

* Diversos aspectos de autenticidad

Decenas de aceites comestibles



Cientos de problemas potenciales



Optimismo moderado

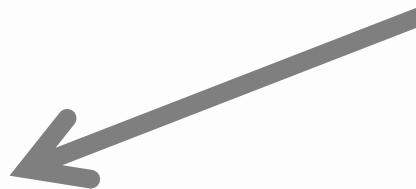
Ventajas:

Una composición química conocida

Decenas de instrumentos y métodos



Decenas de soluciones posibles



Aspectos de la autenticidad del aceite de oliva



Adulteración ➤ Adición de aceite más barato a uno más caro.
(p.e. adición de aceite refinado a AOV)



Trazabilidad geográfica ➤ Información etiqueta falsa/incompleta
➤ Caracterización de DOP



Sistema de producción ➤ Ecológico vs. Convencional



Cultivar ➤ Caracterización de aceites monovarietales

Herramientas en autenticidad: Los compuestos

Los aceites poseen cientos de compuestos químicos, resultantes de numerosas rutas bioquímicas y químicas

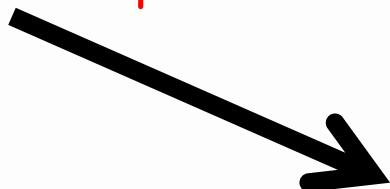
Inconvenientes:

Diversos aspectos de autenticidad

* Decenas de aceites comestibles



Cientos de problemas potenciales



Optimismo moderado

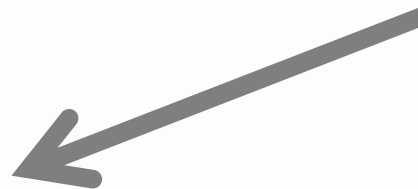
Ventajas:

Una composición química conocida

Decenas de instrumentos y métodos



Decenas de soluciones posibles





Herramientas en autenticidad: Los compuestos

Los aceites poseen cientos de compuestos químicos, resultantes de numerosas rutas bioquímicas y químicas

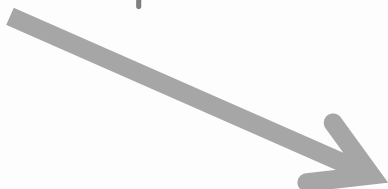
Inconvenientes:

Diversos aspectos de autenticidad

Decenas de aceites comestibles



Cientos de problemas potenciales



Optimismo moderado

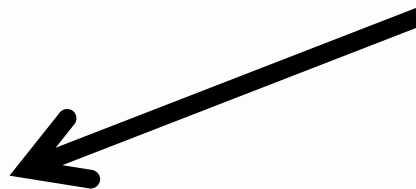
Ventajas:

* Una composición química conocida

Decenas de instrumentos y métodos



Decenas de soluciones posibles



FATTY ACIDS

- Palmitic
- Palmitoleic
- Margaric
- Margaroleic
- Stearic
- Oleic
- Linoleic
- Linolenic
- Arachidic
- Gadoleic
- Behenic

METALS

- Fe
- Cu
- Etc.

STEROLS

- Campesterol
- Stigmasterol
- β -Sitosterol
- Δ^5 -Avenasterol
- Δ^7 -Stigmasterol
- Etc.

PHENOLS

- Hydroxityrosol
- Tyrosol
- Hty acetate
- 1st derivative Hty
- 1st derivative Ty
- Pinoresinol
- 2nd derivative Hty
- 2nd derivative Ty
- Luteolin
- Apigenin
- Etc

TOCOPHEROLS

- α -tocopherol
- β -tocopherol

PIGMENTS

- Chlorophylls
- Pheophytins
- Pyropheophytins

DIACYLGLYCEROLS

- 1,2 DAG
- 1,3 DAG
- Etc.

ALCOHOLS

- Phytol
- Erythrodil
- Docosanol
- Tetracosanol
- Pentacosanol
- Hexacosanol
- Octacosanol
- Taraxerol
- Dammaradienol
- β -Amirine
- Butyrospermol
- Cycloarthenol
- 24-Methylencycloarthenol
- Etc.

METHYL-STEROLS

- Grammisterol
- Cycloeucalenol
- 24-Ethyllophenol
- Citrostadienol
- Obtusifoliol

ALKYL ESTERS

- Methyl esters
- Ethyl esters

HYDROCARBONS

- Copaene
- Valencene
- Muurolene
- Tridecene
- Tetracosane
- Pentacosane
- Hexacosane
- Heptacosane
- Etc.

TRIGLYCERIDES

- LLL
- OLLn
- OOLn
- OLL
- OOO+PoPP
- PoOO
- POP
- LOO+LnPP
- Etc.
- ECN42
- ECN44
- ECN 46
- Etc.

VOLATILES

- Hexanal
- (E)-2-Hexenal
- Hexanol
- Acetic acid
- Hexyl acetate
- (Z)-3-Hexenol
- Nonanal
- Etc

WAXES

- C36
- C38
- C40
- C42
- Etc

CAROTENOIDS

- β -Carotene
- Lutein
- Neoxanthin
- Antheraxanthin
- Mutatoxanthin
- Violaxanthin
- Luteoxanthin
- Etc.

Herramientas en autenticidad: Los compuestos

Los aceites poseen cientos de compuestos químicos, resultantes de numerosas rutas bioquímicas y químicas

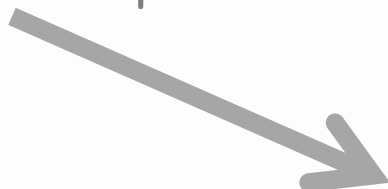
Inconvenientes:

Diversos aspectos de autenticidad

Decenas de aceites comestibles



Cientos de problemas potenciales



Optimismo moderado

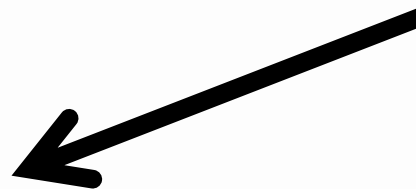
Ventajas:

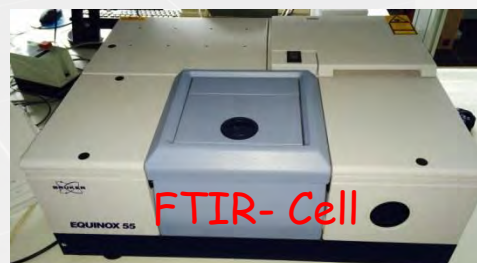
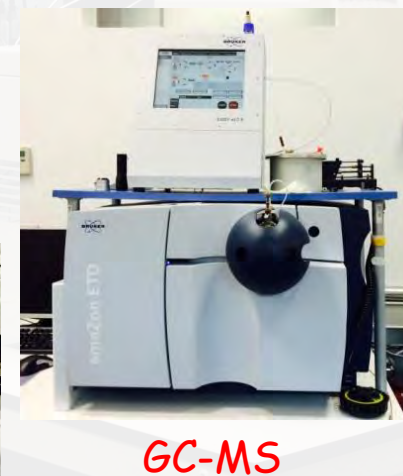
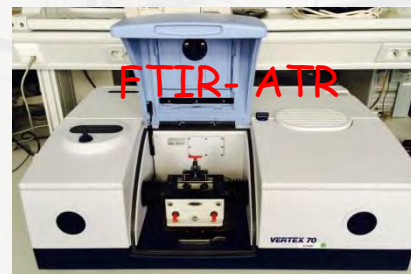
Una composición química conocida

* Decenas de instrumentos y métodos



Decenas de soluciones posibles





Herramientas en autenticidad: Los compuestos

Los aceites de oliva poseen cientos de compuestos químicos, resultantes de numerosas rutas bioquímicas y químicas

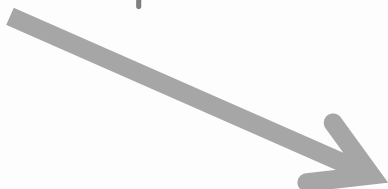
Inconvenientes:

Diversos aspectos de autenticidad

Decenas de aceites comestibles



Cientos de problemas potenciales



Optimismo moderado

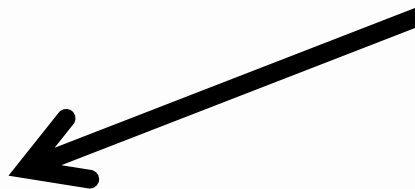
Ventajas:

Cientos de compuestos químicos

* Decenas de instrumentos y métodos



Decenas de soluciones posibles



Métodos oficiales de análisis

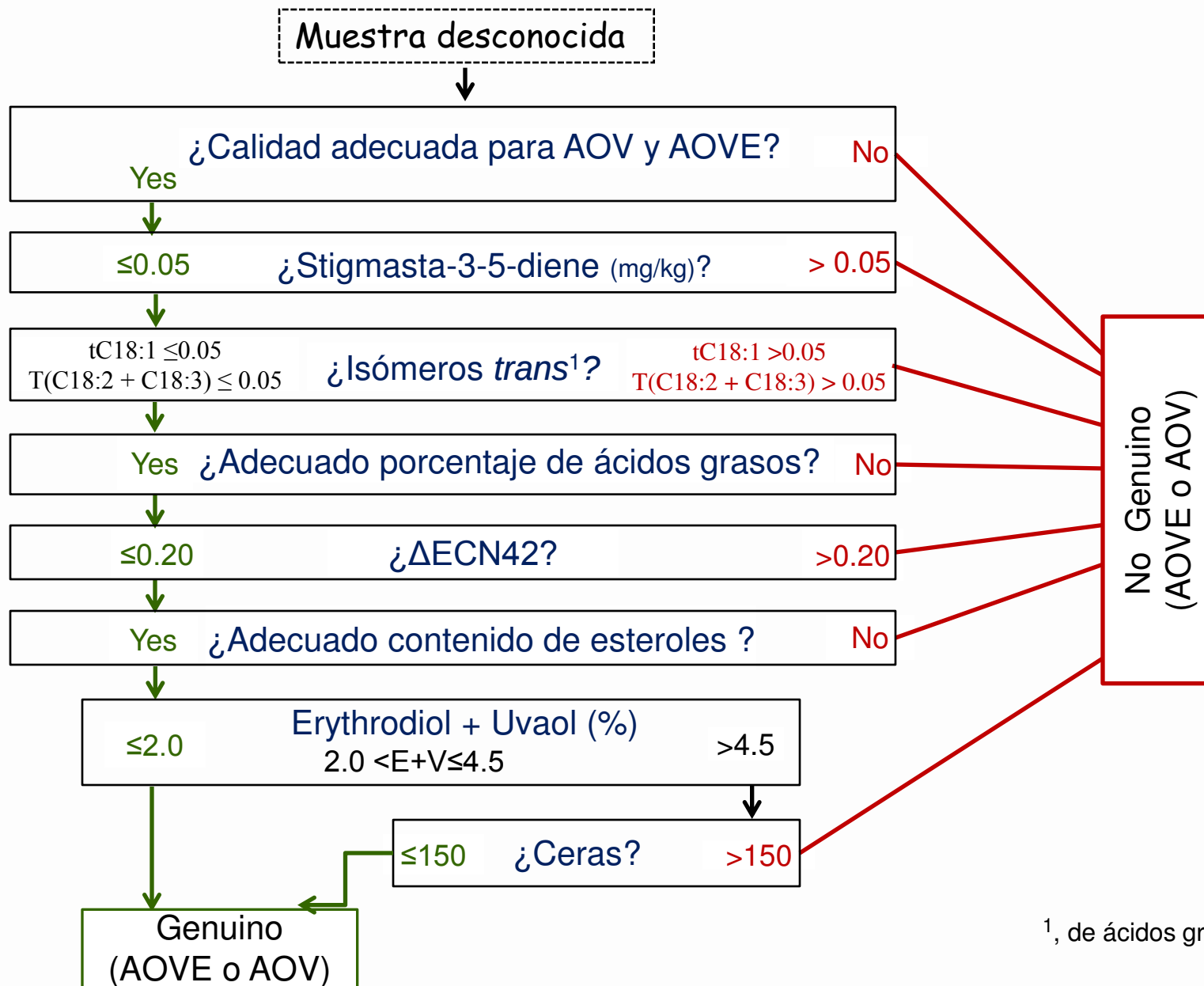
Parámetro	Método	Principio/Aparato
Acidez libre	ISO 660:2003 AOCS Cd 3d-63(03)	Valoración
Índice de peróxidos	ISO 3960:2001 AOCS Cd 8b-90(03)	Valoración
Índice de yodo	ISO 3961:1996 AOAC 993.20 AOCS Cd 1d-92 (97)	Valoración Wijs
Absorbancia en el ultra-violeta	COI/T.20/Doc.19 ISO 3656:2002 AOCS Ch 5-91(01)	Absorción en UV
Contenido en plomo	AOAC 994.02 ISO 12193:2004 AOCS Ca 18c-91(97)	Absorción atómica
Contenido en arsénico	AOAC 952.13 AOAC 942.17 AOAC 986.15	Absorción atómica
Contenido en cobre e hierro	ISO 8294:1994 AOAC 990.05	Absorción atómica
Disolventes halogenados	COI/T.20/Doc.8	GC
Humedad e impurezas	ISO 662:1998	Gravimetría
Características organolépticas	COI/T.20/Doc.15	Panel test

Métodos oficiales de análisis

Parámetro	Método	Instrumento
Composición de ácidos grasos	COI/T.20/Doc.24 ISO 5508:1990 AOCS Ch 2-91(02)	GC
Contenido en ácidos grasos <i>Trans</i>	COI/T.20/Doc.17 ISO 15304:2002 AOCS Ce 1f-96(02)	GC
Contenido en ceras	COI/T.20/Doc.18 OCS Ch 8-02(02)	GC
Diferencia entre TAG téóricos y empíricos Contenido de TAGs del ECN42 ¹	COI/T.20/Doc. 20 AOCS Ce 5b-89(97)	HPLC
Composición y contenido total de esteroides	COI/T.20/Doc. 10 ISO 12228 :1999 AOCS Ch 6-91 (97)	GC
Contenido de eritrodiool + uvaol	IUPAC 2 431	GC
α -Tocoferol	ISO 9936 :1997	HPLC
Ácidos grasos posición 2 de TAGs	ISO 6800:1997 AOCS Ch 3-91(02)	HPLC
Estigmastadienos	COI/T.20/Doc.11 ISO 15778-1:1999 AOCS Cd 26-96 (03)	GC, HPLC ²

¹ Theoretical values ECN42 & ECN44 in TAGs by COI/T.20/Doc.9

² ISO 15788-2:2003



¹, de ácidos grasos



CENTRANDO EL PROBLEMA

Tipos de adulteraciones

Cualificación
de la
Complicación

- Adición de aceite **crudo** a **aceite de oliva virgen** **Muy Fácil**
- Adición de aceite **refinado** a **aceite de oliva virgen** **Fácil**
- Adición de aceite **refinado** a **aceite de oliva refinado** **Difícil**
- Adición de aceite de oliva **desodorizado** a **AOVE** **Muy difícil**

No hay un método integral para todos los tipos de adulteraciones

Foros de discusión sobre autenticidad de aceite de oliva



Consejo Oleícola Internacional



Comisión
Europea

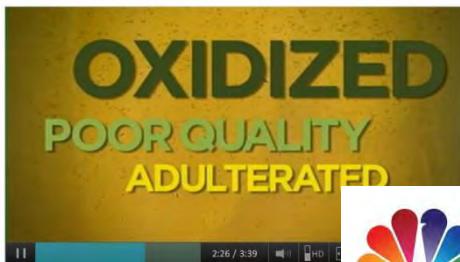
EU, DG Agri, Sub-group Olive Oil



AOCS, American Oils Chemists' Society



Grupo de Trabajo "Olive Oil Authenticity"
US Pharmacopeia



Controversia



Lab tests cast doubt on olive oil's virginity

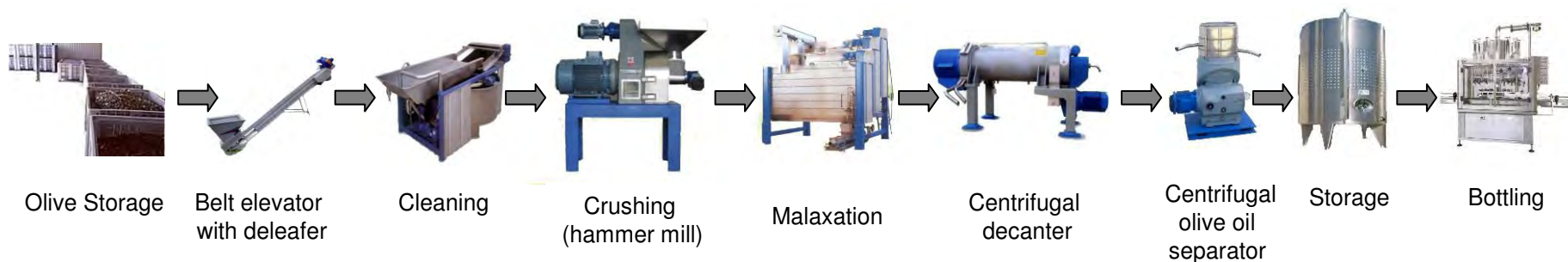
Los Angeles Times

Cuestionario sobre aceite de oliva: Trazabilidad

Proyecto europeo FOODINTEGRITY (www.foodintegrity.eu)

En su opinión, ¿cuáles son los 3 objetivos principales en la implementación de un sistema eficiente de trazabilidad?

- Detección de pesticidas y otros contaminantes
- **Identificación geográfica**
- Detección de puntos críticos (calidad /seguridad)
- Reproducibilidad en la producción (entre campañas y sistema de extracción)
- **Detección de adulteración**
- **Protección de DOP**
- Una garantía adicional para aumentar la confianza del consumidor (diferenciación competitiva)



Origen geográfico



“Embotellado en Italia”???

García-González & Aparicio, Inform (2007), April, 285-288

Técnicas espectroscópicas
(NMR, AAS,
Espectroscopía isotópica)

- **Ventaja:** Rápido, información química elevada y de alta calidad.
- **Inconvenientes:** Necesita de una base de datos.

Extracción de ADN y
amplificación por PCR

- **Ventaja:** Resultado prometedor.
- **Inconveniente:** contaminación de ADN. Dificultad de extraer ADN de calidad.

“Chemical profiling” de
compuestos mayoritarios
y minoritarios.

- **Ventaja:** Elevado factor de certeza.
- **Inconveniente:** Trabajo analítico laborioso.

Autenticación del aceite de oliva: Factores y desafíos actuales

Factores

Acción combinada

- (i) Nuevas **prácticas agrícolas** que han incrementado la **producción** anual de AOV
- (ii) Existencia de métodos que detectan adulteraciones clásicas a un % bajo
- (iii) **Educación de consumidores en AOV** en calidad de EVOO

Consecuencias inmediatas

Precios más bajos

Menor o ningún beneficio en fraude

Demanda para mejor calidad

Autenticación del aceite de oliva: Factores y desafíos actuales

Factores

Acción combinada

- (i) Nuevas **prácticas agrícolas** que han incrementado la **producción** anual de AOV
- (ii) Existencia de métodos que detectan adulteraciones clásicas a un % bajo
- (iii) **Educación de consumidores en AOV** en calidad de EVOO

Desafíos para el futuro

Adición de aceites de avellana, aguacate, y palma (tailored)

Adición de AOV **desodorizados** a AOVE

Métodos rápidos y objetivos

Conclusiones

Desafíos

A desarrollar:

- Una estrategia para seguir mejorando los métodos oficiales actuales
- Estrategias ómicas basadas base de datos y Quimiometría validada
- Una estrategia de investigación para implementar “métodos rápidos” (e.g. FTIR)

A evitar:

- Estrategias que están todavía en fase de investigación temprana (distinguir de aquellas que están lista de implementarse a corto plazo).
- “Intimidación científica” (distinguir del fundamento científico sólido)
- “Making sense from no sense” (sugerir métodos que son peores que los oficiales)

References

- N. Tena, S. Wang, R. Aparicio-Ruiz, D.L. García-González, R. Aparicio, An in-depth Assessment of Analytical Methods for Olive Oil Purity, Safety and Quality Characterization, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63 (18), pp 4509–4526
- D.L. García-González, R. Aparicio, Research in olive oil: Challenges for near future, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010 , 58, 12569-12577
- Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties; R. Aparicio, J. Harwood (Eds) (Springer Publishers) Nueva York (NY, EEUU).

Gracias

Diego L. García-González, Inmaculada Romero,
Celia Oliver-Pozo, Ramón Aparicio

Instituto de la Grasa (CSIC)
dluisg@cica.es

www.foodintegrity.eu —————> Click on “Survey”