



EAEko
**ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA**
2017-2020

PLAN
DE COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN EN
**SEGURIDAD
ALIMENTARIA**
DE LA CAPV 2017-2020

**ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA**

 EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKE TEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA

MARTXOAK 15 MARZO 2018

azti
tecnalia

 **elika**
Fundación Vasca para la
Seguridad Agroalimentaria
Nekazaritzako Elikagaien
Segurtasunerako
Euskal Fundazioa

 **EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO**



ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA
2017-2020

PLAN
de COORDINACIÓN de
INVESTIGACIÓN en
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
de LA CAPV
2017-2020

ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKE TEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA
MARTXOAK 15 MARZO 2018

“DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV”

Grupo de Investigación PROCAYSEAL

(Procesado, Calidad y Seguridad de Alimentos)

Investigadora Principal: M^a Dolores Guillén Lorén

Ponente: Patricia Sopelana Garay

Área de Tecnología de Alimentos – Facultad de Farmacia

UPV/EHU



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ELIKAGAIEN
SEGURITASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA
2017-2020

PLAN
DE COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN EN
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
DE LA CAPV
2017-2020

DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

ELIKAGAIEN SEGURITASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKE TEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA
MARTXOAK 15 MARZO 2018

1. FINALIDAD DEL PROYECTO

- Analizar** la ocurrencia de **posibles fraudes** y **obtener información** acerca de la **calidad y seguridad** de los **aceites vegetales** más frecuentemente consumidos en la Comunidad Autónoma del País Vasco.
- Estudiar ciertos aspectos relacionados con la **calidad y seguridad de fórmulas infantiles** comercializadas en esta Comunidad Autónoma.



2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.1. **Desarrollar nuevas metodologías** basadas en técnicas espectroscópicas y cromatográficas avanzadas para detectar marcadores específicos de aceites vegetales.
- 1.2. Hacer uso de las metodologías desarrolladas, así como de otras utilizadas anteriormente por el grupo de investigación, para **identificar marcadores medibles** que informen sobre: el **origen botánico**, el **proceso de obtención**, la **calidad** y la **seguridad** de distintos tipos de aceites.



ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA
2017-2020

PLAN
DE COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN EN
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
DE LA CAPV
2017-2020

DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKE TEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA
MARTXOAK 15 MARZO 2018

- 1.3. Emplear los marcadores identificados para estudiar **autenticación, adulteración, calidad y seguridad** de **aceites**.
- 1.4. **Analizar fórmulas infantiles** con objeto de:
 - ✓ determinar la **adecuación** de su **composición lipídica** al **etiquetado** declarado, y
 - ✓ obtener información sobre la potencial **presencia** de **contaminantes tóxicos**, si los hubiera.



3. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO

3.1. Aceites de consumo más generalizado en la CAPV

- Aceites refinados de girasol y de girasol alto oleico (16% de las muestras)
- Aceites de oliva virgen extra, oliva virgen y oliva (52% de las muestras)

3.2. Aceites de consumo más limitado

- Aceite de maíz
- Aceite de soja
- Aceite de lino
- Aceite de palma
- Aceite de coco
- Aceite de orujo de oliva
- Aceite de avellana
- Aceite de colza
- Aceite de nuez

Potenciales
adulterantes de
aceite de oliva

3.3. Fórmulas infantiles en polvo para niños menores de 12 meses

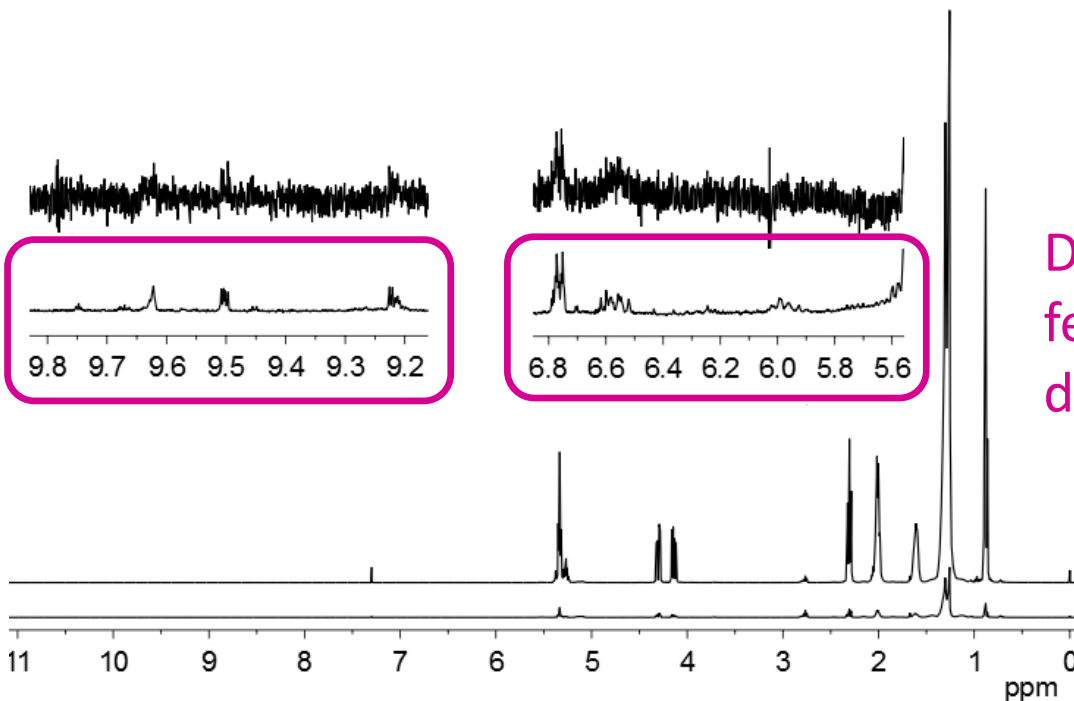


4. RESULTADOS MÁS RELEVANTES

4.1. En relación con el OBJETIVO 1: desarrollo metodológico

- Metodología basada en RMN de ^1H suprimiendo algunas señales

Espectro estándar



Detección de compuestos
fenólicos, esteroides y otros
derivados terpénicos...

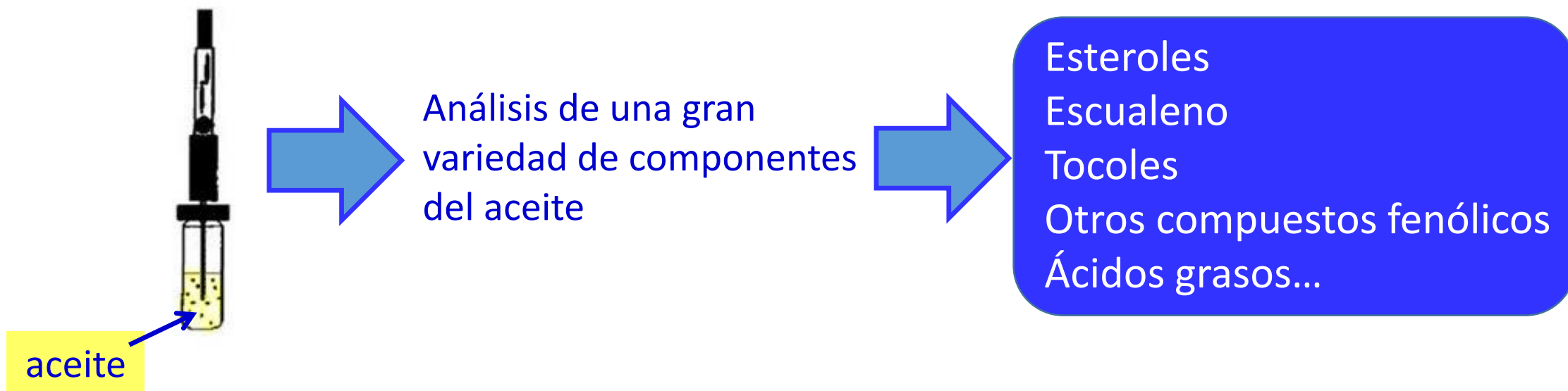
Espectro estándar



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.1. Resultados OBJETIVO 1: desarrollo metodológico

- ❑ Metodología basada en Microextracción en Fase Sólida aplicada a la matriz líquida del aceite, seguida de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (MEFS-CG/EM)

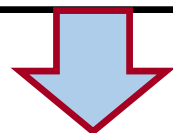




DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.1. Resultados OBJETIVO 1: desarrollo metodológico

- Metodología basada en RMN de ^1H suprimiendo algunas señales
- Metodología basada en Microextracción en Fase Sólida aplicada a la matriz líquida del aceite, seguida de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas



- Análisis **SIMULTÁNEO** de una **GRAN VARIEDAD DE COMPONENTES MINORITARIOS** del aceite, de forma **SENCILLA y RÁPIDA**
- **SIN MODIFICACIÓN** de la muestra y, en el caso de la MEFS, **SIN** empleo de disolventes

Técnicas respetuosas con el medio ambiente



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.1. Resultados OBJETIVO 1: desarrollo metodológico

- Metodología basada en RMN de ^1H suprimiendo algunas señales
- Metodología basada en Microextracción en Fase Sólida aplicada a la matriz líquida del aceite, seguida de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas



- **RMN de ^1H estándar** \Rightarrow Componentes mayoritarios y muchos minoritarios
- **Microextracción en Fase Sólida** aplicada al **espacio de cabeza** del aceite, seguida de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas
- **Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IRTF)**



ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS



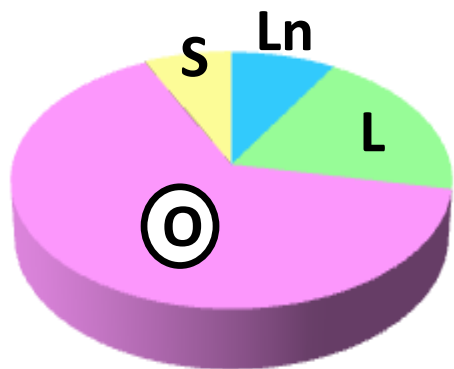
4.2. En relación con el OBJETIVO 2: identificación de marcadores

4.2.1. Marcadores de origen botánico

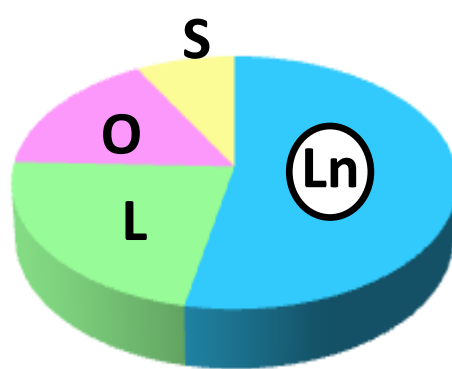
- ❑ Composición en grupos acilo (componentes mayoritarios)

RMN de ^1H
IRTF

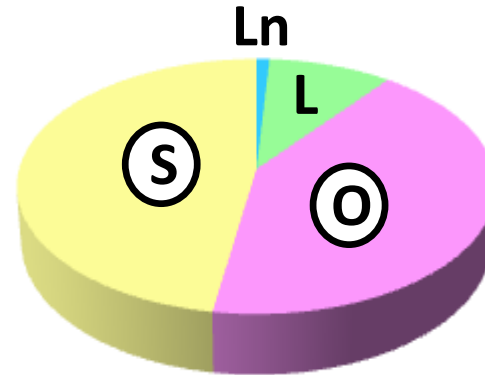
Aceites de **colza**



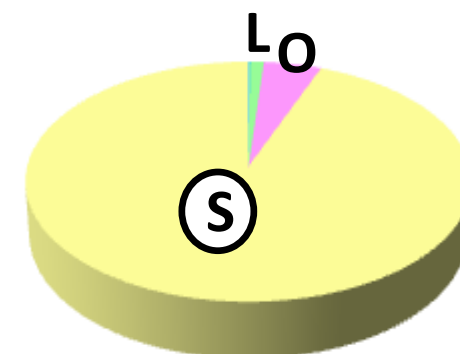
Aceites de **lino**



Aceites de **palma**



Aceites de **coco**



Porcentajes molares de los diferentes tipos de grupos acilo:

O: oleico; L: linoleico; Ln: linolénico; S: saturados



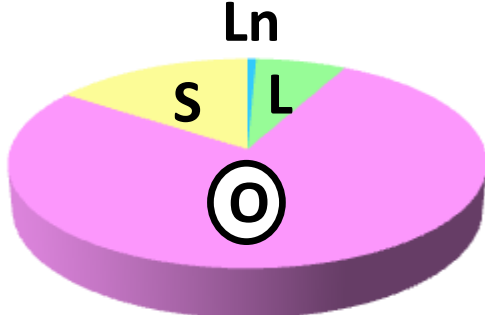
DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.2. Resultados OBJETIVO 2: identificación de marcadores

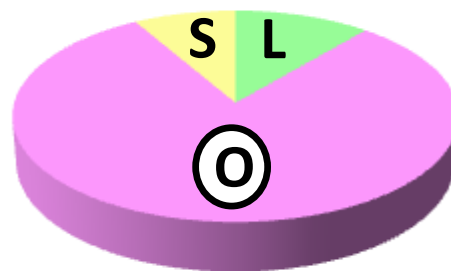
4.2.1. Marcadores de origen botánico

□ Composición en grupos acilo + **componentes minoritarios específicos**

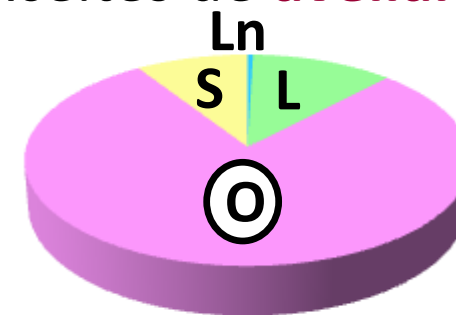
Aceites de **oliva**



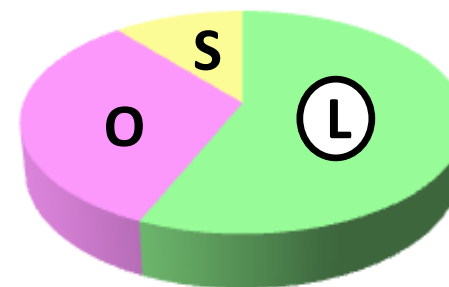
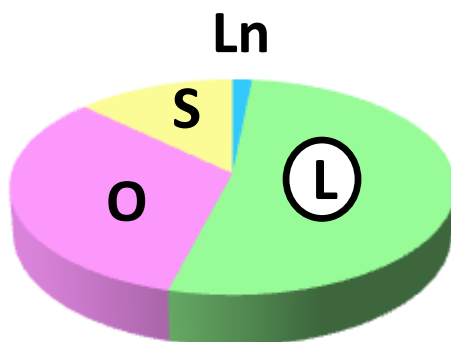
Aceites de **girasol alto oleico**



Aceites de **avellana**



Aceites de **maíz** →



← Aceites de **girasol**

Porcentajes molares de los diferentes tipos de grupos acilo:

O: oleico; **L:** linoleico; **Ln:** linolénico; **S:** saturados

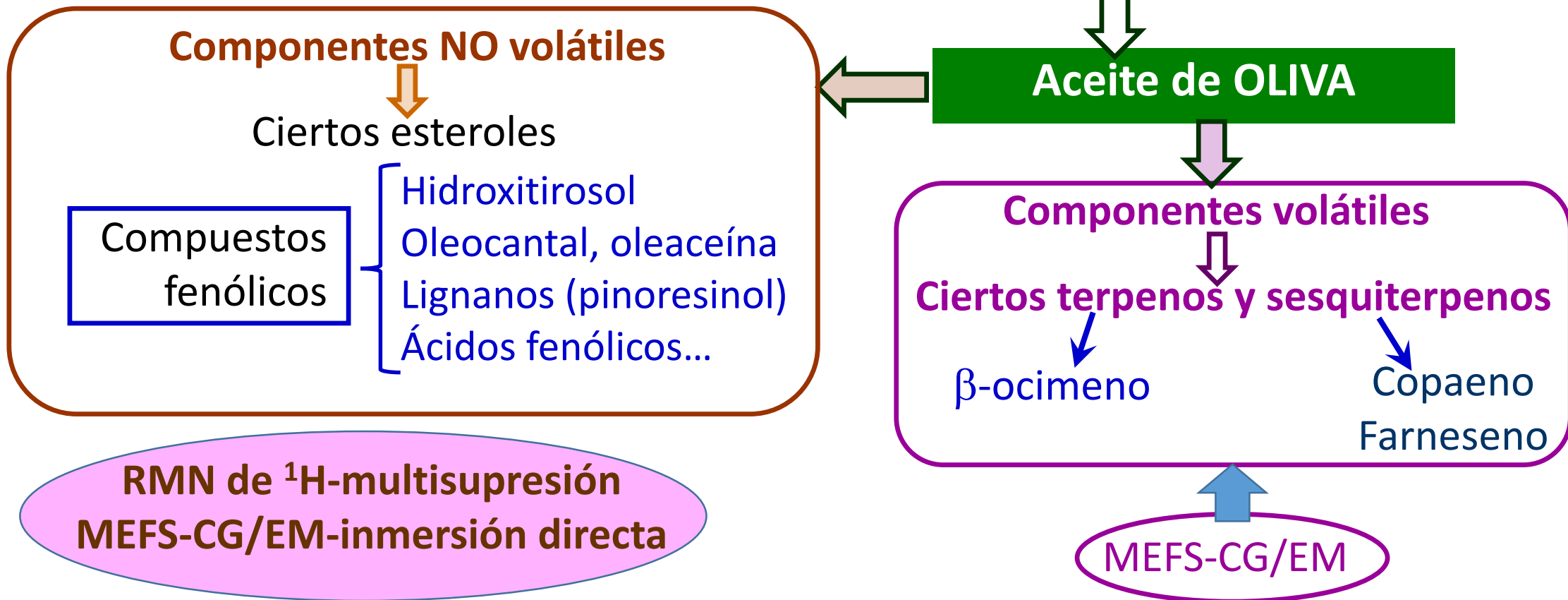


DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.2. Resultados OBJETIVO 2: identificación de marcadores

4.2.1. Marcadores de origen botánico

❑ Composición en grupos acilo + **componentes minoritarios específicos**



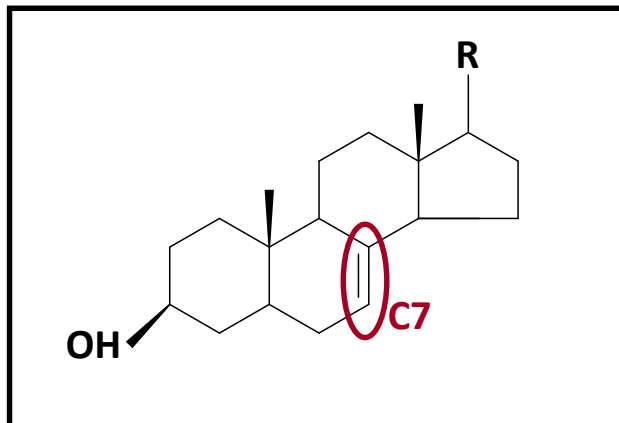


DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.2. Resultados OBJETIVO 2: identificación de marcadores

4.2.1. Marcadores de origen botánico

❑ Composición en grupos acilo + **componentes minoritarios específicos**



Aceite de GIRASOL ALTO OLEICO

Elevada concentración de $\Delta 7$ -esteroles

**RMN de ^1H -multisupresión
MEFS-CG/EM-inmersión directa**



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.2. Resultados OBJETIVO 2: identificación de marcadores

4.2.1. Marcadores de origen botánico

❑ Composición en grupos acilo + componentes minoritarios específicos

Aceite de **AVELLANA**

Presencia de **filbertona**
((*E*)-5-metilhept-2-en-4-ona)

MEFS-CG/EM



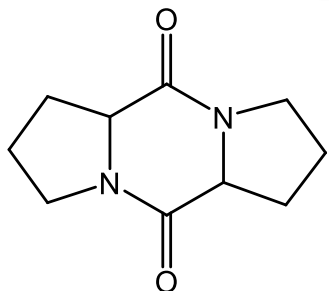
DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.2. Resultados OBJETIVO 2: identificación de marcadores

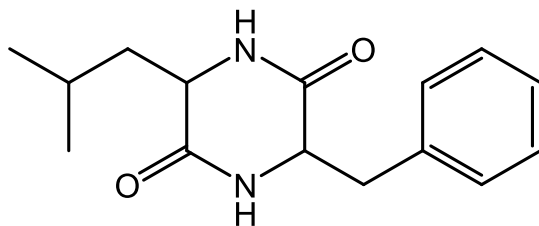
4.2.1. Marcadores de origen botánico

❑ Composición en grupos acilo + **componentes minoritarios específicos**

Presencia de **DIPÉPTIDOS CÍCLICOS** en maíz



Pro-Pro



Leu-Phe

Antioxidantes

Aceites de GIRASOL y MAÍZ

Muy diferente concentración
de **GAMMA- Y ALFA-TOCOFEROL**

MEFS-CG/EM-inmersión directa



4.2.2. Marcadores de procesado

Refinado

MEFS-CG/EM-inmersión directa

- Elevada concentración de **hidrocarburos esteroideos** generados como consecuencia de la deshidratación de esteroides
- Aceites ricos en grupos linoleico y linolénico \Rightarrow Presencia de **grupos acilo/ácidos grasos** que soportan **ciclos** en su cadena

RMN de ^1H -multisupresión



ELIKAGAIEN
SEGURITASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEO
PLANA
2017-2020

PLAN
DE COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN EN
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
DE LA CAPV
2017-2020

DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.2. Resultados OBJETIVO 2: identificación de marcadores

4.2.3. Marcadores de calidad

- Composición en componentes mayoritarios
- Naturaleza y concentración de ciertos componentes minoritarios como esteroides, tocoferoles, escualeno y compuestos fenólicos

4.2.4. Marcadores de seguridad

- Compuestos derivados de la oxidación lipídica
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)
- Ésteres glicidílicos de ácidos grasos
- Ftalatos

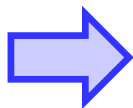


4.3. En relación con el OBJETIVO 3: estudio de autenticación y adulteración, calidad y seguridad

4.3.1. Autenticación y adulteración

- ❑ En general, la composición y tipo de procesado de los aceites estudiados se corresponden con lo declarado en la etiqueta

Sin embargo



Un ACEITE DE AVELLANA carente de filbertona



Un ACEITE DE COLZA etiquetado como VIRGEN presenta grupos acilo/ácidos grasos con ciclos asociados a refinado



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.3. Resultados OBJETIVO 3: adulteración, calidad y seguridad

4.3.2. Calidad

❑ Diferentes niveles de calidad en ACEITES DE OLIVA

❖ Componentes MAYORITARIOS

	% Linolénico	% Linoleico	% Oleico	% Saturados
Oliva virgen extra	0,5-1,0	3,9-15,1	62,9-83,2	10,4-21,3
Oliva virgen	0,5-0,8	3,7-12,4	74,1-82,1	12,6-15,8
Oliva	0,5-0,9	5,4-10,0	71,9-79,1	14,3-18,9
Orujo de oliva	0,5-0,7	9,0-11,2	71,9-74,6	15,4-17,6



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.3. Resultados OBJETIVO 3: adulteración, calidad y seguridad

4.3.2. Calidad

□ Diferentes niveles de calidad en ACEITES DE OLIVA

❖ Componentes MINORITARIOS ➔ Compuestos fenólicos

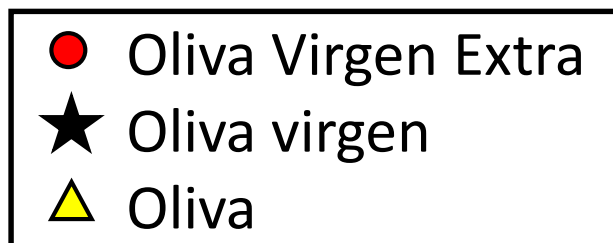
- Concentraciones más altas en la MAYORÍA de aceites de oliva virgen extra y virgen
- En concentraciones más bajas o incluso ausentes en aceites de oliva



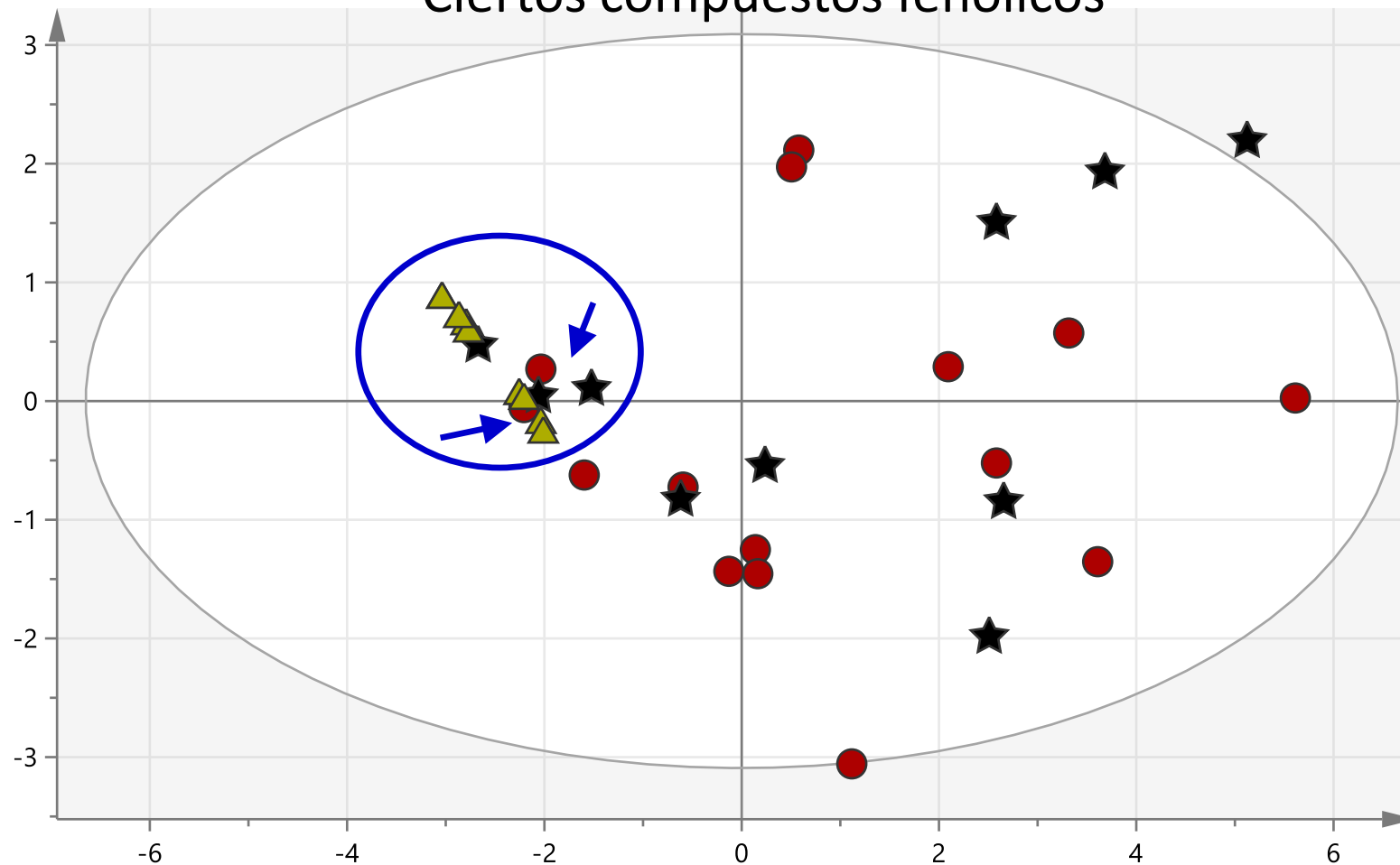
DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.3. Resultados OBJETIVO 3: adulteración, calidad y seguridad

4.3.2. Calidad



Ciertos compuestos fenólicos





4.3.3. Seguridad

- ❑ Compuestos tóxicos procedentes de la oxidación de los lípidos

```
graph TD; A[Compuestos tóxicos procedentes de la oxidación de los lípidos] --> B(Aldehídos oxigenados alfa,beta-insaturados); B --> C[Niveles muy bajos en la mayoría de aceites estudiados mediante MEFS-CG/EM-inmersión];
```

Aldehídos oxigenados
alfa,beta-insaturados

Niveles muy bajos en la mayoría de
aceites estudiados mediante **MEFS-
CG/EM-inmersión**



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.3. Resultados OBJETIVO 3: adulteración, calidad y seguridad

4.3.3. Seguridad

❑ Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

MEFS-CG/EM
(espacio de cabeza)

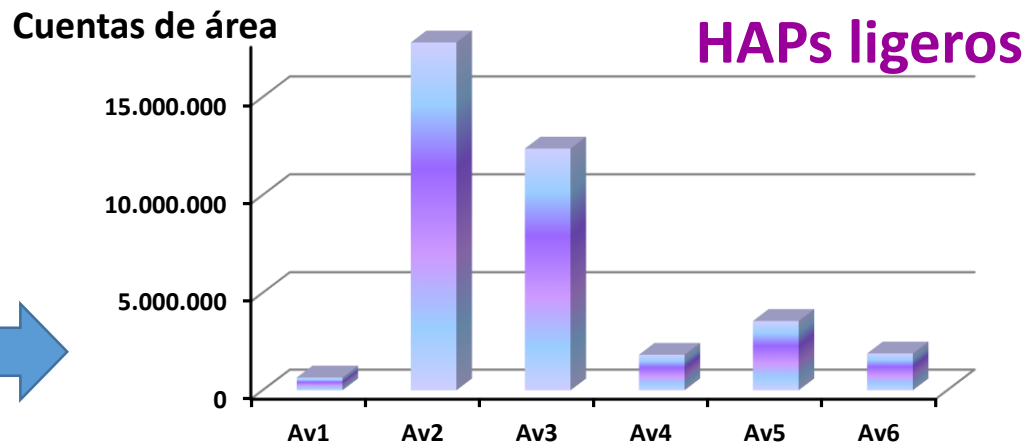
✓ HAPs ligeros en todas las muestras analizadas, sobre todo naftaleno y alquil-derivados

No contemplados en la legislación

“Posiblemente carcinogénico en humanos”
(grupo 2B de la IARC)

✓ Niveles variables, incluso dentro de aceites de un mismo origen botánico

Aceites de avellana





4.3.3. Seguridad

Ésteres glicídicos de ácidos grasos

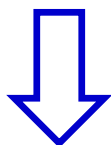
MEFS-CG/EM-inmersión directa



En 28 de 42 aceites estudiados (67%)

Ftalatos

RMN de ¹H-multisupresión



En 12 de 45 aceites de **OLIVA** estudiados (27%)



4.3. En relación con el OBJETIVO 4: estudio de fórmulas infantiles

Mezclas extraordinariamente complejas de componentes de orígenes muy diversos

❑ Únicamente dos de las muestras analizadas contienen **grasa láctea**

- ✓ presencia de **grupos acilo o ácidos grasos concretos**, determinables mediante **RMN de ^1H**
- ✓ alta abundancia de **ciertas lactonas volátiles** (Δ -hexalactona, Δ -decalactona y Δ -dodecalactona), detectables mediante **MEFS-CG/EM**



DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

4.4. Resultados OBJETIVO 4: fórmulas infantiles

- Se ha encontrado **alta concordancia** entre la **composición lipídica determinada por RMN de ^1H** y la **declarada por el fabricante** en relación a los **componentes lipídicos mayoritarios**.
- En **todas las muestras** estudiadas se han detectado **HAPs**, fundamentalmente naftaleno y derivados alquilados.
- Asimismo, en algunas fórmulas se han encontrado **aldehídos oxigenados alfa,beta-insaturados** y **ftalatos**, si bien en niveles muy bajos.



5. CONCLUSIONES

- ❑ Las **metodologías desarrolladas** en este proyecto permiten **determinar simultáneamente**, y de forma sencilla y rápida, una **gran variedad de marcadores de aceites vegetales**.
- ❑ En el caso de los **aceites de oliva**, sobre todo los **vírgenes extra y vírgenes**, podrían, y tal vez deberían, establecerse **niveles de calidad** atendiendo a su contenido en componentes mayoritarios y ciertos componentes minoritarios, los cuales influyen tanto en el comportamiento tecnológico como en el valor nutricional y las propiedades saludables de dichos aceites.



ELIKAGAIEN
SEGURITASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA
2017-2020

PLAN
DE COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN EN
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
DE LA CAPV
2017-2020

DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

5. Conclusiones

- ❑ Debe hacerse un esfuerzo por **controlar y asegurar** la **calidad y seguridad** de las materias primas que se emplean en la preparación de las **fórmulas infantiles**, para tratar de reducir al máximo la presencia de compuestos potencialmente tóxicos en las mismas.

ELIKAGAIEN SEGURITASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKE TEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA
MARTXOAK 15 MARZO 2018



6. ACTIVIDADES DE DIFUSIÓN REALIZADAS

6.1. Presentación de comunicaciones en el 6º Congreso Internacional de Autocontrol y Seguridad Alimentaria (Kausal) (Vitoria-Gasteiz, 2016)

- ❑ S Martín A., Ibargoitia, M.L., Sopelana, P. y Guillén, M.D. *Controversia en relación al contenido de aceite de soja virgen y refinado en componentes beneficiosos para la salud.*
- ❑ Ibargoitia, M.L., Alberdi-Cedeño, J. y Guillén, M.D. *Novedades relacionadas con el valor nutricional del aceite de maíz y la alimentación saludable.*
- ❑ Ibargoitia, M.L., Alberdi-Cedeño, J. y Guillén, M.D. *Presencia de compuestos tóxicos en bajas concentraciones en aceites comestibles presentes en el mercado.*



6.2. Publicaciones en revistas indexadas del primer cuartil

- ❑ Alberdi-Cedeño, J., Ibargoitia, M. L., Cristillo, G., Sopelana, P., & Guillén, M. D. (2017). A new methodology capable of characterizing most volatile and less volatile minor edible oils components in a single chromatographic run without solvents or reagents. Detection of new components. *Food Chemistry*, 221, 1135-1144.
- ❑ Ruiz-Aracama, A., Goicoechea, E., & Guillén, M. D. (2017). Direct study of minor extra-virgin olive oil components without any sample modification. ¹H NMR multisuppression experiment: A powerful tool. *Food Chemistry*, 228, 301-314.
- ❑ Alberdi-Cedeño, J., Ibargoitia, M. L., & Guillén, M. D. (2017). Bioactive compounds detected for the first time in corn oil: Cyclic dipeptides and other nitrogenated compounds. *Journal of Food Composition and Analysis*, 62, 197-204.



ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA
2017-2020

PLAN
DE COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN EN
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
DE LA CAPV
2017-2020

DETECCIÓN DE FRAUDES EN ACEITES VEGETALES COMERCIALIZADOS EN LA CAPV

ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKE TEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA
MARTXOAK 15 MARZO 2018

MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN