

ACTUALIDAD ANALÍTICA

BOLETÍN

de la Sociedad Española de Química Analítica



Número 18, Junio 2007

Sociedad Española de Química Analítica
(SEQA)

PRESIDENTA

Carmen Cámara
(Univ. Complutense)

SECRETARIA

Yolanda Madrid
(Univ. Complutense)

TESORERO

Enrique Barrado
(Univ. Valladolid)

VOCALES

Vicente Ferreira
(Univ. Zaragoza)

Maite Galcerán
(Univ. Barcelona)

Arántzazu Narváez
(Univ. Alcalá de Henares)

Darío Prada
(Univ. La Coruña)

Alfredo Sanz-Medel
(Univ. Oviedo)

Manuel Silva
(Univ. Córdoba)

Carlos Ubide
(Univ. País Vasco)

José Miguel Vadillo
(Univ. Málaga)

SUMARIO

Junio 2007, Número 18

- 3 Fallecimiento del Profesor Siro Arribas
J.M. Vadillo
- 4 Homenaje al Profesor Fermín Capitán García
L. F. Capitán, J.L. Vilchez y A. Fernández
- 5 Carta al Grupo Electroquímico de la SEQA
M.E. Lorenzo
- 6 Premios nacionales de Química Analítica de la RSEQ
J.M. Vadillo
- 7 Constitución de la Red Europea de Jóvenes Químicos
J.M. Vadillo
- 8 Importancia de los compuestos fenólicos del aceite de oliva y métodos analíticos empleados en su determinación
A. Carrasco

ACTUALIDAD ANALÍTICA

EDITORIAL

Estimados amigos:

Con la triste noticia del fallecimiento de uno de los ilustres entre los ilustres, Siro Arribas, tenemos que abrir este segundo número de ACTUALIDAD ANALÍTICA. Las entrañables palabras de amigo y discípulo que Paulino Tuñón dedicó en el diario La Nueva España son más que elocuentes para describir todo lo que Siro Arribas ha significado en la Química Analítica española. Estamos seguros que su nombre quedará perpetuado de distintas formas en la Universidad de Oviedo, no sólo en la memoria de los que han tenido la oportunidad de gozar de su magisterio. Sirva de ejemplo el homenaje que la Universidad de Granada le ha dado a uno de sus insignes, Fermín Capitán. El departamento de Química Analítica ha pasado a tener nombre y apellidos propio: Departamento de Química Analítica "Profesor Fermín Capitán García". Mejor homenaje para un maestro de maestros es difícil de imaginar.

El trimestre nos ha traído también noticias por suerte más agradables. María Teresa Galcerán ha recibido el Premio de Investigación en Química Analítica que otorga la Real Sociedad Española de Química reconociendo su brillante trayectoria en las técnicas de separación y a espectrometría de masas. Por otra parte, Jorge Ruíz Encinar ha sido homenajeado en la categoría de investigadores noveles. Para ambos, nuestra más sincera enhorabuena.

En la espera de que el verano suponga un periodo de descanso completo, y esperando que podamos saludarnos muchos de nosotros en la Reunión que se celebrará en Pollensa, me despido de todos vosotros.

Un saludo cordial a todos,

José Miguel Vadillo

FALLECIMIENTO DEL PROF. ARRIBAS JIMENO

El pasado 29 de Abril de 2007 falleció Siro Arribas Jimeno, uno de los más grandes nombres de la Química Analítica. Desde ACTUALIDAD ANALÍTICA queremos rendirle el mejor tributo que consideramos se puede hacer: haciendo nuestras las palabras de despedida de uno de sus grandes amigos. Reproducimos a continuación el artículo

que Paulino Tuñón, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Oviedo y Director del Departamento en el que el Prof. Arribas extendió su magisterio, publicó en el periódico asturiano "La Nueva España" el 1 de Mayo de 2007 con el título "Don Siro Arribas Jimeno: un ilustre universitario"..

DON SIRO ARRIBAS JIMENO: UN ILUSTRE UNIVERSITARIO

No me resulta fácil explicar lo que el corazón y la cabeza me dictan. Un día como el domingo pasado, en el que quien suscribe cumplía años y don Siro -en el inicio de una tormenta en Vetusta, preludio del verano- iniciaba una nueva primavera, me resulta difícil de explicar. Forma parte de ese misterio que los humanos denominamos «muerte» y que los alquimistas ilustres, como don Siro, acaban de vislumbrar.

De cualquier forma, compláceme sobremanera el haber podido disfrutar del mecenazgo que en mi vida y futuro profesional ha supuesto la figura del egregio profesor, mejor, maestro. Maestro de discursos, de oratoria y buen escribir. Creo sinceramente que de él he aprendido lo poco que sé y lo mucho que me queda por aprender. Mi principal dificultad a la hora de glosar su figura (su genio sería mas fácil, pero no viene al caso, pues todos lo que le conocieron saben que, hasta en eso, don Siro era entrañable) es deslindar lo profesional de lo familiar, de lo personal. En este sentido, don Siro fue uno más de mi familia. Tal es así que todos mis hijos recuerdan los Reyes de febrero. Eran los Reyes de don Siro, en el que él, acompañado de su esposa, Marisa, aparecía en nuestra casa a dejar los regalos a toda la prole que me acompañaba. También hizo notar en este mismo medio de LA NUEVA ESPAÑA su pesar por la partida de nuestra hija Rocío al lugar que ahora será de encuentro en el cielo.

Profesionalmente, para esta Universidad, en particular, y la española, en general, don Siro lo ha sido todo. Era su segundo, por no decir único, hogar. Ni el pasar de los años le impedía, tras su

jubilación, reivindicar, por citar alguna anécdota, su derecho al voto para elegir rectorÉ o el despacho universitario que le había sido arrebatado. Todo con el tesón y la firmeza que le caracterizaba.

Atrás se queda su lucha constante por dignificar los estudios y la profesión del químico; su pasión por la Química Analítica, para la que consiguió que adquiriese el mismo rango que cualquier otra disciplina química; sus hallazgos y su marcha analítica, que hizo desaparecer los pestilentes olores del ácido sulfhídrico de nuestros laboratorios de análisis químico de la segunda mitad del pasado siglo. Ahora sólo quedamos unos pocos testigos directos de todo lo bueno y mucho que hizo por su Universidad. Nos ha dejado huérfanos a Rosa, Marisa, César, Elena, Marta, Enrique, Loli, Agustín, Domingo y a mí mismo ¡Casi la mitad del departamento actual!

Don Siro, revestido por última vez con sus atributos académicos, ha pasado ya a formar parte de la historia viva de nuestra Universidad, y un aula de la Facultad de Química así lo perpetúa. En esta ocasión los merecidos homenajes fueron durante su estancia entre nosotros y, a buen seguro, la capilla universitaria se quedará pequeña el próximo viernes en el funeral con sus cenizas presentes.

Sólo me queda manifestar a su esposa, Marisa -infatigable compañera-, a sobrinos que siempre le han acompañado y a hermanos y hermanas que aún posee nuestro pesar y felicitación por haber tenido la dicha de convivir con él durante tantos años.

HOMENAJE AL PROFESOR FERMÍN CAPITÁN GARCÍA



La Universidad de Granada celebró el pasado viernes 15 de junio a las 12 horas en el Aula Magna de la Facultad de Ciencias un Acto de Homenaje al Profesor Fermín Capitán García.

El Acto Académico fue presidido por el Rector de la Universidad de Granada, Profesor David Aguilar Peña, el Decano de la Facultad Prof. Enrique Hita Villaverde y el Director del Departamento de Química Analítica Prof. Jose Luis Vilchez Quero y contó con la intervención de diferentes autoridades académicas, compañeros y discípulos del Profesor Capitán, quienes glosaron la figura y obra del mismo desde diferentes puntos de vista.

Una vez abierto el Acto intervino en primer lugar el Prof. Alberto Fernández Gutiérrez quien presentó el libro Homenaje al Profesor Don Fermín Capitán. Investigación actual de la Escuela Analítica de Granada editado por la Universidad de Granada. En él se recogen diferentes artículos dedicados a su persona así como trabajos de investigación realizados por sus discípulos, como muestra de las diferentes líneas de investigación que éstos desarrollan en la actualidad.

Tras una breve reseña biográfica y fotográfica, se recogen en el libro un conjunto de 19 evocaciones personales escritas por diferentes compañeros y 47 artículos de investigación en los que intervienen 165 autores procedentes de 14 centros universitarios o de investigación diferentes. Este libro pretende mostrar por una parte las facetas personales, universitarias y docentes del Prof. Capitán junto con su capacidad como investigador a través de sus discípulos, tanto en primera como en segunda o tercera generación.

Tras la presentación del libro, intervino el Prof. Juan de Dios López González, exRector de la Universidad de Granada, en su doble condición de compañero de la Sección de Químicas y amigo, quien habló de su relación diaria de 50 años durante los cuales fueron testigos y protagonistas del crecimiento de la Facultad de Ciencias. El Prof. Luis Fermín Capitán Vallvey presentó, como hijo y discípulo, su figura humana, familiar e intelectual, todas indisolublemente unidas en la figura del

maestro. La Profa. Carmen Claver Cabrero, de Universidad Rovira i Virgili, mostró como escuela de química y convivencia, los años de estudio y formación en Barcelona en la década de los 40, grupo en el encontraba su padre Juan Claver, bajo la dirección del Prof. Francisco Buscarons. El Prof. Manuel Rodríguez Gallego descubrió como alumno primero y como compañero y amigo después, su faceta como profesor claro, preciso y cercano a sus alumnos. El Prof. Manuel Román Ceba, como catedrático más antiguo de la escuela, presentó la evolución y diversificación del grupo de Química Analítica de la Universidad de Granada. El Prof. José Luis Vilchez Quero evocó su experiencia personal con el Prof. Capitán, resaltando su deuda tanto en la formación intelectual como humana. El Decano de la Facultad de Ciencias Prof. Enrique Hita Villaverde, químico y catedrático de Óptica, destacó su gran capacidad de comunicación, su potencial docente y su carácter profundamente humanista, presentándolo como profesor de los que dejan huella. Por último, el Rector Aguilar mostró el papel del Prof. Capitán en la evolución de la universidad granadina de la posguerra, quien junto con un reducido grupo de compañeros universitarios, fueron los responsables con su trabajo y esfuerzo personal, por encima de dedicaciones, de la actual situación de la Universidad de Granada.

Concluido el acto, que fue seguido con interés y emoción por unos 250 asistentes, se procedió al descubrimiento de una placa con la que el Departamento de Química Analítica recibió la denominación de "Profesor Fermín Capitán García" momento que se refleja en la foto que acompaña a este reportaje.

Con este acto se ha pretendido rendir homenaje a un profesor universitario vocacional, modelo de maestros para los que la Universidad fue no un medio, sino un estilo de vida y que forma parte del grupo de nuestros viejos maestros, como el recientemente desaparecido Profesor Siro Arribas Jimeno, catedrático de la Universidad de Oviedo, a cuyo esfuerzo, personal y colectivo, debemos la actual posición de la Química Analítica en España.

Por la Comisión Organizadora

Luis Fermín Capitán Vallvey, Jose Luis Vilchez Quero y Alberto Fernández Gutiérrez

CARTA AL GRUPO ELECTROQUÍMICO DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Queridos amigos, me dirijo de nuevo a vosotros utilizando este medio de comunicación tan estupendo que nos proporciona el Boletín de nuestra Sociedad. En una carta anterior os comunicaba mi designación como coordinadora del Grupo Electroquímico de la SEQA, así como los proyectos y actividades que, durante la reunión del Grupo celebrada en la Coruña en Octubre de 2003, acordamos emprender.

Para satisfacción de todos he de decir que, gracias sobre todo a vuestro esfuerzo y colaboración, hemos conseguido muchos de los objetivos planteados en esa reunión, pues desde entonces varios compañeros del Grupo han publicado en este Boletín artículos relacionados con sus líneas de investigación centradas en el campo del electroanálisis. Esto nos ha permitido no solo ampliar nuestros conocimientos en este campo, si no también conocer mejor la actividad investigadora que están llevando a cabo los distintos grupos de investigación españoles que trabajan en él y facilitar la colaboración entre ellos. En particular quiero expresar mi agradecimiento, por sus contribuciones, a los doctores: D. José Losada, de la Universidad Politécnica de Madrid, a Doña Paloma Yáñez-Sedeño, de la Universidad Complutense de Madrid y a Doña María Teresa Fernández de la Universidad de Oviedo y animo a todos a que continuemos con estas publicaciones científicas en nuestro Boletín.

Además de estas actividades siento también un gran orgullo al comunicaros que en la última reunión de la SEQA, celebrada en Barcelona, que como recordareis se hizo coincidir con las 11as Jornadas de Análisis Instrumental, la participación del Grupo Electroquímico fue muy activa, sobre todo si consideramos lo reducido del mismo. Esta participación quedó reflejada en el elevado número de comunicaciones presentadas, que quedan resumidas de la siguiente forma:

De las 10 conferencias invitadas, 2 fueron relacionadas con el electroanálisis. De las 46 comunicaciones orales presentadas, 5 fueron sobre electroanálisis. Finalmente, en lo que respecta a las comunicaciones en forma de cartel, de los 463 presentados, 39 fueron del Grupo Electroquímico. Siendo éstos el número mayor, mas del 60,7%, de los presentados en el campo de los biosensores.

Espero que nuestro pequeño Grupo siga en esta línea de actuación y así quede reflejado en las aportaciones a las próximas reuniones científicas que organice la SEQA.

Agradezco de antemano vuestra colaboración para mantener el Grupo. Recibid un cordial saludo,

María Encarnación Lorenzo Abad
Catedrática de Química Analítica

PREMIOS NACIONALES DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA



La Real Sociedad Española de Química (RSEQ) ha decidido otorgar en la convocatoria de 2007 su Premio Nacionales de Investigación en Química Analítica a Doña María Teresa Galcerán, Catedrática de Química Analítica de la Universidad de Barcelona. El jurado ha considerado los méritos de la Dra. Galcerán en el desarrollo y aplicaciones de metodología analítica, fundamentalmente en el área de cromatografía.

La Dra. Galcerán realizó sus estudios de Licenciatura en la Universidad de Barcelona obteniendo su doctorado en la misma universidad en 1976. Es Catedrática de Química Analítica desde 1990, ha sido Directora de Departamento, Vicerrectora de Ordenación Académica y Profesorado de la Universidad de Barcelona de 1978 a 1986 y actualmente es la responsable del programa de doctorado de Química Analítica del Medio Ambiente y la Polución.

Es especialista en Técnicas de Separación, técnicas que ya utilizó en su tesis doctoral y que introdujo en el currículum de Química Analítica en los años 1970. En los últimos años ha dirigido su interés a la Espectrometría de Masas en concreto a partir de que esta técnica empezó a utilizarse acoplada a las técnicas de separación. Es coautora de alrededor de doscientos artículos científicos y revisiones relacionadas con la Química Analítica y las Técnicas de Separación y ha dirigido diecinueve tesis doctorales.

Actualmente es la directora de un grupo de investigación cuya actividad se centra en el desarrollo de métodos de análisis que utilizan cromatografía de gases, cromatografía de líquidos y electroforesis capilar, acopladas a la espectrometría de masas para el análisis de contaminantes ambientales y alimentarios.

Sus trabajos de investigación se han orientado a la resolución de problemas ambientales relacionados con la presencia de nuevos contaminantes orgánicos especialmente en el campo de la calidad del agua. En los últimos años también ha trabajado activamente en el estudio de compuestos mutagénicos generados en los procesos de cocción de alimentos.

Ha sido presidenta del Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines (GCTA) de la Real Sociedad Española de Química de 1996 a 2001 y de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines (SECyTA) de 2001 a 2004. En la actualidad es vicepresidenta de la Sociedad Española de Química Analítica (SEQA).



La Real Sociedad Española de Química (RSEQ) ha otorgado a Don Jorge Ruiz Encinar el premio de Jóvenes Investigadores en Química Analítica en su edición de 2007. El Dr. Ruiz Encinar se graduó en Química en 1997 en la Universidad de Oviedo donde, cuatro años más tarde, obtuvo su doctorado por su trabajo en la medida de relaciones isotópicas mediante ICP-MS, supervisado por los profesores A. Sanz-Medel y J.I. García Alonso. Entre 2002 y 2004 realizó un postdoc en el CNRS francés (Pau) bajo la supervisión del profesor R. Lobinski donde adquirió experiencia en el campo de la Bio-Inorgánica.

Actualmente es Investigador Ramón y Cajal en el Dpto. de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo y su investigación se centra en la aplicación de la Espectrometría de Masas a estudios de especiación y proteómica y en el desarrollo de nuevas metodologías analíticas basadas en el uso de isótopos estables.

CONSTITUCIÓN DE LA RED EUROPEA DE JÓVENES QUÍMICOS (EYCN)



La perseguida idea de constituir una red europea de jóvenes químicos (European Young Chemists Network, EYCN) saltó a la acción en pasado 31 de Marzo de 2007 en Berlín. Los representantes de 13 sociedades químicas pertenecientes a EuCheMS se reunieron durante dos intensos días para trabajar conjuntamente en la regulación y el establecimiento de los estatutos iniciales que regirán la red.

La SEQA, como sociedad participante de EuCheMS, tuvo participación activa en la reunión de Berlín, cuyos detalles más relevantes se detallan a continuación.

La idea básica sobre la que trabajará EYCN será la promoción de la interacción entre químicos en la industria, universidad, administración, y organismos públicos o privados de investigación. A través de esta conexión se pretende contribuir a la promoción de la química y al desarrollo de iniciativas europeas en ciencias químicas y moleculares así como en otras áreas afines. El objetivo de EYCN, descrito en su reglamento, es el de proporcionar una plataforma dentro del marco de EuCheMS en el que los jóvenes científicos:

- ✎ formen una opinión común y organizada que les represente en ciencia, educación y política en particular, en aquellas áreas en las que la química y las ciencias moleculares se encuentren implicadas
- ✎ discutan intereses comunes, y generen nuevas ideas e iniciativas que contribuyan al futuro de la ciencia y al desarrollo de la sociedad europea
- ✎ conecten de modo dinámico para formar una comunidad de apoyo mutuo
- ✎ establezcan nuevos vínculos entre la industria y la universidad

Durante la reunión de la EYCN en Berlín, se ha elegido un Comité Ejecutivo constituido por cinco miembros de distintos países y sociedades enmarcadas en EuCheMS:

Presidente: Csaba Janáky,
Hungary Chemical Society (janakycsaba@yahoo.com)
Secretaria: Emma Dunphy,
Swiss Chemical Society, (emmadunphy@gmail.com)
Relaciones públicas: Jens Breffke
German Chemical Society (breffke@web.de)
Comunicaciones internas: Maria-Cristina Todasca
Romanian Chemical Society, (bmcrcris@yahoo.com)
Tesorero: Juan-Luis Delgado

Royal Society of Chemistry of Spain, (jldelgad@quim.ucm.es)
Las iniciativas concretas de EYCN se plasman en los siguientes puntos:

- ✎ Crear una base de datos que permita aunar las necesidades laborales de los licenciados, estudiantes de doctorado y post-doctorales con las demandas de la industria y las universidades.
- ✎ Organizar y promocionar actos que faciliten entre jóvenes químicos con gente destacada del mundo de la ciencia y la empresa.
- ✎ Facilitar la asignación de premios y becas para destacados jóvenes científicos.
- ✎ Unir vínculos con la Comisión Europea para animar al establecimiento de iniciativas que afecten a los jóvenes científicos
- ✎ Promover la colaboración con otras organizaciones químicas de jóvenes en todo el mundo.

Una de las actuaciones actuales es el establecimiento del premio europeo a un químico joven en 2008. Este galardón intenta mostrar y reconocer una excelente investigación llevada a cabo por un joven investigador europeo. Será otorgado durante el 2º Congreso Europeo de Química que se celebrará en Turín del 16 al 20 de Septiembre de 2008. El premio pretende homenajear y animar a jóvenes científicos cuya investigación actual refleja un nivel de excelencia y distinción destacable. La remuneración tendrá en cuenta dos categorías: estudiantes de doctorado y post-doctorales hasta 35 años. Para cada categoría se otorgará una medalla de oro y dos de plata en el marco de una ceremonia especial. La página web del 2º Congreso Europeo de Química mostrará información detallada en breve.

La SEQA informará de modo puntual de todas las acciones de EYCN y anima a los jóvenes socios a que obtengan más información sobre EYCN dirigiéndose a la encargada de relaciones públicas de EYCN o consultando su página web:



IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DEL ACEITE DE OLIVA Y MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS EN SU DETERMINACIÓN

Alegría Carrasco Pancorbo

Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada

Compuestos fenólicos presentes en el aceite de oliva y algunas de sus características más relevantes

El aceite de oliva es una matriz compleja compuesta principalmente por triglicéridos y en menor proporción por ácidos grasos libres, que además, contiene un 0.5-1.5% de constituyentes no glicéricos; es decir, en la composición del aceite hallamos dos fracciones, una saponificable y otra insaponificable. Entre los componentes minoritarios se encuentran alcoholes alifáticos y triterpénicos, esteroides, hidrocarburos, compuestos volátiles y varios antioxidantes [1]. Los compuestos fenólicos son una de esas familias de antioxidantes presentes en el aceite de oliva [2,3].

Los principales componentes de la fracción fenólica del aceite de oliva son hidroxitirosol, tirosol, y sus derivados unidos a formas aldehídicas y dialdehídicas del ácido elenólico, que son conocidos como secoiridoides. Además, el aceite posee cantidades significativas de lignanos (como el pinoresinol, 1-acetoxipinoresinol y 1-hidroxi-pinoresinol), así como de flavonoides (luteolina y apigenina), ácidos fenólicos (tales como ácido cafeico, vanílico, siríngico, p-cumárico, o-cumárico, protocatecuico, sinápico y p-hidroxibenzoico) e hidroxi-isocromanos [4].

La cantidad de compuestos fenólicos presente en el aceite de oliva es un parámetro muy importante a la hora de evaluar su calidad. La composición del aceite de oliva y, en particular, de los compuestos fenólicos del mismo, es el resultante de una serie de interacciones entre factores agronómicos y tecnológicos que marcan tanto la fase de desarrollo y de maduración del fruto como su transformación [5]. Los aspectos agronómicos más estudiados en relación con este apartado incluyen la variedad de aceituna, el grado de maduración, las condiciones pedoclimáticas de producción y algunas otras técnicas agronómicas como la irrigación [6]. Aunque la presencia de compuestos fenólicos en el aceite de oliva está estrictamente relacionada con la actividad de varias enzimas endógenas de la aceituna, su concentración se ve bastante afectada por las condiciones de extracción empleadas durante la producción del aceite. La molienda del fruto y el batido son los puntos más críticos en el proceso de extracción mecánica del aceite.

Los fenoles están íntimamente relacionados con la resistencia de los aceites a la oxidación [7] y con los típicos sabores de amargo y picante [8]. Además, muchos artículos son los recogen que los fenoles

del aceite, unidos a la relación entre ácidos grasos mono- y poliinsaturados, tienen relación con varios efectos del aceite sobre la salud [9]. Estos aspectos hacen que el aceite sea un alimento saludable y apreciado y dan, a su vez, más importancia a la determinación de sus compuestos fenólicos, tanto desde un punto de vista cualitativo, como cuantitativo.

Transición desde métodos espectrofotométricos hasta técnicas separativas avanzadas acopladas a potentes sistemas de detección

Además de por el hecho de conocer en profundidad la fracción más polar del aceite de oliva, el estudio de los compuestos fenólicos podría ayudarnos a comprender las propiedades saludables que exhibe el aceite (reducción del riesgo de sufrir enfermedades coronarias, prevención de distintas variedades de cáncer, modificación de respuestas inmunes e inflamatorias); a distinguir cuáles son las moléculas responsables del amargor, picante, astringencia, etc.; y a evaluar su actividad antioxidante.

En líneas generales, un procedimiento para determinar los compuestos fenólicos del aceite de oliva lleva consigo tres pasos: la extracción de los compuestos de interés de la matriz del aceite, la separación analítica y la identificación y cuantificación de los mismos.

En lo que respecta al primer paso, la extracción, han sido descritos muchos procedimientos, en su mayoría utilizando extracción líquido-líquido y extracción sólido-líquido [4]. También, aunque en menor proporción, se ha empleado la hidrólisis (que en ocasiones es utilizada como paso que minimiza las interferencias y simplifica el ulterior análisis mediante una técnica separativa) y la extracción con fluidos supercríticos.

Las técnicas analíticas empleadas en el análisis de fenoles del aceite de oliva incluyen desde las primeras determinaciones espectrofotométricas [10] hasta las más modernas técnicas separativas acopladas a distintos sistemas de detección, pasando por cromatografía en papel o en capa fina. En muchos de esos métodos se logra llevar a cabo una cuantificación exitosa, aunque la comparación directa entre las concentraciones de compuestos fenólicos en aceite de oliva recogidas en bibliografía resulta realmente difícil de hacer, ya que no es raro encontrar que los datos difieren,

incluso, en órdenes de magnitud. Estas discrepancias se pueden explicar atendiendo a que son numerosos los factores que afectan la composición polifenólica de un aceite (genotipo, modificaciones tecnológicas durante el procesamiento de las aceitunas...) y a que cada método analítico expresa los resultados en un formato distinto debido a la ausencia de patrones comerciales para la mayoría de los compuestos fenólicos presentes en el aceite.

La transición desde los métodos espectrofotométricos hasta el empleo de métodos analíticos más específicos (HPLC y GC), vino motivada por la necesidad de separar e identificar los compuestos fenólicos individualmente. Además de las dos técnicas cromatográficas por excelencia, la electroforesis capilar (CE) se ha aplicado recientemente al análisis de fenoles en aceite de oliva.

Como puede verse en la Tabla 1, sin lugar a dudas, HPLC acoplada con distintos sistemas de detección ha sido la técnica más empleada para realizar el estudio de estos compuestos. Sin embargo, la CE, debido fundamentalmente a su alta resolución, el pequeño volumen de muestra necesario y la corta duración de los análisis, ha abierto interesantes expectativas.

Técnica analítica empleada	Porcentaje respecto al total de artículos publicados (usando técnicas separativas)	Detectores empleados
GC	15%	FID, RMN y MS
HPLC	80%	UV, fluorescencia, electroquímica, biosensores, RMN y MS
CE	5%	UV y MS

Nuestro grupo de investigación tiene gran experiencia en ese campo, ya que en los últimos años ha desarrollado un considerable número de métodos cromatográficos y, sobre todo, electroforéticos para el análisis de estos compuestos tan importantes en la matriz del aceite. Tan sólo tres grupos de investigación, dos italianos y el nuestro perteneciente a la Universidad de Granada se han ocupado del estudio de estos compuestos mediante CE. Se recogen los artículos más importantes y algunas de sus características más relevantes en la Tabla 2.

Referencias	Variables instrumentales						Variables experimentales			
	λ_d [nm]	V [kV]	T [°C]	L d. [μ m]	Lef [cm]	tiny [s]	Tipo de buffer	[Buffer] [mM]	pH	Modificadores orgánicos y otras variables
A. Bendini y col.[11]	200	27	30	50	40	3 s (0.5 p.s.i.)	Tetraborato sódico	45	9.6	-
M. Bonoli y col.[2]	Método CZE de A. Bendini y col.[11]									
M. Bonoli et al.[3]	Método CZE de A. Bendini y col.[11]									
A. Carrasco Pancorbo y col.[4]	210	25	25	75	50	8 s (0.5 p.s.i.)	Tetraborato sódico	25	9.6	-
F. Buiarelli y col.[5]	200	18	25	50	36	2 s (1.5 p.s.i.)	Tetraborato sódico	40	9.2	-
A. Carrasco Pancorbo y col.[6]	210	-25	25	75	50	8 s (0.5 p.s.i.)	Tetraborato sódico	50	9.6	20% 2-propanol
A. M. Gómez-Caravaca y col. [7]	214/250	25	25	75	100	8 s (0.5 p.s.i.)	Tetraborato sódico	30	9.3	-
A. Carrasco Pancorbo y col.[8]	214/MS (ESI-IT)	25	25	50	100	10 s (0.5 p.s.i.)	NH ₄ OAc	60	9.5	5% 2-propanol Sheath liquid (2-propanol/agua 60:40 v/v y 0.1%w/v de TEA a un flujo de 0.28 ml/h)
A. Carrasco-Pancorbo y col. [9]	200/240/280/330	28	22	50	40	8 s (0.5 p.s.i.)	Tetraborato sódico	45	9.3	-
A. Carrasco-Pancorbo y col. [10]	Método CZE de A. Carrasco-Pancorbo y col. [9]									
A. Carrasco-Pancorbo y col [11]	MS (ESI-TOF)	30	25	50	85	10 s (50 mBar)	Hidrógeno carbonato amónico	25	9.0	Sheath liquid (2-propanol/agua 50:50 v/v a un flujo de 4 μ l/min)

Cuando se afrontó el estudio de los compuestos fenólicos del aceite de oliva mediante CE, esta técnica ya había demostrado su utilidad para el análisis de distintas familias de compuestos en alimentos. El objetivo de los distintos grupos de investigación era identificar el mayor número posible de compuestos presentes en esta fracción usando los estándares disponibles comercialmente (bastante pocos), aquellos coleccionados mediante HPLC, y, por supuesto, usando la información obtenida previamente mediante HPLC-MS y teniendo en cuenta toda la información espectral y la bibliografía hasta la fecha. Si se lograba ese ambicioso objetivo, se alcanzaba incluso otro objetivo "colateral": demostrar que la CE es capaz de proporcionar resultados que han sido obtenidos tradicionalmente mediante HPLC. Se dotaría al analista de metodologías alternativas para caracterizar los compuestos fenólicos del aceite de oliva, y se demostraría que en casos en los que HPLC no ofrece suficiente resolución, CE con la flexibilidad de condiciones experimentales que presenta, podría ser una técnica más que complementaria.

Todas las expectativas que en su día se generaron, se han logrado y como resultado hoy día la CE se está convirtiendo en una técnica popular complementaria a la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para analizar los compuestos fenólicos del aceite de oliva. La CE ofrece la ventaja de que el desarrollo de los métodos es mucho más predecible que en HPLC; la migración electroforética sigue las reglas concretas y simples, mientras que las interacciones moleculares en HPLC son mucho más complejas. Se puede decir que la CE combina el poder de separación de la electroforesis convencional con la automatización propia de la HPLC.

A pesar de la abundante bibliografía existente sobre este argumento, si estudiamos en profundidad la bibliografía relacionada con los fenoles del aceite de oliva, observaremos que son muchas las familias de compuestos fenólicos que no han sido aún completamente estudiadas a causa de la complejidad de su estructura química y de la complejidad de la matriz en la que están presentes. En los últimos diez años, MS y RMN se han convertido en técnicas indispensables para estudiar los perfiles cuali-cuantitativos de los fenoles y de sus formas oxidadas debido a la necesidad de detectores con poder para llevar a cabo la identificación de

Referencias	Cantidad inicial de aceite → Cantidad final de disolvente (MeOH/H ₂ O (50:50 v/v)) en el proceso de extracción (tipo de extracción)	Compuestos fenólicos detectados en aceite de oliva	Otros aspectos relevantes
A. Bendini y col.[1]	2 g → 1 ml (LLE (Pirisi y col.[1]))	HYTY, TY, seoiridoides no identificados	1 ^{er} artículo donde CE se usa para el análisis de compuestos fenólicos del aceite de oliva
M. Bonoli y col.[2]	2 g → 1 ml (LLE (Pirisi y col.[12]))	HYTY, TY, DHPE, derivados de OI Agl no identificados	
M. Bonoli y col.[3]	2 g → 0.5 ml (LLE (Pirisi y col.[12]), modificada por Rotondi y col.[1])	HYTY, TY, VA, DOA, Ac Pin	
A. Carrasco Pancorbo y col.[4]	60 g → 0.5 ml (LLE [4])	13 ácidos fenólicos + taxifolin (flavanol)	Sistema de extracción potente que permite determinar concentraciones muy pequeñas de ácidos fenólicos
F. Buiarelli y col.[5]	10 g → no especificada (Combinación de LLE-SPE [5])	5 ácidos fenólicos	
A. Carrasco Pancorbo y col.[6]	60 g → 0.5 ml (LLE [4])	13 ácidos fenólicos + taxifolin (flavanol)	CE co-electroosmotic
A. M. Gómez-Caravaca y col. [7]	60 g → 2 ml (SPE-Diol [7])	TY, Pin, Ac Pin, DOA, Lig Agl, HYTY, OI Agl, EA	Empleo de estándares obtenidos mediante HPLC-semipreparativa
A. Carrasco Pancorbo y col.[8]	60 g → 2 ml (SPE-Diol [7])	11 fenoles (fenoles simples, lignanos, fenoles complejos y EA)	1 ^{er} artículo donde CZE-ESI-IT MS se usa para el análisis de compuestos fenólicos del aceite de oliva
A. Carrasco-Pancorbo y col. [9]	60 g → 2 ml (SPE-Diol [7])	26 compuestos pertenecientes a todas las diferentes familias de compuestos fenólicos presentes en el aceite de oliva	26 compuestos analizados en menos de 10 min. 1 ^{er} artículo donde los flavonoides se detectan mediante CE, y 1 ^{er} método multicomponente para fenoles de aceite de oliva
A. Carrasco-Pancorbo y col. [10]	60 g → 2 ml (SPE-Diol [7])	Trabajo aplicado usando el método descrito previamente [9]	Interesante desde un punto de vista cuantitativo y aplicado
A. Carrasco-Pancorbo y col. [11]	60 g → 2 ml (SPE-Diol [7]) y dilución 1:10	Todos los compuestos fenólicos más conocidos y otras 28 sustancias	1 ^{er} artículo donde CZE-ESI-TOF MS se usa para el análisis de compuestos fenólicos del aceite de oliva. TOF permite la "identificación" de nuevos compuestos en el perfil de un aceite

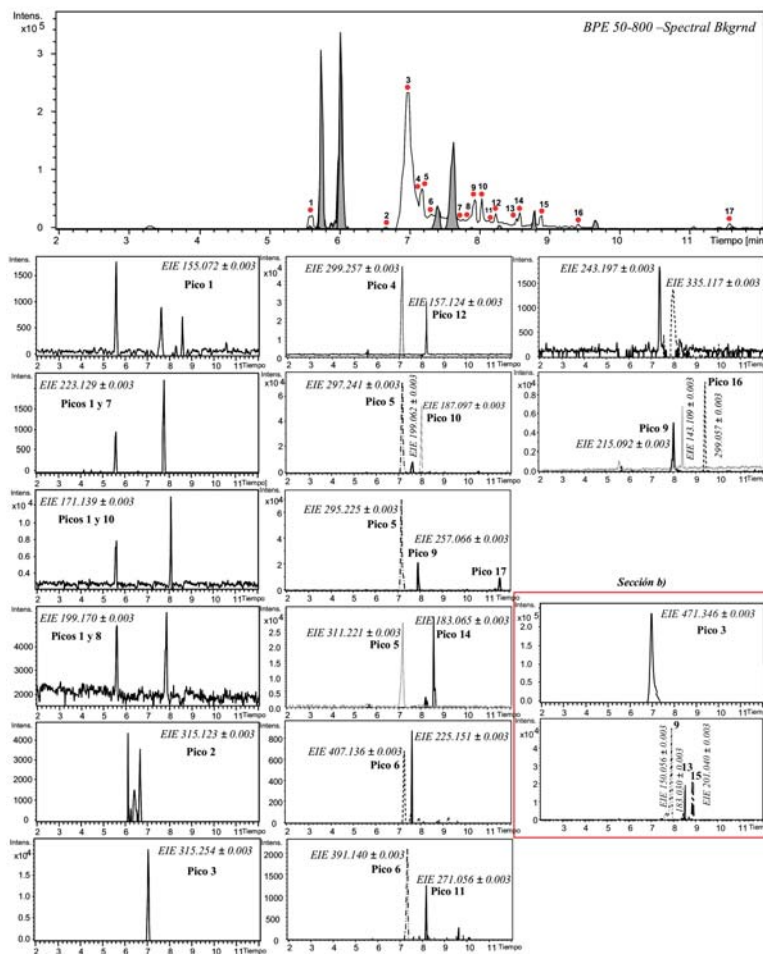
compuestos y dar información estructural de las moléculas detectadas.

Usando esos dos sistemas de detección, podemos citar algunos artículos recientes que abren líneas de investigación buscando una caracterización aún más profunda de los compuestos fenólicos del aceite.

Resultaría interesante señalar que nuestro grupo de investigación [21,24] ha publicado recientemente métodos en HPLC y CE usando espectrometría de masas como sistema de detección. HPLC y CE pueden ser acopladas con

la detección de los iones separados mediante CE. TOF permite la determinación de masas exactas empleando TIP (True Isotopic Pattern) para el análisis en dos dimensiones, y da óptimos resultados en un rango muy amplio [11,12]. Para ilustrar este ejemplo, se adjunta la Figura 1, que forma parte del mencionado artículo [24] y que muestra el electroferograma del pico base (Base peak electropherogram) de un extracto de aceite de oliva virgen-extra Arbequina, y los electroferogramas de los iones extraídos (EIEs) de los compuestos "desconocidos" detectados (junto

con información acerca m/z experimental y fórmula molecular). En el BPE se pueden observar algunos compuestos rellenos de color gris, que son los compuestos fenólicos más conocidos y descritos que están presentes en la fracción polar del aceite de oliva. Consideramos interesante simbolizarlos así, para resaltar que todos los compuestos fenólicos más conocidos representan tan sólo una porción de lo que es el electroferograma del pico base (BPE) completo de un perfil de un aceite de oliva virgen-extra Arbequina, siendo además posible determinar otros muchos "nuevos" compuestos presentes en ese extracto en el mismo análisis. Con cada uno de los métodos descritos en esa publicación, se pueden determinar casi 50 compuestos en cada análisis (20 compuestos que son bastante conocidos y han sido descritos por varios autores previamente (fenoles simples, lignanos, flavonoides, fenoles complejos y ácidos fenólicos), y otro grupo de compuestos también numeroso que posee valores de m/z experimentales que no han sido encontrados previamente en aceite de oliva) requiriendo 12 y 30 minutos respectivamente, según utilicemos la CE o HPLC como técnica separativa.



Las técnicas espectroscópicas de alta resolución y, en particular, RMN están siendo muy útiles en aplicaciones en el análisis de mezclas complejas de varios extractos de alimentos que contienen fenoles. Recientemente, Christophoridou y col. [13] han publicado la primera aplicación del acoplamiento LC-SPE-RMN usando extracción en fase sólida post-columna para el análisis directo de compuestos fenólicos presentes en la fracción polar del aceite de oliva. Este grupo de investigación utilizó el mencionado acoplamiento para identificar nuevos compuestos en la fracción bajo estudio. El empleo de SPE post-columna proporciona una mejora notable en la sensibilidad (un claro aumento de la relación señal/ruido), de hecho, esta relación S/N mejoraba unas 4 veces. Los espectros que se recogieron fueron obtenidos en una dimensión (1D) 1H RMN y en dos dimensiones (2D) RMN. Los hallazgos más interesantes fueron la confirmación de la presencia en aceite de oliva del siringaresinol

(un lignano), la presencia de dos estereoisómeros de la forma aldehídica de la oleuropeína y la detección del alcohol homovanílico.

Conclusiones y Perspectivas futuras

Aunque han sido publicados muchos trabajos excelentes, se espera que el uso de distintas metodologías basadas en técnicas potentes aplicadas a detectores de rápida respuesta, fiables y sofisticados (RMN y MS) sea más común en el futuro; hay aún muchos compuestos "desconocidos" en la fracción polar del aceite y resultaría tremendamente interesante llevar a cabo estudios colaborativos que aúnen el esfuerzo de la comunidad científica. De este modo, creemos que el conocimiento acerca de esta fracción nos ayudará a entender mucho mejor las propiedades (saludables, antioxidantes, sensoriales...) que muestra esta "medicina natural" que es el aceite de oliva.

REFERENCIAS

- [1] D. Boskou, AOCS Press, Champaign, IL (USA). (1996) 52.
- [2] C. Cantarelli, Riv. Ital. Sost. Grasse, 38 (1961) 69.
- [3] G. F. Montedoro, C. Cantarelli, Riv. Ital. Sost. Grasse, 46 (1969) 115.
- [4] A. Carrasco-Pancorbo, L. Cerretani, A. Bendini, A. Segura-Carretero, T. Gallina-Toschi, A. Fernández-Gutiérrez, J. Sep. Sci., 28 (2005) 837.
- [5] G. Montedoro, M. Servili, "Chimica e qualità dell' olio di oliva: i fattori che la condizionano" in Atti Convegno "L' olio di oliva ed il suo futuro" Spoleto 6-7 diciembre. (1991) 33.
- [6] M. Servili, R. Selvaggini, S. Esposto, A. Taticchi, G. F. Montedoro, G. Morozzi, J. Chromatogr. A, 1054 (2004) 113.
- [7] M. Tsimidou, Ital. J. Food Sci., 10 (1998) 99.
- [8] P. Andrewes, J. L. H. C. Busch, T. de Joode, A. Groenewegen, H. Alexandre, J. Agric. Food Chem., 51 (2003) 1415.
- [9] J.A. Menéndez, A. Vázquez-Martín, R. Colomer, J. Brunet, A. Carrasco-Pancorbo, R. García-Villalba, A. Fernández-Gutiérrez, A. Segura-Carretero, BMC Cancer, 7 (2007) 80.
- [10] T. Gutfinger, J. Am. Oil Chem. Soc., 58 (1981) 966-968.
- [11] A. W. T. Bristow, K. S. J. Webb, Am. Soc. Mass Spectrom., 24 (2003) 1086.
- [12] M. Pelzing, J. Decker, C. Neusüß, O. Rätther, talk A042670, presented on 52nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, TN, May 2327, 2004.
- [13] S. Christophoridou, P. Dais, L. H. Tseng, M. Spraul, J. Agric. Food Chem., 53 (2005) 4667.
- [14] A. Bendini, M. Bonoli, L. Cerretani, B. Biguzzi, T. Gallina-Toschi, G. Lercker, J. Chromatogr. A, 985 (2003) 425.
- [15] M. Bonoli, M. Montanucci, T. Gallina-Toschi, G. Lercker, J. Chromatogr. A, 1011 (2003) 163.
- [16] M. Bonoli, A. Bendini, L. Cerretani, G. Lercker, T. Gallina-Toschi, J. Agric. Food Chem., 52 (2004) 7026.
- [17] A. Carrasco-Pancorbo, C. Cruces-Blanco, A. Segura-Carretero, A. Fernández Gutiérrez, J. Agric. Food. Chem., 52 (2004) 6687.
- [18] F. Buiarelli, S. Di Berardino, F. Coccioli, R. Jasionowska, M. V. Russo, Annal. Chim., 94 (2004) 699.
- [19] A. Carrasco-Pancorbo, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, J. Sep. Sci., 28 (2005) 925.
- [20] A. M. Gómez-Caravaca, A. Carrasco-Pancorbo, B. Cañabate-Díaz, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, Electrophoresis, 26 (2005) 3538.
- [21] A. Carrasco-Pancorbo, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, Electrophoresis, 27 (2006) 2182.
- [22] A. Carrasco-Pancorbo, A. M. Gómez-Caravaca, L. Cerretani, A. Bendini, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, J. Sep. Sci., 29 (2006) 2221.
- [23] A. Carrasco-Pancorbo, A. M. Gómez-Caravaca, L. Cerretani, A. Bendini, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, J. Agric. Food Chem., 54 (2006) 7984.
- [24] A. Carrasco-Pancorbo, C. Neusüß, M. Pelzing, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, Electrophoresis, 28 (2007) 806.
- [25] F. M. Pirisi, P. Cabras, C. Falqui Cao, M. Migliorini, M. Muggelli, J. Agric. Food Chem., 48 (2000) 1191.
- [26] A. Rotondi, A. Bendini, L. Cerretani, M. Mari, G. Lercker, T. Gallina Toschi, J. Agric. Food Chem., 52 (2004) 3649.




Buscar soluciones es nuestro objetivo. Porque hay gente esperando buenas noticias.

Thermo Electron, líder en el suministro a laboratorios analíticos le ofrece soluciones adaptadas a sus necesidades. Desde la preparación de la muestra hasta la interpretación de resultados, podemos equiparle con la instrumentación más tecnológicamente avanzada. Desde una simple pipeta hasta un laboratorio completo, Thermo Electron dispone de los instrumentos y la tecnología necesaria para ayudarle. Visítanos en: www.thermo.com en España: Tfno.-916574930 -Fax.-916574937 e-mail: comercial@thermo.es

Un líder en Ciencias de la Vida y Laboratorio

Thermo
ELECTRON CORPORATION

SIGMA ALDRICH ANALÍTICA



Contacte con nosotros:
Teléfono: 900101376
Fax: 900102028
E_mail: sigmaMarketing@europe.sial.com

www.sigmaaldrich.com/analytical

SIGMA-ALDRICH

Velocidad y Precisión

Análisis Elemental con los Analizadores ICP y FRX de SPECTRO

Tecnología de vanguardia para su laboratorio

De SPECTRO usted puede esperar:

- El instrumento adecuado para cada aplicación
- La solución analítica perfecta para todas las etapas de la producción, control de infraestructuras y contaminación
- Un servicio profesional global
- Instrumentos analíticos con la tecnología más avanzada

Hable con SPECTRO y descubra por qué los analizadores de SPECTRO son una inversión para una mayor eficacia y rentabilidad

Tel. +34 94 471 04 01
Fax +34 94 471 17 41
comercial@spectro.es
www.spectro.com

SPECTRO

AMETEK
ANALYTICAL SYSTEMS

Número 18, Marzo 2007



ACTUALIDAD ANALÍTICA