



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

Análisis inorgánico de aceite de oliva mediante espectrometría de masas

Autor: Tania Tíscar Montoro

Grado: Química

Fecha: 24/06/2025



CREA



Universidad de Jaén



Trabajo Fin de Grado

Análisis inorgánico de aceite de oliva mediante espectrometría de masas

**Alumno/a: Tania Tíscar Montoro
Jaén, Junio, 2025**

ÍNDICE

RERUMEN/ ABSTRACT	4
1. OBJETIVOS	5
2. INTRODUCCIÓN	5
2.1. Composición química del aceite de oliva.....	7
2.2. Autenticidad, pureza y calidad del aceite de oliva.....	9
2.3. Análisis elemental del aceite de oliva mediante técnicas basadas en espectrometría de masas.....	12
3. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	17
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	21
4.1. Espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS).....	21
4.2. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	26
4.3. Pirólisis-espectrometría de masas (Py-MS).....	36
4.4. Otras metodologías para la determinación de la composición inorgánica.....	37
5.CONCLUSIÓN	39
6. BIBLIOGRAFÍA	40

RESUMEN

Entre las distintas técnicas analíticas para garantizar la autenticidad, calidad y seguridad de los aceites vegetales, el análisis inorgánico se presenta como un método recurrente y eficaz. No obstante, estos componentes se encuentran a niveles de trazas, siendo necesarias técnicas analíticas más eficaces y sensibles. En análisis agroalimentario, la espectrometría de masas (MS) ha sido crucial para la determinación de adulteraciones y fraudes en alimentos debido, no solo a su sensibilidad, sino también a su selectividad.

En este Trabajo Fin de Grado, se realizará una revisión crítica de las técnicas directas basadas en MS para el análisis elemental del aceite de oliva. Se discutirán las distintas técnicas descritas, entre las cuales destacan la espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y la pirólisis-espectrometría de masas (Py-MS). Dichas técnicas han sido aplicadas con éxito con fines de monitoreo, clasificación y autenticidad, siendo capaces de determinar origen geográfico, calidad y pureza del aceite de oliva.

ABSTRACT

Among the different analytical techniques to guarantee the authenticity, quality and safety of vegetable oils, inorganic analysis is presented as a recurrent and effective method. However, these components are at trace levels, requiring more effective and sensitive analytical techniques. In agri-food analysis, mass spectrometry (MS) has been crucial for the determination of adulterations and fraud in food due not only to its sensitivity, but also to its selectivity.

In this Final Degree Project, a critical review of direct techniques based on MS for the elemental analysis of olive oil will be carried out. The different techniques described there, will be discussed, including isotope ratio mass spectrometry (IRMS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and pyrolysis-mass spectrometry (Py-MS). These techniques have been successfully applied for monitoring, classification and authenticity purposes, being able to determine the geographical origin, quality and purity of olive oil.

1. OBJETIVOS

El principal objetivo de este Trabajo Fin de Grado es realizar una discusión crítica de los distintos métodos analíticos descritos en bibliografía para evaluar la autenticidad del aceite de oliva mediante el análisis de su composición elemental. En concreto, se centrará la atención en los métodos basados en espectrometría de masas, una técnica sensible y eficaz, para la detección de adulteraciones y posibles fraudes tanto a nivel de producción como durante su comercialización.

2. INTRODUCCIÓN

El aceite de oliva virgen es el jugo verdoso o dorado del fruto del olivo (*Olea Europaea* L.), obtenido mediante procesos físicos y mecánicos que no provocan alteraciones en la composición del mismo. El único tratamiento previo que presenta, consta de una serie de procesos de lavado, decantación, centrifugación y por último filtración, todos ellos enteramente físicos (Nasraoui *et al.*, 2022). De acuerdo con el Reglamento Delegado (UE) 2022/2104, el aceite de oliva según sus características fisicoquímicas y organolépticas se puede clasificar en las siguientes categorías:

- **Aceite de oliva virgen extra:** es de categoría superior, obtenido directamente de aceitunas y únicamente mediante procedimientos mecánicos. No presenta defectos organolépticos y tiene una acidez libre igual o inferior al 0,8 %.
- **Aceite de oliva virgen:** tiene el mismo proceso de elaboración que el aceite de oliva virgen extra, pero se diferencian en su índice de acidez (2 %), siendo en este caso superior debido a su mayor estado de maduración.
- **Aceite de oliva lampante:** es de categoría inferior y, aunque no es apto para su consumo directo, puede ser refinado para producir aceites aptos para el consumo.
- **Aceite de oliva:** compuesto por aceites de oliva refinados (10-20 %) y aceites de oliva vírgenes (80-90 %).
- **Aceite de orujo de oliva crudo:** aceite obtenido directamente del orujo de aceitunas empleando disolventes o procesos físicos.

- **Aceite de orujo de oliva refinado:** se obtiene a partir del aceite de orujo de oliva crudo tras someterlo a un proceso de refinado.
- **Aceite de orujo de oliva:** es el aceite obtenido a partir de la mezcla del aceite de orujo refinado con aceite de oliva virgen o virgen extra para mejorar sus propiedades organolépticas.

No todas las categorías se pueden vender a los consumidores. Solo el aceite de oliva virgen extra, el aceite de oliva virgen, el aceite de oliva compuesto de aceites de oliva refinados y aceites de oliva vírgenes, y el aceite de orujo de oliva pueden comprarse directamente al por menor (Comisión Europea, 2025).

La mayoría de los componentes que constituyen el aceite de oliva aportan numerosos beneficios en la salud humana, por lo que este alimento es uno de los principales elementos de la dieta Mediterránea. Su obtención mediante la extracción directa de la aceituna permite conservar intacto su perfil nutricional, lo que contribuye a su alto valor nutricional. Entre los componentes minoritarios del aceite de oliva destacan los polifenoles, cuyas características antiinflamatorias y antioxidantes contribuyen en la prevención de enfermedades cardiovasculares y enfermedades neurodegenerativas, sugiriéndose incluso que pueden contribuir a reducir el riesgo de algunos tipos de cáncer (Romani *et al.* 2019). Otros componentes como las vitaminas retardan el envejecimiento de las células, protegen la salud visual y favorecen una adecuada coagulación de la sangre (Serreli *et al.*, 2018). Su alto contenido en ácidos grasos, en concreto el omega-3 y omega-6 también tienen una gran influencia en prevenir enfermedades cardiovasculares (Nocella *et al.*, 2018) y metabólicas como la obesidad o diabetes (Bayram *et al.*, 2024), además de reducir el colesterol LDL (Ioannou *et al.* 2023).

La Unión Europea (UE) es el principal productor, consumidor y exportador de aceite de oliva, concentrándose la producción olivarera en la cuenca del Mediterráneo principalmente en los países de España, Grecia, Italia, Marruecos, Portugal, Turquía y Túnez (COI, 2025). Los mayores consumidores de aceite de oliva en la UE son España e Italia, llegando a tener un consumo anual de alrededor de 500000 toneladas (Comisión Europea, 2025). Esta fuerte implantación se debe, en gran parte, a que dichos países cumplen con aquellas condiciones climatológicas necesarias para un buen cultivo, lo que se traduce en la obtención de un producto de alta calidad. Según

el Consejo Oleícola Internacional (COI), alrededor de 10,2 millones de hectáreas de tierra se dedican al cultivo del olivo en todo el mundo, y la producción mundial de aceite de oliva de los países miembros del COI se ha triplicado en los últimos 60 años. En lo que respecta a la UE, en abril de 2023, los países comunitarios importaron más de 24 mil toneladas de aceite de oliva, siendo Túnez el principal proveedor de aceite de oliva (COI, 2024). Por su parte, la producción española de aceite de oliva supone el 70% de la producción de la UE y alrededor del 45% de la producción mundial (MAPA, 2025).

En los últimos años se ha experimentado un aumento global de la demanda del aceite de oliva virgen impulsada por su excelente perfil nutricional y propiedades organolépticas. Esto conlleva al incremento del precio, convirtiéndose en uno de los alimentos más susceptibles a adulteraciones y fraudes. Cada vez son más difíciles de detectar estas adulteraciones, las cuales pueden ocasionar daños para la salud humana y pérdidas económicas. Por estos motivos, en la actualidad se sigue trabajando en el desarrollo de métodos analíticos capaces de asegurar la autenticidad del aceite de oliva.

2.1. Composición química del aceite de oliva

La mayor parte de la composición del aceite de oliva es de origen orgánico. Dentro de estos podemos distinguir la fracción saponificable, la cual representa un 98% del peso del aceite de oliva y está constituida principalmente por triglicéridos, ácidos grasos y fosfolípidos. El 2% restante corresponde a la fracción insaponificable, constituida por esteroides, tocoferoles, compuestos volátiles, hidrocarburos, carotenoides, compuestos fenólicos (Lechhab *et al.*, 2022).

Fuera de la composición intrínseca de los aceites de oliva, se puede encontrar otro tipo de elementos también de naturaleza orgánica, pero de origen externo como son los contaminantes químicos. Dichos contaminantes pueden ser introducidos de forma externa, como por ejemplo a través del uso de pesticidas durante el cultivo, o bien generarse tras unas malas prácticas de conservación o producción. Entre ellos se encuentran tales como 3-monocloropropanodiol (MCPD), ésteres de 3-MCPD de ácidos grasos, ésteres glicídicos de ácidos grasos, hidrocarburos aromáticos

policíclicos, ácido erúxico, dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs) y disolventes halogenados volátiles (Schmidt *et al.*, 2023).

A pesar de todos estos compuestos, el aceite de oliva, también contiene una pequeña proporción de minerales, presentes a nivel de trazas. Estos elementos, como el potasio (K), calcio (Ca), cobre (Cu), magnesio (Mg), manganeso (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn) y sodio (Na), se originan principalmente en el fruto de la aceituna (Kafouris *et al.*, 2024). Algunos factores que pueden condicionar la concentración de minerales son el tipo de aceituna, la calidad del suelo donde se cultiva y también el proceso de extracción del producto. Otra vía por la que los elementos se transfieren al suelo es a través de las rocas, por lo que se podría decir también que el contenido mineral del aceite puede estar influenciado por el lecho rocoso del cultivo del que procede. También a niveles de trazas, es posible encontrar metales pesados, cuya presencia representa un riesgo potencial para la salud. Podrían detectarse metales pesados u otros contaminantes inorgánicos que pueden introducirse a lo largo de la cadena de producción, ya sea por contacto con equipos, recipientes o por exposición a fuentes externas durante el cultivo o procesamiento (Pinar *et al.* 2017). Por este motivo, su concentración está regulada por normativas específicas, como el Reglamento (UE) 2023/915 y el *Codex Standard for Named Vegetable Oils* (FAO, 2025), que establecen los límites máximos permitidos. Entre los metales pesados más comunes detectados en aceites de oliva se encuentran el plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), mercurio (Hg) y níquel (Ni). La presencia de estos elementos puede deberse a la absorción desde suelos contaminados, consecuencia de la polución ambiental, así como al contacto con equipos metálicos durante el procesado o con materiales del envase de almacenamiento (Da Silva *et al.*, 2021). Metales como el Pb pueden causar neurotoxicidad en el desarrollo infantil, así como efectos cardiovasculares y nefrotoxicidad en adultos. El Cd puede provocar desmineralización ósea, mientras que el Hg presenta numerosos efectos tóxicos en los sistemas inmunitario, digestivo y nervioso, además de producir graves daños en algunos órganos (Kafouris *et al.*, 2024). Sin embargo, otros metales como Fe y Cu, son esenciales para la nutrición humana debido a la producción de enzimas que presentan funciones metabólicas e inmunológicas en el ser humano (Fernández-Poyatos *et al.*, 2021).

2.2. Autenticidad, pureza y calidad del aceite de oliva

Se habla de autenticidad en el aceite de oliva cuando éste cumple con las siguientes condiciones: presentar una descripción precisa en la etiqueta siguiendo el Reglamento Delegado (UE) 2022/2104, que define las normas de comercialización del aceite de oliva. Además, debe cumplir con las leyes nacionales vigentes y las directrices que establece específicamente las normas de etiquetado del aceite de oliva, así como lo dispuesto en el Reglamento de Ejecución (UE) 2022/2105, encargado de establecer los métodos de control para garantizar que el producto cumple con las características exigidas. Todas estas normativas son aplicadas por organismos reguladores que operan en el ámbito de la producción y comercialización internacional de aceites vegetales comestibles. En primer lugar, la UE aplica regulaciones propias que deben cumplir obligatoriamente todos los Estados miembros. En segundo lugar, el Consejo Oleícola Internacional (COI, 2025) establece la regulación del aceite de oliva y aceite de orujo de oliva. Por último, la Comisión del *Codex Alimentarius* elabora un marco normativo internacional de carácter voluntario con una referencia global para así poder garantizar la calidad y seguridad de los alimentos comercializados a nivel internacional (BOE, 2025).

Además de cumplir con los requisitos establecidos en los reglamentos descritos anteriormente, también se utilizan una serie de parámetros de pureza y calidad del aceite de oliva para evaluar su autenticidad. Para determinar estos parámetros se emplean métodos oficiales del COI basados en sus características fisicoquímicas. En cambio, las características organolépticas se evalúan a través de un panel de cata sensorial siguiendo un protocolo estandarizado. En la Tabla 1 se recogen los principales parámetros de pureza y calidad establecidos por este organismo, los cuales son clave para clasificar y certificar el aceite de oliva según su grado de calidad.

Tabla 1. Criterios de pureza y calidad (COI, 2025).

Pureza	Calidad
Composición de ácidos grasos	Grado de acidez
Composición de esteroides y alcoholes triterpénicos	Índice de peróxidos
Hidrocarburos alifáticos	Espectrometría en el ultravioleta: K_{232} , K_{270} y ΔK
Composición de estigmastadienos	Ésteres etílicos de los ácidos grasos
Composición de ceras	Características organolépticas
Contenido de triacilglicéridos	
Contenido de 2-monopalmítico de glicerilo	

Debido a la inflación y a la subida de precios de alimentos como el aceite de oliva, se han manifestado de manera creciente los fraudes en el sector. Cada vez es más elevado el número de fraudes que afectan al sector del aceite de oliva, con prácticas cada vez más sofisticadas de adulteración. Estas manipulaciones pueden tener consecuencias importantes, no solo desde el punto de vista económico, sino también para la salud humana. Los principales tipos de fraudes en el aceite de oliva incluyen:

- **Adulteración con otros aceites vegetales:** determinados aceites obtenidos a partir de semillas presentan una composición química bastante parecida a la del aceite de oliva, por lo que se suelen realizar mezclas entre ellos para obtener beneficios económicos. Estas mezclas suelen incluir aceites de semillas de menor coste en comparación con el aceite de oliva, como los aceites de algodón, girasol, maíz, soja, cacahuete, colza, etc. Para poder identificar la presencia de otro tipo de aceite vegetal en mezclas con aceite de oliva se analizan parámetros como el contenido de ácidos grasos insaturados, esteroides, polifenoles, así como parámetros organolépticos, incluyendo el color y sabor (Rufino, 2019).
- **Origen geográfico y variedad de cultivo:** varios factores como la temperatura, latitud, riego, la variedad y estado de maduración del fruto tienen

una gran influencia en la composición y la calidad del aceite de oliva. Asimismo, la concentración de elementos químicos en el aceite puede variar en función del tipo de roca madre del suelo donde se cultivan las aceitunas, lo que constituye un importante indicador del origen geográfico del producto. Además, algunos métodos de extracción, como la centrifugación y la percolación, emplean agua, lo que puede influir en la concentración de elementos químicos, mientras que otros, como la extracción por decantación y presión, no la utilizan (Banerjee *et al.*, 2015). En este sentido, el análisis de las relaciones isotópicas de elementos como boro (B), plomo (Pb) o estroncio (Sr), incorporados al aceite a través del suelo, constituye una herramienta eficaz para determinar el origen geográfico del producto (Pinar *et al.*, 2017).

Una medida para evitar posibles fraudes relacionados con el origen geográfico es la incorporación de la etiqueta DOP (Denominación de Origen Protegida) (García-Moral *et al.*, 2024). Estos productos están regulados por la normativa del Reglamento (UE) 2024/1143. Esta certificación garantiza que el producto cumple con requisitos de calidad y autenticidad superiores a los exigidos para los aceites convencionales. (BOE, 2025).

- **Discriminación entre distintas categorías comerciales:** es uno de los principales fraudes que suelen producirse debido a la alta complejidad para su detección. En la mayoría de los casos se suele realizar un análisis de la composición orgánica, ya que a través de parámetros como el grado de acidez, índice de peróxidos o contenido de esteroides es posible diferenciar las distintas categorías de aceite de oliva. Además, la evaluación sensorial mediante un panel de cata, siguiendo las pautas establecidas por el COI, es fundamental para valorar las características organolépticas del aceite (Cecchi *et al.*, 2021). Por otro lado, los elementos que pueden encontrarse a nivel traza en el aceite de oliva, como Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn y Ni, tienen efectos adversos sobre el sabor y la estabilidad oxidativa del aceite de oliva. La concentración y presencia de ciertos elementos traza no solo afectan la calidad organoléptica y la estabilidad del aceite, sino que también están estrechamente vinculadas con la categoría comercial del producto. Por ejemplo, los aceites vírgenes y extra

vírgenes suelen conservar una mayor diversidad y concentración de elementos traza característicos de su origen y proceso de extracción, mientras que los aceites refinados presentan una reducción significativa de estos elementos debido a los tratamientos a los que son sometidos. Por tanto, el análisis de metales traza puede ser una herramienta eficaz para diferenciar y autenticar las distintas categorías comerciales, ayudando a detectar posibles fraudes que consistan en la venta de aceites refinados o de menor calidad bajo la etiqueta de aceites de categoría superior (Astolfi *et al.*, 2021).

En este trabajo se centrará la atención en el análisis de la composición inorgánica del aceite de oliva utilizando técnicas basadas en espectrometría de masas, con el objetivo de detectar las adulteraciones más comunes previamente descritas.

2.3. Análisis elemental del aceite de oliva mediante técnicas basadas en espectrometría de masas

Debido a la demanda en términos de autenticidad, pureza y calidad del aceite de oliva, las técnicas clásicas como volumetrías y gravimetrías han ido evolucionando hacia otras técnicas de análisis más específicas y sensibles. Se considera que el análisis elemental del aceite de oliva es uno de los parámetros fundamentales a la hora de detectar adulteraciones y fraudes, sobre todo aquellos relacionados con la autenticación del origen geográfico o variedad de cultivo. Dentro de estas técnicas más específicas se encuentran las técnicas basadas en espectrometría de masas.

La espectrometría de masas es una técnica analítica empleada para caracterizar compuestos a través de la medida de iones cargados en función de su relación masa-carga (m/z) (Lu *et al.*, 2022). Este proceso analítico comprende varias etapas fundamentales. En primer lugar, la muestra es introducida en el sistema y sometida a un proceso de ionización, en el cual las moléculas se transforman en iones en fase gaseosa, dependiendo de la naturaleza del analito y de la fuente de ionización empleada. A continuación, los iones son acelerados y separados en función de su relación m/z . Por último, a través de un detector se genera un espectro de masas en función de la intensidad con la que los iones llegan al analizador de masas (Huertas, 2024).

Los elementos principales que contiene un espectrómetro de masas son los que aparecen reflejados en la Figura 1.

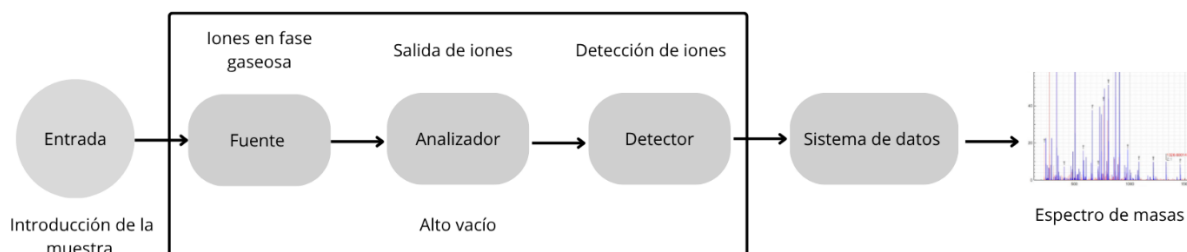


Figura 1. Estructura de un espectrómetro de masas (Aryal, 2022)

Entre las principales ventajas del uso de técnicas basadas en espectrometría de masas se encuentran su elevada selectividad, resolución y capacidad para discriminar compuestos dentro de mezclas complejas. Su alta especificidad, sensibilidad y selectividad permiten la detección y cuantificación precisa de analitos en concentraciones traza. En cuanto a técnicas analíticas empleadas para el análisis de la composición inorgánica del aceite de oliva, destacan la espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y pirólisis-espectrometría de masas (Py-MS).

- **Espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS):** se basa en la medida de las variaciones de las proporciones de isótopos estables de elementos como el oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), hidrógeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$), carbono ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$), nitrógeno ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), entre otros, determinando así el origen, ubicación y legitimidad de los aceites. Para poder determinar esta relación, previamente la muestra debe convertirse en una forma gaseosa pura que contenga el elemento de interés. Por ejemplo, el carbono se mide como dióxido de carbono (CO_2), el nitrógeno como nitrógeno molecular (N_2) y el hidrógeno como hidrógeno molecular (H_2). Esta conversión se realiza mediante procesos de combustión o reducción controlada, dependiendo del analito. Los gases generados se introducen en el espectrómetro, donde se produce su separación e ionización según su relación m/z mediante un analizador magnético de alta resolución, siendo éste el analizador estándar en IRMS. Este

proceso permite determinar con gran precisión las relaciones isotópicas de elementos ligeros, proporcionando información clave sobre el origen y autenticidad de productos como el aceite de oliva. A modo de ejemplo, en la Figura 2 quedan reflejadas las relaciones isotópicas de oxígeno e hidrógeno de diferentes AOVEs italianos, como parte de un estudio que ilustra cómo es posible diferenciarlos según su origen geográfico (Lukić *et al.*, 2020).

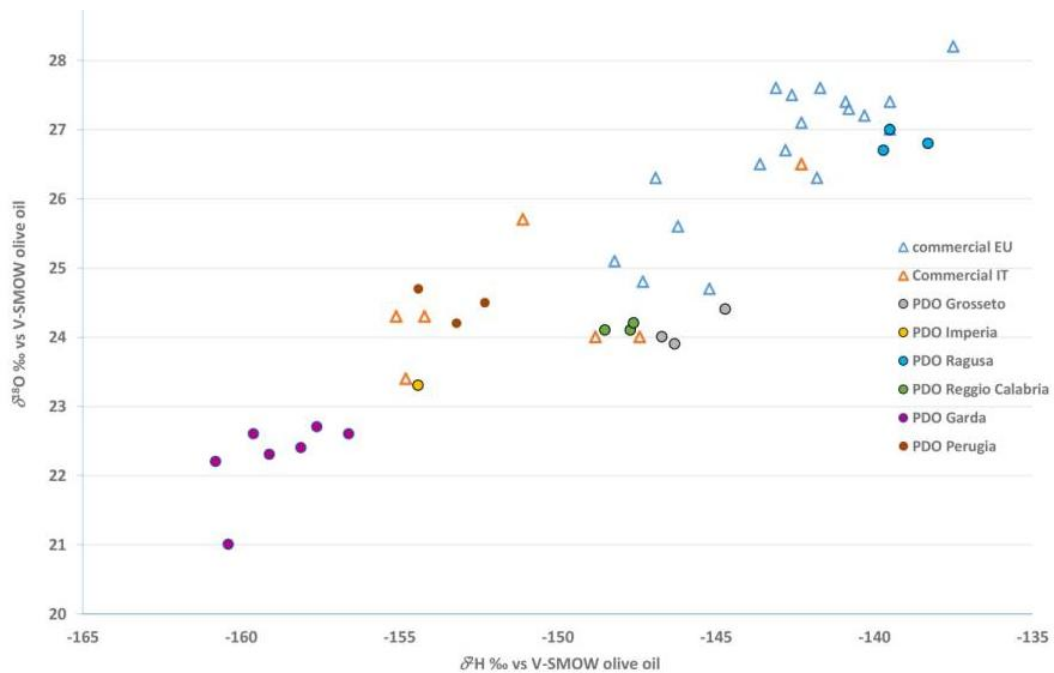


Figura 2. Diferenciación de aceites de oliva vírgenes extra con denominación de origen protegida (DOP) monocultivares italianos comprados en explotaciones agrícolas familiares y aceites de oliva vírgenes extra mezclados comercialmente (de origen UE e italiano) comprados en supermercados en Italia según las relaciones isotópicas estables $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ (Lukić *et al.*, 2020).

- Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS):**
 su alta sensibilidad, amplio rango dinámico y bajos límites de detección la convierten en una herramienta idónea para el análisis de elementos traza y metales pesados en matrices complejas, como el aceite de oliva. A diferencia de un espectrómetro de masas simple, este contiene una antorcha con un plasma acoplado inductivamente reemplazando la fuente de ionización (Wilschefski y Baxter, 2019). En este sistema, la muestra líquida es nebulizada y convertida en un aerosol fino, que es transportado al plasma de argón, donde

se atomiza e ioniza debido a las altas temperaturas, que pueden superar los 10000 K. Los iones generados en el plasma son conducidos hacia el analizador de masas, donde se separan en función de su relación m/z , y posteriormente detectados para obtener un espectro característico. El grado de ionización depende tanto del potencial de ionización de los elementos como de las condiciones del plasma (Singh, 2016). En la Figura 3 vienen reflejados los principales elementos de ICP-MS.

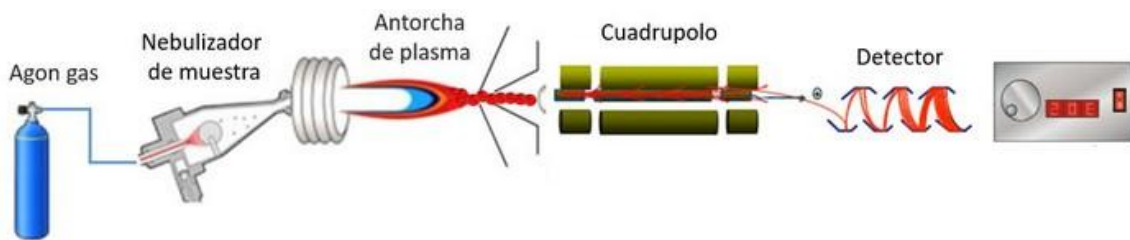


Figura 3. Elementos de un instrumento ICP-MS (Mexpolimeros, 2025).

En la introducción de la muestra líquida se encuentra un nebulizador encargado de producir un aerosol a través de las muestras. Seguidamente, la muestra entra en una cámara de pulverización para poder filtrar aquellas gotas de mayor tamaño. El plasma consiste en un gas ionizado con una capacidad de atomización completa de las moléculas de la muestra. En la etapa de interfase, a través de dos conos coaxiales de Ni, se separa el plasma de la cámara de vacío del MS. Mediante el conjunto de lentes situadas a continuación, el haz de iones es guiado hacia el analizador y se evita que lo hagan fotones y otras especies neutras. El tipo de analizador más empleado suele ser el cuadrupolo, cuya función es separar los iones según su relación m/z . Por último, el impacto de los iones en el detector produce una liberación de electrones, los cuales acaban provocando una señal que se registra para su análisis.

Esta técnica suele presentar interferencias. Una de ellas es la interferencia isobárica, que ocurre cuando los isótopos de diferentes elementos presentan la misma masa dentro de la resolución del MS. También suele darse la interferencia de doble carga, ya que algunos elementos pueden formar iones con carga +2 durante el proceso de ionización, lo que genera señales en

valores de m/z que pueden superponerse con iones monovalentes de menor masa. Otra interferencia común es la interferencia poliatómica, provocada por atomización incompleta o reacciones de recombinación entre átomos de diferentes elementos o moléculas presentes en el plasma, los cuales pueden tener la misma relación m/z que el analito de interés, afectando así la precisión de la medida. Todas las interferencias mencionadas anteriormente corresponden a interferencias espectroscópicas. Sin embargo, también pueden presentarse interferencias no espectroscópicas, como las causadas por el efecto matriz o la deriva instrumental. Para hacerles frente, se han propuesto distintas estrategias de corrección. (Wilschefski y Baxter, 2019).

- **Pirólisis-espectrometría de masas (Py-MS):** se basa en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno y a unas temperaturas intermedias (300-900°C). Este proceso da lugar a una fase gaseosa, una fase líquida y un producto sólido llamado *char*. Todo este proceso se lleva a cabo a través de reacciones químicas y procesos de transferencia de calor y materia siguiendo una serie de etapas (Ghouma *et al.*, 2017). En muchas aplicaciones, la pirólisis se combina con cromatografía de gases (Py-GC/MS), que permite separar los fragmentos moleculares formados según su peso molecular y otras propiedades antes de su análisis mediante espectrometría de masas (Dwyer *et al.*, 2025). Sin embargo, también existen configuraciones de Py-MS directa, en las que los productos gaseosos generados se analizan sin separación previa. Aunque Py-MS no es una de las técnicas más comúnmente empleadas en el análisis del aceite de oliva, su capacidad para descomponer y caracterizar compuestos orgánicos complejos la convierte en una herramienta valiosa para la detección de adulteraciones y el estudio de la composición química detallada de este producto. En la Figura 4 se muestra los elementos principales de GC-Py-MS.

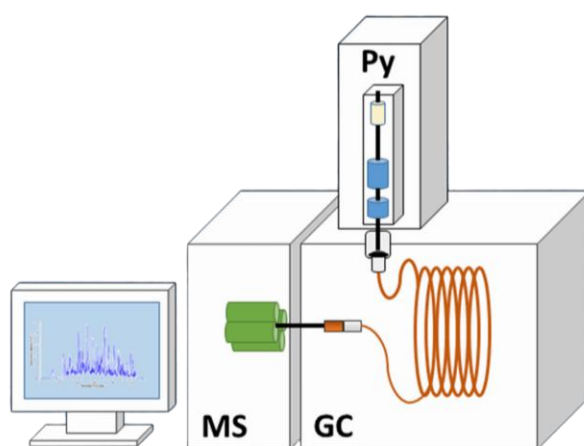


Figura 4. Elementos de un instrumento Py-GC-MS (Picó y Barceló, 2020).

3. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En este Trabajo de Fin de Grado, cuyo objetivo es realizar un análisis bibliográfico sobre el uso de la espectrometría de masas para el análisis inorgánico del aceite de oliva, se realizó una búsqueda en las bases de datos de Scopus, ScienceDirect, Google Scholar, Web Of Science, las cuales contienen una amplia serie de publicaciones tanto de editoriales como de revistas. En la primera búsqueda sobre el tema desarrollado en este trabajo se emplearon las palabras clave: *inorganic analysis*, *olive oil* y *mass spectrometry*. La búsqueda se realizó en inglés, añadiendo un *field* (otro campo para insertar una palabra clave) para la búsqueda de cada una de estas palabras clave, ya que el número de publicaciones en este idioma es mucho más elevado. En la Figura 5, se muestra el flujo de trabajo llevado a cabo durante la búsqueda bibliográfica.

Con este criterio, en la base de datos de Scopus se obtuvieron 10 documentos. De dichos documentos, 2 se trataban de artículos de revisión y el resto artículos con procedimientos experimentales originales. A continuación, se realizó un control de los artículos sugeridos, ya que a pesar de las palabras clave establecidas, había artículos que no se centraban en la determinación de elementos inorgánicos o en matrices de aceite de oliva. Para ello, se llevó a cabo la lectura rápida de título y abstract (resumen), reduciendo así el número a 3 artículos.

Se realizó también una búsqueda en la base de datos de Web Of Science con las mismas palabras clave, obteniendo un total de 23 documentos. Algunos de ellos comprendían años anteriores a los años 90. Por lo tanto, se filtraron los artículos publicados en los últimos 15 años, dando un total de 19, de los cuales 16 de ellos eran artículos experimentales. Después de la lectura de título y abstract, buscando los mismos criterios que con la plataforma Scopus, fueron 6 finalmente los seleccionados. Se tomaron también las referencias aportadas por la base de datos Google Scholar, obteniendo un total de 57 referencias comprendidas entre los años 2015 y 2025. De éstas, 10 son artículos de revisión, aunque también se incluyen enciclopedias, trabajos de fin de carrera y alguna tesis en repositorio, las cuales también se descartaron. Al igual que en los casos anteriores, se filtró en función de su contenido, pero además, también para aquellas publicaciones escritas íntegramente en inglés, quedando así un total de 4 artículos experimentales. Para realizar la búsqueda en la base de datos de ScienceDirect, y haciendo uso de las mismas palabras clave, se encontraron 3.842 resultados. Posteriormente se simplificó de nuevo la búsqueda filtrando por años, desde el 2015 hasta el 2026, obteniéndose 2154 resultados. Aun así son muchos los resultados obtenidos, de modo que el último filtro en establecerse fue la categoría, en este caso *Chemistry*. Con ello, la cifra descendió a 628 artículos, dividiéndose en un total de 194 artículos de revisión y 286 artículos de investigación. Cabe destacar la diferencia de cifras entre las bases de datos anteriores con respecto a ScienceDirect. Esto se debe a que, debido al tipo de operadores *booleanos* de búsqueda, muchos de los artículos incluyen “*Atomic Absorption Spectrometry*” en lugar de “*Mass Spectrometry*”. La principal diferencia entre ambas es que la espectrometría de absorción atómica consiste en medir la cantidad de luz absorbida por los átomos de un elemento en estado gaseoso y la espectrometría de masas mide la relación m/z de iones generados por átomos o moléculas. En este punto, es importante destacar la relevancia de introducir los comandos correctos a la hora de seleccionar una búsqueda, ya que su utilidad puede variar según la base de datos utilizada. En ScienceDirect se pueden emplear los siguientes operadores para afinar la búsqueda:

- AND: para incluir todos los términos.
- OR: para incluir al menos uno de los términos.

- " " (comillas): para buscar frases exactas.
- *: comodín para palabras con distintas terminaciones.

Por ello, se realizó una nueva búsqueda: "*inorganic*" and "*olive oil*" and "*mass spectrometry*". Aplicando los mismos filtros por año, categoría y tipo de publicación, el número de resultados se reduce a 168 artículos. Una vez descartadas las referencias cuyo detector o muestra no son foco de este Trabajo de Fin de Grado, las referencias se redujeron a 10.

De modo prácticamente simultáneo a las descargas de documentos, estos fueron archivados con la aplicación *Mendeley*, un gestor de referencias bibliográficas que permitió identificar aquellos documentos duplicados obtenidos mediante las distintas plataformas. Tras este proceso se obtuvo un total de 12 referencias válidas, una cifra relativamente reducida. Por este motivo, se decidió ampliar la búsqueda tomando como base artículos de revisión publicados en los últimos cinco años, extrayendo de ellos citas relevantes que no habían sido identificadas en la búsqueda inicial. Además, también desde la base de Scopus, se comprobaron los artículos que habían referenciado a los 3 artículos seleccionados. Con todo ello, finalmente, durante la discusión de este Trabajo de Fin de Grado, se han tenido en consideración 56 artículos científicos en los que se determina la composición inorgánica mediante espectrometría de masas en matrices de aceites de oliva.

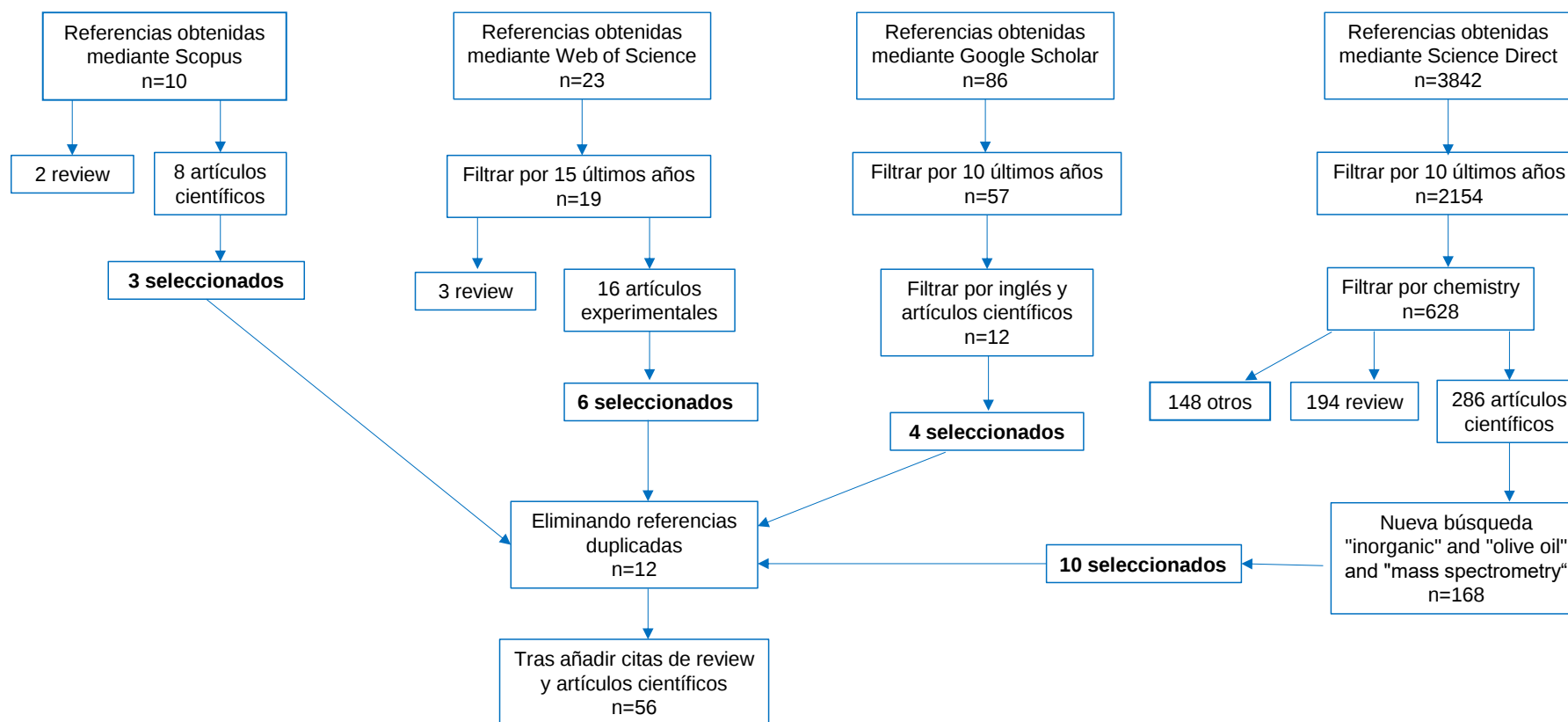


Figura 5. Esquema sobre metodología usada para obtención de referencias bibliográficas.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis inorgánico del aceite de oliva es fundamental a la hora de caracterizar y discriminar las diferentes variedades del mismo. También es útil para obtener información sobre los numerosos beneficios que puede aportar a la salud humana. A través de este análisis podemos obtener información relacionada con el posible contenido de minerales del suelo donde se cultivó el olivo.

Tras la búsqueda bibliográfica realizada, se observó que la mayoría de estudios enfocados en verificar la autenticidad del aceite de oliva según su origen geográfico emplean la técnica analítica de IRMS (Bomtempo *et al.*, 2019). No obstante, técnicas como ICP-MS determinan la composición inorgánica e isotópica del aceite de oliva, las cuales tienen repercusión en la clasificación por diferentes categorías del aceite de oliva y en la detección de los metales presentes (Mazarakioti *et al.*, 2022). Por último, cabe mencionar la técnica de Py-MS, en la cual se suele emplear previamente cromatografía de gases. Esta técnica es útil para detectar adulteraciones en el aceite de oliva con otros tipos de aceites vegetales (Qui *et al.*, 2021).

4.1. Espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS)

Como se ha descrito anteriormente, empleando únicamente los métodos oficiales de calidad del aceite de oliva basados en el análisis cuantitativo de sus componentes químicos no es posible verificar el origen geográfico del aceite analizado. Para ello se han ido desarrollando otras alternativas eficaces para poder llegar a lograr esto. En la Tabla 2 se encuentran algunas características importantes de algunos artículos representativos en los que se realizó el estudio de la autenticidad del aceite de oliva mediante IRMS. Más ampliamente, el contenido de los isótopos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$ permite conocer las características geoclimáticas de la región de cultivo, lo cual permite conocer la procedencia del aceite en diferentes regiones del mundo. No obstante, las relaciones isotópicas también han permitido verificar el tipo aceite vegetal. En el caso de las relaciones isotópicas de C, hay una variabilidad notable en función de la composición del suelo, estando directamente relacionada con un registro sedimentario más o menos continuo en el tiempo, y con capas ricas en materia orgánica, lo cual se traslada directamente al olivo, y, en consecuencia, al fruto y al aceite. En el caso de las relaciones isotópicas de O y de H están relacionadas tanto

con el ciclo hidrológico como a la temperatura. Por ejemplo, durante la evaporación, el agua con ^{16}O se evapora más fácilmente, dejando el vapor de agua más rico en ^{18}O . En la precipitación, el agua más fría tiende a tener una mayor proporción de ^{16}O . Esto puede ser un indicador de latitud y altitud, pues la lluvia disminuye con el aumento de estas variables geológicas (Gratsea *et al.*, 2022). Por otro lado, en el caso de los isótopos de C, se han empleado para la determinación del tipo de aceite vegetal con muy buenos resultados siendo capaces de diferenciar entre aceite de oliva (AO), aceite de oliva virgen (AOV) y aceite de oliva virgen extra (AOVE), pues es capaz de mostrar diferencias en función del grado de acidez de la aceituna con la que se hace el producto (Banerjee *et al.*, 2015, Torres-Cobos *et al.*, 2025). Por otra parte, la relación de los isótopos de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ junto a los de $^2\text{H}/^1\text{H}$ son capaces de revelar la ubicación del cultivo, debido a que son capaces de diferenciar las distintas características climatológicas a la cual se ha sometido la planta (Srivastava *et al.*, 2024, Jiménez-Morillo *et al.*, 2020, Camin *et al.*, 2017). Estudios como estos han confirmado que los climas secos y cálidos pueden producir una restricción en el tiempo de apertura de las estomas de las hojas de olivo, limitando la admisión de CO_2 atmosférico, lo cual causaría un aumento en el valor del isótopo de carbono. Otras conclusiones climáticas, fueron aportadas en un estudio de Tarapoulouzi y colaboradores, en el que los valores obtenidos relativamente más bajos de isótopos de O se correlacionan con áreas de gran altitud, ubicación interior, clima frío y alta precipitación, mientras que los valores más altos se asocian con baja altitud, ubicación costera, clima más cálido y baja precipitación, pudiendo así caracterizar los aceites de toda la región, desde sur a norte (Tarapoulouzi *et al.*, 2021). Una vez que se realizan los análisis pertinentes, la mayoría de autores realizan un análisis estadístico por medio de componentes principales (PCA, *Principal Component Analysis* por sus siglas en inglés) para poder categorizar las muestras en cuestión. En la Figura 6 se muestra un ejemplo representativo de este tipo de resultados estadísticos, en los que pueden diferenciarse las distintas procedencias.

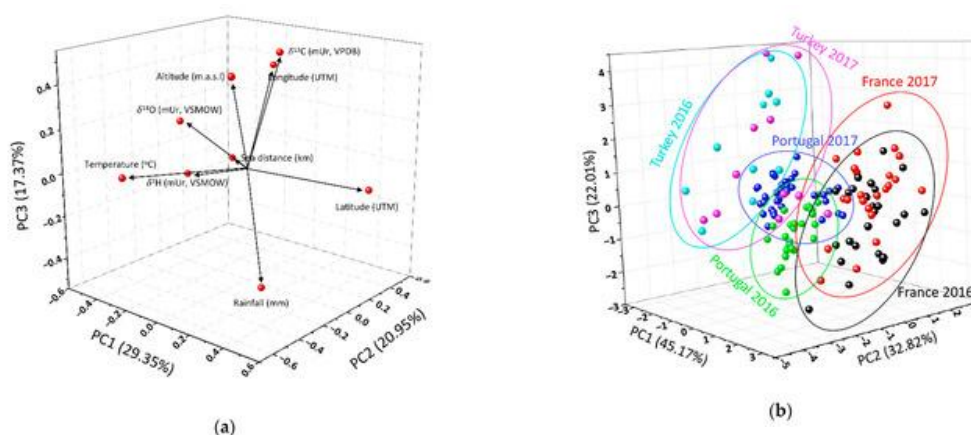


Figura 6. Análisis de PCA. (a) Gráfico 3D de pesos de componentes para las variables geográficas y la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) de muestras de AOV; (b) Gráfico de puntuación 3D de muestras de AOV de Francia, Portugal y Turquía en 2016 y 2017 (Jiménez-Morillo *et al.*, 2020).

En un estudio de relaciones isotópicas de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$ en los ácidos grasos principales de aceites comercializados a granel, los valores obtenidos de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ o $\delta^2\text{H}$ mostraron una huella isotópica determinada para Argentina, Australia, Francia, Grecia, Italia, Marruecos, Perú, Portugal, España, Túnez, Turquía, Uruguay y EE.UU (Bontempo *et al.* 2019). Estos autores, hacen uso de una herramienta de análisis, muy eficaz, denominada por sus siglas en inglés CSIA (Compound-Specific Isotope Analysis), la cual permite el análisis isotópico de compuestos individuales dentro de una mezcla compleja, proporcionando información detallada, no sólo sobre su origen, sino también de procesos de transformación que pueda sufrir el producto. Los resultados obtenidos muestran que Italia y Grecia presentan mayores valores de $\delta^{13}\text{C}$, lo que indica cultivos jóvenes, en cambio Portugal, España y Australia presentan mayores valores de $\delta^{18}\text{O}$. En el caso del isótopo de deuterio ($\delta^2\text{H}$) fueron los AO de Portugal, España, Italia, Marruecos y Australia los que presentaron valores similares (Bontempo *et al.*, 2019). En la Figura 7, aparece la relación isotópica de los distintos ácidos grasos determinados por esta técnica, haciendo referencia si eran ácidos grasos libres o no.

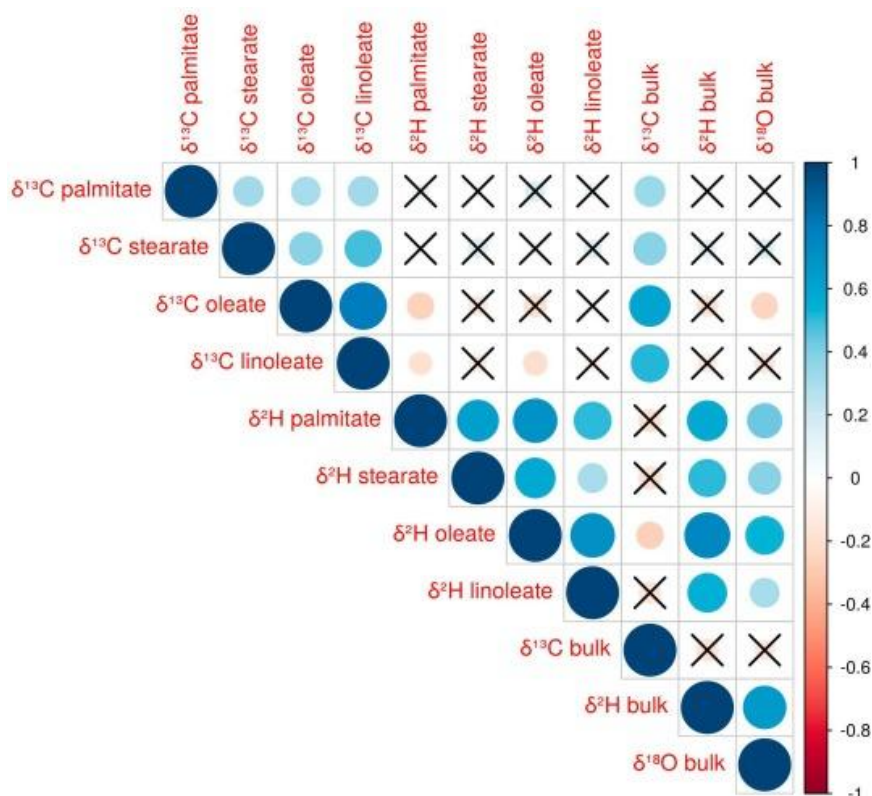


Figura 7. Relación isotópica de los distintos ácidos grasos determinados, para la clasificación de aceites de oliva en función de su procedencia geográfica (Bontempo *et al.*, 2019).

Torres-Cobos y colaboradores, también emplearon esta misma herramienta para la autenticación del AO haciendo el seguimiento de los sesquiterpenos (SH), cuya presencia en los AOVEs varía en función del origen geográfico, haciendo diferencia entre AOs elaborados en distintas provincias italianas, y su comparativa con otros países como España, Grecia, Marruecos, Portugal y Túnez. En este caso, se presentaron unos resultados excelentes para la diferenciación de AO por medio de isótopos, tanto a nivel intracomunitarios, como a nivel regional, debido a las distintas condiciones climatológicas de las regiones de la península itálica (Torres-Cobos *et al.*, 2025).

Estudios interesantes han demostrado que los AO son capaces de registrar las firmas de las aguas meteóricas locales de donde se cosechan las semillas o frutos de dichos aceites (Banerjee *et al.*, 2015). En este estudio se observó que los valores promedio obtenidos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de los AOVE eran extrapolables a los de las aguas meteóricas, confirmando así, la influencia del regadío y las lluvias a la cosecha.

Tabla 2. Análisis de componentes del aceite de oliva mediante técnicas basadas en IRMS.

Analito	Muestras analizadas	Técnica analítica	Resultados	Referencias
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	25 AO de América del Norte, Europa y África	IRMS	Autenticidad del AO mediante sus isótopos elementales	Banerjee <i>et al.</i> , 2015
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	AO italianos	IRMS	Verificación de origen geográfico en AO	Camin <i>et al.</i> , 2017
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	101 AOVEs intercontinentales	IRMS	Discriminación de AOVE de diferentes países mediante su composición elemental	Bontempo <i>et al.</i> , 2019
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	138 AOVEs de Portugal, Francia y Turquía	IRMS	Discriminación de AOV de diferentes países mediante su análisis isotópico y quimiometría	Jiménez-Morillo <i>et al.</i> , 2020
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	100 AO griegos	IRMS	Discriminación del origen geográfico de tres cultivares griegos mediante su análisis isotópico	Tarapoulouzi <i>et al.</i> , 2021
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	Aceites vegetales	IRMS	Autenticidad de aceites vegetales	Srivastava <i>et al.</i> , 2024
Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{15}\text{N}$)	393 AOVEs	IRMS	Comparación de razones isotópicas estables y huella de sesquiterpenos para autenticación de AOVE	Torres-Cobos <i>et al.</i> , 2025

AO = aceite de oliva AOV = aceite de oliva virgen AOVE = aceite de oliva virgen extra

4.2. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La técnica ICP-MS presenta una alta sensibilidad para poder analizar múltiples elementos, lo que ha permitido su aplicación en diversos estudios. No solo se ha utilizado para la discriminación del origen geográfico del AO o el tipo de aceite vegetal mediante el análisis de relaciones isotópicas, sino que también ha sido exitosamente empleada para la clasificación según la variedad de AO, gracias a la determinación de su composición mineral (De Souza *et al.*, 2022). En la Tabla 3 quedan recogidos artículos que emplean ICP-MS para estudios de la autenticación según el origen geográfico de AO, la presencia de elementos químicos y su clasificación en las diferentes categorías.

En varios artículos se ha demostrado que pueden ser usados para la autenticación del origen geográfico gracias al análisis de las relaciones isotópicas, como es el caso de C, H, O, azufre (S) y Sr (Beltrán *et al.*, 2015; Gumus *et al.*, 2017). Otros estudios, sin embargo, se basaron en la determinación isotópica de metales. A pesar de la baja concentración del Sr en la composición del AO, estudios recientes han demostrado que la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es una herramienta fiable para determinar el origen geográfico de los productos alimenticios. Esto se debe a que esta proporción isotópica se transfiere directamente desde el suelo de origen, y se conserva en plantas y alimentos derivados de las mismas (Nasr *et al.*, 2024). No obstante, esta variable por sí sola no fue suficiente para la discriminación entre los diferentes países de origen. Este artículo, junto a otros anteriores basados en las concentraciones elementales y composiciones isotópicas de AO (como los incluidos en la sección anterior), han demostrado que el uso combinado de ambas composiciones (isotópicas y composición elemental) permite clasificar los aceites producidos en varios países. También para la clasificación según el origen geográfico, destaca la determinación no solo de metales “convencionales” alcalinos o alcalinotérreos, sino que también se han determinado tierras raras. Un estudio realizado por Aceto y colaboradores, se comprobó la influencia en el contenido de estos metales, concretamente identificaron tulio (Tm) e itrio (Y), durante el proceso de producción. Para ello no sólo se llevó a cabo el análisis del AO, sino que también se tomaron muestras de suelo, hojas, semillas y la pulpa de la aceituna de la variedad *Taggiasca* (Aceto *et al.*, 2019). Los

resultados permiten identificar de forma diferenciada el bajo contenido de Y y Tm en esta variedad, en comparación con AO procedentes de otros países y de otras variedades.

Diversos autores señalan que el contenido metálico de los AO puede aportar información relevante para la clasificación de su origen geográfico. Esto se debe a la presencia de metales como wolframio (W), Fe, Mg, Mn, Ca, bario (Ba), litio (Li) y bismuto (Bi), los cuales pueden incorporarse a las muestras a través del suelo de cultivo o por el uso de fertilizantes y fungicidas. Estos factores, a su vez, pueden variar en función de la legislación y las prácticas agrícolas de cada país (Beltrán *et al.*, 2015). Nars y colaboradores realizaron este tipo de análisis para la discriminación geográfica de AOVEs tunecinos y europeos. El perfil multielemental de los AO analizados mostró una ligera pero notable variabilidad entre las muestras de diferentes orígenes; sin embargo, no permitió una discriminación geográfica directa basada en sus concentraciones (Nasr *et al.*, 2021).

Algunos autores, para este tipo de determinaciones, realizan un énfasis especial en el tratamiento de muestra. En un estudio basado en el análisis elemental de AO italianos mediante ICP-MS se evaluó qué procedimiento de preparación de muestra es más eficaz y rápido, comparando los métodos de digestión húmeda y extracción por ultrasonidos. Los metales analizados fueron los siguientes: Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Si, Sn, Sr, Tb, Te, Ti, Tl, U, V, W y Zn. Los resultados demostraron que la digestión húmeda proporciona una mayor exactitud a la hora de determinar trazas de metales al perderse menos muestra y producirse menos contaminación. El porcentaje obtenido de recuperación de los elementos determinados varió entre el 10-20% (Astolfi *et al.*, 2021). En la Figura 8 se muestran los porcentajes de los metales más representativos encontrados en las distintas muestras. Siendo destacable el elevado porcentaje de variabilidad en algunas de ellas como el Al, Na o Pb, elementos proporcionados según el terreno en el que se encuentre el olivar.

Otro estudio determinó la presencia de Pb, Cd, As y Ni en AO aromatizados de Irán e Italia. Se llevó a cabo un análisis de muestras de aceites (AOV y AOVE) y aceites aromatizados (con hongos, aromas vegetales y sabor de pimienta). Las muestras se sometieron también a una digestión húmeda para posteriormente ser analizadas mediante ICP-MS. Los resultados obtenidos relevaron que los AOs con sabor a hongos presentan altos contenidos en Pb y Cd, mientras que el mayor contenido de Ni lo presentan los AO sin sabor. Se realizó una comparación entre ambos tipos de AOs de Irán e Italia, obteniendo en este caso los aceites iraníes niveles más elevados de estos metales. De manera que estas determinaciones contribuyen a mejorar la seguridad alimentaria y a la discriminación de AO según su origen geográfico. Además, se observó una correlación entre el tiempo de almacenamiento y el incremento de los niveles de Pb y Cd (Ziarati *et al.*, 2019).

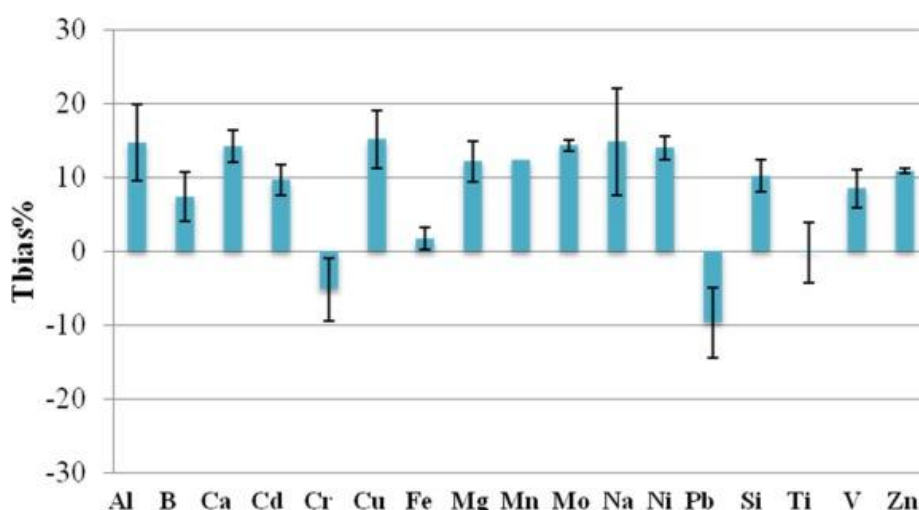


Figura 8. Porcentajes de recuperación de los distintos metales determinados con ICP-MS con el objetivo de diferenciar AOVes italianos, con otros europeos (Astolfi *et al.*, 2021).

En otro estudio, pero en este caso empleando la técnica de extracción por ultrasonidos, se concluyó que este tipo de extracciones no es viable, pues puede producirse contaminación cruzada debido a que el AO puede adherirse a la superficie de las sondas de ultrasonidos utilizadas. En dicho estudio solo se determinó Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V y Zn y los resultados obtenidos de recuperación fueron entre el 88 % y el 117 % (Souza *et al.*, 2022). En este caso, sería conveniente el uso de baños

de ultrasonidos, y no de sondas que aplican la agitación directamente en la muestra, y así, evitar la contaminación.

Otro artículo interesante, combina las técnicas analíticas de MS con espectrometría atómica en horno de grafito (GF-AAS). En este estudio se compararon los métodos de preparación de la muestra mediante la extracción inducida por ruptura de emulsión (EIEB) y la digestión ácida asistida por microondas para la determinación de Sn. Con los resultados obtenidos de ambos métodos se pudo observar que la técnica EIEB permite obtener mejores porcentajes de recuperación de Sn debido a que puede procesar un mayor número de muestras simultáneamente. Esta determinación resulta útil para evaluar si durante procesos como el almacenamiento del AO se ha producido contaminación, lo que permitiría llevar un control de la calidad de este (Da Silva *et al.*, 2021). En este contexto, para la determinación de Pb en muestras de AO, otros autores emplearon una preparación electroquímica de soluciones patrón de iones Pb (II) en líquido iónico (IL) para ello. Para poder digerir las muestra de IL y las mezclas realizadas de este con aceite se utilizó una digestión por microondas. Los resultados obtenidos indicaron que la oxidación galvanostática del electrodo de sacrificio de plomo en IL es eficaz para disolver cantidades controladas de Pb (II). (Baldo *et al.*, 2017).

Gregar y colaboradores emplearon una simple dilución de la muestra combinada con la introducción de oxígeno en el plasma para la determinación de metales como Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V y Zn en aceites vegetales (Gregar *et al.*, 2024). Este método permite reducir la preparación de la muestra a un único paso, minimizando una posible contaminación externa. Sin embargo, a pesar de no realizar ningún tipo de tratamiento de muestra, los niveles de metales detectados concuerdan bien con los datos previamente reportados en AO italianos (Astolfi *et al.*, 2021). No obstante, en el caso de España los niveles de metales fueron más elevados, y elementos como Cr y Ni no pudieron ser detectados (Gregar *et al.*, 2024). En un estudio previo comparativo entre muestras de AO de España y Marruecos, el grupo de investigación de Bakkali y colaboradores, determinó estos mismos elementos químicos, pero empleando previamente una digestión ácida asistida por microondas a las muestras de AO. Esta técnica, a diferencia de la dilución propuesta por Gregar y colaboradores, si permitió una completa mineralización de la matriz favoreciendo

una mayor sensibilidad analítica. Los resultados mostraron concentraciones de metales más altas en aceites marroquíes en comparación con los españoles (Bakkali *et al.*, 2012). Este mismo método de tratamiento de la muestra fue empleado por Luka y Akun en diferentes variedades de AO de Chipre, siendo capaces de demostrar que cada variedad presenta diferencias significativas en las concentraciones de metales (Luka y Akun 2019).

Otro estudio basado en la determinación del contenido total de polifenoles y metales en AOV españoles emplean un método de extracción líquido-líquido por medio de dispersión, seguido de ICP-MS. Este método consiste en un procedimiento sencillo que implica la generación de un aerosol mediante un nebulizador neumático y la separación espontánea de las demás fases. A través la técnica analítica ICP-MS se pudieron determinar los contenidos de metales como Mg, Ca, Cu, As, K, Mn, Zn y Sr que contribuyeron a la peroxidación lipídica de las muestras. Esto presenta una gran influencia en la calidad organoléptica y la estabilidad del AO. En los resultados obtenidos se observó un aumento de la concentración de Zn y Mn al aumentar el tiempo de extracción. Mientras tanto, para As, Ca y Sr el impacto del tiempo de extracción fue menos marcado. Estos resultados confirmaron que este método de extracción en comparación con otros como extracción por microondas, presenta una mejor sensibilidad siendo más efectivo para la monitorización de muestras de AO (Mirón *et al.*, 2020).

Dentro de las técnicas más sostenibles, en término de tratamiento de muestra, destaca el propuesto por Torres y colaboradores. Dichos autores, realizaron un análisis multielemental en AO mediante el uso de disolventes de punto eutécticos profundos por medio de una microextracción líquido-líquido en modo dispersivo. El objetivo principal de este estudio fue buscar una alternativa eficaz, sencilla y sostenible, para la preparación de las muestras. Los autores realizaron una comparativa de las concentraciones encontradas con las concentraciones aportadas por los métodos convencionales basados en la dilución de la muestra y concluyeron que esta técnica ofrecía mejores resultados al tener un menor factor de dilución (Torres *et al.*, 2023).

Este tipo de técnicas, también se han empleado para conocer el estado de maduración de la aceituna. En este caso, la muestra no es aceite, sin embargo, es necesario

extraer el aceite primero, antes de realizar las determinaciones. Para ello se analizó el contenido mineral de la variedad de aceituna *Royal* utilizando ICP-MS. Además, durante este estudio también se pudo comprobar la influencia del estado de maduración en la composición fitoquímica utilizando un análisis HPLC-MS. Con los datos obtenidos no se pudo confirmar que existe una tendencia clara entre el estado de maduración y el contenido mineral del aceite de oliva, aunque sí se pudo determinar que el K era el elemento químico más abundante de esta variedad (Fernández-Poyatos *et al.*, 2021).

Un estudio interesante para la determinación de fraudes, fue llevado a cabo por el equipo de trabajo de Harp, en el cual se realizó la cuantificación de clorofilas de Cu. En este tipo de compuestos, el átomo de Mg que forma parte de la estructura es sustituida por un Cu, lo cual da lugar a aditivos no permitidos por la legislación que se emplean como colorantes artificiales. Las clorofilas naturales de la aceituna están sujetas a varias reacciones de degradación bajo las condiciones químicas y físicas aplicadas durante su procesamiento y almacenamiento. Para poder recuperar ese color verde brillante, se suelen adicionar sustancias preparadas mediante la complejación de cobre de extractos de clorofila. En este trabajo, se determinaron estos compuestos en aceitunas verdes de mesa, empleando cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC) con ICP-MS mediante la relación isotópica de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$. Se realizó una correlación de la coloración de la muestra con el contenido de Cu-CDP lipofílico total y Cu elemental total. (Harp *et al.*, 2020). En la Figura 9, se muestra la estructura y la fragmentación correspondiente de la clorofila de Cu, una vez analizada por ICP-MS.

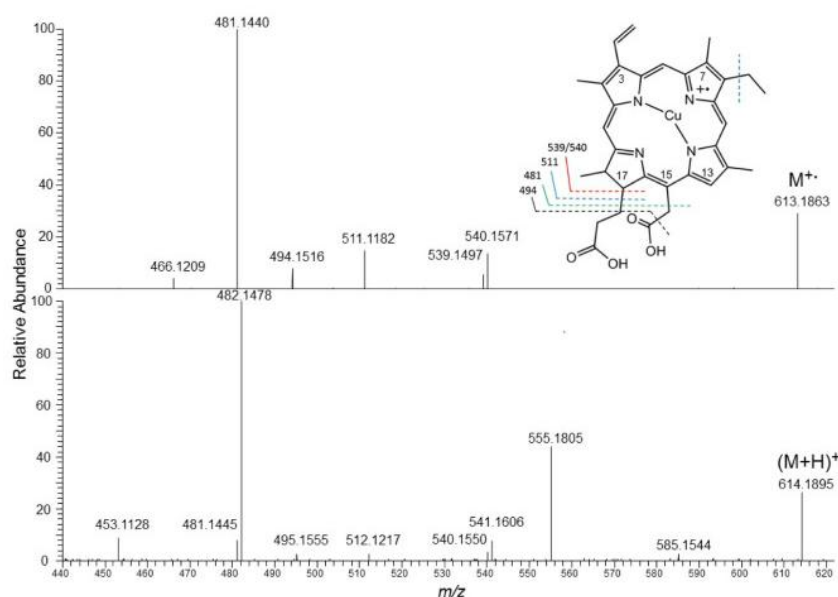


Figura 9. Estructura de clorofila de Cu, y la fragmentación correspondiente de $[M]^+$ y $[M+H]^+$, por medio de ICP-MS (Harp *et al.*, 2020).

Para poder identificar otro tipo de adulteración o de fraudes como las mezclas de aceites reciclados, Lu y colaboradores, optaron por la combinación de estudio isotópico del C con la técnica de ICP-MS, demostrando si aceites de cocina habían sido reciclados o no, por medio de la determinación de yodo (Lu *et al.*, 2015). El aceite reciclado suele utilizarse en la producción de biodiesel, pero se han dado casos en los que se adultera aceite comestible con aceite reciclado para conseguir un beneficio económico. Los resultados obtenidos para los aceites reciclados contenían un mayor porcentaje de yodo respecto a los aceites comestibles. Esta diferencia se debe a que los aceites reciclados han sido sometidos previamente a un proceso de oxidación, seguido de un tratamiento de refinado para ser comercializados de nuevo (Lu *et al.*, 2015). Otro trabajo interesante al respecto, se llevó a cabo realizando el estudio de As, también con el mismo fin, determinar si el aceite había sido empleado con anterioridad. En este caso, el estudio se realizó mediante cromatografía iónica acoplada a un ICP-MS (CI-ICP-MS). En el caso del aceite usado, la concentración de especies de As fue más elevada debido a la lixiviación de As de los alimentos fritos durante tiempo prolongado. Sin embargo, los autores manifiestan que hay que prestar especial atención no solo a los isótopos de As libre, sino a posibles interferencias isobáricas de $^{40}\text{As}^{35}\text{Cl}^+$ debido a presencia de iones cloruros en la solución de muestra (Chu-Jiang *et al.*, 2011).

Tabla 3. Análisis de componentes del aceite de oliva mediante técnicas basadas en ICP-MS.

Analito	Muestras analizadas	Técnica analítica	Resultados	Referencia
30 elementos químicos	82 AOVs españoles	ICP-MS	Trazabilidad geográfica de varios AOV del sureste de España	Beltrán <i>et al.</i> , 2015
Composición isotópica y 1 elemento químico	4 AO	ICP-MS	Identificar aceites reutilizados comestibles	Lu <i>et al.</i> , 2015
4 elementos químicos	40 AOVEs iraníes e italianos	ICP-MS	Determinación de metales pesados	Ziarati <i>et al.</i> , 2019
1 elemento químico	AOVE	ICP-MS	Determinación de Pb	Baldo <i>et al.</i> , 2017
Composición isotópica y oligoelementos	49 AOVs tunecinos	ICP-MS	Autenticación del origen geográfico de varios AOV en Turquía	Gumus <i>et al.</i> , 2017
34 elementos químicos	50 AOVEs italianos	ICP-MS	Clasificación de AOVE en varias categorías mediante sus oligoelementos en Italia	Aceto <i>et al.</i> , 2019
21 elementos químicos	42 AOVEs españoles	ICP-MS	Determinación de metales traza	Mirón <i>et al.</i> , 2020
16 elementos químicos	AO españoles	ICP-MS	Influencia del estado de maduración en el contenido mineral de una variedad de aceituna	Fernández-Poyatos <i>et al.</i> , 2021

AO= aceite de oliva AOV= aceite de oliva virgen AOVE= aceite de oliva virgen extra

Tabla 3. Análisis de componentes del aceite de oliva mediante técnicas basadas en ICP-MS (continuación)

Analito	Muestras analizadas	Técnica analítica	Resultados	Referencia
30 elementos químicos	AOVE italianos	ICP-MS	Definir la huella traza y ultratrazas de AOVE en Italia	Telloti <i>et al.</i> , 2022
1 elemento químico	3 aceites de soja	ICP-MS	Determinar arsénico	Chu y Jiang, 2011
11 elementos químicos	AO de España y Marruecos	ICP-MS	Determinar metales pesados en AO	Bakkali <i>et al.</i> , 2012
6 elementos químicos	AO de Chipre	ICP-MS	Determinar metales en diferentes variedades de AO	Luka y Akun, 2019
1 elemento químico	32 AO de EE.UU., Italia y Francia	ICP-MS	Determinar clorofilas de cobre	Harp <i>et al.</i> , 2020
13 elementos químicos	5 AOVes de España e Italia	ICP-MS	Determinación de metales traza	Gregar <i>et al.</i> , 2024
Composición isotópica	23 AO de Túnez, Portugal, España, Italia y Francia	ICP-MS	Determinación de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para discriminación de AO según su origen geográfico	Nasr <i>et al.</i> , 2024
13 elementos químicos	5 AO	ICP-MS	Análisis multielemental	Torres <i>et al.</i> , 2023

AO= aceite de oliva AOVE= aceite de oliva virgen extra

Tabla 3. Análisis de componentes del aceite de oliva mediante técnicas basadas en ICP-MS (continuación).

Analito	Muestras analizadas	Técnica analítica	Resultados	Referencia
17 elementos químicos	42 AOVEs de España, Túnez y Francia	ICP-MS	Análisis elemental de AOVEs para discriminación geográfica	Nasr <i>et al.</i> , 2021
45 elementos químicos	24 AOVEs italianos	ICP-MS	Análisis elemental de AOVE en Italia	Astolfi <i>et al.</i> , 2021
8 elementos químicos	4 AO españoles	ICP-MS	Determinación de estaño y otros elementos	Da Silva <i>et al.</i> , 2021
8 elementos químicos	1 AO, 1 aceite de soja y 1 aceite de margarina	ICP-MS	Determinar metales traza	De Souza <i>et al.</i> , 2022

AO= aceite de oliva AOVE= aceite de oliva virgen extra

4.3. Pirólisis-espectrometría de masas (Py-MS)

Aunque actualmente no se trata de una de las técnicas más comúnmente empleadas para la detección de adulteraciones en aceite de oliva, la pirólisis acoplada a MS ha sido objeto de diversos estudios. En la Tabla 4 quedan recogidos algunos estudios basados en esta técnica.

Investigaciones previas se centraron en la búsqueda de una técnica analítica que fuera eficaz para la detección de adulteraciones de aceite de oliva con otros aceites vegetales como soja, girasol, cacahuete, maíz o aceites de oliva refinados. En concreto, un estudio sobre la detección de adulteraciones de aceite de oliva con otros aceites vegetales mediante Py-MS, comparó el rendimiento de distintos enfoques de análisis de datos, incluyendo distintas herramientas estadísticas como: redes neuronales artificiales (ANN, por sus siglas en inglés *Artificial Neural Networks*), análisis de variables canónicas (CVA, *Canonical Variate Analysis*), árboles de clasificación y regresión (CART, *Classification and Regression Trees*), el método *k-nearest neighbors* (KNN) y mínimos cuadrados parciales discriminantes (PLS-DA, *Partial Least Squares Discriminant Analysis*). Los datos obtenidos con los métodos PLS-DA y ANN fueron los más satisfactorios, ya que estos modelos permitieron clasificar correctamente los distintos tipos de aceites (Alsberg *et al.*, 1997).

Otro estudio se basó en la diferenciación entre una serie de muestras de aceites de oliva de Italia según su región, comparando los espectros de masas obtenidos mediante la técnica Py-MS con redes neuronales artificiales. Se obtuvieron espectros de las muestras analizadas muy parecidos ya que al tratarse del mismo tipo de aceite, su composición presenta variaciones muy reducidas atribuibles a factores como su producción y almacenamiento. Inicialmente, se realizaron análisis de componentes principales (PCA) y análisis de variables canónicas (CVA), sin obtener resultados eficaces que llegaran a discriminar unos aceites de otros. Finalmente se llegó a lograr esta diferenciación gracias a la comparación mediante ANN (Solter *et al.*, 1996).

Un artículo reciente demostró cómo, aplicando la técnica de Py-GC/MS, es posible distinguir varios aceites de oliva de aquellos que ya han sido utilizados, es decir, aceites que han sufrido procesos que modifican su composición. Mediante este análisis se obtuvieron los picos característicos de cada aceite analizado. El principal objetivo de este estudio fue optimizar el método a partir de factores influyentes como

la temperatura, el volumen de muestra y el tiempo de reacción de pirólisis. De los datos obtenidos se llegó a la conclusión de que a temperaturas bajas no se produce una descomposición suficiente para la detección mediante GC-MS; a volúmenes bajos no se obtienen datos relevantes; y, por último, a tiempos inferiores a 1 min no se liberan los compuestos volátiles, por lo que no pueden ser posteriormente analizados por GC-MS (Qiu y Zang, 2021).

Tabla 4. Análisis de componentes del aceite de oliva mediante técnicas basadas en Py-MS

Muestras analizadas	Técnica analítica	Resultados	Referencia
12 AOVE y AO adulterados con aceites de soja, girasol, cacahuete, maíz u oliva refinados	Py-MS	Detección de adulteración de aceite de oliva con otros aceites vegetales	Alsberg <i>et al.</i> , 1997
AOVE italianos	Py-MS	Discriminación de aceites de oliva italianos de varias regiones	Solter <i>et al.</i> , 1996
11 aceites vegetales y aceites usados	Py-GC/MS	Distinción de aceites vegetales comestibles de otros aceites usados	Qiu y Zang, 2021

AO= aceite de oliva AOVE= aceite de oliva virgen extra

4.4. Otras metodologías para la determinación de la composición inorgánica

Una vez realizada esta revisión para la determinación de la fracción inorgánica/elemental de aceites de oliva, es interesante mencionar algunos artículos descritos en la literatura, que no son especialmente el tema principal de este trabajo de Fin de Grado, pero que son potenciales artículos que pueden extrapolarse a la determinación de aceites de oliva en un futuro.

Un ejemplo relevante es el estudio desarrollado por Piovesana y colaboradores, quienes llevaron a cabo la determinación indirecta de Se por medio de ionización de electrospray y espectrometría de masas en tándem (ESI-MS/MS) en muestras de AOVes. Aunque esta técnica no es específica de metales, los autores realizaron un análisis de correlación entre los aminoácidos presentes en los aceites y el contenido de Se. Su determinación, es interesante, ya que el Se desempeña un papel importante

en la síntesis de selenoproteínas, las cuales presentan funciones redox y están involucradas en la eliminación de radicales libres, la función inmune, la función tiroidea, la espermatogénesis, la prevención del cáncer y la resistencia a patógenos (Piovesana *et al.*, 2019). La metodología del estudio se centró en analizar las ratios de Se en función de los aminoácidos del mismo. Teniendo en cuenta que el Se es metabolizado por las plantas para formar los selenoaminoácidos, se midieron ambos contenidos para después realizar una correlación de los datos. Los resultados obtenidos sugieren que la concentración del aminoácido l-selenometeonina (aminoácido natural en el que el átomo de azufre de la metionina ha sido sustituido por un átomo de selenio) podría servir como un marcador fiable del contenido total de Se en AOVes, lo que aporta un valor añadido al estudio al proponer una forma práctica y específica de monitorizar este oligoelemento esencial.

5. CONCLUSIÓN

En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado una revisión bibliográfica sobre técnicas basadas en MS para el análisis inorgánico de aceite de oliva. En la mayoría de estudios se suele realizar un análisis orgánico para la autenticidad, calidad y pureza de los aceites vegetales, pero en este trabajo se ha demostrado que el perfil inorgánico puede aportar información relevante sobre estos parámetros.

Las técnicas discutidas durante este trabajo incluyen IRMS, ICP-MS y Py-MS, dando una visión general de los puntos más discutidos en la literatura para cada una de ellas. Estas técnicas ofrecen una ventaja para la clasificación de aceites, así como su monitorización e incluso la detección de fraudes y contaminaciones.

En el caso de la IRMS, ha sido ampliamente utilizada para la discriminación de variedades y de orígenes geográficos de los aceites de oliva, a través del estudio de la relación isotópica encontrada generalmente entre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$.

La técnica de ICP-MS es la más ampliamente empleada. Esta se ha descrito tanto para la determinación de la calidad del aceite, su clasificación según el grado de madurez, e incluso para detectar si ha habido contaminación del producto. La mayoría de la literatura encontrada, relata su empleo en la determinación de oligoelementos como Fe, Cu, Mn, Sr, Zn, Ba, Rb, Ca, Mg, K, Na, los cuales aportan también información sobre el origen geográfico de los aceites. Esto se debe a la composición de las tierras de cultivo, que pasa directamente a la planta como nutrientes. Otros metales como el Sn y Pb, son indicativos de posibles contaminaciones que puede presentar el aceite producidas a través de procesos de producción, transporte o almacenamiento. Por otro lado, las concentraciones de elementos como Fe, Cu, Ni y Zn presentan una gran influencia en la estabilidad oxidativa del aceite, por lo que se consideran marcadores útiles para la clasificación de estos. Varios estudios destacaron que la combinación de ambas técnicas como la IRMS y la ICP-MS mejoran la eficacia en la autenticidad y calidad del aceite.

Por último, aunque la técnica de Py-MS no es la más empleada actualmente, también ha sido utilizada en diversos estudios de manera exitosa para detectar adulteraciones de mezclas de aceite de oliva con otros aceites vegetales, siendo pionera en determinación de fraudes, así como para la discriminación de aceites de diferente origen geográfico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Aceto, M., Calà, E., Musso, D., Regalli, N., & Oddone, M. (2019). Preliminary study on the authentication and traceability of extra virgin olive oil made with Taggiasca olives through the distribution of trace elements and ultra trace elements. *Food Chemistry*, 298, 125047. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125047>
- Alsberg, B. K., Goodacre, R., Rowland, J. J., & Kell, D. B. (1997). Classification of pyrolysis mass spectra by fuzzy multivariate rule induction - comparison with regression, K-nearest neighbour, neural and decision-tree methods. *Analytica Chimica Acta*, 348(1-3), 389–407. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00064-0)
- Aryal, S. (2022). *Mass Spectrometry (MS) principle, working, parts, steps, uses*. Microbe Notes; Sagar Aryal. <https://microbenotes.com/mass-spectrometry-ms-principle-working-instrumentation-steps-applications/>
- Astolfi, M. L., Marconi, E., Vitiello, G., & Massimi, L. (2021). An optimized method for sample preparation and elemental analysis of extra virgin olive oil by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Chemistry*, 360, 130027. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130027>
- Bakkali, K., Martos, N. R., Souhail, B., & Ballesteros, E. (2012). Determination of Heavy Metal Content in Vegetables and Oils From Spain and Morocco by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Letters*, 45(8), 907–919. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.655658>
- Baldo, M. A., Stortini, A. M., Moretto, L. M., Ongaro, M., Roman, M., & Ugo, P. (2017). Electrochemical preparation of standard solutions of Pb(II) ions in ionic liquid for analysis of hydrophobic samples: The olive oil case. *Talanta*, 172, 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.039>
- Banerjee, S., Kurtis Kyser, T., Vuletich, A. & Leduc, E. (2015). Elemental and stable isotopes of sweeteners and edible oils: Restrictions on food authentication. *J. Food Compos. Anal.* 42, 98–116. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.03.011>
- Bayram, S. Ş., & Kiziltan, G. (2024). The role of omega-3 polyunsaturated fatty acids in the treatment of diabetes mellitus: a narrative review. *Current Nutrition Reports*, 13, 527-551. <https://doi.org/10.1007/s13668-024-00561-9>
- Beltrán, M., Sánchez-Astudillo, M., Aparicio, R., & García-González, D. L. (2015). Geographical traceability of virgin olive oils from south-western Spain by their multi-elemental composition. *Food Chemistry*, 169, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.104>.
- Boletín Oficial del Estado. Recuperado en <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2021-14318> (último acceso mayo 2025).
- Bontempo, L., Paolini, M., Franceschi, P., Ziller, L., García-González, D. L., & Camin, F. (2019). Characterization and attempt to differentiate European and extra-European olive oils by stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 276, 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.077>
- Camin, F., Boner, M., Bontempo, L., Fauhl-Hassek, C., Kelly, S. D., Riedl, J., & Rossmann, A. (2017). Stable isotope techniques for verifying the declared

geographical origin of food in court cases. *Trends in Food Science and Technology*, 61, 176-187. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.12.007>

- Caño, I., Gilbert, B., Ruiz, C., Molina, A., & García, J.F. (2024). Virgin olive oil authentication using mass spectrometry-based approaches: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 181, 118029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.118029>
- Cecchi, L., Migliorini, M., & Mulinacci, N. (2021). Virgin Olive Oil Volatile Compounds: Composition, Sensory Characteristics, Analytical Approaches, Quality Control, and Authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(7). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07744>
- Chu, Y. L., & Jiang, S. J. (2011). Speciation analysis of arsenic compounds in edible oil by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(31), 5175–5179. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.089>
- CODEX ALIMENTARIUS. Normas para los aceites de oliva y aceites de orujo de oliva. Recuperado en <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius> (último acceso marzo 2025).
- Comisión Europea. Aceite de oliva. Recuperado en https://agriculture.ec.europa.eu/farming/crop-productions-and-plant-based-products/olive-oil_es (último acceso mayo 2025)
- Consejo Oleícola Internacional. Mercado mundial del aceite de oliva y las aceitunas de mesa. Recuperado en <https://www.internationaloliveoil.org/mercado-mundial-del-aceite-de-oliva-y-las-aceitunas-de-mesa-datos-de-junio-de-2024/?lang=es> (último acceso marzo 2025)
- Da Silva, A. F., Papai, R., Luz, M. S., & Gaubeur, I. (2021). Analytical extraction procedure combined with atomic and mass spectrometry for the determination of tin in edible oil samples and its possible application to other chemical elements. *Journal of Food Composition and Analysis*, 96, 103759. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103759>
- De Souza, R. M., Toloza, C. A. T., & Aucélio, R. Q. (2022). Fast determination of trace metals in edible oils and fats by inductively coupled plasma mass spectrometry and ultrasonic acidic extraction. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 1, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100003>
- Dwyer, D. B., Niedziela, J. L., & Miskowiec, A. (2025). Gas chromatography evolved by tandem pyrolysis with mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 186, 106904. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106904>
- Fernández-Poyatos, M. del P., Ruiz-Medina, A., & Llorent-Martínez, E. J. (2021). Phytochemical profile and mineral content of Royal variety olive fruits. Influence of the ripening stage. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 103671. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103671>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. Codex Standard for Named Vegetable Oils. https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/tr/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B210-1999%252FCXS_210e.pdf (último acceso abril 2025)

- García-Moral, A., de Loma-Ossorio Mata, J., Gallego-Valero, L., & Moral-Pajares, E. (2024). The Andalusian olive oil sector with differentiated quality. *EARN*, 4(2). <https://doi.org/10.7201/earn.2024.02.08>
- Ghouma, I., Jeguirim, M., Guizani, C., Ouederni, A., & Limousy, L. (2017). Pyrolysis of Olive Pomace: Degradation Kinetics, Gaseous Analysis and Char Characterization. *Waste and Biomass Valorization*, 18(5), 1689-1697. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9919-8>
- Gratsea, M., Varotsos, K. V., López-Nevado, J., López-Feria, S., & Giannakopoulos, C. (2022). Assessing the long-term impact of climate change on olive crops and olive fly in Andalusia, Spain, through climate indices and return period analysis. *Climate Services*, 28, 100325. <https://doi.org/10.1016/j.cliser.2022.100325>
- Gregar, F., Grepl, J., Milde, D., & Pluháček, T. (2024). Direct elemental analysis of plant oils by inductively coupled plasma mass spectrometry: Simple sample dilution combined with oxygen introduction into the plasma. *Food Chemistry*, 447, Article 139010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139010>
- Gumus, Z. P., Celenk, V. U., Tekin, S., Yurdakul, O., & Ertas, H. (2017). Determination of trace elements and stable carbon isotope ratios in virgin olive oils from Western Turkey to authenticate geographical origin with a chemometric approach. *European Food Research and Technology*, 243(10), 1719–1727. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2876-4>
- Harp, B. P., Scholl, P. F., Gray, P. J., & Delmonte, P. (2020). Quantitation of copper chlorophylls in green table olives by ultra-high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1620, 461008. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461008>
- Huertas, J. D. (2024). *Técnicas directas basadas en sustratos de papel para la monitorización y análisis de alimentos*. Trabajo Fin de Grado Universidad de Jaén. [TFG Huertas Huertas José Daniel.pdf](#)
- ICP-MS. Recuperado en <https://www.mexpolimeros.com/icp-ms.html> (último acceso junio 2025)
- Ioannou, E. T., Gliatis, K. S., Evangelos Zoidis, & Georgiou, C. A. (2023). Olive Oil Benefits from Sesame Oil Blending While Extra Virgin Olive Oil Resists Oxidation during Deep Frying. *Molecules Annual*, 28(11), 4290–4290. <https://doi.org/10.3390/molecules28114290>
- Jiménez-Morillo, N. T., Palma, V., García, R., Barricas Dias, C., & Cabrita, M. J. (2020). Combination of Stable Isotope Analysis and Chemometrics to Discriminate Geoclimatically and Temporally the Virgin Olive Oils from Three Mediterranean Countries. *Food Chemistry*, 9(12), 1855. <https://doi.org/10.3390/foods9121855>
- Kafouris, D., Christoforou, E., Stefani, D., Sarandi, A., Stavroulakis, G., Christou, E., & Yiannopoulos, S. (2024). Lead, cadmium and mercury determination and human health risk assessment in foods from Cyprus. *Journal of Food Composition and Analysis*, 128, 106007. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106007>

- Lechhab, T., Lechhab, W., Cacciola, F., & Salmoun, F. (2022). Sets of internal and external factors that influence the composition of olive oil. *European Food Research and Technology*, 248, 1069-1088. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03947-z>
- Lu, C.-H., Huang, X.-Y., Shao, J., & Pei, D. (2022). Role of mass spectrometry in identifying olive oil quality and authenticity. *International Journal of Food Science and Technology*, 57 (12), 7592–7606. <https://doi.org/10.1111/ijfs.16148>
- Lu, H., Wei, C., Fu, H., Li, X., Zhang, Q., & Wang, J. (2015). Identification of Recycled Cooking Oil and Edible Oils by Iodine Determination and Carbon Isotopic Analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(10), 1549–1553. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2726-0>
- Luka, M.F., & Akun, E. (2019). Investigation of trace metals in different varieties of olive oils from northern Cyprus and their variation in accumulation using ICP-MS and multivariate techniques. *Environ Earth Sci* 78, 578. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8581-9>
- Lukić, I., Da Ros, A., Guella, G., Camin, F., Masuero, D., Mulinacci, N., Vrhovsek, U., & Mattivi, F. (2020). Lipid Profiling and Stable Isotopic Data Analysis for Differentiation of Extra Virgin Olive Oils Based on Their Origin. *Molecules*, 25(1), Article 4. <https://doi.org/10.3390/molecules25010004>
- Mazarakioti, E., Zotos, A., Thomatou, A.A., Kontogeorgos, A., Patakas, A., & Ladavos, A. (2022). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), a useful tool for the authenticity of the origin of agricultural products and food. *FOODS* 11(22), 3705. <https://doi.org/10.3390/alimentos11223705>
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Aceite de oliva. Recuperado en <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/aceite-oliva-y-aceituna-mesa/aceite.aspx> (último acceso mayo 2025)
- Mirón, C., Sánchez, R., Prats, S., & Todolí, J.-L. (2020). Total polyphenol content and metals determination in Spanish virgin olive oils by means of a dispersive liquid-liquid aerosol phase extraction method and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 1094, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.10.009>
- Nasr, E. G., Epova, E. N., de Diego, A., Souissi, R., Hammami, M., Abderrazak, H., & Donard, O. F. X. (2021). Trace Elements Analysis of Tunisian and European Extra Virgin Olive Oils by ICP-MS and Chemometrics for Geographical Discrimination. *Foods*, 11(1), Article 82. <https://doi.org/10.3390/foods11010082>
- Nasr, E. G., gri, E. N., Larivière, D., Barre, J., Souissi, R., Abderrazzak, H., & Donard, O. F. X. (2024). Analytical strategies for the sensitive and accurate determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in olive oil by ion extraction, chromatographic separation and mass spectrometry with multicollector inductively coupled plasma. *Food Chemistry*, 458, 140247. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140247>
- Nasraoui, M. G., Epova, E. N., Sellitto, M., Lavialle, D., Hamami, M., Souissi, R., Abderrazzak, H., & Donard, O. F. X. (2022). Traceability studies of olive oil using inorganic and isotopic signatures: a review. *Molecules*, 27(6), 2014. <https://doi.org/10.3390/molecules27062014>

- Nocella, C., Cammisotto, V., Fianchini, L., D'Amico, A., Novo, M., Castellani, V., Stefanini, L., Violi, F., & Carnevale, R. (2018). *Extra Virgin Olive Oil and Cardiovascular Diseases: Benefits for Human Health*. *BENTHAM SCIENCE* 18(1), 4-13. <https://doi.org/10.2174/1871530317666171114121533>
- Picó, Y., & Barceló, D. (2020). Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry in environmental analysis: Focus on organic matter and microplastics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115964. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115964>
- Pinar, Z., Veyis, Y., Tekin, S., & Ertas, N. (2017). Determination of trace elements and stable carbon isotope ratios in virgin olive oils from western Turkey to authenticate geographical origin with a chemometric approach. *Food Analytical Methods*, 10(6), 1777–1787. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-0876-4>
- Piovesana, S., Montone, C. M., Antonelli, M., Cavaliere, C., La Barbera, G., Canepari, S., Samperi, R., Laganà, A., & Capriotti, A. L. (2019). Investigation of free seleno-amino acids in extra-virgin olive oil by mixed mode solid phase extraction cleanup and enantioselective hydrophilic interaction liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 278, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.053>
- Qiu, Q., & Zhang, Y. (2021). Trends in gas chromatography/mass spectrometry analysis of oils from different sources by pyrolysis of renewable energies, *Trends in Renewable Energies* 7 53-72. <http://dx.doi.org/10.17737/tre.2021.7.1.00127>
- Reglamento (UE) nº 2024/1143 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de noviembre de 2012, sobre los regímenes de calidad de los productos agrícolas y alimenticios. Recuperado en <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2012-82546> (último acceso abril 2025).
- Reglamento Delegado (UE) 2022/2104 de la Comisión en lo que respeta las normas de etiquetado del aceite de oliva. Recuperado en <https://www.boe.es/doue/2022/284/L00001-00022.pdf> (último acceso mayo 2025)
- Reglamento Delegado (UE) 2022/2105 de la Comisión en lo que respecta a las normas de comercialización del aceite de oliva. Recuperado de <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2022-81606> (último acceso abril 2025).
- Reglamento (UE) 2023/915 de la Comisión de 25 de abril de 2023 relativo a los límites máximos de determinados contaminantes en los alimentos. Recuperado en <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2023-80614> (último acceso abril 2025).
- Romani, A., Ieri, F., Urciuoli, S., Noce, A., Marrone, G., Nediani, C., & Bernini, R. (2019). Health Effects of Phenolic Compounds Found in Extra-Virgin Olive Oil, By-Products, and Leaf of *Olea europaea* L. *Nutrients*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/nu11081776>
- Rufino, F. (2019): *El mercado del aceite de oliva: Principales características nutricionales, comparación con sus sustitutivos más cercanos y análisis del consumo, importaciones y exportaciones*. Trabajo Fin de Grado Universidad de

Sevilla. <https://idus.us.es/server/api/core/bitstreams/025c1de4-8273-45b8-94be-97fb586f4bf8/content>

- Schmidt, L., Prestes, O. D., Augusti, P. R., & Moreira, J. C. F. (2023). Phenolic compounds and contaminants in olive oil and pomace - A narrative review of their biological and toxic effects. *Food Bioscience*, 53, 102636. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102636>
- Serreli, G., & Deiana, M. (2018). Biological Relevance of Extra Virgin Olive Oil Polyphenols Metabolites. *Antioxidants*, 7(12), 170. <https://doi.org/10.3390/antiox7120170>
- Serreli, G., & Deiana, M. (2018). Relevancia biológica de los metabolitos de los polifenoles del aceite de oliva virgen extra. *Antioxidantes*, 7(12), 170. <https://doi.org/10.3390/antiox7120170>
- Sighn, A. K. (2016). *Engineered Nanoparticles*. Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity <https://www.sciencedirect.com/book/9780128014066/engineered-nanoparticles#book-description>
- Solter, G. J., Lazzari, M., Giansante, L., Goodacre, R., Jones, A., Surricchio, G., Kell, D. B., & Bianchi, G. (1997). Determination of the geographical origin of Italian extra virgin olive oil using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, 159–170. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00975-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00975-8)
- Srivastava, S., Pandey, V. K., Singh, K., Dar, A. H., Dash, K. K., Shams, R., Mukarram Shaikh, A., & Kovács, B. (2024). Progress in detection technology for authentication of vegetable oils: A comprehensive review. *Heliyon*, 10(15). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34759>
- Tarapoulouzi, M., Skiada, V., Agriopoulou, S., Psomiadis, D., Rébufa, C., Roussos, S., Theocharis, CR, Katsaris, P. y Varzakas, T. (2021). Chemometric Discrimination of the Geographical Origin of Three Greek Cultivars of Olive Oils by Stable Isotope Ratio Analysis. *Foods*, 10 (2), 336. <https://doi.org/10.3390/foods10020336>
- Telloti, C., Tagliavini, S., Passarini, F., Salvi, S., & Rizzo, A. (2023). ICP-MS triple quadrupole as analytical technique to define trace and ultra-trace fingerprint of extra virgin olive oil. *Food Chemistry*, 402,134247. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134247>
- Torres, A., Romero, I., Sánchez, R., Beltrán, A., Guillena, G., & Todolí, J.-L. (2023). Multielemental analysis of oils and animal fat by using deep eutectic solvents assisted by an aerosol phase extraction procedure. *Talanta Open*, 7, 100234. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100234>
- Torres-Cobos, B., Bontempo, L., Roncaglia, A., Quintanilla-Casas, B., Servili, M., Guardiola, F., Vichi, S., & Tres, A. (2025). Innovative comparison of target stable isotope ratios vs. emerging sesquiterpene fingerprinting to authenticate virgin olive oil origin. *Food Chemistry*, 466, 143655. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.143655>
- Wadood, S. A., Boli, G., Xiaowen, Z., Hussain, I., & Yimin, W. (2020). Recent development in the application of analytical techniques for the traceability and authenticity of plant-based foods. *Microchemistry Journal*, 152, 104295. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104295>

- Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115–133. <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>
- Ziarati, P., Mirmohammad Makki, F., Vambol, S., & Vambol, V. (2019). Determination of toxic metals content in Iranian and Italian flavoured olive oil. *Acta Technologica Agriculturae*, 22(2), 64–69. <https://doi.org/10.2478/ata-2019-0012>