



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

CAPTURA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS VOLÁTILES EN ALIMENTOS COCINADOS. ESTUDIO PRELIMINAR.

Titulación: ITI Química Industrial
Alumno/a: Adrián Giménez Egido
Director/a/s: D. Isidro Ibarra Berrocal
Dña. M^a José Roca Hernández

Cartagena, 28 de Septiembre de 2012

Dña. M^a José Roca Hernández Doctora en CC Químicas y Personal Técnico del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica y **D. Isidro Ibarra Berrocal**, Doctor en CC Químicas y profesor del Área de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Cartagena, , como **directores del Proyecto Fin de Carrera** titulado: **“Captura y caracterización de compuestos aromáticos volátiles en alimentos cocinados. Estudio preliminar”**

HACEN CONSTAR:

Que el mencionado Proyecto, ha sido realizado por el alumno **Adrián Giménez Egido**, en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental utilizando las técnicas de análisis instrumental del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Cartagena, 8 octubre de 2012

Fdo.: M^a José Roca Hernández

Fdo.: Isidro Ibarra Berrocal

AGRADECIMIENTOS

A todos los que han creído en mí y me han apoyado siempre, en especial a mi familia y amigos, sobre todo a mi madre por su gran colaboración en la parte experimental que han sido mi gran apoyo, y por supuesto a los profesores M^a José Roca e Isidro Ibarra por su dedicación en este Proyecto.

ÍNDICE

I. Antecedentes.....	7
I.1. Alimentos.....	9
I.1.1. Aromas de los Alimentos. Generalidades.....	11
I.2. Formación de aromas.....	12
I.3. Captación de aromas. Tipos de captación.....	14
I.3.1 Captación pasiva.....	15
I.3.1.1. Microextracción en fase sólida (SPME).....	16
I.3.1.2. Extracción por absorción en barra agitadora (SBSE)..	24
I.3.2 Captación activa.....	27
I.3.2.1. Extracción Con Material Adsorbente.....	27
I.3.3 Técnicas de detección: Cromatografía de gases y espectrometría de masas.....	29
I.3.3.1 Índices de Retención Lineal en GC.....	38
II. Objetivos y Plan de trabajo.....	43
II.1 Objetivo del trabajo.....	45
II.2 Plan de trabajo.....	46
III. Material y métodos.....	47
III.1 Alimentos cocinados. Receta y preparación.....	49
III.2 Métodos de captación de aromas.....	53
III.2.1 Captación pasiva.....	54
III.2.2 Captación activa.....	55
III.3 Determinación del perfil aromático.....	58
IV. Resultados.....	63
IV.1 Influencia del método de captación de aromas sobre el perfil aromático total.....	65
IV.1.1. Captación pasiva.....	67
IV.1.2. Captación activa.....	68
IV.2. Aromas generados durante el cocinado.....	70
IV.2.1. Guisos: Cocidos y lentejas.....	73
IV.2.2. Postres: Bizcocho y arroz con leche.....	82
IV.2.3. Pan.....	91
IV.3. Resumen y conclusiones.....	95
V. Bibliografía.....	97

I. *Antecedentes*

I. ANTECEDENTES

I.1 Alimentos

Los alimentos presentes en la naturaleza pueden ser de diversa composición química pero tienen una serie de componentes comunes por los cuales se le puede agrupar en diferentes clases, algunos de estos componentes son: glúcidos, lípidos, proteínas, sales minerales, agua, además de muchos otros en cantidades más pequeñas (fig. I.1).

Los glúcidos son biomoléculas compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno, tienen enlaces de tipo covalente difíciles de romper pero que almacenan

gran cantidad de energía. Son componentes mayoritarios en alimentos como la patata, el azúcar o el arroz.

Los lípidos son un conjunto de moléculas orgánicas, la mayoría biomoléculas, compuestas principalmente por carbono e hidrógeno y en menor medida oxígeno, aunque también pueden contener fósforo, azufre y nitrógeno. Tienen como característica principal el ser hidrófobas (insolubles en agua) y solubles en disolventes orgánicos como la bencina, el benceno y el cloroformo. En los organismos vivos cumplen funciones de reserva energética, estructural y reguladora. Son componentes mayoritarios en alimentos como aceites y ceras.

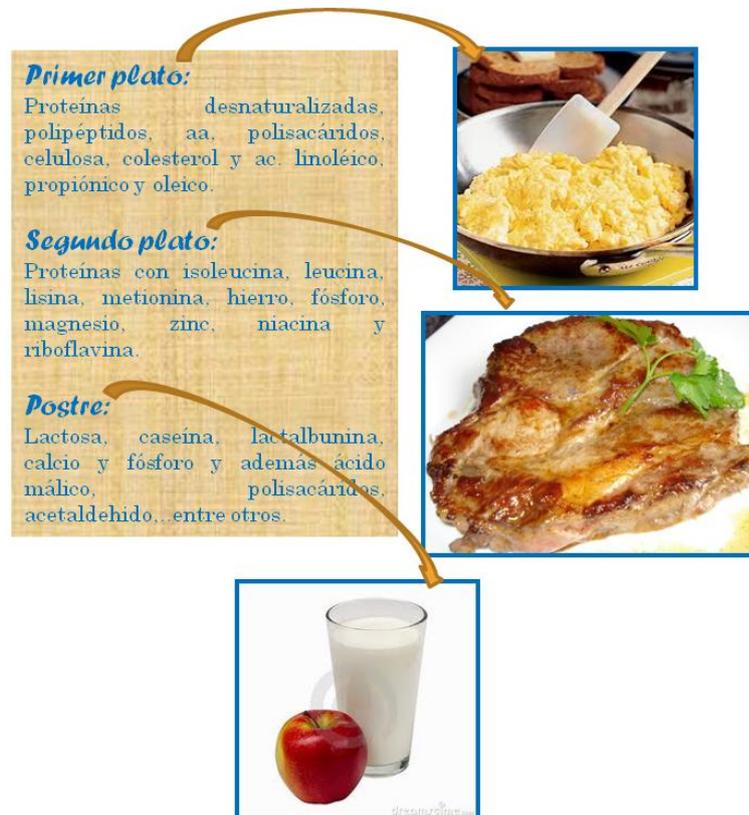


Figura I.1 Tipos de alimentos.

Las proteínas son macromoléculas formadas por cadenas lineales de aminoácidos que son moléculas formadas por un grupo amino ($-NH_2$) y un grupo carboxilo ($-COOH$), cumplen gran número de funciones en los organismos

de los seres vivos y son vitales para el crecimiento de estos. Son componentes mayoritarios en alimentos como carnes, pescados y productos lácteos.

El agua y las sales minerales se encuentran presentes en gran cantidad de alimentos y son muy importantes para su conservación.

I.1.1. Aromas de los Alimentos. Generalidades

El aroma, el gusto, el color o la textura juegan un papel determinante en los alimentos preparados. Los diferentes procesos tecnológicos utilizados para su fabricación: cocción, secado, ahumado, fermentación, esterilización, liofilización, pasteurización, almacenamiento,...entrañan reacciones químicas que modifican estas propiedades organolépticas, particularmente el aroma.

Estas reacciones tienen por precursores a las proteínas, los aminoácidos, los lípidos, los glúcidos, o las vitaminas entre otros. Las interacciones de los compuestos volátiles con sus precursores, el contenido de agua de los alimentos y la temperatura del tratamiento son factores que actúan sobre este proceso.

Los componentes volátiles no representan ponderadamente más que una ínfima fracción del producto alimentario (tabla I.1). Se encuentran normalmente en trazas y para ser determinados hay que recurrir a técnicas de captura, concentración y detección específicas, como es el caso de la cromatografía de gases.

<i>Compuestos volátiles y no volátiles de los alimentos</i>	
<u><i>Compuestos no volátiles</i></u>	<u><i>Compuestos volátiles</i></u>
<ul style="list-style-type: none">• Glúcidos• Lípidos• Proteínas, péptidos y aminoácidos• Vitaminas• Elementos minerales• Enzimas y nucleótidos• Colorantes• Antocianinas• Betalainas• Carotenoides	<ul style="list-style-type: none">• Hidrocarburos alifáticos y derivados• Hidrocarburos bencénicos y derivados• Terpenos• Heterociclos

Tabla I.1 Compuestos volátiles y no volátiles en los alimentos.

I.2. Formación de aromas

La formación de compuestos volátiles en los alimentos tiene lugar de dos formas diferentes:

a) Los **procesos enzimáticos y de fermentación** que intervienen en los alimentos en estado natural. Las enzimas juegan un papel muy importante en las propiedades organolépticas de los alimentos, especialmente en lácteos, bebidas fermentadas, carnes y frutas y productos cocinados.

En el curso del tratamiento térmico, secado y almacenado, los alimentos pierden en parte sus propiedades olfativas y gustativas. Es posible evitar estas pérdidas añadiendo enzimas o microorganismos adecuados [1].

b) **Reacciones de Maillard**, que se producen cuando los alimentos se someten a distintos tratamientos con el fin de prepararlos o conservarlos. El esquema global de esta reacción tiene lugar con los aminoácidos y azúcares reductores como precursores. Las diferentes etapas conducen por una parte, a la formación de compuestos volátiles que constituyen el aroma propiamente dicho; y, por otra, a la formación de pigmentos pardos, los melanoidinos (fig. I.2).

La primera etapa es la formación de una base de schiff que después de la deshidratación catalizada por ácido conduce a N-glicosilaminas a partir de glucosa y a N-fructosilaminas a partir de fructosa. Estas últimas se reordenan respectivamente dando lugar a los intermediarios de Amadori y de Heyns.

Los intermediarios se sintetizan, en general, por calentamiento de aminoácido del metanol anhidro en presencia de un ligero exceso de azúcar pues esta desaparece más rápidamente que el aminoácido. Estos intermediarios constituyen la piedra angular de la química de los aromas.

Según el tipo de aminoácidos y azúcares, se obtienen olores variados. Con la fructosa, dominan los olores de quemado, asado y caramelo, mientras que con la D-arabinosa-hexosulosa, se registran los olores florales, afrutados y azucarados. Los aminoácidos sulfurados juegan un papel importante en el aroma de la carne pues liberan sulfuro de hidrógeno que en presencia de azúcares da lugar a numerosos productos volátiles.

Los aminoácidos más reactivos son por orden decreciente:

Lisina > arginina > ácido glutámico > prolina

Entre los azúcares, las pentosas son más reactivas que las hexosas. La glucosa reacciona más rápidamente que la maltosa y la maltotriosa.

Los tratamientos térmicos no afectan solo a los azúcares y aminoácidos sino también a todos los demás constituyentes de los alimentos, especialmente a vitaminas, lípidos, etc. El ácido deshidro-L-ascórbico reacciona con los aminoácidos y contribuye, por ello al ennegrecimiento de los alimentos.

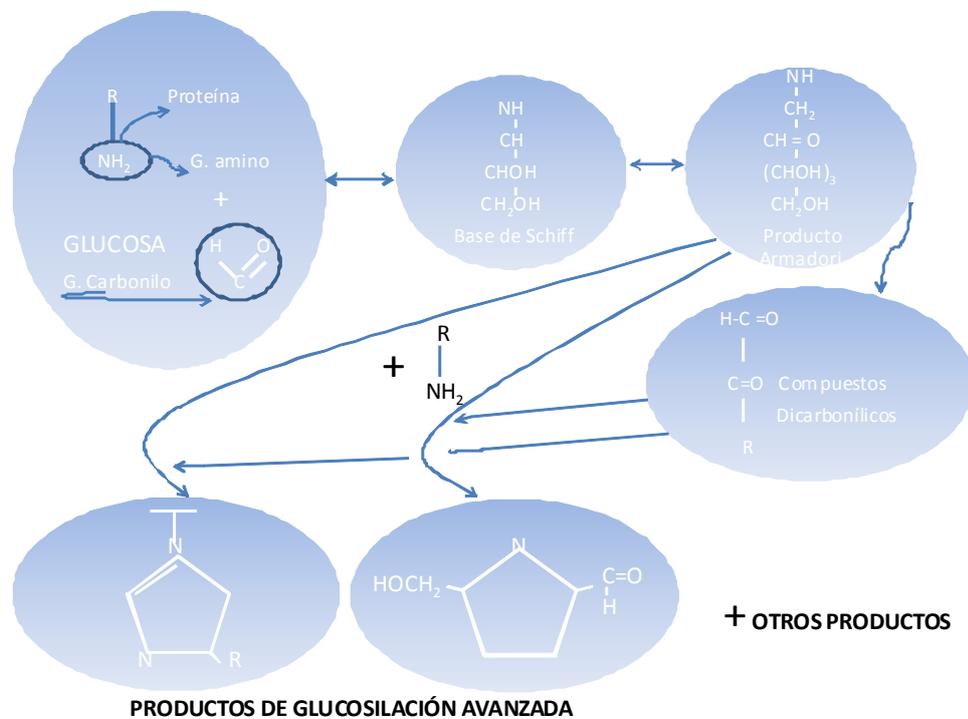


Figura I.2. Esquema reacción de Maillard.

I.3. Captación de Aromas. Tipos de Captación

Es conocido que el sabor de los alimentos (*flavor*) está asociado a la sensación que percibimos al ingerir comida principalmente por los sentidos del gusto y el olfato. Según una reciente revisión realizada por Jelén *et al.* (2012) [16], la mayoría de las investigaciones asociadas a este término se han enfocado, hasta el momento, en los componentes aromáticos. En la última década (desde 2001) ha habido más de 60 revisiones centradas en el sabor de los alimentos. De ellas la gran mayoría se han dedicado al sabor y aroma de ciertos alimentos en concreto (por ejemplo vino, quesos, yogur, mantequilla) frutas (manzana, fresa, kiwi, aceite de oliva, cerveza, zumo de uva, zumo de naranja exprimido a mano), cacao, chocolate, té, panes, arroz, hierbas y compuestos responsables de la

formación de malos sabores en diferentes alimentos. Y muy pocas al estudio del conjunto de varios de ellos.

I.3.1. Captación Pasiva

El muestreo pasivo consiste en la recogida sobre un lecho adsorbente de los gases o vapores del ambiente, a velocidad controlada por el proceso físico de la difusión molecular, a través de una capa estática de aire o por permeación a través de una membrana sin que en ninguno de los casos se provoque el movimiento activo del aire a través del muestreador, es decir, sin la necesidad de utilizar una bomba de aspiración.

Estos muestreadores suelen basarse en un soporte que precede al lecho adsorbente donde se adsorberán los volátiles.

Es un tipo de muestreo más económico que el activo ya que no necesitamos usar una bomba de aspiración, son idóneos para su utilización durante tiempos de toma de muestra prolongados. Existen distintas técnicas para la extracción de los componentes volátiles del medio ambiente, tal es el caso de mediante muestreo pasivos algunas de las más modernas utilizadas y eficaces son las siguientes [2].

I.3.1.1. *Microextracción en fase sólida (SPME)*

La microextracción en fase sólida (SPME por sus siglas en inglés) es una técnica de captación de componentes volátiles, desarrollada en 1990 por Pawliszyn que ha permitido aumentar el rango de detección y ahorrar mucho tiempo de preparación de muestra. Ofrece una rápida transferencia de masa durante la extracción y desorción y facilita el manejo e introducción directa en los instrumentos de medida.

La técnica de microextracción en fase sólida ha sido aplicada al muestreo pasivo de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) en aire, y está demostrando

ser muy útil para la evaluación de la exposición ambiental a este tipo de compuestos [3].

Pero la SPME debido a su potencial en el análisis de sabor: preparación de muestras rápido, alta sensibilidad, factor de enriquecimiento de alta frecuencia y posibilidad de automatización; resulta ser también una herramienta atractiva en la caracterización de los componentes del aroma y sabor en los alimentos.

Esta técnica presenta una serie de ventajas frente a las técnicas a otras técnicas de preconcentración ya que es muy simple, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa del uso de disolventes orgánicos como necesitan otras técnicas de preconcentración [4, 5]. Además, debido a su diseño, es fácilmente transportable por lo que la hace una técnica muy adecuada para realizar análisis de campo [5, 6 ,7] Otra ventaja que presenta es la posibilidad de utilizarse con todos los tipos de muestras, ya sean gaseosas como por ejemplo aire [7,8] o el aliento; líquidas como aguas o bebidas [9, 10]; o sólidas como sedimentos, alimentos, etc. [11, 12].

Se puede aplicar a la determinación de compuestos de diferente volatilidad [4, 5]. Como inconveniente se puede mencionar que debido a la limitada capacidad de las fibras (la cantidad de recubrimiento es muy pequeña) en ocasiones no se obtienen unos límites de detección bajos, sobre todo si la SPME se utiliza combinada con la cromatografía de líquidos [4]; o la fragilidad de la fibra, la cual puede ser dañada fácilmente disminuyendo su tiempo de vida, su elevado coste y los posibles efectos de memoria [13].

El dispositivo empleado consiste en una fibra de silicato fundido (generalmente de 1 cm de longitud y 0,11 mm de diámetro) químicamente inerte recubierta con un polímero sorbente, extrayendo la muestra a analizar directamente del recubrimiento de la fibra, este recubrimiento polimérico de la fibra podríamos decir que actúa como una esponja concentrando los analitos orgánicos en su superficie durante la absorción o adsorción de la matriz.

En el mecanismo la fibra se sitúa en el interior de una aguja de acero inoxidable (ver fig.I.3). Esta aguja forma parte de una jeringa especialmente diseñada para transportar y maneja la fibra. Este dispositivo fue comercializado por Supelco en el año 1993.

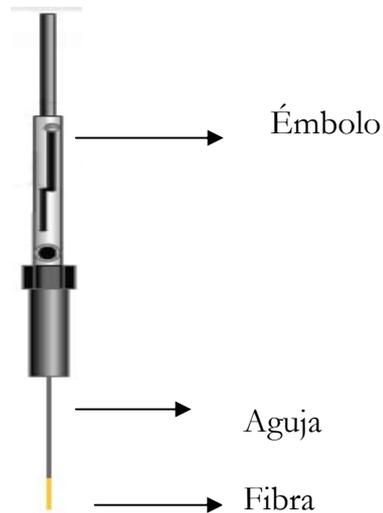


Figura I.3. Mecanismo SPME.

Existen básicamente dos modos de extracción posibles en SPME, introduciendo la fibra directamente en la muestra o bien en el espacio de cabeza (*headspace*).

El modelo matemático que explica la dinámica del proceso de absorción cuando la fibra se introduce directamente en la muestra fue desarrollado por Louch *et al.* [14] y en él se confirma la relación lineal que existe entre la cantidad de analito absorbida por la fibra en el estado de equilibrio y la concentración de éste en la muestra. Esta afirmación se muestra reflejada en la siguiente ecuación (1):

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

donde n son los moles de analito absorbidos por la fibra, V_f y V_s son los volúmenes de fibra y de muestra respectivamente, K_{fs} es el coeficiente de partición del analito entre la fibra y la muestra y C_0 es la concentración inicial de analito en la muestra.

En la ecuación (1) se asume que la matriz de la muestra es una única fase homogénea y no se considera el efecto del espacio de cabeza. El modelo matemático del proceso de SPME cuando los analitos se extraen del espacio de cabeza fue desarrollado posteriormente y las ecuaciones y conclusiones a las que se llega son similares a las de la extracción por inmersión pero teniendo en cuenta una tercera fase gaseosa [5,15].

En las condiciones de trabajo de la SPME, generalmente se cumple que $V_s \gg K_{fs} V_f$ ya que en la mayoría de los casos V_f es mucho más pequeño que V_s por lo que la ecuación (1) se transforma en la siguiente (2):

$$n = K_{fs} V_f C_0$$

En la ecuación (2) se puede observar que la cantidad de analito extraída (n) es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra e independiente del volumen de muestra. Esta aproximación no es válida en el caso en que los analitos a determinar tengan valores de K_{fs} muy elevados (gran afinidad por la fibra) y se estén utilizando volúmenes de muestra muy pequeños.

Otro factor que se debe tener en cuenta es el hecho de que no en todos los tipos de fibras existentes actualmente la extracción de los analitos se realiza mediante un proceso de absorción, que es lo que se considera en este modelo matemático. Así, existen fibras, que se mencionarán posteriormente, en las que la extracción de los analitos se produce mediante un proceso de adsorción por lo que en estos casos el modelo matemático que explica el proceso de extracción es ligeramente diferente [16, 17].

En el proceso de SPME se pueden diferenciar principalmente dos etapas: una primera etapa de extracción en la que la fibra recubierta del sorbente se pone en contacto con la muestra durante un tiempo y temperatura determinadas, de manera que se produce una migración de los analitos desde la solución a la fibra hasta que se alcanza la situación de equilibrio. Después de esta primera etapa, se realiza la desorción de los analitos retenidos por la fibra.

Como ya se ha comentado anteriormente, existen dos formas básicas de realizar la extracción en SPME: extracción por inmersión directa o bien del espacio de cabeza (HS-SPME).

El modo de extracción HS-SPME también permite proteger la fibra de estos compuestos de elevado peso molecular u otras interferencias no volátiles. Además permite modificar la matriz de la muestra, como por ejemplo variando el pH, sin dañar la fibra. Este modo de extracción es muy útil para el análisis de muestras sólidas como sedimentos o alimentos [5, 18] o muestras biológicas [19,20] donde la interferencia de la matriz es importante, pero está restringido a compuestos volátiles o semivolátiles. En la Figura I.4 se muestra una ilustración del proceso de SPME por inmersión y espacio de cabeza.

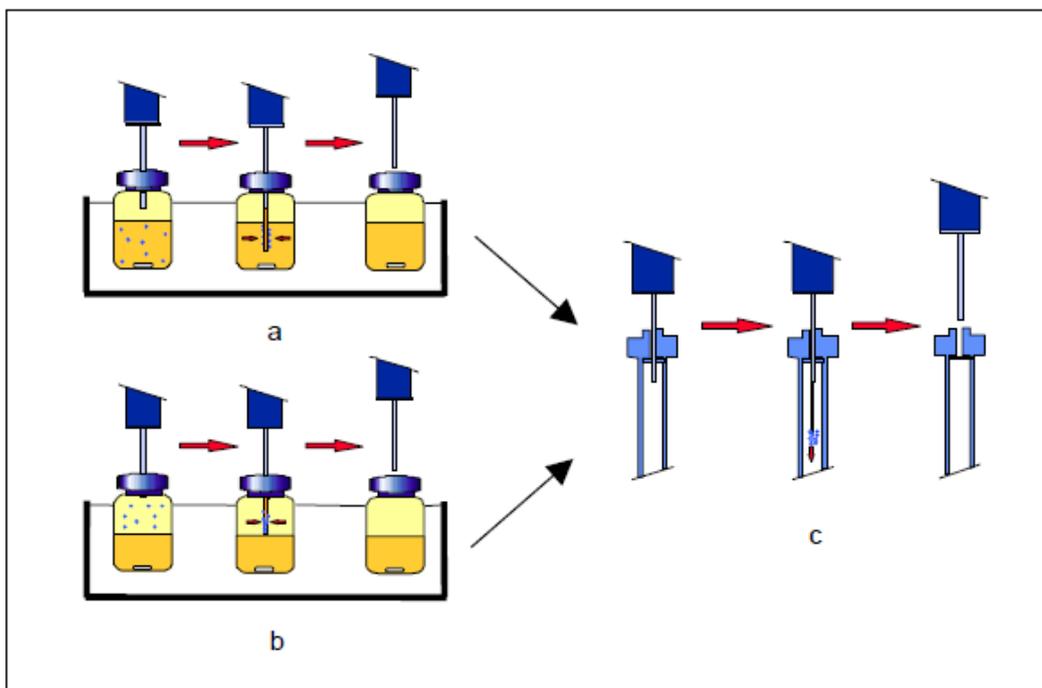


Figura I.4 Mecanismo de fibra.

El proceso de extracción de los volátiles es sencillo, la fibra se encuentra inicialmente en el interior en el interior de la jeringuilla, se desplaza el émbolo y se expone la fibra al ambiente donde se encuentran los volátiles con un tiempo de exposición suficiente. Una vez terminado el proceso de adsorción, la fibra se introduce de nuevo en la aguja metálica, se extrae del vial y se introduce en el aparato en el cual tendrá lugar la desorción, en este caso la desorción se realiza en un cromatógrafo de gases donde se produce una desorción térmica para cuantificar los volátiles más representativos comparando su espectro con los de la base de datos del cromatógrafo obteniendo un índice de coincidencia reflejado en los datos volcados por el ordenador.

El recubrimiento de la fibra determina en gran parte los analitos que pueden ser separados durante la exposición. Existen tres tipos principales de fibras (tabla I.2) incluyendo la apolar de polidimetilsiloxano, las semipolares de

mezcla polidimetilsiloxano-divinilbenceno y las polares de carbowax-divinilbenceno y carbowax-resina templada.

Fase estacionaria / espesor	T ² máxima de uso	Polaridad ³	Uso recomendado
Polidimetilsiloxano (PDMS)			
100 μm , fase no enlazada	280 °C	No polar	GC/HPLC
30 μm , fase no enlazada	280 °C	No polar	GC/HPLC
7 μm , fase enlazada	340 °C	No polar	GC/HPLC
Polidimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB)			
65 μm , fase parcialmente entrecruzada	270 °C	Bipolar	GC
60 μm , fase parcialmente entrecruzada	-	Bipolar	HPLC
65 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i> ¹)	270 °C	Bipolar	GC
Poliacrilato (PA)			
85 μm , fase parcialmente entrecruzada	320 °C	Polar	GC/HPLC
Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS)			
75 μm , fase parcialmente entrecruzada	320 °C	Bipolar	GC
85 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i> ¹)	320 °C	Bipolar	GC
Carbowax/Divinilbenzene (CW/DVB)			
65 μm , fase parcialmente entrecruzada	265 °C	Polar	GC
70 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i> ¹)	265 °C	Polar	GC
Carbowax/Templated Resin (CW/TPR)			
50 μm , fase parcialmente entrecruzada	-	Polar	HPLC
Divinilbenceno/Carboxen/Polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS)			
50/30 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i> ¹)	270 °C	Bipolar	GC
50/30 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i> ¹) ²	270 °C	Bipolar	GC

¹ Fibras *Stableflex*: el recubrimiento está depositado sobre una fibra de sílice fundida flexible.

² Longitud especial de 2 cm.

³ Extraído de la referencia [3].

Tabla I.2 Tipos de recubrimientos.

Recientemente han sido descubiertas más fases sorbentes para recubrir las fibras de SPME, por ejemplo, los nanotubos de carbón y líquidos iónicos.

La microextracción en fase sólida se puede llevar a cabo manualmente o por medio de un automuestreador.

La extracción de los analitos de la muestra mediante las fibras de PDMS se debe principalmente a un fenómeno de absorción [17, 21] aunque algunos autores han indicado que la extracción de algunos analitos (sobre todo si son muy apolares) puede realizarse vía adsorción ya que existe una cierta competitividad entre ambos efectos [22, 23]. En la figura I.5 se clasifican las fibras comerciales según si el proceso de extracción se produce mayoritariamente por absorción o adsorción.

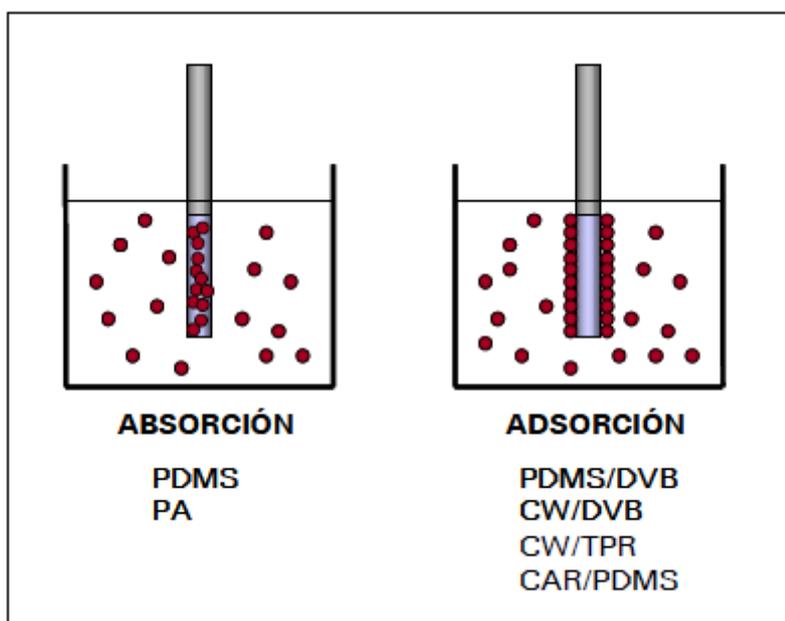


Figura I.5. Mecanismo por adsorción o absorción.

Las fibras de PA, en cambio, son adecuadas para analitos polares y, aunque el recubrimiento es un polímero sólido, su baja densidad hace que los analitos sean absorbidos por la fibra al igual que en las fibras de PDMS [16, 18, 24,]. Sin embargo, los coeficientes de difusión de los analitos en las fibras de PA son menores que los que poseen los analitos en las fibras de PDMS por lo que en general los tiempos de extracción son mayores para los compuestos volátiles en

el espacio de cabeza [24]. Las fibras en las que se combina más de un polímero, como por ejemplo las de PDMS/DVB o CW/DVB, son más adecuadas para la determinación de analitos volátiles ya que, a diferencia de las fibras de PDMS y PA, la principal interacción entre la fibra y los analitos se produce por adsorción, ya que son polímeros sólidos [5, 18]. En general, en este tipo de fibras, los coeficientes de distribución de los analitos son mayores que los que presentan las fibras de PDMS. El principal inconveniente es el intervalo lineal dinámico, que es menor que en las fibras de absorción, y los problemas de desplazamiento que presentan [1]. En la Figura I.6 se muestran unas reglas generales que pueden ser usadas para la selección de la fibra más adecuada para cada aplicación en función de la polaridad y volatilidad de los analitos.

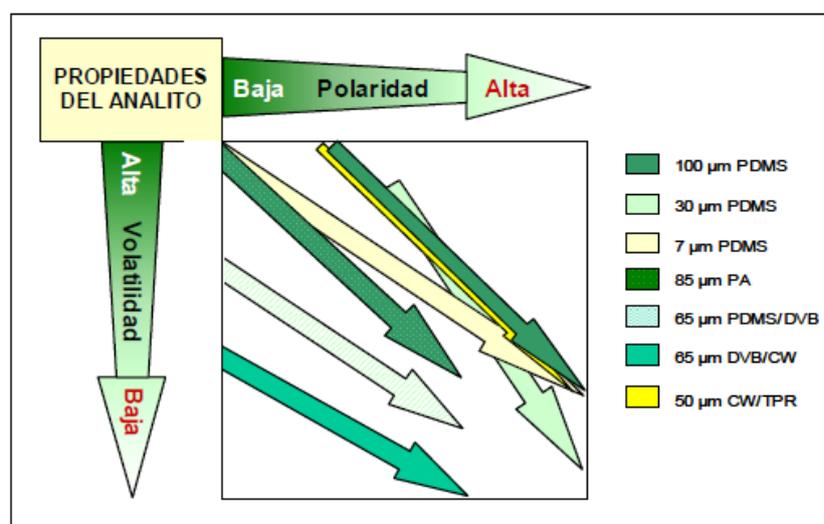


Figura I.6. Tipos de fibras en función de la polaridad y volatilidad de los analitos.

I.3.1.2. Extracción por absorción en barra agitadora (SBSE)

La técnica denominada extracción por absorción en barra agitadora (SBSE por sus siglas en inglés) se basa, al igual que la SPME, en el uso de un polímero absorbente apolar, el polidimetilsiloxano (PDMS), como medio de extracción de los analitos de muestras líquidas y gaseosas [26, 27, 28]. El PDMS presenta una serie de características que lo hacen ser el material absorbente más comúnmente usado para este tipo de técnicas. Entre ellas destacan su carácter inerte, lo que reduce el riesgo de que se generen compuestos sobre su superficie; que es bastante fácil de sintetizar, por lo que las diferencias entre los diferentes fabricantes en cuanto a consistencia y reproducibilidad son mínimas; o que los productos de degradación son bastante fáciles de identificar por espectrometría de masas.

La SBSE no es la primera técnica que se basa en el uso del PDMS como medio de extracción. Antes que ella se desarrollaron varias técnicas. En primer lugar se desarrolló la trampa tubular abierta (open tubular Fundamentos teóricos y antecedentes trapping, OTT). En esta técnica se utiliza una especie de columna capilar abierta, con PDMS en su pared interna. Posteriormente se desarrolló la anteriormente mencionada SPME que basa su funcionamiento, como ya hemos explicado, en que el PDMS se disponía en la superficie de una aguja de un dispositivo parecido a una jeringa. Y más adelante, pero previa a la SBSE, se desarrolló la extracción en fase de goma (gum-phase extraction, GPE), basada en el uso de unos lechos empaquetados formados de partículas 100% de PDMS.

Finalmente, a principios de los 90 se desarrolló el método de extracción por absorción en barra agitadora (SBSE), con la sensibilidad de los lechos empaquetados de PDMS, y con el rango de aplicación (en términos de volatilidad) de la SPME.

Se incorporaron unas barras agitadoras (fig.I.7) a un tubo de vidrio con un diámetro externo de 1,2 mm, y recubierto con una capa de 1 mm de PDMS, proporcionando una anchura total a la barra agitadora de 3,2 mm de diámetro

externo. Las barras agitadoras se introducen en las muestras acuosas y la extracción tiene lugar mediante agitación de la barra en el interior del líquido.

La cantidad de PDMS puede variar con la longitud, típicamente de 10 mm (55 μ l de PDMS) hasta 40 mm (219 μ l de PDMS) las cuales se aplican respectivamente a pequeños y grandes volúmenes.

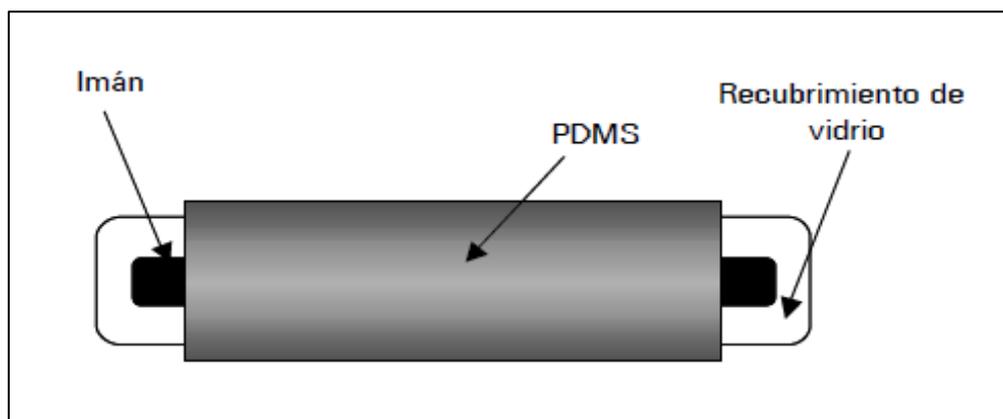


Figura I.7. Barra agitadora.

Después de un determinado tiempo de agitación, la barra se saca de la muestra, se introduce en un tubo de vidrio y se transfiere a un instrumento de desorción térmica, donde los analitos son térmicamente retirados de la barra. Posteriormente ocurre un proceso de crioconcentración (normalmente con nitrógeno líquido), para que los analitos vuelvan a ser reconcentrados antes de entrar en el cromatógrafo. De esta forma se consiguen picos analíticos mucho más estrechos. Finalmente, y tras un golpe de calor, los analitos son transferidos al cromatógrafo de gases acoplado a detección con espectrometría de masas.

La SBSE presenta una serie de ventajas claras frente al resto de las técnicas extractivas estudiadas en el presente capítulo. Para empezar, no emplea disolventes, al contrario que la SPE, esto conlleva que presenten menor posibilidad de contaminación o de formación de artefactos durante el proceso de

extracción. También, por esta misma razón, es una técnica mucho más agradecida con el medio ambiente, ya que no genera residuos de ningún tipo. Otra ventaja que posee, es su elevado grado de automatización, lo que la hace una técnica sencilla de usar, rápida y repetitiva. Además, casi no requiere manipulación de la muestra por parte del analista, ni precisa de tratamiento de muestra previo. Esto hace que la posibilidad de error analítico disminuya enormemente.

Comparándola con la SPME, la SBSE presenta una mayor sensibilidad analítica, es decir alcanza límites de detección y cuantificación mucho más bajos. Esto se debe a que en la SBSE la cantidad de PDMS empleada es bastante superior, por lo que la capacidad extractiva también lo es.

En contrapartida, y debido también al uso del PDMS, la SBSE presenta una clara desventaja frente a otras técnicas extractivas. Esta es la capacidad limitada de extracción que posee sobre sustancias polares, dado el marcado carácter apolar del PDMS, único absorbente utilizado hasta la fecha. Este problema se palia en cierto modo gracias a que la cantidad de PDMS usada en la técnica es muy elevada, por lo que, aunque en menor medida, también se logran extraer sustancias con carácter polar. Otra desventaja de la técnica es que, debido a su naturaleza, se precisa de un proceso previo de optimización, tanto de las condiciones de extracción (tiempo de extracción, velocidad de agitación, temperatura, etc.) como de las condiciones de desorción (temperatura de desorción, tiempo de desorción, temperatura de crioconcentración, etc.) para cada caso concreto. Esto hace que carezca de la posibilidad de una aplicación inmediata a un caso que no haya sido previamente estudiado.

I.3.2. Captación Activa

El muestreo activo está basado en la captación de los volátiles presentes en el ambiente, utilizando para ello una bomba de aspiración que fuerza el paso de aire a través de un dispositivo de retención apropiado. Estos dispositivos pueden ser tubos adsorbentes o filtros tratados [29].

Para este tipo de toma de muestra es importante que el caudal y la duración se elijan de manera que no se supere la capacidad del medio de retención, siendo el principal requerimiento para una bomba de aspiración, que sea capaz de mantener constante su caudal durante todo el período de muestreo.

En cuanto a los medios para la recogida de muestras, de entre los mencionados, el más habitualmente elegido para gases y vapores suele ser el empleo de tubos rellenos de adsorbentes sólidos ya que facilitan enormemente la captación y transporte de la muestra además de su posterior análisis.

El método de extracción más utilizado en el tipo de muestreo activo es el de extracción con un material sorbente.

I.3.2.1. Extracción Con Material Adsorbente

En este tipo de extracción se suele utilizar un tubo de vidrio como soporte, relleno de un material adsorbente como por ejemplo tenax o carbon activo que poseen una gran superficie específica.

La adsorción es un fenómeno físico en el que las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie del sólido (adsorbente) mediante fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles.

La selección del tipo de adsorbente depende de varios factores como el volumen de aire a captar, la estabilidad del analito durante el muestreo, afinidad al agua y eficacia de desorción [30].

La toma de muestra para este tipo de extracción gaseosa se puede realizar de dos formas diferentes, usando un muestreador pasivo o usando o activo [31].

Los tubos adsorbentes suelen tener dos secciones, si los compuestos quedan retenidos en la segunda, se supone que la primera sección ha quedado saturada, en el caso de vapores orgánicos. Existen distintos tipos de adsorbentes (fig. I.8), el carbón activado es el más usado para concentrar y almacenar vapores orgánicos y como es no polar, tomar muestras en ambientes con humedad relativa alta no ofrece los problemas que da la sílica gel. Por su parte el Tenax es usado para muestrear bajos niveles de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), es no polar y el vapor de agua no afecta el muestreo.

Adsorbente sólido	Especificaciones	Afinidad por el agua	Aplicaciones
Sílica gel	hidróxido de sílice deshidratada	hidrofilico	VOC polares
Alúmina	óxido de aluminio	hidrofilico	VOC polares
Florisil		hidrofilico	VOC polares
Carbón activado		hidrofilico	VOC C6 y superiores
Tenax (TA, GR, GC)	óxido de poli-2,6-difenilfenileno	hidrofóbico	VOC
Porapak	resina macrorreticular	hidrofóbico	
Amberlite XAD-2	resina poliaromática	hidrofóbico	SVOC
Ambersorb	tamiz molecular de carbono	ligeramente hidrofilico	
Carbotrap (B, C, F)	negro de carbono grafitizado	ligeramente hidrofilico	hidrocarburos C4 y superiores, PCB
Carbosieve S-II y S-III	tamiz molecular de carbono	ligeramente hidrofilico	compuestos orgánicos ligeros
Chromosorb 102 y 106	poliestireno divinilbenceno	hidrofóbico	
Thermosorb/N	mezcla de silicatos metálicos con inhibidor de nitrosación		nitrosaminas
Thermosorb/A			aminas
Anasorb 747, CMS, 727		hidrofilico	cetonas, alcoholes, terpenos
Carboxenos 563, 564, 569, 1000, 1001, 1002 y otros		hidrofóbico	VVOC, hidrofluorocarbonos hidroclorofluorocarbonos

Figura I.8. Tipos de adsorbentes sólidos

I.3.3. Técnicas de Detección: Cromatografía de Gases- Espectrometrías de masas

Una vez captados los componentes volátiles con cualquiera de las diferentes técnicas de captación anteriormente descritas, es necesario proceder a su desorción para su posterior análisis. La técnica por excelencia empleada para la determinación analítica de los distintos compuestos extraídos es la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas como detector (fig. I.9).

El primer trabajo en el que se hace pasar una fase móvil gaseosa a través de una columna data de 1951, dando lugar a la técnica conocida como cromatografía de gases. Esta técnica, descrita por Martin y James en 1952, es en la actualidad en método usado ampliamente para la separación de los componentes volátiles y semivolátiles de una muestra. La combinación de altas resoluciones, sensibilidad y tiempos de análisis cortos la ha convertido una técnica de rutina usada en la mayoría de los laboratorios químicos.

A menudo la cromatografía de gases se emplea para confirmar de la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas. Una de las dificultades de esta comparación es que puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones idénticas, lo que llevaría a identificaciones erróneas. En consecuencia, las mejores técnicas de análisis cualitativo son aquellas que combinan la capacidad de separación de la cromatografía con la capacidad de la identificación de técnicas como la espectroscopía de masas (técnicas acopladas).

Por otra parte, también se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes individuales presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los correspondientes patrones.



Figura I.9. Cromatógrafo-espectrómetro de masas utilizado en el laboratorio.

A tal efecto, se pueden emplear diferentes detectores basados generalmente en la medida de una determinada propiedad física de los componentes a analizar. Algunos de ellos son universales, mientras que otros resultan más selectivos y responden únicamente a algunos de los componentes de una mezcla. En este sentido, la espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases puede resultar un detector universal para la cuantificación de sustancias orgánicas si se registran el total de los iones generados (modo TIC) o bien un detector más específico cuando se seleccionan unos iones de masa determinada (modo SIR).

Columna Cromatográfica

En cromatografía de gases se combina un análisis basado en los tiempos de retención en columna según la polaridad de los distintos componentes de la muestra recogida y su índice de volatilidad con el posterior análisis de estos en el

espectrómetro de masas donde se obtiene su huella electrónica para poder compararla con las presentes en la base de datos.

La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. En esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna. Actualmente, las más empleadas son las columnas capilares.

A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna [32].

Existen dos tipos de cromatografía de gases (GC): la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (GC). En la GSC la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La GLC utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte [33].

La columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria (fig. I.10, fig. I.11).

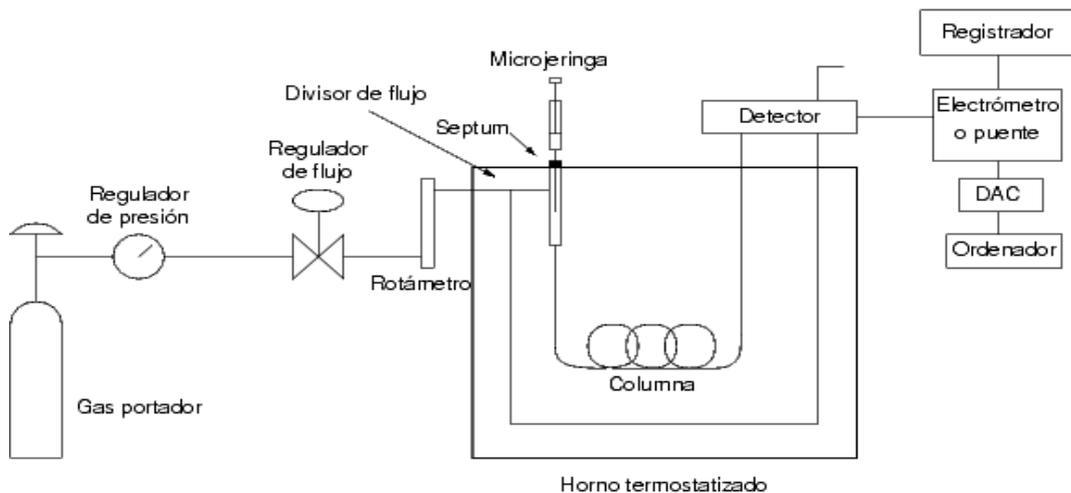


Figura I.10. Esquema de un sistema cromatográfico.

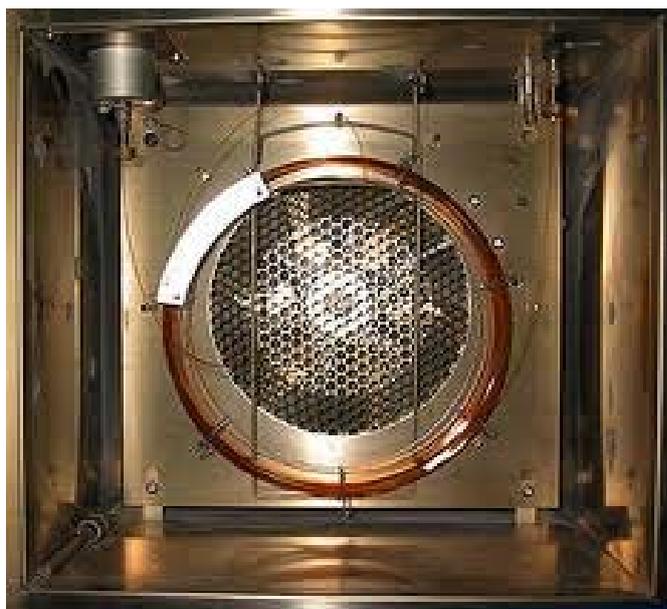


Figura I.11 Horno de un cromatógrafo de gases con columna capilar instalada.

Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los

débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

Existen tres técnicas básicas de inyección de muestras (líquidas o gaseosas) en columnas capilares: split, split-less y on column. Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización. El sistema split desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna. El método split-less dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles. La inyección on-column se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles.

La temperatura es una variable importante, ya que de ella va a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Para ello, debe ajustarse con una precisión de décimas de grado. Dicha temperatura depende del punto de ebullición del analito o analitos, como también la máxima temperatura de funcionamiento de la columna (fase estacionaria), y por lo general se ajusta a un valor igual o ligeramente superior a él. Para estos valores, el tiempo de elución va a oscilar entre 2 y 30-40 minutos. Si tenemos varios componentes con diferentes puntos de ebullición, se ajusta la llamada rampa de temperatura con lo cual ésta va aumentando ya sea de forma continua o por etapas. En muchas ocasiones, el ajustar correctamente la rampa puede significar separar bien o no los diferentes analitos. Es recomendable utilizar temperaturas bajas para la elución ya que aunque a mayor temperatura la elución es más rápida, se corre el riesgo de descomponer el analito.

Espectrómetro de Masas

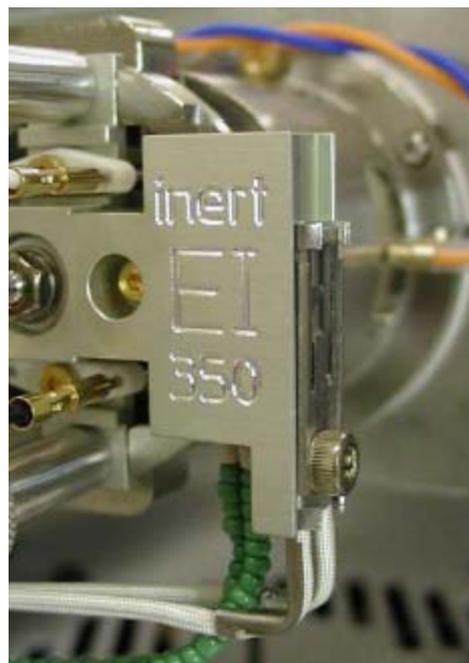
La espectrometría de masas es una técnica experimental que permite la medición de iones derivados de moléculas. El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto. Con frecuencia se encuentra como detector de un cromatógrafo de gases, en una técnica híbrida conocida por sus iniciales en inglés, GC-MS [34].

La espectrometría de masas (MS) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Esta técnica se utiliza no sólo en investigación, sino también en análisis de rutina de los procesos industriales, en control de calidad, etc.

Sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula.
- Cuantitativa: permite medir la concentración de las sustancias.
- Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb y en casos específicos se puede llegar hasta ppt e incluso ppq.
- Universal y específico.
- Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
- Suministra información isotópica.
- Es una técnica rápida: se puede realizar un espectro en décimas de segundo, por lo que puede monitorizarse para obtener información en tiempo real sobre la composición de una mezcla de gases.

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas.



Además de moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. El espectro de masas (fig. I.12) puede almacenarse en la memoria del ordenador para compararse con los espectros de una colección de espectros (o librería) y proceder a su identificación o puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula que le dio origen [35].

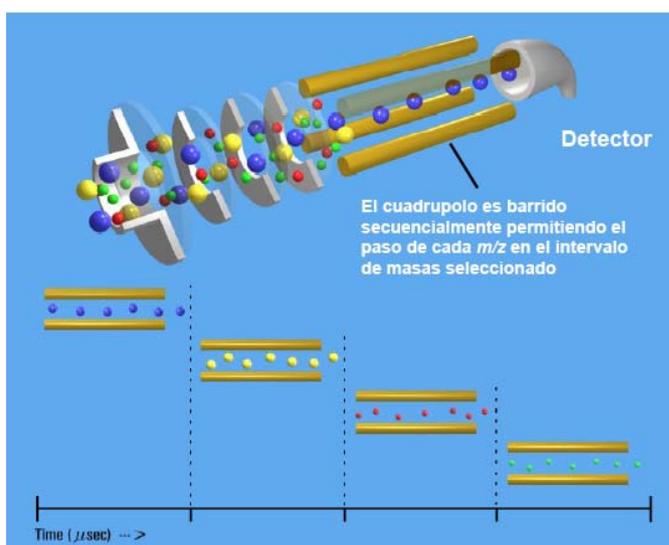
En la industria es altamente utilizada esta técnica en el análisis elemental de semiconductores, biosensores y cadenas poliméricas complejas. Drogas, fármacos, productos de síntesis química, pesticidas, plaguicidas, análisis forense,

contaminación medioambiental, perfumes y todo tipo de analitos que sean susceptibles de pasar a fase vapor e ionizarse sin descomponerse.

Un espectrómetro de masas tiene tres componentes fundamentales: la fuente de ionización, el analizador de masa y el detector [36].

- La fente de iones es el elemento del espectrómetro que ioniza el material a ser analizado (el analito). Luego los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total.
- El analizador de masa es la pieza más flexible del espectrómetro de masa. Utiliza un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas de una cierta manera. La fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos es definida por la fuerza de Lorentz.

Los instrumentos del área cambian la dirección de los iones que están volando a través del analizador total. Los iones incorporan un campo magnético o el campo eléctrico que dobla las trayectorias del ion dependientes en su masa y carga, desviando la mudanza



más rápida, iones más ligeros más. Así, el analizador dirige las partículas al detector, variando un campo eléctrico o magnético que se basa en el cociente masa/carga (m/z).

- El elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. En un instrumento de exploración la señal

es producida en el detector durante la trayectoria de la misma (en qué m/z) y producirá un espectro de masa, un expediente del m/z 's en el cual los iones están presentes. Típicamente, se utiliza un cierto tipo de multiplicador de electrones (electromultiplicador), aunque se han empleado otros detectores (como las tazas de Faraday).

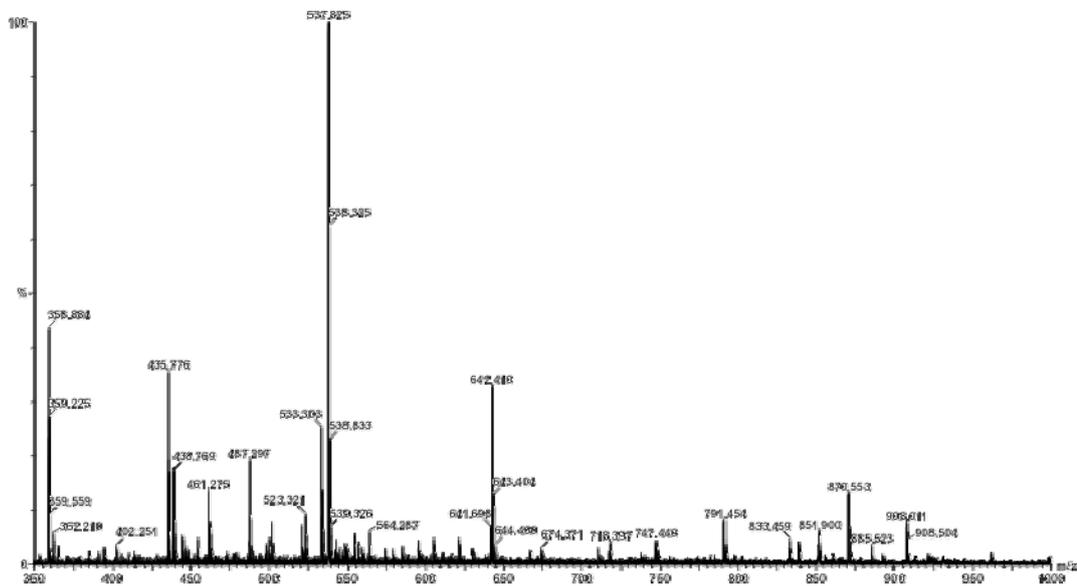


Figura I.12. Espectro de masas.

Como anteriormente se ha indicado la cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos

muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar.

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (“Gas Chromatography”) y MS (“Mass Spectrometry”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas [35].

I.3.3.1. Índices de Retención Lineal en Cromatografía de Gases

El índice de retención fue propuesto por primera vez por Kovats en 1958 [6] como un parámetro para identificar solutos a partir de los cromatogramas en condiciones isotermas y se denominó Índice de Kóvats (KI). Estos valores calculados reciben comúnmente otros nombres en la literatura como índice de retención (I), índice de retención lineal (LRI) o programado, índice de retención por temperatura (pTRI o IT).

El cálculo de los índices de retención se aplica a los compuestos volátiles presentes en numerosos extractos, tales como fragancias, alimentos, medicamentos, productos petroquímicos, muestras ambientales, etc.

Para un soluto dado este índice puede deducirse del cromatograma resultante tras analizar una mezcla del soluto y de al menos dos alcanos de cadena lineal que tengan unos tiempos de retención tales, que el del soluto considerado quede entre los mismos. Esto es, los alcanos son los patrones en los que se basa la escala de índices de retención.

Por definición, el índice de retención para un alcano normal es igual a 100 veces el número de carbonos del compuesto, sin considerar el relleno de la columna, la temperatura u otras condiciones cromatográficas. El índice de retención para todos aquellos compuestos que no sean alcanos varía a menudo en varios cientos de unidades con las variables de la columna. Es importante subrayar que el índice de retención para un alcano es independiente de la temperatura y del relleno de la columna. Así, I para el heptano, por definición, siempre es 700. Por el contrario, los índices de los demás solutos con frecuencia pueden variar considerablemente de una columna a otra. Por ejemplo, el índice de retención del acenafteno en una fase estacionaria de polidimetilsiloxano polimerizado, a 140 °C es 1460. Con 5% fenilpolidimetilsiloxano como fase estacionaria, a la misma temperatura resulta ser 1500, mientras que con polietilenglicol como fase estacionaria, el índice de retención es 2084.

Es bien conocido que al representar el logaritmo del tiempo de retención ajustado de una serie homóloga frente al número de átomos de carbono se obtiene una gráfica lineal. Los índices de retención de un compuesto se deducen entonces por interpolación a partir de un cromatograma de una mezcla del soluto de interés y dos o más alcanos patrón [37].

Estos índices tienen la ventaja de basarse en materiales de referencia disponibles fácilmente que cubren un amplio intervalo de puntos de ebullición. Además, la dependencia de los índices de retención con la temperatura es relativamente pequeña.

El cálculo de índices de retención propuesto por Kovats, se refiere únicamente, como ya se ha comentado, a datos obtenidos en condiciones de elución isotérmicas. En tales condiciones se da una relación semilogarítmica entre los tiempos de retención de las n-parafinas (t'_{Ri}) y sus números de carbonos (c_n); donde a y b son constantes:

$$\log t'_{Ri} = a \cdot c_n \cdot b$$

Cuando no estamos en condiciones isoterma, sino en condiciones de rampas con programas de temperatura, el cálculo de índice de retención de temperaturas está basado en la ecuación propuesta por los investigadores H. van den Dool y la D. J. Kratz en 1963, los cuales no usaron la forma logarítmica, como se puede apreciar en la ecuación:

$$I^T = 100[z + (t_{Rz}^T - t_{Rz}^T / t_{R(z+1)}^T - t_{Rz}^T)]$$

Cuando esta última ecuación se aplica para el cálculo de índices, estos comúnmente son denominados índices de retención lineales (LRIs). La figura I.13 ilustra esquemáticamente el procedimiento de cálculo de un índice de retención [37].

Hay que indicar que los sistemas de índice de retención no sólo son calculados según las propuestas conocidas hechas por Kovats y, más tarde, por los investigadores Dool y Kratz; el interés continuo y el estudio sobre mecanismos de retención supone que cualquier incremento regular en una serie de estructuras químicas debería proporcionar un incremento regular en veces de retención correspondientes.

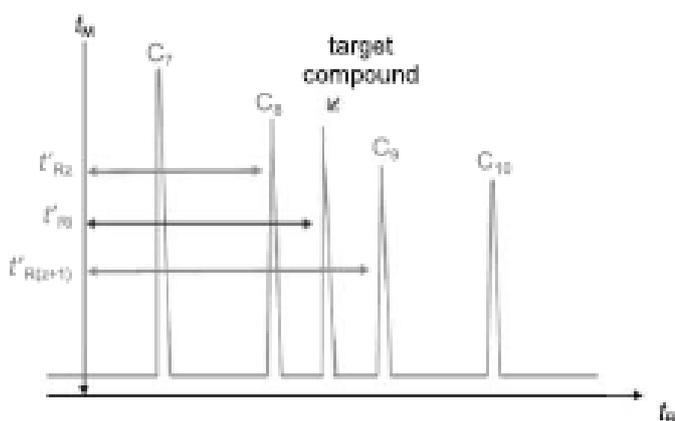


Figura I.13. Gráfico ilustrativo para el cálculo LRI.

Así Castello [38] ya desarrolló en una exhaustiva revisión bibliográfica que el concepto de índice de retención no se restringe únicamente al empleo de n-alcenos como estándar de referencia. En la práctica, cualquier serie homóloga que presente una relación lineal entre el logaritmo del tiempo de retención ajustado y el número de carbonos puede ser utilizada, tal es el caso de la serie de los ésteres de etilo de los ácidos grasos (FAEEs). En la caracterización de volátiles, la serie de referencia más comúnmente aplicada es la de alcanos.

El uso de la cromatografía de gases marcó un punto de inflexión en las investigaciones en el campo de los aromas y sabores. Inicialmente la atención se centró en el desarrollo de métodos para adquirir un conocimiento más profundo de los perfiles de los volátiles; sin embargo, éstos cuando se trata de matrices reales suelen presentar una gran complejidad. Al respecto, la utilización de los índices de retención, cuando se combina con otros métodos de caracterización, como la espectrometría de masas, ha demostrado ser una herramienta eficaz para la identificación de los compuestos presentes en los perfiles cromatográficos [37].

En general la determinación del índice de retención se puede realizar a través de la inyección de la serie homóloga como estándar interno o externo. Cuando se analizan por cromatografía de gases soluciones de estándares o extractos simples, el uso de un estándar interno de la serie es un enfoque válido, ya que ambos, analitos y referencias, están sometidos e influidos por idénticos factores a la hora de medir los tiempos de retención. Sin embargo, cuando muestras son complejas el uso de una serie homóloga como sistema interno no es factible.

El uso de índices de retención en conjunción con la información estructural proporcionada por la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas, es ampliamente aceptado y usado rutinariamente para confirmar la identidad de los compuestos [37, 38].

En este sentido se puede mencionar la serie de ensayos de colaboración realizados por el Grupo de Trabajo sobre Métodos de Análisis de la Organización Internacional la Industria del Sabor (IOFI), con el objetivo de investigar la reproducibilidad de los índices de retención de algunos compuestos responsables del aroma y sabor y para establecer los parámetros para el control de calidad [39]. Los ensayos consistieron en el estudio de 21 compuestos comúnmente detectados en aceites esenciales, o cuya concentración en los productos alimenticios está limitado por legislación reguladora. Estos compuestos se analizaron en fases estacionarias polares y no polares, con idénticos parámetros de funcionamiento, utilizando n-alcanos como serie de referencia para el cálculo de los valores de índice de retención. Según la IOFI, el uso de los datos de índice de retención obtenidos en dos columnas analíticas recubiertas con fases estacionarias de distinta polaridades es muy recomendable. Estableciendo que el uso de una única columna para realizar este tipo de identificaciones se acepta si se utiliza en combinación con información espectral de masas.

II. *Objetivos y Plan de Trabajo*

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

II.1. Objetivo del Trabajo

Actualmente existen muy pocos estudios sobre los aromas generados durante el cocinado de los alimentos, debido en parte a la gran complejidad de la matriz que estos procesos generan.

El principal objeto de este trabajo es la captura de los componentes volátiles y semivolátiles que se producen durante el cocinado de los alimentos, en su fase vapor, y la caracterización preliminar de la fracción aromática total como resultado del perfil aromático asociado.

Este objetivo principal incluye el estudio de distintas técnicas de muestreo con el fin de establecer comparaciones cualitativas sobre su uso y posible

aplicación. El fin último de este trabajo es aportar datos previos para conseguir reproducir aromas reales en sistemas de desorción con aplicación comercial e industrial.

II.2. Plan de Trabajo

Para conseguir estos objetivos, diseñamos el plan de trabajo que se describe de forma esquemática en la figura II.1

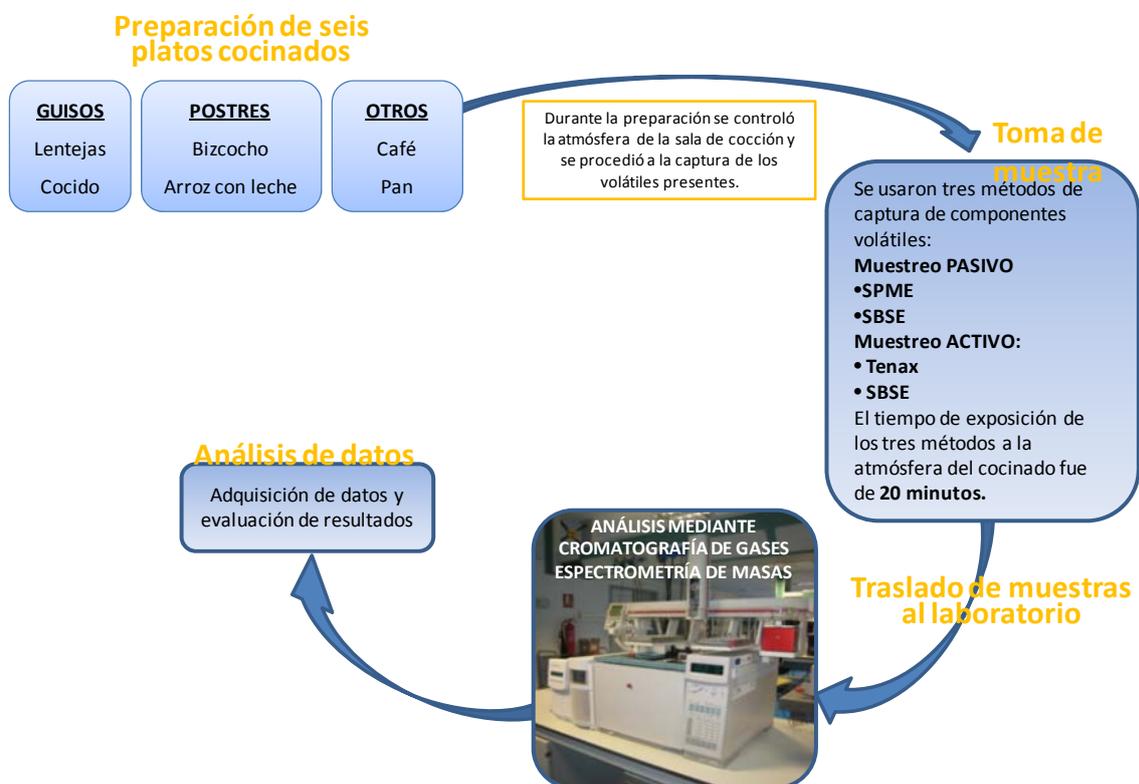


Figura II.1. Esquema del plan de trabajo realizado.

III. *Material y Métodos*

III. MATERIAL Y MÉTODOS

III.1. Alimentos cocinados. Receta y preparación.

El presente estudio se ha llevado a cabo en muestras de alimentos cocinados de forma tradicional. Los cocinados en estudio han sido: 2 guisos (lentejas y cocido), dos postres (arroz con leche y bizcocho) y dos alimentos de consumo habitual como son el pan y el café.

Todos los ingredientes fueron adquiridos de forma comercial. La tabla III.1 describe los ingredientes empleados para cada una de las recetas.

Preparación cocido

En una olla exprés se colocaron 2,5 litros de agua y se calentaron poniendo dentro 500 gramos de garbanzos, 850 g de pollo, 440 g de codillos de cordero, 280g de esqueleta de ternera. Se cerró la tapa y se cocinó durante 20 minutos y una vez transcurrido este tiempo se añadieron 910 g de patatas y colorante y se volvió a cocinar durante 15 minutos.

Preparación lentejas

Se introdujeron 2,5 litros de agua junto con 150 g de judías verdes, 260 g de calabaza, 120 g de zanahoria, 1 tomate rojo, 1 cebolla, 510 g de patatas, 20 g de diente de ajo, 20 g de sal, 1 hoja de laurel y 170 g de lentejas en una olla exprés y se cocinó durante 25 minutos.

Preparación arroz con leche

En una olla convencional se introdujeron 1,25 litros de leche semidesnatada, una rama y media de canela y media corteza limón, se calentó a fuego lento durante 10 minutos y se añadieron 250 g de arroz, moviendo la mezcla a fuego lento durante 30 minutos y añadiendo en los últimos 5 minutos de cocción 250 g de azúcar.

Preparación bizcocho

La masa se realizó mezclando 3 huevos de gallina y 200 g de azúcar blanco, posteriormente se añadió un yogur de limón, 100 g de aceite de oliva y ralladura de limón mezclándolo todo en un bol añadiendo después 170g de harina de trigo y 16 de levadura, se mezcló todo y se introdujo en un horno eléctrico (Teka) dentro de un molde a 180°C durante 25 minutos.

Preparación pan

La masa de pan se preparó mezclando los ingredientes descritos en la tabla III. Ésta se cocinó en un horno eléctrico (Teka) previamente precalentado a 180° C durante 10 min.

El pan fue cocinado durante 25 min y durante todo ese periodo se estuvo muestreando en la zona de salida de gases del horno.

Preparación café

10 g de café en polvo extra (comercial Saimaza) se introdujeron en el cuerpo de una cafetera, de 200 mL de capacidad. Una vez alcanzado el punto de ebullición del agua, ésta pasaba a través del café y la disolución resultante se recogió sobre una taza de cerámica.

Tabla III.1. Ingredientes empleados en los 6 platos en estudio.

Cocido	500 g de garbanzos	2,5 litros de agua	850 g de pollo
	440 g de codillo de cordero	280 g de esqueleta de ternera	910 g de patatas y colorante
Lentejas	150 g de judías verdes	260 g de calabaza	510 g de patatas y 120 g de zanahoria
	1 tomate rojo	1 cebolla	170 g de lentejas
	20 g de diente de ajo	20 g de sal	1 hoja de laurel
Bizcocho	3 huevos morenos de gallina	200g de azúcar blanco	100g de aceite de oliva
	1 yogur de limón (125g)	170g de harina de trigo	1 sobre de levadura royal (16g)
	Ralladura de piel de limón	Un pellizco de sal	
Arroz con Leche	250g de arroz extra	Una rama y media de canela	Media corteza de limón
	250g de azúcar	1,25 litros de leche semidesnatada	
Pan	350 g de agua	2 cucharaditas de sal	40 g de levadura prensada
	1 cucharadita de azúcar	600 g de harina de trigo de fuerza	
Café	10 g de café extra	200 ml de agua	



Figura III.1. Imagen de la preparación de cocido y captura mediante muestreo activo con Tenax.



Figura III.2. Dispositivo preparado para la toma de muestra durante el cocinado.

III.2. Métodos de captación de aromas

Como se ha descrito ampliamente en el apartado de Antecedentes, existen diferentes opciones para realizar la captación de los componentes volátiles y semivolátiles. En este estudio preliminar para conseguir la captación de los aromas desprendidos durante la preparación de los diferentes platos cocinados se ha recurrido tanto a métodos de captación pasiva como de captación activa.

Todos los muestreos se realizaron durante el cocinado colocando los distintos dispositivos a 30 cm de la zona de cocción, para evitar condensaciones de agua, durante un periodo de tiempo de 20 minutos.

Del mismo modo se tomaron blancos de la habitación donde eran tomadas las muestras y todos los análisis se realizaron por duplicado.

III.2.1. Captación pasiva

Microextracción en fase sólida (SPME)

Ya comentamos que existen en el mercado diversos tipos de recubrimientos de fibras. Para este estudio se han utilizado, para la captura de los vapores generados durante el cocinado, dos tipos de fibras: StableFlex 65 μm polydimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB) y StableFlex 50/30 μm divinilbenceno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) ambas de Supelco (Bellefonte, PA); de 1 cm de longitud e identificadas como fibra rosa y fibra gris respectivamente (fig. III.3). Estas fibras se eligieron por su versatilidad ya que las fibras en las que se combina más de un polímero, son más adecuadas para la determinación de analitos volátiles en alimentos y cubren un mayor rango de polaridades [40].

Previo a la extracción, las fibras eran acondicionadas según recomendaciones del fabricante. Una vez tomadas las muestras, éstas eran analizadas en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS), según método que se describe en sección III.3 (Determinación perfil aromático).

Extracción en barras magnéticas (SBSE)

Otro de los métodos empleados para captar los aromas generados durante el cocinado incluía el uso de unas pequeñas barras magnéticas recubiertas de polidimetilsiloxano (PDMS), comercialmente denominadas Twister® (Gerstel GmbH, Alemania). Se utilizaron Twister de 1 cm de longitud con un espesor de recubrimiento de PDMS de 0.5 mm. Los compuestos retenidos sobre el adsorbente posteriormente eran liberados por desorción térmica directa y se

analizaron mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (método en sección III.3. Determinación perfil aromático).

Del mismo modo que las fibras todos los Twister® eran previamente acondicionados mediante calentamiento para asegurar que no hubiera aporte residual de compuestos retenidos.



Figura III.3. Dispositivos usados para la captación pasiva.

III.2.2. Captación activa

Extracción sobre material adsorbente

Se empleó Tenax TA 60/80 (Supelco Analytical, Bellefonte, PA) como material adsorbente. Con 67 mg de este material se rellenaron tubos de vidrio que estaban provistos de un fritado en su zona inferior. Los tubos eran adecuados para su transporte en el muestreador automático disponible en el

equipo de cromatografía de gases en el que se iba a realizar la desorción térmica de los mismos (fig. III.4).

Para la extracción de los aromas los tubos eran insertados en el circuito de una bomba (Apex Standard, Casella, Valencia) que previamente se calibró a un flujo de gas de 200 ml/min.

El tiempo de extracción, fue el mismo que para el muestreo pasivo. Las muestras así generadas eran guardadas en envases herméticos e inmediatamente trasladadas al laboratorio para ser analizadas.



Figura III.4. Adsorbente Tenax preparado para su uso en un tubo de transporte.

Extracción en barras magnéticas (SBSE)

De igual modo que en el muestreo pasivo se utilizaron Twister® previamente acondicionados, pero en este caso las pequeñas barras de 1 cm de longitud y 0.5 mm de espesor de PDMS eran colocadas dentro de un tubo de transporte de vidrio el cual era situado a su vez en el circuito de la bomba de absorción. El flujo de gas se mantuvo en 200 mL/min.

Una vez capturados los volátiles las muestras eran guardadas en botes herméticos y trasladadas al laboratorio para su posterior análisis por cromatografía de gases-masas.

III.3. Determinación del perfil aromático

Todos los compuestos retenidos, por las distintas técnicas anteriormente descritas (muestreo pasivo y muestreo activo), fueron analizados por cromatografía de gases espectrometría de masas.

Análisis de muestras capturadas sobre fibra (SPME)

Los volátiles capturados sobre las fibras eran analizados en un cromatógrafo de gases HP-6890 equipado con un espectrómetro de masas 5973 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) y acoplado a un sistema automuestreador Gerstel MPS2. La columna utilizada fue una HP5MS-UI (Agilent_J&W Capillary GC., Agilent Tech., CA) de 30 m de longitud, 250 μ m de

diámetro interno y 0.25 μm de espesor de relleno. Se utilizó helio como gas portador. El detector fue un espectrómetro de masas en el que la fuente empleada fue de impacto electrónico a 70 eV; las temperaturas de la fuente y cuadrupolo fueron 230° y 150° C respectivamente y el rango de masas establecido, relación m/z, fue de 30 a 400 a 4 scan/segundo. La línea de transferencia con el detector se mantuvo a 240° C.

La desorción de los compuestos retenidos en la fibra se realizó mediante su introducción en el portal de inyección a 250 °C durante 180 segundos.

Los cromatogramas y espectros de masas se evaluaron con el software ChemStation (G1701DA, versión D.03, Agilent Technol.). Los compuestos se identificaron por comparación con la base de datos espectral del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST05, versión 2.0, USA).

En la siguiente tabla se resumen las condiciones cromatográficas empleadas:

Condiciones GC/MS método SPME

Columna	Agilent HP5 MS Ultra inerte 19091S-433 30.0 m (L) x 250.00 μm (DI) x 0.25 μm (espesor)
Inyección	250° C, Split ratio 10:1
Gas portador	Helio (4 psi) en modo presión constante
Horno	60° C, a 3°C/min hasta 240° C, tiempo total de análisis 60 min
Detector	MS en modo SCAN, rango de masas 40-400 uma, línea de transferencia a 240° C
Post-acondicionamiento	10 min

Análisis de muestras capturadas sobre Twister® (SBSE) y Tenax

Los Twister® y tubos de transporte rellenos de Tenax se analizaron por desorción térmica directa de las muestras, para lo que se empleó también un cromatógrafo de gases Agilent HP-6890 y espectrómetro de masas 5973 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) combinado con una unidad térmica de desorción (TDU) e inyector con temperatura programable (PTV) con sistema de enfriamiento (Cooling Injector System CIS4, Gerstel, Muelheim/Ruhr, Alemania).

Los aromas retenidos eran desorbidos mediante calentamiento a 300° C durante 5 minutos en la unidad de desorción térmica (TDU) en modo splitless y capturados en una trampa fría a -100° C, para su posterior análisis por cromatografía de gases espectrometría masas. Además este sistema estaba dotado de un brazo multifunción MPS2 (GerstelMultiPurpose Sampler, de Gerstel, Muelheim/Ruhr, Alemania) que automatizaba todo este proceso.

Las temperaturas de la línea de transferencia, fuente y cuadrupolo eran 280, 230 y 150° C, respectivamente, y el rango de masas de trabajo fue de 40-400 uma durante los 60 min que duraba el análisis.

Los cromatogramas y espectros de masas se evaluaron con el software ChemStation (G1701DA, versión D.03, Agilent Technol.). Los compuestos se identificaron por comparación con la base de datos espectral del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST05, versión 2.0, USA). Aquellos que presentaban un porcentaje de concordancia con la base de datos superior al 80% eran además identificados mediante el cálculo Índices de Retención lineal (LRI) de acuerdo con las ecuaciones propuestas por Van der Dool y Kratz (1963), utilizando para ello la serie homóloga de alcanos C6-C24 (Analytical Standard, Supelco, Sigma-Aldrich).

En la siguiente tabla se resumen las condiciones cromatográficas empleadas:

Condiciones GC/MS método TWISTER y TUBOS TENAX

Columna	Agilent HP5 MS Ultra inerte 19091S-433 30.0 m (L) x 250.00 µm (DI) x 0.25 µm (espesor)
Inyección	250° C, modo Solvent vent
Gas portador	Helio (11,37 psi) en modo presión constante
Unidad de Desorción Térmica (TDU)	40°C, 300°C/min hasta 250°C durante 5 min, línea de transferencia a 300°C
Trampa fría (CIS4)	-100° C, 10° C/s hasta 250°C durante 3 min
Horno	60° C, a 3°C/min hasta 240° C, tiempo total de análisis 60 min
Detector	MS en modo SCAN, rango de masas 40-400 uma, línea de transferencia a 280° C

IV. *Resultados y Discusión*

IV. RESULTADOS

IV.1. Influencia del método de captación de aromas sobre el perfil aromático total. Comparativa.

Todos los ensayos se realizaron en condiciones ambientales controladas pero en atmósfera abierta (no en el espacio de cabeza de un recipiente hermético), lo que significa que se trabajó en condiciones de no-equilibrio.

Si bien la zona en la que se realizó el estudio fue, en la medida de lo posible, cuidadosamente aislada de agentes externos; resultó llamativo que en todos los ensayos realizados encontramos compuestos, hidrocarburos aromáticos y halogenados, con cierto carácter contaminante. Estos

hidrocarburos, que pueden encontrarse en productos de uso hogareño o laboral, tales como disolventes de pinturas, abrillantadores de muebles, agentes limpiadores,...a temperatura ambiente, en general, se encuentran en estado líquido y desprenden vapores. Aunque no era objeto de este estudio la determinación de la exposición a contaminantes en el hogar, es interesante aportar este resultado, y dejar evidencia de que compuestos tales como cloroformo, tolueno, xileno, conviven con nosotros en nuestros hogares.

La figura IV.1 ilustra lo comentado y deja en evidencia que tanto en los blancos realizados en la habitación dónde se realizó la toma de muestras como en las muestras capturadas encontramos dichos contaminantes.

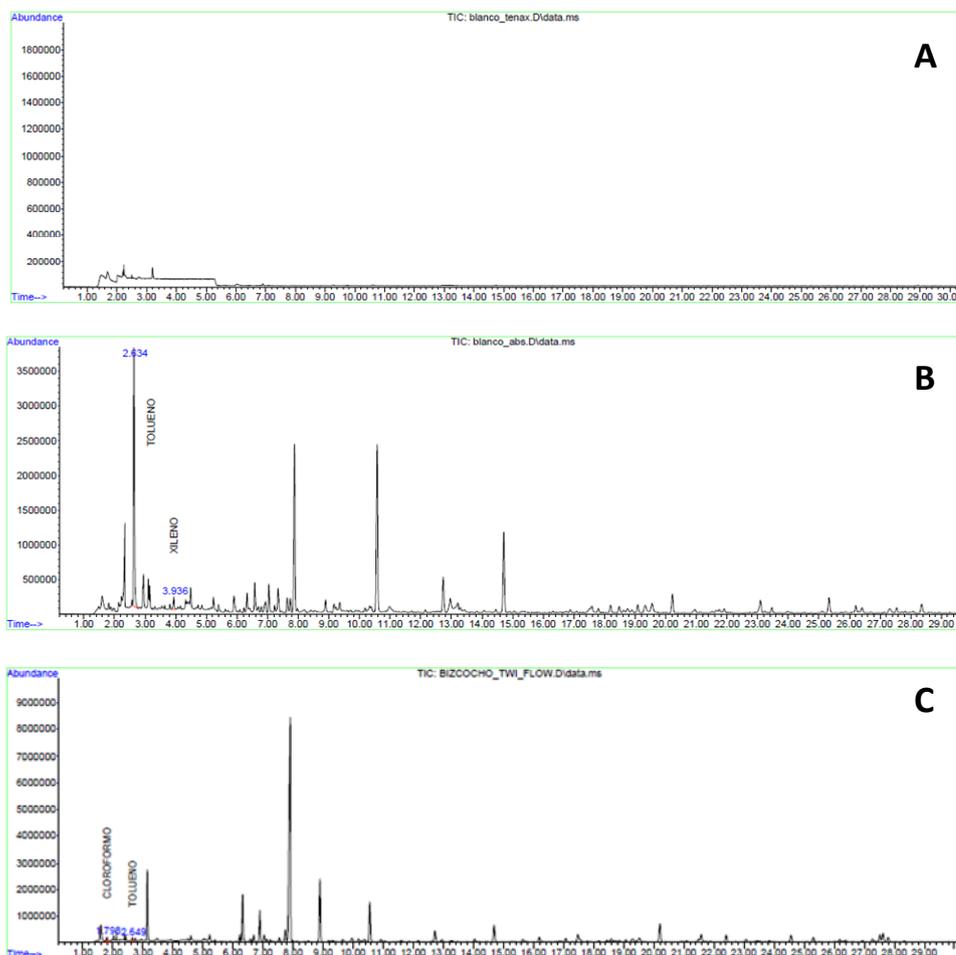


Figura IV.1. Cromatogramas GC-MS. A: blanco instrumental de Tenax® con ausencia de compuestos contaminantes, B: cromatograma correspondiente al blanco muestreado sobre Tenax en el área de preparación de muestras; C: muestra de bizcocho capturada en Twister.

IV.1.1. Captación pasiva

Al comparar los distintos ensayos realizados con los dos tipos de fibras seleccionadas: DVB/CAR/PDMS (fibra gris) y DVB/PDMS (fibra rosa), encontramos que se obtienen perfiles cromatográficos muy similares (Fig. IV.2), debido a que ambas tienen carácter bipolar, si bien se observó que la fibra gris daba mejor respuesta a los compuestos más volátiles y ligeros que la rosa. Estos resultados son coincidentes con otras publicaciones que determinan que en general las fibras de divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano son las que más habitualmente se utilizan por la alta eficiencia que ofrecen a la hora de extraer volátiles en alimentos.

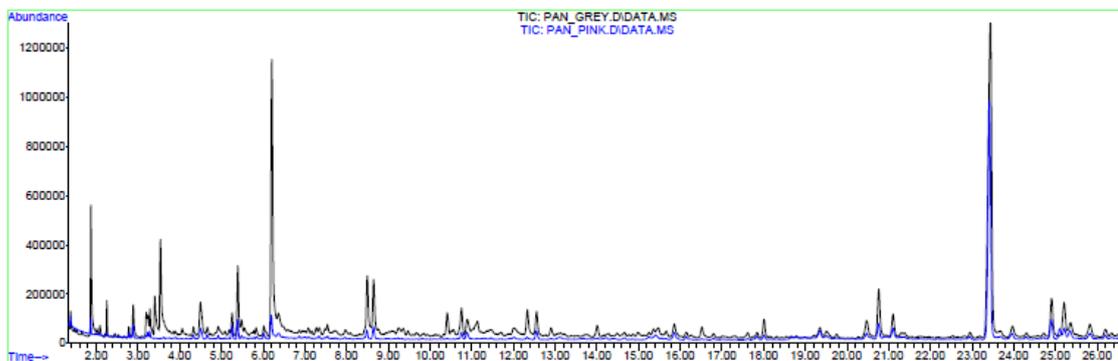


Figura IV.2. Comparativa de cromatogramas obtenidos tras analizar el muestreo del pan con los dos tipos de fibras seleccionadas.

En general con la fibra gris se encontraron un mayor número de compuestos para casi todas las matrices estudiadas (tabla IV.1).

Cuando se realizó el mismo ensayo pero usando las barras magnéticas recubiertas con adsorbente, Twister®, los resultados fueron muy dispares. Si tenemos en cuenta que por definición la diferencia fundamental que presenta la SBSE (extracción con Twister) con la SPME (microextracción en fases sólida, fibras) es la cantidad de adsorbente que contienen. Era de esperar que los perfiles cromatográficos de las muestras extraídas por SBSE fueran más

completos, ya que la cantidad de PDMS en las barras magnéticas agitadoras de SBSE es mayor y la eficacia de la extracción, teóricamente, se ve aumentada de utilizando SBSE. Pero en las condiciones en las que se trabajó, en las que no había un espacio de cabeza equilibrado y el hecho de que el recubrimiento cubre un rango de polaridades más limitada llevaron a obtener peores resultados con los twister que con las fibras en el muestreo pasivo.

Tabla IV.1. Tabla resumen del total de compuestos capturados en el muestreo pasivo.

MATRIZ	COMPUESTOS PERFIL CROMATOGRÁFICO					
	FIBRA GRIS		FIBRA ROSA		TWISTER	
	DVB/CAR/PDMS		DVB/PDMS		PDMS	
	TOTAL	Qual > 80%	TOTAL	Qual > 80%	TOTAL	Qual > 80%
COCIDO	125	54	84	28	34	9
LENTEJAS	87	32	35	18	97	21
ARROZ CON LECHE	79	31	70	22	89	45
BIZCOCHO	89	31	93	30	34	6
PAN	30	9	20	5	99	28
CAFÉ	19	10	16	5	67	15

IV.1.2. Captación activa

Desde un punto de vista global, podemos deducir que para la captación de los componentes presentes en la fase de vapor generados durante el cocinado, es más eficiente la captura cuando se realiza de forma activa. Forzar el paso de un caudal del vapor generado a través del adsorbente, mejora notablemente la respuesta de los compuestos susceptibles de ser adsorbidos en términos cromatográficos de % de abundancia. En las figuras IV.3 y IV.4 se muestra la comparativa de los cromatogramas obtenidos utilizando Twister cuando se muestreó el bizcocho y las lentejas, y se observa que cuando este muestreo se

realizó de forma activa se obtienen áreas de pico mayores trabajando en las mismas condiciones y para un mismo compuesto.

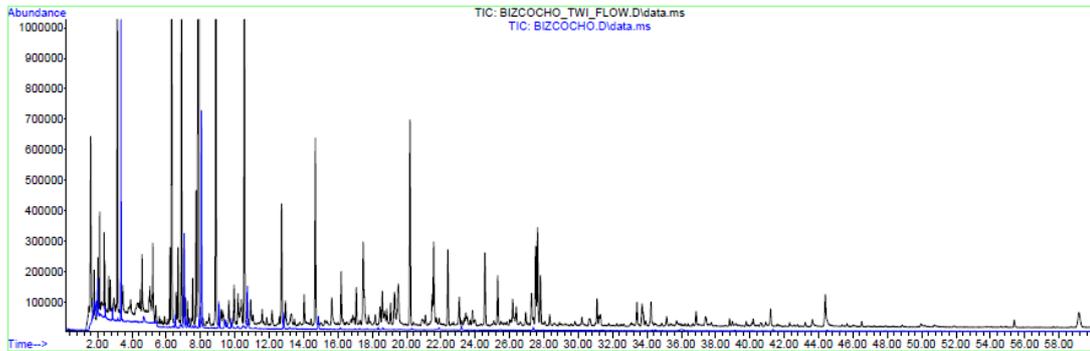


Figura IV.3. Comparativa de las muestras de bizcocho capturadas de forma activa (nombradas *twi flow*) y pasiva.

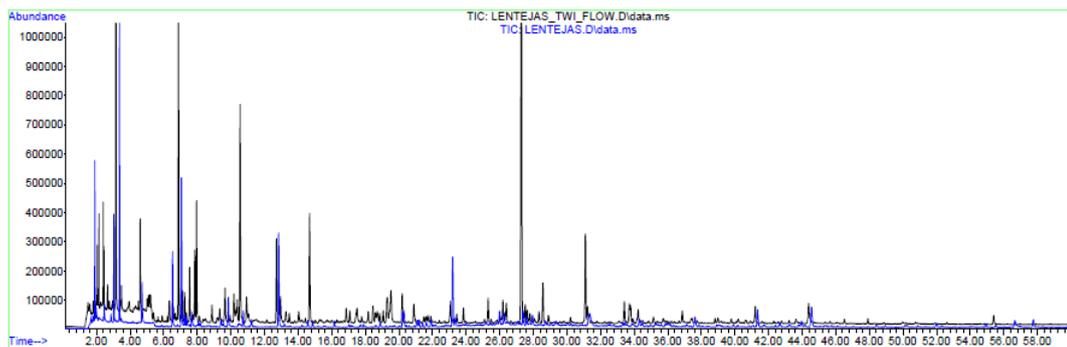


Figura IV.4. Comparativa de las muestras de lentejas capturadas de forma activa (nombradas *twi flow*) y pasiva.

IV.2. Aromas generados durante el cocinado

Teniendo en cuenta los resultados aportados en el apartado anterior, el estudio de los aromas generados durante el cocinado se centró en los perfiles cromatográficos obtenidos cuando el método de captación utilizado era el activo.

Durante el cocinado los vapores generados eran continuamente atraídos (a flujo constante) hacia un tubo de transporte en cuyo interior se encontraba el captador: Twister® o Tenax. Se trabajó por tanto bajo condiciones de no equilibrio, por lo que el control de los parámetros tiempo de extracción y el flujo, eran cruciales para la recuperación y repetibilidad de la extracciones.

Se presentan todos los resultados obtenidos en las distintas matrices en estudio, excepto para el café. En este caso el tiempo de exposición a los componentes aromáticos fue demasiado escaso, por lo que en condiciones reales preparación no fue posible obtener resultados coherentes.

Como se describió en el apartado Materiales y Métodos, la identificación cualitativa de los compuestos se realizó por comparación de los espectros de masas y abundancias relativas con la base de datos espectral NIST05, y además se confirmaron calculando los índices de retención lineales (LRI) y comparándolos con la literatura. Los LRI sólo se calcularon en aquellos compuestos cuyo porcentaje de concordancia con la base de datos espectral era superior al 80%.

Resultó curioso que los perfiles cromatográficos obtenidos fueran muy parecidos en todas la matrices en estudio y con los dos adsorbentes utilizados (PDMS y Tenax) esto se debió a la polaridad de los adsorbentes que es muy parecida, ambos tiene carácter apolar, si bien no esperábamos este comportamiento puesto que las matrices eran muy dispares. En las figuras IV.5 y IV.6 se aprecian los perfiles. Además las abundancias relativas de los picos cromatográficos eran muy superiores en el caso del Tenax, puesto que se

encontraba en mayor proporción en el tubo de transporte a través del cual pasaba la muestra.

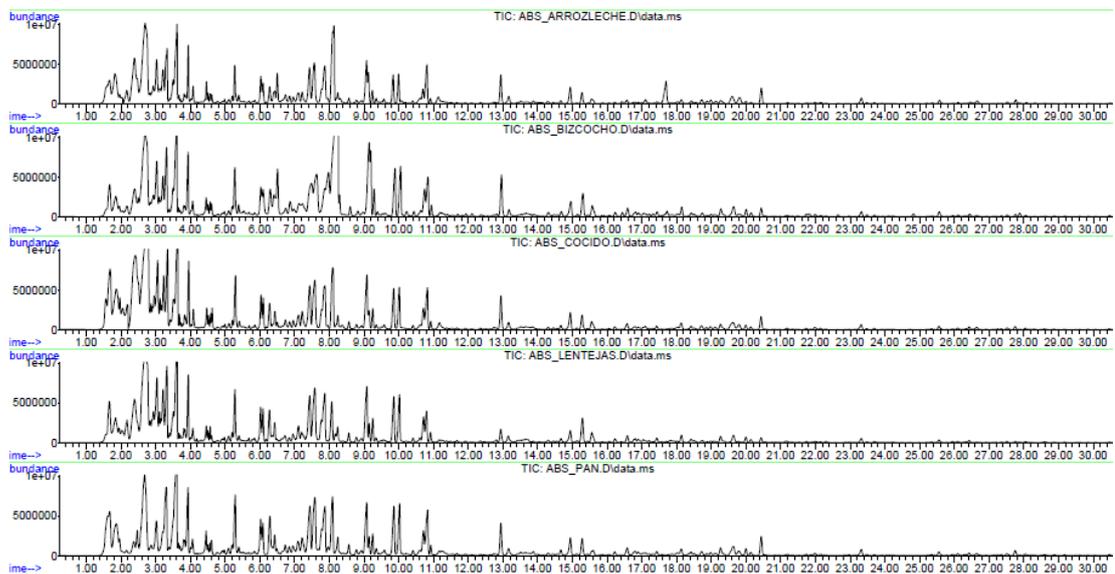


Figura IV.5. Perfiles cromatográficos tras captura con Tenax. De arriba a abajo: arroz con leche, bizcocho, cocido, lentejas y pan.

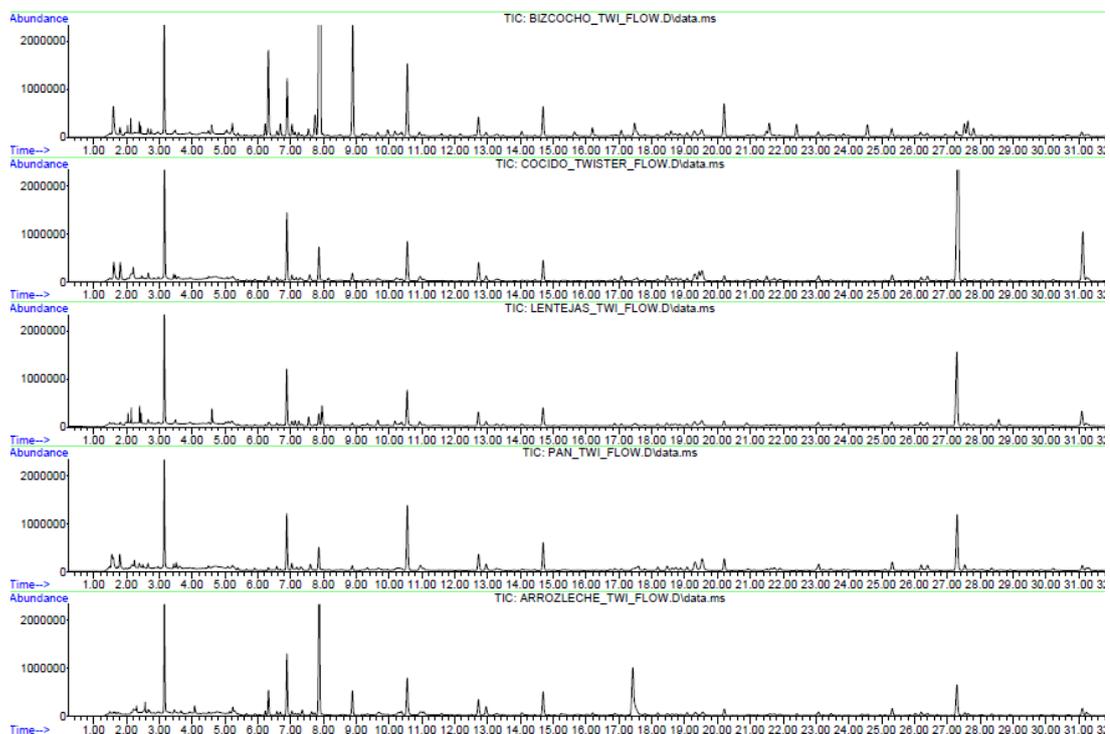


Figura IV.6. Perfiles cromatográficos tras captura con Twister. De arriba a abajo: Bizcocho, cocido, lentejas, pan y arroz con leche.

En general en todas las matrices en estudio encontramos compuestos como aldehídos, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y terpenos (tabla resumen IV.2).

Resultan especialmente interesantes los aldehídos detectados. Éstos son compuestos muy volátiles y se consideran muy activos en la generación de los olores (aromas), contribuyendo de manera importante al conjunto aromático de las matrices en estudio. Suelen ser productos generados vía oxidación lipídica y pueden formarse a partir de ingredientes precursores durante el proceso térmico [40, 41]. Hexanal (aroma tomate verde), octanal (aroma cítrico), hetanal (cítrico), nonanal (corteza naranja) se han encontrado de detectado positivamente en las muestras tomadas de cocido, lentejas, arroz con leche, pan y bizcocho.

MATRIZ	MÉTODO CAPTACIÓN ACTIVA	ANALITOS ENCONTRADOS		
		ALDEHÍDOS Y CETONAS	ALCOHOLES	TERPENOS Y COMPUESTOS AROMÁTICOS
LENTEJAS	Twister	Nonanal, Decanal, Dodecanal, 5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	2-Furanmethanol, 7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-, Phenylethyl Alcohol, 3-Cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)-, 1-Dodecanol	beta-Myrcene, Limonene, 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-, Caryophyllene, alpha-Farnesene
	Tenax	Heptanal, Nonanal, Decanal, Benzaldehyde,2,4-dimethyl-, 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-, Undecanal,2-methyl-, Dodecanal, Benzenepropanal,3-(1,1-dimethylethyl)-, Heptanal,2-(phenylmethylene)-.alpha.-methyl-	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-, menth-1-en-8-ol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol	alpha-Pinene, beta-Pinene Eucalyptol, beta-Myrcene, Limonene, 3-carene, 4-carene, Caryophyllene, trans-alpha-Bergamotene
COCIDO	Twister	Hexanal, Octanal, Nonanal, 2,4-Decadienal,(E,E)-, 2-Undecenal, Octanal,2-(phenylmethylene)-	Phenylethyl Alcohol, 2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-, 1-Dodecanol	beta-pinene, Limonene, Tolueno, Eugenol
	Tenax	Hexanal, Heptanal, Octanal, Acetophenone, Nonanal, Decanal, Benzaldehyde,3,5-dimethyl-, 2-Propenal,3-phenyl-, Cinnamaldehyde,(E)-, Undecanal,2-methyl-, dodecanal, tridecanal.	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-, Phenylethyl Alcohol, p-menth-1-en-8-ol, 1-Hexadecanol	Toluene, p-Xylene, Styrene, alpha-Pinene, beta-Pinene Eucalyptol, beta-Myrcene, Limonene, 3-carene.
BIZCOCHO	Twister	2-Propanone,1-hydroxy-, Octanal, Decanal, 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z), 2-Dodecanal, 5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-, 3-Penten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	2-Furanmethanol, 2-Propanol,1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-, Phenylethyl Alcohol, 2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(Z)-, 1-Dodecanol	alpha-Pinene, Limonene, Caryophyllene, Eucalyptol, beta-Myrcene, Benzene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-, Naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-,[1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-
	Tenax	Heptanal, Nonanal, 6-Octenal,3,7-dimethyl-, 2-Decenal,(E), 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-, 2-Dodecanal, 2-Undecenal, Tetradecanal, Dodecanal, alpha-Isomethyl ionone, 3-Penten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, Heptanal,2-(phenylmethylene)-, Octanal,2-(phenylmethylene)-	2-Propanol,2-methyl-, Phenylethyl Alcohol, menth-1-en-8-ol, 1-Tetradecanol	p-Xylene, Benzene,1,3-dimethyl-, Styrene, Eugenol, 1R-alpha-Pinene, beta-Pinene, beta-Myrcene, D-Limonene, 3-Carene, Caryophyllene, trans-alpha-Bergamotene, Anthracene,1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-
ARROZ CON LECHE	Twister	2-Propanone,1-hydroxy-, Octanal, Nonanal, Decanal, 2-Propenal,3-phenyl-, Cinnamaldehyde,(E)-, dodecanal	1-Dodecanol	Maltol
	Tenax	Heptanal, 2,5-Hexanedione, Acetophenone, Nonanal, 6-Octenal,3,7-dimethyl-, Benzaldehyde,3,5-dimethyl-, 2-Propenal,3-phenyl-, 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z), Cinnamaldehyde,(E)-, Dodecanal, 5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-, Benzophenone, Heptanal,2-(phenylmethylene)-, Octanal,2-(phenylmethylene)-	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-, 1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-, 3-Cyclohexene-1-methanol,,alpha.,alpha.4-trimethyl-,	Toluene, p-Xylene, Styrene
PAN	Twister	Octanal, Nonanal, Decanal, 5-Hepten-2-one,6-methyl-, Benzaldehyde, Decanal	2-Propanol,1-butoxy-, Phenylethyl Alcohol, 2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-, 1-Dodecanol	beta-Pinene, D-Limonene, Butylated Hydroxytoluene, Benzene,1,3,5-trimethyl-, Limonene, Eugenol,
	Tenax	Heptanal, 2,5-Hexanedione, Nonanal, Decanal, Dodecanal, Tridecanal	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-	p-Xylene, o-Xylene Benzene,1,3-dimethyl-, Styrene, alpha-Pinene, D-Limonene, Naphthalene

Tabla IV.2. Resumen de algunos componentes encontrados en las matrices en estudio

IV.2.1. Guisos: cocido y lentejas

Las tablas IV.3 y IV.4, muestran los compuestos extraídos durante el cocinado del cocido, y las tablas IV.5 y IV.6 los resultados obtenidos para las lentejas, con Twister y Tenax respectivamente.

Se identificaron en las muestras de lentejas un total de 48 compuestos en las muestras extraídas con Tenax y de 22 en las de Twister. En el caso del cocido fueron de 20 y 23 compuestos identificados en Tenax y Twister respectivamente.

Tabla IV.3. Resultados muestreo activo con Twister en cocido y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	2,66	Toluene	000108-88-3	773	774	52
2	2,97	Hexanal	000066-25-1	807	802	43,41
3	5,91	Benzaldehyde	000100-52-7	959	960	46
4	6,33	beta-Pinene	000127-91-3	976	977	45
5	6,58	5-Hepten-2-one,6-methyl-	000110-93-0	986	ne	
6	7,04	Octanal	000124-13-0	1003	1005	42,41
7	7,86	Limonene	000138-86-3	1027	1024	43,41
8	8,88	1,4-Cyclohexadiene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	000099-85-4	1057	1059	45
9	10,55	Nonanal	000124-19-6	1104	1105	47
10	10,94	Phenylethyl Alcohol	000060-12-8	1114	1116	50
11	12,95	Acetic acid, phenylmethyl ester	000140-11-4	1163	ne	
12	14,44	Dodecane	000112-40-3	1200	1200	45
13	14,69	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48
14	17,55	Nonanoic acid	000112-05-0	1272	1275	42,41
15	18,18	Bornyl acetate	000076-49-3	1286	1287	43,41
16	18,86	2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-	020324-33-8	1302	ne	
17	19,44	2,4-Decadienal,(E,E)-	025152-84-5	1316	1319	43,41
18	21,22	Eugenol	000097-53-0	1357	1356	44
19	21,50	2-Undecenal	002463-77-6	1363	ne	
20	23,08	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
21	25,32	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1453	1453	44
22	26,20	1-Dodecanol	000112-53-8	1474	1470	48
23	26,40	alpha-Isomethyl ionone	000127-51-5	1479	ne	
24	27,33	Pentadecane	000629-62-9	1501	1500	49
25	30,22	Benzoic acid, 2-hydroxy-, pentyl ester	002050-08-0	1573	ne	
26	33,79	Octane,1,1'-oxybis-	000629-82-3	1664	ne	
27	34,32	gamma-Dodecalactone	002305-05-7	1678	1681	43
28	35,14	Heptadecane	000629-78-7	1699	1700	44
29	36,88	Octanal,2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1747	1745	44
30	38,83	Octadecane	000593-45-3	1800	1800	50

Tabla IV.4. Muestreo activo en cocido con Tenax y LRI calculados.

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	1,88	Amylene Hydrate	000075-85-4	645	ne	
2	2,61	Toluene	000108-88-3	766	774	52,41
3	2,91	Hexanal	000066-25-1	803	802	43,41
4	3,15	Heptane,2,4-dimethyl-	002213-23-2	818	ne	
5	3,43	2,4-Dimethyl-1-heptene	019549-87-2	835	ne	
6	3,76	Octane,4-methyl-	002216-34-4	856	ne	
7	3,91	p-Xylene	000106-42-3	866	865	43
8	4,30	Styrene	000100-42-5	893	889	43
9	4,40	Nonane	000111-84-2	897	900	42,41
10	4,46	Heptanal	000111-71-7	901	901	42,41
11	4,82	Benzene,methoxy-	000100-66-3	915	ne	
12	5,20	alpha-Pinene	000080-56-8	931	932	45
13	6,10	Hexane,2,3-dimethyl-	000584-94-1	967	ne	
14	6,23	Hexane,2,4-dimethyl-	000589-43-5	972	ne	
15	6,30	beta-Pinene	000127-91-3	975	977	45
16	6,66	beta-Myrcene	000123-35-3	989	991	51
17	6,77	Benzene,1,2,3-trimethyl-	000526-73-8	994	1002	43
18	6,90	Decane	000124-18-5	999	1000	42
19	7,02	Octanal	000124-13-0	1003	1005	55
20	7,20	Nonane,2,6-dimethyl-	017302-28-2	1008	ne	
21	7,54	Nonane,2,5-dimethyl-	017302-27-1	1018	1024	45
22	7,73	Benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	000527-84-4	1023	ne	
23	7,88	Limonene	000138-86-3	1028	1024	43,41
24	8,14	1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl-,(E)-	003779-61-1	1035	1035	45
25	8,35	Cyclohexane,1,1-dimethyl-2-propyl	081983-71-3	1041	ne	

Tabla IV.4. (Continuación)

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
26	8,88	1,4-Cyclohexadiene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	000099-85-4	1057	1059	45
27	9,14	Acetophenone	000098-86-2	1064	1065	43,41
28	9,37	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-	018479-58-8	1071	ne	
29	9,95	(+)-4-Carene	029050-33-7	1088	1086	45
30	10,59	Nonanal	000124-19-6	1105	1105	47
31	10,68	Decane,3,6-dimethyl-	017312-53-7	1108	ne	
32	11,06	Phenylethyl Alcohol	000060-12-8	1117	1116	50
33	11,60	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	006090-09-1	1130	ne	
34	12,95	Acetic acid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1163	ne	
35	13,28	Benzenecarboxylic acid	000065-85-0	1171	ne	
36	14,05	p-menth-1-en-8-ol	1000157-89-9	1190	1199	43
37	14,44	Dodecane	000112-40-3	1200	1200	45
38	14,71	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48,41
39	15,04	Benzaldehyde,3,5-dimethyl-	005779-95-3	1214	ne	
40	15,23	2-Propenal,3-phenyl-	000104-55-2	1218	ne	
41	15,99	Undecane,4,6-dimethyl-	017312-82-2	1236	ne	
42	16,66	Dodecane,4,6-dimethyl-	061141-72-8	1251	ne	
43	16,74	Benzaldehyde,4-methoxy-	000123-11-5	1253	ne	
44	16,88	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-,2-aminobenzoate	007149-26-0	1256	ne	
46	17,43	Cinnamaldehyde,(E)-	014371-10-9	1269	1266	44
47	18,19	Isobornyl acetate	000125-12-2	1287	1287	43
48	21,64	Undecanal,2-methyl-	000110-41-8	1366	ne	
49	21,75	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	032210-23-4	1369	ne	
50	22,75	2-Tetradecene,(E)-	035953-53-8	1392	1392	45
51	23,10	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
52	23,23	1,4-Methanoazulene,decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-,[1S-	000475-20-7	1403	ne	
53	23,47	Dodecanal	000112-54-9	1409	1410	42,41

Tabla IV (Continuación)

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
54	24,33	Thujopsene	000470-40-6	1429	ne	
55	24,57	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	017699-05-7	1435	1436	44
56	25,33	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1453	1453	44
57	25,52	1,6,10-Dodecatriene,7,11-dimethyl-3-methylene-,(Z)-	028973-97-9	1458	1443	44
58	25,87	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione,-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	000719-22-2	1466	ne	
59	26,22	Cyclododecane	000294-62-2	1474	ne	
60	26,42	.alpha.Isomethyl ionone	000127-51-5	1479	ne	
61	27,29	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
62	28,36	Lilial	000080-54-6	1527	1523	44
63	30,24	Benzoic acid,2-hydroxy-,pentyl ester	002050-08-0	1573	ne	
64	31,15	Diethyl Phthalate	000084-66-2	1596	1585	43
65	31,31	Hexadecane	000544-76-3	1600	1600	49
66	32,28	Benzophenone	000119-61-9	1625	1636	45
67	33,14	Heptanal,2-(phenylmethylene)-	000122-40-7	1647	1645	44
68	33,45	Cyclopentaneacetic acid,3-oxo-2-pentyl-,methyl ester -1-cyclohexen-1-	024851-98-7	1655	ne	
69	35,16	Heptadecane	000629-78-7	1700	1700	44
70	37,00	1,1'-Biphenyl,2,2',5,5'-tetramethyl-	003075-84-1	1750	ne	
71	38,84	Octadecane	000593-45-3	1800	1800	45
72	40,64	7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	000088-29-9	1852	ne	
73	41,23	1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester	000084-69-5	1868	ne	
74	42,33	Nonadecane	000629-92-5	1900	1900	45
75	43,23	Hexadecanoic acid,methyl ester	000112-39-0	1927	1027	45
76	44,39	Phthalic acid,butyl tetradecyl ester	1000308-91-3	1962	ne	

Tabla IV.5. Resultados muestreo activo con Twister en lentejas y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	3,95	2-Furanmethanol	000098-00-0	868	863	42,41
2	4,60	Oxime-,methoxy-phenyl-	1000222-86-6	906	ne	
3	6,58	5-Hepten-2-one,6-methyl-	000110-93-0	986	ne	
4	6,69	beta.-Myrcene	000123-35-3	990	991	44,41
5	7,34	Benzene,1,4-dichloro-	000106-46-7	1012	ne	
6	7,86	Limonene	000138-86-3	1027	1024	43
7	7,96	Eucalyptol	000470-82-6	1030	1032	45
8	8,88	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	000099-85-4	1057	1059	45
9	9,34	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-	018479-58-8	1070	ne	
10	10,54	Nonanal	000124-19-6	1104	1105	47
11	10,93	Phenylethyl Alcohol	000060-12-8	1114	1116	50
12	12,95	Acetic acid, phenylmethyl ester	000140-11-4	1163	ne	
13	13,47	3-Cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)-	000562-74-3	1176	1182	43
14	14,04	3-Cyclohexene-1-methanol,.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-,(S)-	010482-56-1	1190	1197	45
15	14,68	Decanal	000112-31-2	1205	1205	51
16	16,87	Tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane,1,3,3-trimethyl-	000488-97-1	1256	ne	
17	18,17	Isobornyl acetate	000125-12-2	1286	1287	43
18	18,60	2-Propanol, 1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-	020324-33-8	1296	ne	
19	20,89	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-62-9	1349	ne	
20	23,07	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
21	23,45	Dodecanal	000112-54-9	1408	1410	49
22	23,84	Caryophyllene	000087-44-5	1418	1418	44
23	25,31	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1453	1453	44
24	26,19	1-Dodecanol	000112-53-8	1474	1470	48
25	26,39	3-Penten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	114933-28-7	1478	ne	
26	27,29	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
27	27,64	alpha-Farnesene	000502-61-4	1509	1508	44
28	27,80	Butylated Hydroxytoluene	000128-37-0	1513	1512	44
29	31,10	Diethyl Phthalate	000084-66-2	1594	1585	43
30	33,41	Cyclopentaneacetic acid,3-oxo-2-pentyl-,methyl	024851-98-7	1654	1680	44
31	33,78	Octane,1,1'-oxybis-[3,4-c]pyridine-5-carbonitrile	000629-82-3	1664	ne	
32	44,39	n-Hexadecanoic acid	000057-10-3	1962	1961	42
33	55,39	2-Propenoic acid,3-(4-methoxyphenyl)-,2-ethylhexyl ester	005466-77-3	2318	ne	

Tabla IV.6. Resultados muestreo activo con Tenax en lentejas y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	2,58	Heptane,4-methyl-	000589-53-7	671	ne	
2	2,63	Toluene	000108-88-3	769	774	52,41
3	2,78	1-Heptene,2-methyl-	015870-10-7	787	ne	
4	2,91	Octane	000111-65-9	803	800	54
5	2,98	2-Octene,(Z)-	007642-04-8	807	808	54
6	3,18	Heptane,2,4-dimethyl-	002213-23-2	820	ne	
7	3,26	Heptane,2,6-dimethyl-	001072-05-5	825	ne	
8	3,46	2,4-Dimethyl-1-heptene	019549-87-2	837	ne	
9	3,78	Octane,4-methyl-	002216-34-4	858	ne	
10	3,93	p-Xylene	000106-42-3	867	865	43
11	4,31	Styrene	000100-42-5	892	889	43
12	4,42	Nonane	000111-84-2	898	900	42
13	4,47	Heptanal	000111-71-7	901	901	42,41
14	4,84	Benzene,methoxy-	000100-66-3	916	ne	
15	4,95	Octane,2,5-dimethyl-	015869-89-3	920	ne	
16	5,22	alpha-Pinene	000080-56-8	931	932	45
17	5,91	Nonane,2-methyl-	000871-83-0	959	964	45
18	6,32	beta.-Pinene	000127-91-3	976	977	45
19	6,68	beta.-Myrcene	000123-35-3	990	991	51,41
20	6,79	Benzene,1,2,3-trimethyl-	000526-73-8	994	1002	43
21	6,93	Decane	000124-18-5	1000	1000	42
22	7,56	Nonane,2,5-dimethyl-	017302-27-1	1018	1024	
23	7,74	Benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	000527-84-4	1024	ne	
24	7,88	Limonene	000138-86-3	1028	1024	43,41
25	7,97	Eucalyptol	000470-82-6	1030	1032	45

Tabla IV.6. (Continuación)

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
26	8,84	Decane,4-ethyl-	001636-44-8	1056	ne	
27	8,91	1,4-Cyclohexadiene,1-methyl-4-(1-methyl-ethyl)-	000099-85-4	1058	1059	45
28	9,16	Acetophenone	000098-86-2	1065	1065	43,41
29	9,39	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-	018479-58-8	1071	ne	
30	9,97	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methyl-ethylidene)-	000586-62-9	1088	1086	45
31	10,60	Nonanal	000124-19-6	1105	1105	47,41
32	12,96	Acetic acid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1163	ne	
33	13,30	Benzenecarboxylic acid	000065-85-0	1172	ne	
34	13,50	3-Cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methyl-ethyl)-	000562-74-3	1177	1182	43
35	13,66	Naphthalene	000091-20-3	1181	1186	43,41
36	14,06	3-Cyclohexene-1-methanol..alpha...alpha.4-	000098-55-5	1191	1199	43
37	14,46	Dodecane	000112-40-3	1200	1200	
38	14,72	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48,41
39	15,06	Benzaldehyde,2,4-dimethyl-	015764-16-6	1214	ne	
40	16,68	Dodecane,4,6-dimethyl-	061141-72-8	1252	ne	
41	16,89	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-,2-aminobenzoate	007149-26-0	1257	ne	
42	17,51	2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-	005392-40-5	1271	1268	43
43	17,75	Nonanoic acid	000112-05-0	1276	1275	42
44	18,20	Isobornyl acetate	000125-12-2	1287	1287	43
45	18,29	Undecane,4,7-dimethyl-	017301-32-5	1289	ne	
46	19,93	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
47	21,76	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	032210-23-4	1369	ne	
48	22,76	1-Tetradecene	001120-36-1	1392	1392	45
49	23,10	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
50	23,25	1,4-Methanoazulene,decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-,[1S-	000475-20-7	1404	ne	
51	23,48	Dodecanal	000112-54-9	1409	1410	42,41
52	23,88	Caryophyllene	000087-44-5	1419	1418	44

Tabla IV.6. (Continuación)

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
53	24,59	trans-alpha-Bergamotene	1000293-01-5	1436	1436	44
54	25,34	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1454	1453	44
55	25,52	1,6,10-Dodecatriene,7,11-dimethyl-3-methylene-,(E)-	018794-84-8	1458	1443	44
56	25,87	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione,-2.6bis(1.1-dimethylethyl)-	000719-22-2	1466	ne	
57	26,23	1-Dodecanol	000112-53-8	1475	1470	48
58	26,42	alpha-Isomethyl ionone	000127-51-5	1479	ne	
59	27,30	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
60	27,66	alpha-Farnesene	000502-61-4	1509	1508	49
61	27,84	Phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	005875-45-6	1514	ne	
62	28,38	Lilial	000080-54-6	1527	1523	44
63	30,24	Benzoic acid,2-hydroxy-,3-methyl butyl ester	000087-20-7	1573	ne	
64	31,15	Diethyl Phthalate	000084-66-2	1596	1585	43
65	31,32	Hexadecane	000544-76-3	1600	1600	49
66	32,29	Benzophenone	000119-61-9	1625	1636	45
67	33,14	Heptanal,2-(phenylmethylene)-	000122-40-7	1647	1645	44
68	33,46	Cyclopentaneacetic acid,3-oxo-2-pentyl-,methyl ester	024851-98-7	1656	ne	44
69	35,18	Heptadecane	000629-78-7	1700	1700	44
70	35,76	2,6-Diisopropyl-naphthalene	024157-81-1	1716	ne	
71	36,90	Octanal,2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1747	1745	44
72	37,02	3,5,3',5'-Tetramethylbiphenyl	025570-02-9	1750	ne	
73	38,85	Octadecane	000593-45-3	1800	1800	45
74	40,66	7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	000088-29-9	1852	ne	
75	41,24	Phthalic acid,isobutyl octyl ester	1000309-04-5	1869	ne	
76	43,24	Pentadecanoic acid,14-methyl-methyl ester	005129-60-2	1927	1927	

IV.2.2. Postres: bizcocho y arroz con leche

Las tablas IV.7 y IV.8, muestran los compuestos extraídos durante el cocinado del bizcocho, y las tablas IV.9 y IV.10 los resultados obtenidos para el arroz con leche, con Twister y Tenax respectivamente.

Se identificaron en las muestras de bizcocho un total de 23 compuestos en las muestras extraídas con Tenax y de 34 en las de Twister. En el caso del arroz con leche fueron de 20 y 23 compuestos identificados en Tenax y Twister respectivamente.

Tabla IV.7. Resultados muestreo activo con Twister en bizcocho y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI	LRI	Referencia
				CALCULADO	literatura	
1	2,39	2-Propanone,1-hydroxy-	000116-09-6	736	ne	
2	2,75	Propylene Glycol	000057-55-6	784	764	45
3	3,93	2-Furanmethanol	000098-00-0	868	863	42,41
4	4,60	Oxime-,methoxy-phenyl-	1000222-86-6	906	ne	
5	5,06	Bicyclo[3.1.0]hexane,4-methyl-1-(1-methylethyl)-,	058037-87-9	925	ne	
6	5,22	alpha-Pinene	007785-70-8	931	932	45
7	6,22	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	003387-41-5	972	ne	
8	6,32	beta.-Pinene	018172-67-3	975	977	45
9	6,69	beta.-Myrcene	000123-35-3	990	991	51
10	7,04	Octanal	000124-13-0	1003	1005	42,41
11	7,13	2-Propanol,1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	020324-32-7	1006	NE	
12	7,74	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	000099-87-6	1024	1038	46
13	7,90	Limonene	000138-86-3	1028	1024	43
14	7,98	Eucalyptol	000470-82-6	1030	1032	45
15	8,51	1,3,7-Octatriene,3,7-dimethyl-	000502-99-8	1046	1038	45
16	8,89	1,4-Cyclohexadiene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	000099-85-4	1057	1059	45
17	9,29	1-Octanol	000111-87-5	1069	1066	47
18	9,95	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-62-9	1088	1086	45
19	10,32	Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol,2-methyl-5-(1-methylethyl)-	015537-55-0	1099	ne	
20	10,55	Nonanal	000124-19-6	1104	1105	47
21	10,93	Phenylethyl Alcohol	000060-12-8	1114	1116	50
22	11,59	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	006090-09-1	1130	ne	
23	12,17	Cyclohexanol,5-methyl-2-(1-methylethenyl)-	007786-67-6	1144	ne	
24	12,60	Cyclohexanol,5-methyl-2-(1-methylethenyl)-,[1R-	000089-79-2	1155	1158	43
25	12,95	Acetic acid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1163	ne	
26	14,03	3-Cyclohexene-1-methanol,.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-,(S)-	010482-56-1	1190	1197	45
27	14,69	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48
28	15,64	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(Z)-	000106-25-2	1228	1221	43,41
29	16,19	2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z)	000106-26-3	1240	ne	
30	17,48	2,6-Octadienal3,7-dimethyl-	005392-40-5	1270	1268	43,41
31	18,18	Bornyl acetate	000076-49-3	1286	1287	43,41
32	18,85	2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-	020324-33-8	1302	ne	
33	21,10	2,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-	002792-39-4	1354	ne	
34	21,49	2-Dodecenal	004826-62-4	1363	ne	
35	21,58	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate,(Z)-	000141-12-8	1365	1377	43,41
36	22,41	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(Z)-	000106-25-2	1384	ne	
37	23,07	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
38	23,45	Dodecanal	000112-54-9	1408	1410	42,41
39	23,84	Caryophyllene	000087-44-5	1418	1418	44
40	24,56	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-	017699-05-7	1435	1436	44
41	25,31	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1453	1453	44
42	26,18	1-Dodecanol	000112-53-8	1474	1473	49
43	26,39	3-Penten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	114933-28-7	1478	ne	

Tabla IV.8. Resultados muestreo activo con Tenax en bizcocho y LRI calculados.

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	1,98	Hexane,3-methyl-	000589-34-4	669	ne	
2	2,13	Heptane	000142-82-5	702	700	54
3	3,20	Heptane,2,4-dimethyl-	002213-23-2	821	ne	
4	3,48	2,4-Dimethyl-1-heptene	019549-87-2	839	ne	
5	3,94	p-Xylene	000106-42-3	868	865	43
6	4,32	Styrene	000100-42-5	892	889	43
7	4,48	Heptanal	000111-71-7	901	901	42,41
8	5,24	alpha-Pinene	000080-56-8	932	932	45
9	5,94	Nonane,2-methyl-	000871-83-0	960	964	45
10	6,35	beta-Pinene	000127-91-3	977	977	45
11	6,72	beta-Myrcene	000123-35-3	991	991	51,41
12	6,95	Decane	000124-18-5	1001	1000	42
13	7,28	Nonane,2,6-dimethyl-	017302-28-2	1010	ne	45
14	10,64	Nonanal	000124-19-6	1107	1105	47,41
15	10,98	Phenylethyl Alcohol	000060-12-8	1115	1116	50
16	11,62	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	006090-09-1	1131	ne	
17	11,73	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-trimethyl-,(.+/-.)-	001195-92-2	1133	ne	
18	12,53	6-Octenal,3,7-dimethyl-	000106-23-0	1153	1153	44
19	12,62	Undecane,5-methyl-	001632-70-8	1155	ne	
20	12,99	Acetic acid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1164	ne	
21	14,10	3-Cyclohexene-1-methanol,.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-,(S)-	010482-56-1	1191	1199	43
22	14,38	Cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-81-2	1198	ne	
23	14,46	Dodecane	000112-40-3	1200	1200	45
24	14,74	Decanal	000112-31-2	1207	1205	48
25	15,07	Benzaldehyde,3,5-dimethyl-	005779-95-3	1215	ne	

Tabla IV.8 (Continuación)

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
26	16,02	Undecane,4,6-dimethyl-	017312-82-2	1236	ne	
27	16,23	2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z)	000106-26-3	1241	ne	
28	16,74	Benzaldehyde,4-methoxy-	000123-11-5	1253	ne	
29	16,90	Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene,3,7,7-trimethyl-,(1S)-	000498-15-7	1257	ne	
30	17,11	2-Decenal,(E)-	003913-81-3	1262	1265	45
31	17,51	2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-	005392-40-5	1271	1268	43
32	18,21	Acetic acid,1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester	092618-89-8	1287	1287	
33	19,93	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
34	21,12	2,6-Octadiene,2,6-dimethyl-	002792-39-4	1354	ne	
35	21,25	Eugenol	000097-53-0	1357	1356	44
36	21,53	2-Dodecenal	004826-62-4	1364	ne	
37	21,61	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,propanoate (Z)-	000105-91-9	1366	1377	
38	21,77	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	032210-23-4	1369	ne	
39	22,43	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate,(E)-	000105-87-3	1385	ne	
40	22,75	1-Tetradecene	001120-36-1	1392	1392	45
41	23,10	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
42	23,24	1,4-Methanoazulene,decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-,[1S-	000475-20-7	1404	ne	
43	23,47	Dodecanal	000112-54-9	1409	1410	49
44	23,54	1H-3a,7-Methanoazulene,2,3,4,7,8,8a-hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-,[3R-	000469-61-4	1411	1409	44
45	23,72	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	017699-05-7	1415	ne	
46	23,87	Caryophyllene	000087-44-5	1418	1418	44
47	24,34	Thujopsene	000470-40-6	1430	ne	
48	24,59	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	017699-05-7	1436	1436	44
49	25,33	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1453	1453	44
50	25,52	1,6,10-Dodecatriene,7,11-dimethyl-3-methylene-,(Z)-	028973-97-9	1458	1443	44

Tabla IV.8 (continuación)

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
51	26,21	1-Tetradecanol	000112-72-1	1474	1470	48
52	26,42	alpha-Isomethyl ionone	000127-51-5	1479	ne	
53	27,29	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
54	27,65	Cyclohexene,1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-,(S)-	000495-61-4	1509	1508	49
55	27,81	Phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	005875-45-6	1513	ne	
56	28,36	Lilial	000080-54-6	1527	1523	44
57	30,23	Benzoic acid,2-hydroxy-,pentyl ester	002050-08-0	1573	ne	
58	31,14	Diethyl Phthalate	000084-66-2	1596	1585	43
59	31,31	Hexadecane	000544-76-3	1600	1600	49
60	32,27	Benzophenone	000119-61-9	1625	1636	45
61	33,12	Heptanal,2-(phenylmethylene)-	000122-40-7	1647	1645	44
62	33,43	Cyclopentaneacetic acid,3-oxo-2-pentyl-,methyl ester	024851-98-7	1655	ne	44
63	35,16	Heptadecane	000629-78-7	1700	1700	44
64	37,00	3,5,3',5'-Tetramethylbiphenyl	025570-02-9	1750	ne	
65	37,77	Octanal,2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1771	1769	44
66	38,82	Octadecane	000593-45-3	1800	1800	45
67	41,22	Phthalic acid,isobutyl octyl ester	1000309-04-5	1851	ne	
68	42,32	Nonadecane	000629-92-5	1900	1900	45
69	43,23	Pentadecanoic acid, 14-methyl-,methyl ester	005129-60-2	1927	1927	45
70	44,41	Dibutyl phthalate	000084-74-2	1962	ne	

Tabla IV.9. Resultados muestreo activo con Twister en arroz con leche y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	2,57	2-Propanone,1-hydroxy-	000116-09-6	760	ne	
2	5,24	1R-alpha-Pinene	007785-70-8	932	932	45
3	5,91	Benzaldehyde	000100-52-7	959	957	50
4	6,33	beta-Pinene	018172-67-3	976	977	45
5	6,69	beta-Myrcene	000555-10-2	990	990	45
6	7,04	Octanal	000124-13-0	1003	1005	42
7	7,73	Benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	000527-84-4	1023	ne	
8	7,87	Limonene	000138-86-3	1027	1024	43,41
9	10,55	Nonanal	000124-19-6	1104	1105	47
10	10,96	Maltol	000118-71-8	1115	1112	42,41
11	11,60	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	070286-20-3	1130	ne	
12	12,95	Acetic acid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1163	ne	
13	14,69	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48
14	15,24	2-Propenal,3-phenyl-	000104-55-2	1218	ne	
15	17,42	Cinnamaldehyde,(E)-	000104-55-2	1269	1266	44,41
16	22,42	4-Hexen-1-ol,5-methyl-2-(1-methylethenyl)-,acetate	025905-14-0	1384	ne	
17	23,45	Dodecanal	000112-54-9	1409	1410	49
18	24,40	Ethanone,1,1'-(1,4-phenylene)bis-	001009-61-6	1431	ne	
19	25,32	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1453	ne	
20	26,03	Dodecane,1-chloro-	000112-52-7	1470	ne	
21	26,20	1-Dodecanol	000112-53-8	1474	1473	44,41
22	26,40	3-Penten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	114933-28-7	1479	ne	
23	27,29	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
24	27,63	Cyclohexene,1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-,(S)-	000495-61-4	1508	ne	
25	37,44	Tetradecanoic acid	000544-63-8	1762	1770	42,41
26	44,41	n-Hexadecanoic acid	000057-10-3	1962	1961	42,41

Tabla IV.10. Resultados muestreo activo con Tenax en arroz con leche y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	1,969	Hexane,3-methyl-	000589-34-4	666	ne	
2	2,099	Heptane	000142-82-5	697	700	54
3	2,589	Heptane,4-methyl-	000589-53-7	763	ne	
4	2,636	Toluene	000108-88-3	769	774	52
5	2,818	Cyclooctane	000292-64-8	793	ne	
6	2,983	2-Octene,(Z)-	007642-04-8	807	808	54
7	3,178	Heptane,2,4-dimethyl-	002213-23-2	820	ne	
8	3,456	2,4-Dimethyl-1-heptene	019549-87-2	837	ne	
9	3,668	Heptane,2,3-dimethyl-	003074-71-3	851	ne	
10	3,781	Octane,4-methyl-	002216-34-4	858	ne	
11	3,924	p-Xylene	000106-42-3	867	865	43
12	4,310	Styrene	000100-42-5	891	889	43
13	4,418	Nonane	000111-84-2	898	900	42,41
14	4,466	Heptanal	000111-71-7	901	901	42,41
15	4,834	Benzene,methoxy-	000100-66-3	916	ne	
16	4,947	Octane,2,5-dimethyl-	015869-89-3	920	ne	
17	5,220	alpha-Pinene	007785-70-8	931	932	45
18	5,671	2,5-Hexanedione	000110-13-4	949	ne	
19	6,226	Bicyclo[3.1.0]hexane,4-methylene-1-(1-methylethyl)-	003387-41-5	972	972	45
20	6,326	beta-Pinene	000127-91-3	976	977	45
21	6,577	5-Hepten-2-one,6-methyl-	000110-93-0	986	ne	
22	6,690	beta-Myrcene	000555-10-2	990	990	45
23	6,794	Benzene,1,3,5-trimethyl-	000108-67-8	995	1002	43
24	6,933	Decane	000124-18-5	1000	1000	42
25	7,990	Limonene	000138-86-3		1024	43,41

Tabla IV.10. (Continuación)

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
26	9,165	Acetophenone	000098-86-2	1065	1065	43,41
27	9,386	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-	018479-58-8	1071	ne	
28	9,980	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-62-9	1089	1086	
29	10,427	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	000078-70-6	1101	1104	43
30	10,613	Nonanal	000124-19-6	1106	1105	47,41
31	11,615	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	070286-20-3	1130	ne	
32	11,710	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	001195-92-2	1133	ne	
33	12,148	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one,1,7,7-trimethyl-,(1R)-	000464-49-3	1144	ne	
34	12,521	6-Octenal,3,7-dimethyl-	000106-23-0	1153	1153	44
35	12,963	Aceticacid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1164	ne	
36	14,064	3-Cyclohexene-1-methanol,,alpha.,.alpha.4-trimethyl-	1000157-89-9	1191	1199	43
37	14,454	Dodecane	000112-40-3	1200	1200	
38	14,723	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48,41
39	15,057	Benzaldehyde,3,5-dimethyl-	005779-95-3	1214	ne	
40	15,269	2-Propenal,3-phenyl-	000104-55-2	1219	ne	
41	16,006	Undecane,4,6-dimethyl-	017312-82-2	1236	ne	
42	16,215	2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z)	000106-26-3	1241	ne	
43	17,554	Cinnamaldehyde,(E)-	000104-55-2	1272	1266	44
44	18,204	Isobornyl acetate	000125-12-2	1287	1287	43
45	18,924	2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-	020324-33-8	1304	ne	
46	19,917	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
47	21,261	Eugenol	000097-53-0	1356	1356	44
48	21,612	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate,(Z)-	000141-12-8	1366	1377	43
49	21,759	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	032210-23-4	1369	ne	
50	22,436	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(Z)-	000106-25-2	1385	ne	
51	22,644	2-Propen-1-ol,3-phenyl-,acetate	000103-54-8	1390	1386	44,41
52	22,752	1-Tetradecene	001120-36-1	1392	1392	45

Tabla IV.10 (Continuación)

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
53	23,099	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
54	23,238	1,4-Methanoazulene,decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.)]	000475-20-7	1403	ne	
55	23,472	Dodecanal	000112-54-9	1409	1410	49,41
56	24,590	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	017699-05-7	1436	1436	44,41
57	24,976	2-Propen-1-ol,3-phenyl-,acetate	000103-54-8	1445	1443	44,41
58	25,340	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	003796-70-1	1454	1453	44,41
59	26,233	1-Dodecanol	000112-53-8	1475	1470	48
60	26,420	4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	114933-28-7	1479	ne	
61	26,966	Naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-	010219-75-7	1492	ne	
62	27,296	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
63	27,651	Cyclohexene,1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-,(S)-	000495-61-4	1509	1504	44
64	28,366	Lilial	000080-54-6	1527	1523	44
65	30,239	Benzoic acid,2-hydroxy-,pentyl ester	002050-08-0	1573	ne	
66	31,158	Diethyl Phthalate	000084-66-2	1596	1585	43,41
67	31,319	Hexadecane	000544-76-3	1600	1600	49
68	32,294	Benzophenone	000119-61-9	1625	1636	44
69	33,144	Heptanal,2-(phenylmethylene)-	000122-40-7	1647	1645	44
70	33,460	Cyclopentaneaceticacid,3-oxo-2-pentyl-,methyl ester	024851-98-7	1656	ne	44
71	35,181	Heptadecane	000629-78-7	1700	1700	44
72	36,907	Octanal,2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1747	1745	44
73	37,015	3,5,3',5'-Tetramethylbiphenyl	025570-02-9	1750	ne	
74	37,796	Octanal,2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1772	1769	44,41
75	38,853	Octadecane	000593-45-3	1801	1800	45
76	39,027	2-Ethylhexyl salicylate	000118-60-5	1806	ne	
77	40,670	Cyclopenta[g]-2-benzopyran,1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-	001222-05-5	1853	ne	
78	42,352	Nonadecane	000629-92-5	1901	1900	45
79	43,258	Pentadecanoic acid,14-methyl-,methyl ester	005129-60-2	1927	1927	45
80	44,433	Dibutyl phthalate	000084-74-2	1963	ne	

IV.2.3. Pan

Las tablas IV.11 y IV.12, muestran los compuestos extraídos durante el cocinado del pan, con Twister y Tenax respectivamente.

Se identificaron en las muestras de pan un total de 33 compuestos en las muestras extraídas con Tenax y de 15 en las de Twister.

Tabla IV.11. Resultados muestreo activo con Twister en pan y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	5,39	2-Propanol,1-butoxy-	005131-66-8	938	941	45
2	5,90	Benzaldehyde	000100-52-7	959	960	46
3	6,32	beta-Pinene	000127-91-3	976	977	45
4	6,58	5-Hepten-2-one,6-methyl-	000110-93-0	986	ne	
5	7,03	Octanal	000124-13-0	1003	1005	42,41
6	7,86	D-Limonene	005989-27-5	1027	1024	43,41
7	10,55	Nonanal	000124-19-6	1104	1105	47
8	10,96	Phenylethyl Alcohol	000060-12-8	1114	1116	45
9	14,69	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48
10	17,79	9-Methylbicyclo[3.3.1]nonane	025107-01-1	1277	ne	
11	18,62	2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-	020324-33-8	1296	ne	
12	26,21	1-Dodecanol	000112-53-8	1474	1473	44,41
13	27,30	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
14	27,82	Butylated Hydroxytoluene	000128-37-0	1513	1512	44,41
15	30,23	Benzoic acid,2-hydroxy-,pentyl ester	002050-08-0	1573	ne	
16	31,31	Hexadecane	000544-76-3	1600	1600	49
17	35,16	Heptadecane	000629-78-7	1700	1700	44
18	35,75	2,6-Diisopropyl naphthalene	024157-81-1	1716	ne	
19	38,83	Octadecane	000593-45-3	1800	1800	50
20	44,38	n-Hexadecanoic acid	000057-10-3	1962	1961	42, 41

Tabla IV.12. Resultados muestreo activo con Tenax en pan y LRI calculados.

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
1	1,969	Hexane,3-methyl-	000589-34-4	666	ne	
2	2,099	Heptane	000142-82-5	697	700	54
3	2,589	Heptane,4-methyl-	000589-53-7	763	ne	
4	2,636	Toluene	000108-88-3	769	774	52
5	2,818	Cyclooctane	000292-64-8	793	ne	
6	2,983	2-Octene,(Z)-	007642-04-8	807	808	54
7	3,178	Heptane,2,4-dimethyl-	002213-23-2	820	ne	
8	3,456	2,4-Dimethyl-1-heptene	019549-87-2	837	ne	
9	3,668	Heptane,2,3-dimethyl-	003074-71-3	851	ne	
10	3,781	Octane,4-methyl-	002216-34-4	858	ne	
11	3,924	p-Xylene	000106-42-3	867	865	43
12	4,310	Styrene	000100-42-5	891	889	43
13	4,418	Nonane	000111-84-2	898	900	42,41
14	4,466	Heptanal	000111-71-7	901	901	42,41
15	4,834	Benzene,methoxy-	000100-66-3	916	ne	
16	4,947	Octane,2,5-dimethyl-	015869-89-3	920	ne	
17	5,220	alpha-Pinene	007785-70-8	931	932	45
18	5,671	2,5-Hexanedione	000110-13-4	949	ne	
19	6,226	Bicyclo[3.1.0]hexane,4-methylene-1-(1-methylethyl)-	003387-41-5	972	972	45
20	6,326	beta-Pinene	000127-91-3	976	977	45
21	6,577	5-Hepten-2-one,6-methyl-	000110-93-0	986	ne	
22	6,690	beta-Myrcene	000555-10-2	990	990	45
23	6,794	Benzene,1,3,5-trimethyl-	000108-67-8	995	1002	43
24	6,933	Decane	000124-18-5	1000	1000	42
25	7,990	Limonene	000138-86-3		1024	43,41

Tabla IV.12. (Continuación)

Pk#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
26	9,165	Acetophenone	000098-86-2	1065	1065	43,41
27	9,386	7-Octen-2-ol,2,6-dimethyl-	018479-58-8	1071	ne	
28	9,980	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-62-9	1089	1086	
29	10,427	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	000078-70-6	1101	1104	43
30	10,613	Nonanal	000124-19-6	1106	1105	47,41
31	11,615	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	070286-20-3	1130	ne	
32	11,710	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	001195-92-2	1133	ne	
33	12,148	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one,1,7,7-trimethyl-,(1R)-	000464-49-3	1144	ne	
34	12,521	6-Octenal,3,7-dimethyl-	000106-23-0	1153	1153	44
35	12,963	Aceticacid,phenylmethyl ester	000140-11-4	1164	ne	
36	14,064	3-Cyclohexene-1-methanol,,alpha.,alpha.4-trimethyl-	1000157-89-9	1191	1199	43
37	14,454	Dodecane	000112-40-3	1200	1200	
38	14,723	Decanal	000112-31-2	1206	1205	48,41
39	15,057	Benzaldehyde,3,5-dimethyl-	005779-95-3	1214	ne	
40	15,269	2-Propenal,3-phenyl-	000104-55-2	1219	ne	
41	16,006	Undecane,4,6-dimethyl-	017312-82-2	1236	ne	
42	16,215	2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z)	000106-26-3	1241	ne	
43	17,554	Cinnamaldehyde,(E)-	000104-55-2	1272	1266	44
44	18,204	Isobornyl acetate	000125-12-2	1287	1287	43
45	18,924	2-Propanol,1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-	020324-33-8	1304	ne	
46	19,917	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
47	21,261	Eugenol	000097-53-0	1356	1356	44
48	21,612	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate,(Z)-	000141-12-8	1366	1377	43
49	21,759	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	032210-23-4	1369	ne	
50	22,436	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(Z)-	000106-25-2	1385	ne	
51	22,644	2-Propen-1-ol,3-phenyl-,acetate	000103-54-8	1390	1386	44,41
52	22,752	1-Tetradecene	001120-36-1	1392	1392	45

Tabla IV.12. (Continuación)

PK#	RT	COMPUESTO	CAS#	LRI CALCULADO	LRI literatura	Referencia
53	23,099	Tetradecane	000629-59-4	1400	1400	45
54	23,238	1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.)]	000475-20-7	1403	ne	
55	23,472	Dodecanal	000112-54-9	1409	1410	49,41
56	24,590	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	017699-05-7	1436	1436	44,41
57	24,976	2-Propen-1-ol, 3-phenyl-, acetate	000103-54-8	1445	1443	44,41
58	25,340	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	003796-70-1	1454	1453	44,41
59	26,233	1-Dodecanol	000112-53-8	1475	1470	48
60	26,420	4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	114933-28-7	1479	ne	
61	26,966	Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-	010219-75-7	1492	ne	
62	27,296	Pentadecane	000629-62-9	1500	1500	49
63	27,651	Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-	000495-61-4	1509	1504	44
64	28,366	Lilial	000080-54-6	1527	1523	44
65	30,239	Benzoic acid, 2-hydroxy-, pentyl ester	002050-08-0	1573	ne	
66	31,158	Diethyl Phthalate	000084-66-2	1596	1585	43,41
67	31,319	Hexadecane	000544-76-3	1600	1600	49
68	32,294	Benzophenone	000119-61-9	1625	1636	44
69	33,144	Heptanal, 2-(phenylmethylene)-	000122-40-7	1647	1645	44
70	33,460	Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester	024851-98-7	1656	ne	44
71	35,181	Heptadecane	000629-78-7	1700	1700	44
72	36,907	Octanal, 2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1747	1745	44
73	37,015	3,5,3',5'-Tetramethylbiphenyl	025570-02-9	1750	ne	
74	37,796	Octanal, 2-(phenylmethylene)-	000101-86-0	1772	1769	44,41
75	38,853	Octadecane	000593-45-3	1801	1800	45
76	39,027	2-Ethylhexyl salicylate	000118-60-5	1806	ne	
77	40,670	Cyclopenta[g]-2-benzopyran, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6',7,8,8-hexamethyl-	001222-05-5	1853	ne	
78	42,352	Nonadecane	000629-92-5	1901	1900	45
79	43,258	Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	005129-60-2	1927	1927	45
80	44,433	Dibutyl phthalate	000084-74-2	1963	ne	

IV.3. Resumen y conclusiones

De los sistemas de muestreo utilizados en este estudio preliminar para la captura de componentes responsables de los aromas en los alimentos cocinados, han dado mejor respuesta y han resultado ser más eficaces los realizados de forma activa, incluso utilizando muestreadores típicamente pasivos como son los Twister.

La identificación de los componentes extraídos por los adsorbentes se ha llevado a cabo por cromatografía de gases/espectrometría de masas. Y se ha recurrido al cálculo de los Índices de Retención Lineales (LRI), utilizando la ecuación propuesta por Dool y Kratz (1963), utilizando para ello la serie

homóloga de alcanos C6-C24. Además los LRI calculados se han contrastado con la literatura, teniendo en cuenta la fase utilizada en este estudio en la columna cromatográfica (HP5), de este modo se han identificado aldehídos, cetonas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres y terpenos, para cada una de las matrices en estudio.

No hemos encontrado estudios que realicen la captación de aromas en guisos o arroz con leche. Aunque sí hemos podido contrastar datos en la matriz pan y bizcocho, coincidiendo mayoritariamente con los productos resultantes de la oxidación lipídica (aldehídos).

El muestreo en condiciones de no equilibrio (on-line) ha resultado ser poco eficiente a la hora de encontrar diferencias significativas entre las distintas muestras en estudio. Además al establecer como primer criterio para la identificación de los compuestos detectados, valores de porcentajes de concordancia con la base de datos espectral superiores al 80%, se han discriminado gran cantidad de compuestos que es probable que hubieran marcado la diferencia, sin embargo esto fue necesario dado que se trabajaron los datos obtenidos de forma cualitativa. Por tanto en el futuro se deberán plantear ensayos confinados y recurriendo al uso de estándares.

V. Bibliografía

V. BIBLIOGRAFÍA

1. Pawlczyn, J., 1997. Solid phase microextraction. Theory and practice. John Wiley Sons, Inc.
2. De Rosa E., Cellini M., Sessa G., Saletti C., Raussa G., Marcuzzo G. and Bartolucci G.B., 1993. Biological monitoring of workers exposed to styrene and acetone. Int. Arch. Occup. Environ. Health 65: 107-110.
3. C. Prado, P. Marín y J. F. Periago, 2006. New approach to time-integrated diffusive sampling of environmental contaminants based on SPME. 12th Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography, Zaragoza.

-
4. Alpendurada, M.F., 2000. Comparison of three different poly (dimethylsiloxane)–divinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency” J. Chromatogr. A, 889: 3.
 5. P. Marín, J. F. Periago, C. Prado, 2008. Determination of ketones in urine by SPME for biological monitoring application. 12^a Jornadas de Análisis Instrumental, Barcelona.
 6. J. Pawliszyn, 1999. Applications of Solid Phase Microextraction. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
 7. J.A. Koziel, J. Noah, and J. Pawliszyn, 2001. Field sampling and determination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatization. Environ. Sci. & Technol., 35: 1481.
 8. J.A. Koziel, M.Y. Jia, J. Pawliszyn, 2000. Sampling and sample-preparation strategies based on solid-phase microextraction for analysis of indoor air. Anal. Chem., 72: 5178.
 9. A.C. Gerecke, C. Tixier, T. Bartels, R.P. Schwarzenbach, and S.R. Muller, 2001. Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng l⁻¹ using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. J. Chromatogr. A 930: 9.
 10. M. Constant and J. Collier, 1997. Headspace gas chromatography profiles of fruit-flavored malt beverages using solid-phase microextraction. J. Am. Soc. Brew. Chem. 55: 112.
 11. F.J. Santos, M.N. Sarrión y M.T. Galcerán, 1997. Analysis of chlorobenzenes in soils by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 771: 181.

-
12. J. Song, L.H. Fan and R.M. Beaudry, 1998. Solid phase microextraction-gas chromatography for quantifying headspace hexanal above freeze-dried chicken myofibrils. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 3721.
 13. R. Cela, R. Lorenzo y C. Casais, 2002. Técnicas de separación en química analítica. Editorial Síntesis S.A.
 14. D. Louch, S. Motlagh J. Pawliszyn, 1992. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers. *Anal. Chem.*, 64: 1187.
 15. Z. Zhang, J. Pawliszyn, 1993. Headspace solid-phase microextraction. *Anal. Chem.*, 65: 1843.
 16. Henryk, H. J, Malgorzata, M. and Dziadas, M., 2012. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. *Analytica Chimica Acta*. <http://dx.dpi.org/10.1016/j.aca.2012.06.006>.
 17. T. Gorecki, X. M. Xu, and J. Pawliszyn, 1999. Biological sample analysis with immunoaffinitysolid-phase microextraction. *Analyst*, 124: 643.
 18. J.Y. Liu, G.B. Yiang, Q.F. Zhou, K.W. Yang., 2001. SPME for on-line volatile organo-selenium speciation. *J. Sep. Sci.*, 24:459.
 19. E. Schimming, K. Levsen, C. Kohme, W. Schurmann, Fresenius, 1999. Biomonitoring of benzene and toluene in human blood by headspace-solid-phase microextraction. *J. Anal. Chem.*, 363: 88.
 20. S. Ulrich, 2000. Solid-phase microextraction in biomedical analysis. *J. Chromatogr. A*, 902: 167.
 21. R.E. Shirey, R.F. Mindrup, 2000. SPME adsorption versus absorption: which fiber is best for your application. Presentation at Pittcon, New Orleans.

-
22. E. Baltussen, P. Sandra, F. David, H-G. Janssen and C. Cramers, 1999. Study into the equilibrium mechanism between water and poly (dimethylsiloxane) for very apolar solutes: Adsorption or sorption. *Anal. Chem.*, 71: 5213.
23. W. H. J. Vaes, P. Mayer, A.G. Oomen, J. L. M. Hermens and J. Tolls, 2000. Absorption of hydrophobic compounds into the poly (dimethylsiloxane) coating of solid-phase microextraction fibers: High partition coefficients and fluorescence. *Anal. Chem.*, 72: 639.
24. C. L. Arthur, J. Pawliszyn, 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62: 2145.
25. W. H. J. Vaes, C. Hamwijk, E. Urresterazu Ramos, H. J. M. Verhaar, J. L. M. Hermens, 1996. Partitioning of organic chemicals to polyacrylate-coated solid phase microextraction fibers: kinetic behavior and quantitative structure-property relationships. *Anal. Chem.*, 68: 4458.
26. M. J. Wells, 2003. Principles of extraction and the extraction of semivolatile organics from liquids. In *Sample preparations techniques in analytical chemistry*, Ed. S. Mitra (John Wiley and Sons, Inc, 2003), cap. 2: 68.
27. C. Domini, D. Hristozov, B. Almagro, I. Román, S. Prats, A. Canals. Sample preparation for chromatographic analysis of environmental samples. In *Chromatographics Analysis of the Environment*, Ed L.M.L.
28. E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *J. Microcolumn Sep.*, 11: 737.
29. Jensen B., Mürer A.J.L., Olsen E., Christensen J.M., 1995. Assesment of long-term styrene exposure: a comparative study of a logbook method

-
- and biological monitoring. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 66:399-405.
30. Harper, M., 1992. Methods of Characterizing Sorbents for Air Sampling Purposes". *Fundamentals of Adsorption*. En: *Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption*. Kyoto, May 17-22, p.267 – 274.
31. De Rosa E. Cellini M; Sessa G; Saletti C; Rausa G; Marcuzzo G; Batolucci G.B., 1995. Biological monitoring of workers exposed to styrene and acetone. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 66: 399-405.
32. Skoog, Douglas A. y Leary, James J., 1994. *Análisis Instrumental*. Armenia: McGraw-Hill. 84-481-0191-X.
33. McNair, Harold M. and Miller, James M., 1998. *Basic gas chromatography*. Canada: John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-17260-X.
34. H. Bubbert, H. Jennet., 2002. *Surface and thin films Analysis*.
35. M. C. Gutiérrez y M. Droguet, 2002. La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín Intexter (u.p.c.)* n° 122.
36. D. P. Woodruff and T.A. Delchar. *Modern techniques of Surface Science*. 2nd Ed.1994.
37. Barbara d'Acampora Zellner, Carlo Bicchi, Paola Dugo, Patrizia Rubiolo, 2008. Linear retention indices in gas chromatographic analysis. *Flavour and Fragrance Journal*, 23 (5):297–314.
38. Castello G. 1999. Retention index systems: alternatives to the alkanes as calibration standards" *J. Chromatogr. A*, 842: 51–64.

-
39. International Organization of the Flavor Industry (IOFI), 1991. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 192: 530.
40. B. Rega, A. Guerard, J. Delarue, M. Maire, P. Giampaoli, 2009. On-line dynamic HS-SPME for monitoring endogenous aroma compounds released during the baking of a model cake. Food chemistry, 112: 9-17.
41. Base de datos LRI, <http://www.odour.org.uk>
42. Lee, S-Rae, C. Macku and T. Shibamoto, 1991. Isolation and Identification of Headspace Volatiles Fermed in Eated Butter. J. Agric. Food Chem., 39: 1972 – 1975.
43. Gómez, E., C. A. Ledbetter, and P. L. Hartsell, 1993. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids. Journal of agricultural and food chemistry, 41(10): 1669-1676.
44. Adams, R. P, 1995. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy. Allured Publishing Corporation, KP 180 A.
45. John C. Leffingwell and E. D. Alford., 2011. Volatile Constituents of the Giant Puffball Mushroom (*Calvatia gigantea*). Leffingwell Reports, 4.
46. Shimoda, M., T. Shibamoto and Ann C. Noble, 1993. Evaluation of Headspace Volatiles of Cabernet Sauvignon Wines Sampled by an On-Column Method. J. Agric. Food Chem., 41: 1664-1668.
47. Leseigneur, A. and P. Heinen, 1990. LRI-values of authentic compounds on DB5 column (GC). University of Reading, Department of Food Science and Technology.

-
48. Heinen, P., 1993. LRI-values and odours of authentic compounds on DB5 column (GC). University of Reading, Department of Food Science and Technology.
49. Ramarathnam, N, L. J. Rubin and L.L. Diosady, 1993. Studies on Meat Flavor. A novel method for trapping volatile components from uncured and cured pork. *J. Agric. Food Chem.*, 41: 933 – 938.
50. Beal, A. D., and D. S., Mottram, 1994. Compounds Contributing to the Characteristic Aroma of Malted Barley. *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2880-2884.
51. Schieberle, P. and W. Grosch, 1988. Identification of potent flavor compounds formed in an aqueous lemon oil/citric acid emulsion. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 36: 797-800.
52. Chung, T. Y., J. P. Eiserich and T. Shibamoto, 1994. Volatile Compounds Produced from Peanut Oil Heated with Different Amounts of Cysteine. *J. Agric. Food Chem.* 42: 1743 – 1746.
53. Zhi Zeng, Han Zhang, Tao Zhang, Shigeru Tamogami, Jie Yu Chen, 2008. Analysis of flavor volatiles of glutinous rice during cooking by combined gas chromatography–mass spectrometry with modified headspace solid-phase. *Food Science and Technology Research*, 2: 132-138.
54. Macku, C. and T. Shibamoto, 1991. Volatile Sulfur-Containing Compounds Generated from the Thermal Interaction of Corn Oil and Cysteine. *J. Agric. Food Chem.*, 39: 1987-1989.
55. Madruga, M., 1993. LRI-values of authentic compounds on DB5 column (GC-MS). University of Reading, Department of Food Science and Technology.