

Origen i traçabilitat dels aliments: aplicació de la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig proper¹

Alba Graells-Roca

Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació, Universitat de Barcelona (UB)

REBUT: 28 DE JULIOL DE 2021 - ACCEPTAT: 3 DE FEBRER DE 2022

RESUM

L'objectiu d'aquest treball és fer una revisió sobre com la tecnologia pot ajudar a incrementar la confiança del consumidor en els productes alimentaris amb un recorregut a través de la cadena alimentària cada cop més llarg per efecte de la globalització. D'una banda, la tecnologia de cadena de blocs (*blockchain*, en anglès) pot ser decisiva per a garantir l'origen d'un aliment i pal·liar, així, la vulnerabilitat de la cadena alimentària per manca d'autenticitat. De l'altra, la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS, de l'anglès *near-infrared spectroscopy*) és molt apta per a controlar la qualitat i la seguretat dels aliments perquè en verifica les característiques i propietats. Amb la tècnica NIRS es poden analitzar els aliments *in situ* i determinar-ne l'origen geogràfic, la possible adulteració.

1. Aquest article és un resum del treball de fi de grau del mateix nom, defensat el dia 8 de juliol de 2021 a la Universitat de Barcelona.

Correspondència: Alba Graells Roca. Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació. Universitat de Barcelona (UB), Campus de l'Alimentació Torribera. Av. Prat de la Riba, 171. 08921 Santa Coloma de Gramenet. Tel.: 691 586 514. A/e: albagraells@gmail.com.

ració, la presència de transgènics i l'autenticitat dels cultius ecològics. Amb aquesta revisió podem concloure que, amb la NIRS i la cadena de blocs, juntament amb altres tècniques analítiques i estadístiques complementàries, s'estableix un sistema veraç, d'interès i amb gran potencial per al consumidor final.

PARAULES CLAU: NIRS, origen geogràfic, traçabilitat, control de qualitat, autenticitat.

Origin and traceability of foods: Application of the near-infrared spectroscopy technique

ABSTRACT

This study reviews the ways in which technology can help to increase consumer confidence in food that is presenting an increasingly long market journey due to globalization. On the one hand, blockchain technology can be crucial in ensuring the traceability of the origin of a food, thus alleviating the vulnerability of the food chain owing to lack of authenticity. On the other hand, the near-infrared (NIR) spectroscopy technique is very suitable for controlling the quality and safety of food because it verifies foods' characteristics and properties. With the NIR technique, different types of food can be analyzed *in situ* to determine their geographical origin, possible adulteration, possible transgenic nature, and authenticity of organic farming. We may conclude that blockchain and NIR, along with other complementary analytical and statistical techniques, provide truthful information that is of great interest and potential for the end consumer.

KEYWORDS: NIRS, geographical origin, traceability, quality control, authenticity.

Origen y trazabilidad de los alimentos: aplicación de la técnica de espectroscopia de infrarrojo cercano

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es realizar una revisión sobre cómo la tecnología puede ayudar a incrementar la confianza del consumidor en los productos alimenticios, cuyo recorrido a través de la cadena alimentaria es cada vez mayor debido a la globalización. Por un lado, la tecnología de cadena de bloques (*blockchain*, en inglés) puede ser decisiva para garantizar el origen de un alimento y paliar, así, la vulnerabilidad de la cadena alimentaria por falta de autenticidad. Por otro, la técnica de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS, del inglés *near-infrared spectroscopy*) es muy apta para controlar la calidad y seguridad de los alimentos, ya que verifica sus características y propiedades. Con la técnica NIRS se pueden analizar alimentos *in situ* y determinar su origen geográfico, su posible adulteración, la presencia de alimentos transgénicos y la autenticidad de los cultivos ecológicos. Con esta revisión podemos concluir que, con la NIRS y la cadena de bloques, junto con otras técnicas analíticas y estadísticas complementarias, se establece un sistema veraz, de interés y con gran potencial para el consumidor final.

PALABRAS CLAVE: NIRS, origen geográfico, trazabilidad, control de calidad, autenticidad.

1. Introducció

Avui dia, la qualitat i la seguretat alimentàries són temes transcendentals en el sector alimentari d'arreu del món. Els consumidors reclamen al sector alimentari aliments segurs i de qualitat. Un dels reptes importants, ara com ara, és evitar el frau en l'alimentació, que es produeix principalment per l'incompliment de la normativa alimentària, l'engany al consumidor i l'adulteració intencionada. Aquestes pràctiques posen en perill l'autenticitat dels productes alimentaris; majoritàriament, es fan per motius econòmics, i es produeixen principalment en aliments i ingredients alimentaris d'un valor de mercat elevat (Kendall *et al.*, 2019; Zareef *et al.*, 2020). L'origen geogràfic dels aliments afecta de ple la imatge que els consumidors es fan d'un aliment —sovint se li atribueixen característiques de qualitat a partir de la procedència geogràfica— abans d'haver-lo tastat o d'haver-ne tingut, fins i tot, cap experiència prèvia.

El sistema de traçabilitat dels aliments «des de la granja fins a la taula», de compliment obligat a la Unió Europea (UE), permet augmentar la confiança del consumidor.

Les proves d'autenticació permeten no sols garantir l'origen i comprovar la traçabilitat dels aliments, sinó també detectar-ne adulteracions —amb l'addició o substitució d'ingredients més econòmics—, identificar les espècies vegetals i els aliments transgènics, verificar els cultius ecològics, etc.

La Comissió del Codex Alimentarius (2018) defineix l'autenticitat dels aliments com «la qualitat genuïna d'un aliment, de naturalesa, origen, identitat i declaracions indiscutibles i que satisfà les propietats previstes». L'autenticació dels aliments comporta identificar i quantificar els components característics, adulterants i/o contaminants i verificar requeriments de qualitat, com els aspectes botànics o l'origen geogràfic i el procés d'elaboració.

Per a poder assegurar l'autenticitat dels aliments i establir un sistema de traçabilitat per a la detecció de frau alimentari, s'han d'implementar metodologies per a analitzar els aliments, tant qualitativament com quantitativament. Aquestes metodologies han de presentar una alta sensibilitat i fiabilitat per a la identificació i quantificació de compostos o espècies químiques dels aliments (Cuadros-Rodríguez *et al.*, 2016).

Les tècniques analítiques més usades en l'anàlisi d'aliments són les cromatogràfiques i les espectroscòpiques. Es diferencien, principalment, perquè les primeres separen, identifiquen i quantifiquen els components d'una mostra. En canvi, l'espectroscòpia es basa en l'estudi de la interacció entre la mostra i la radiació electromagnètica per a analitzar l'estructura d'una molècula (Cifuentes, 2012).

En comparació amb les tècniques espectroscòpiques, les cromatogràfiques comporten molt de temps, requereixen una preparació de les mostres i, en molts casos, l'ús de productes químics perjudicials per al medi ambient (Teye *et al.*, 2013). Contràriament, les tècniques espectroscòpiques són tècniques ràpides, de precisió elevada, que ofereixen dades directament dels constituents de l'aliment, no fan servir reactius ni dissolvents tòxics, no destrueixen la mostra, no són invasives i poden detectar diferents components de manera simultània (Cen, Bao i He, 2006).

Les tècniques espectroscòpiques són mètodes fiables i comparatius per a garantir el control i la qualitat dels aliments. D'entre aquestes tècniques, hi ha l'espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS, de l'anglès *near-infrared spectroscopy*), l'espectroscòpia d'infraroig mitjà (MIR, de l'anglès *mid-infrared spectroscopy*) i l'espectroscòpia ultraviolada visible (UV-Vis, de l'anglès *ultraviolet-visible spectroscopy*). La tècnica NIRS presenta una gran aplicabilitat en l'àmbit de l'alimentació. Normalment, s'utilitza acoblada a una transformada de Fourier (FT-NIR), que ajuda a la rapidesa de l'anàlisi. La transformada de Fourier consisteix en una transformació matemàtica per a descompondre un senyal en les freqüències corresponents dels components que el formen (Zareef *et al.*, 2020).

L'objectiu d'aquesta revisió és mostrar el rol de la tècnica NIRS per a verificar la traçabilitat dels aliments, determinant-ne l'origen geogràfic i d'altres característiques que

poden ser causa de frau alimentari. I demostrar com, juntament amb la cadena de blocs, es poden obtenir sistemes de traçabilitat dels aliments segurs i eficaços.

2. Origen geogràfic dels aliments

L'origen geogràfic dels aliments està relacionat amb la qualitat o la fama del producte i en la majoria de casos explica d'on ve l'aliment. La protecció de l'origen geogràfic és diferent a cada país. Mentre que als Estats Units no hi ha cap regulació, la UE té un sistema de certificació per a protegir l'origen geogràfic (Fernández-Ferrín *et al.*, 2019). Des de 1990, la UE té establert un marc legislatiu de protecció i regulació de l'origen dels productes agroalimentaris (Reglament UE 1151/2012 [Comissió Europea, 2012], entre d'altres). Aquesta legislació protegeix l'etiquetatge de productes regionals, és a dir, d'aquells que per la seva qualitat o fama es poden atribuir a la regió d'origen. Mitjançant aquest marc legislatiu, la UE estableix tres distintius (o marques) de garantia de l'origen dels aliments: Denominació d'Origen Protegida (DOP), Indicació Geogràfica Protegida (IGP) i Especialitat Tradicional Garantida (ETG) (Romero del Castillo *et al.*, 2018).

La majoria dels productes alimentaris amb certificacions d'origen tenen un preu més elevat en el mercat i incrementen la confiança dels consumidors pel que fa a la percepció de qualitat (Chilla *et al.*, 2020). A més, és una eina diferencial per als consumidors per a discriminar entre diversos productes de preu elevat (Santeramo i Lamonaca, 2020). En aquest sentit, les certificacions d'origen promouen dinàmiques comunitàries per a construir prestigi i protecció al sistema agroalimentari (Armenta i Guardia, 2016). L'autenticació i la certificació de l'origen dels productes en protegeixen la qualitat. Calen mètodes analítics i robustos que proporcionin dades sobre l'origen i l'autenticitat dels aliments per a establir-ne la traçabilitat (Dias i Mendes, 2018).

3. La tecnologia de cadena de blocs per a garantir la traçabilitat

El Reglament (UE) 178/2002 (Comissió Europea, 2002), que estableix els principis i els requisits generals de la legislació alimentària, defineix la traçabilitat alimentària com la via possible per a trobar i seguir el rastre —a través de totes les etapes de producció, transformació i distribució d'un aliment— d'un pinso i d'un animal destinat a la producció d'aliments.

A causa de la globalització del comerç dels aliments, la cadena de subministrament alimentària té un recorregut molt llarg i la distància entre els productors i els consumidors finals pot ser molt gran. Cada vegada més, els consumidors no solament necessiten

aliments segurs, sinó que també demanen tenir evidència verificada de la traçabilitat com a criteri de qualitat i seguretat. Per a abordar aquests requeriments, cal que el sistema de la traçabilitat proporcioni tota la informació relativa a l'aliment en qüestió, ja sigui sobre l'origen, el processament, la venda al detall i la destinació final (Bertolini, Bevilacqua i Massini, 2006).

Actualment, hi ha diverses tecnologies per a seguir la traçabilitat dels aliments com són els codis alfanumèrics, els codis de barres, la identificació per radiofreqüència o les xarxes de sensors i actuadors,² entre d'altres. Ara bé, la tecnologia emergent, i que aparentment té un bon futur, és la tecnologia de cadena de blocs (*blockchain*, en anglès) (Aung i Chang, 2014).

La cadena de blocs està formada per una gran base de dades distribuïda que actua a manera de llibre de comptes gegantí, en el qual els registres són blocs enllaçats entre ells i amb informació sobre tot tipus de transaccions i acords entre ciutadans, empreses i entitats. Aquesta tecnologia impossibilita l'alteració de les dades perquè els blocs estan xifrats i requereix el consens de tots els nodes del sistema, que actuen de verificadors i desen una còpia actualitzada de la informació (Higueras, 2020).

Amb la cadena de blocs s'eviten les pràctiques fraudulentament de canviar alguna part de la informació dels aliments. Des del registre del productor, en una zona geogràfica determinada, fins al consumidor, passant per les diferents transaccions entre els operadors, totes les accions queden registrades com a cadenes de blocs vinculades entre elles. De manera més específica, per a augmentar la fiabilitat i la verificació de les dades introduïdes en el sistema, s'hi poden introduir dades de mètodes analítics, com, per exemple, l'origen geogràfic dels aliments a partir de la tècnica NIRS.

S'ha de tenir en compte, però, que una de les limitacions que presenta la cadena de blocs és la gran inversió que pot suposar el cost del gran nombre de servidors que han d'emmagatzemar aquesta immensa base de dades distribuïda amb una ingent quantitat de registres, així com també l'immens consum d'energia que comporta l'execució de tots els processos associats.

4. La NIRS per a garantir l'autenticitat dels aliments

El fonament de la NIRS és l'absorció de la radiació infraroja, en concret, de la regió de l'infraroig proper de l'espectre electromagnètic, que correspon a una freqüència d'ona

2. Els sensors permeten recollir les dades que envien els objectes (p. ex. la temperatura) i els actuadors permeten als objectes fer accions (p. ex. encendre o apagar un llum, obrir o tancar una comporta, etc.).

d'entre 4.000 cm^{-1} i 12.800 cm^{-1} . Es basa en la interacció entre la radiació d'infraroig (IR) i la mostra, que produeix canvis en l'estat vibracional de les molècules. Quan la llum irradia la mostra, pot ser reflectida, transmesa o absorbida i donar lloc a un espectre de dades. L'espectre vibracional d'una molècula es considera una propietat física única i característica de cada molècula, que s'anomena *empremta digital*. Aquest espectre és el conjunt de freqüències específiques vibracionals dels enllaços químics, generalment grups funcionals basats en l'hidrogen com O-H, C-H i N-H. A diferència d'altres tècniques espectroscòpiques, en la NIRS hi ha una superposició de bandes corresponents als diferents grups funcionals dels compostos (Bosco, 2010; Chen *et al.*, 2015).

La informació analítica continguda en l'espectre NIR és molt poc selectiva perquè conté sorolls, informació de fons i també és molt complexa. Per tant, és impossible distingir entre les petites diferències espectrals de les mostres (vulnerables a un nombre de variables físiques, químiques i estructurals) a simple vista. Per a poder extreure informació rellevant d'una gran quantitat de dades espectrals de manera ràpida i eficient, s'empra la quimiometria, que utilitza la matemàtica, l'estadística i la computació per a dissenyar experiments i analitzar dades químiques. Les tècniques quimiomètriques permeten fer el càlcul i la representació gràfica de les tendències d'associació i d'agrupament més importants que es presenten en les dades, buscant i identificant les possibles variables que influeixen més en l'explicació de la variància de les dades. En quimiometria es poden definir tres categories bàsiques d'anàlisi de dades (Bylesjö *et al.*, 2006): a) anàlisi exploratòria, que dona una visió general de les dades per a la detecció de tendències, pau-

TAULA 1

Principals tècniques quimiomètriques acoblades a la NIRS

Nom	Sigla	Ús
Anàlisi discriminant lineal	ADL	<ul style="list-style-type: none"> Classificació qualitativa de les mostres en grups o classes, segons les seves característiques.
Anàlisi de components principals	ACP	<ul style="list-style-type: none"> Visualització de relacions entre les mostres i les variables. Reducció de variables. Detecció de valors que difereixen de la resta i que poden causar variacions en el conjunt de dades.
Regressió de mínims quadrats parcials	PLS	<ul style="list-style-type: none"> Reducció de variables. Model de regressió per a l'anàlisi quantitativa.
Màquines de vectors simples	SVM	<ul style="list-style-type: none"> Representació lineal o no lineal que redueix variables i pot classificar variables que es consideren atípiques a la resta.
Anàlisi discriminant amb mínims quadrats parcials	PLS-DA	<ul style="list-style-type: none"> Representació lineal de la variabilitat de les mostres mitjançant combinacions lineals de les variables originals. Visualització de les relacions entre les mostres.

FONT: Elaboració pròpia.

tes o grups (clústers); *b*) anàlisi classificatòria i anàlisi discriminant, que classifiquen les mostres en categories o classes; *c*) anàlisi de regressió i models de predicció, que són utilitzats quan hi ha una relació quantitativa entre dos blocs de dades. Hi ha un gran nombre de tècniques quimiomètriques utilitzades en acoblament a la NIRS. La taula 1 descriu les tècniques més importants i emprades juntament amb la NIRS per a analitzar propietats i característiques dels aliments.

En definitiva, la NIRS és ràpida i requereix pocs recursos i càrrega de treball. Els avantatges principals que té són que la preparació de la mostra pot variar significativament segons l'aliment o compost que calgui analitzar (Zareef *et al.*, 2020) i que és necessari un tractament de les dades de l'espectre mitjançant els mètodes quimiomètrics explicats anteriorment.

5. Aplicacions pràctiques en els aliments de la tècnica NIRS

L'aplicació de la NIRS en els aliments és molt diversa. Aquest estudi se centra principalment en la determinació de l'origen geogràfic dels aliments, la diferenciació d'espècies vegetals, la detecció d'adulteració i d'aliments transgènics i la certificació de conreu ecològic. Tots aquests factors caracteritzen l'autenticitat dels aliments.

5.1. Determinació de l'origen geogràfic

La determinació de l'origen geogràfic dels aliments, mitjançant tècniques analítiques per a avaluar-ne l'autenticitat, és una pràctica molt estesa i cada vegada més necessària en el sector agroalimentari. Molts fraus estan relacionats amb una declaració incorrecta de l'origen geogràfic en l'etiquetatge o amb la falsificació de la certificació d'origen. La taula 2 recull diferents exemples en la bibliografia de l'ús de la NIRS per a verificar l'origen geogràfic dels aliments.

En l'exemple del cacau, que es desenvolupa més endavant (Anyidoho, Teye i Agbemafle, 2020), s'utilitza la NIRS per a classificar el cacau segons l'origen geogràfic. També s'usa per a controlar-ne la qualitat i verificar-ne l'origen geogràfic a les indústries alimentàries.

Tant per a la determinació de l'origen geogràfic de la mel (Latorre *et al.*, 2013) com del te negre Darjeeling (Firmani *et al.*, 2019), s'aplica la NIRS per a distingir les varietats amb certificacions d'origen. En el cas de l'estudi del te negre, l'objectiu és distingir el te Darjeeling IGP d'altres tipus de te. I l'objectiu de l'estudi de la mel és aplicar la NIRS per a diferenciar la mel de Galícia IGP respecte d'altres marques comercials d'origen diferent i amb un preu més baix que s'utilitzen per a la falsificació de les IGP.

Finalment, en l'exemple de l'oli d'oliva verge extra (Peršurić *et al.*, 2018), es fa servir la NIRS per a determinar-ne l'autenticitat i la caracterització completa juntament amb la tècnica d'espectrometria de masses desorció/ionització làser assistida per matriu i acoblada al detector temps de vol (MALDI-TOF, de l'anglès *matrix-assisted laser desorption/ionization - time of light*). Amb la tècnica espectromètrica de masses MALDI-TOF es pot determinar el perfil analític dels triacilglicerols i àcids grassos de l'oli d'oliva verge extra, i s'ha demostrat que pot ser un procediment útil i ràpid per a autenticar l'oli d'oliva verge extra.

TAULA 2

Exemples d'utilització de la NIRS per a determinar l'origen geogràfic dels aliments

Aliment	Tècnica	Referències
Cacau	NIRS	Anyidoho <i>et al.</i> (2020)
Mel	NIRS	Latorre <i>et al.</i> (2013)
Te negre Darjeeling	NIRS	Firmani <i>et al.</i> (2019)
Oli d'oliva verge extra	NIRS, MALDI-TOF/MS	Peršurić <i>et al.</i> (2018)

NOTA: MALDI-TOF/MS: espectrometria de masses desorció/ionització làser assistida per matriu i acoblada al detector temps de vol; NIRS: espectroscòpia d'infraroig proper.

FONT: Elaboració pròpia.

5.2. Determinació de l'adulteració

L'adulteració és l'addició o substitució d'ingredients o substàncies no declarats en un aliment, principalment d'un valor econòmic inferior (Amirvaresi *et al.*, 2021). Es considera un frau alimentari perquè afecta la qualitat del producte final i és important detectar-la.

La taula 3 mostra quatre exemples de determinació de l'adulteració en aliments mitjançant la NIRS. Un dels grups d'aliments que es troba sotmès a més adulteracions és el de les espècies en pols, com el safrà (Amirvaresi *et al.*, 2021) o el pebre vermell (Oliveira *et al.*, 2020a). Pel que fa al safrà, l'adulteració és amb derivats de plantes com la calèndula (*Calendula*), el càrtam (*Carthamus tinctorius*) i la roja tintòria (*Rubia tinctorum*). I, en el pebre vermell, l'adulteració és amb midó de patata, goma aràbiga (*Acacia senegal*) i arxiota (*Annato*). Els dos estudis confirmen l'eficàcia de la NIRS per a detectar i quantificar cada adulterant.

La llet també es troba en la llista de productes exposats al frau alimentari. L'estudi elaborat per Dos Santos Pereira i col·laboradors (Santos Pereira *et al.*, 2021) utilitza la NIRS per a l'autenticació *in situ* de la llet de cabra davant l'adulteració amb llet de vaca. Demostra que l'autenticació *in situ* amb la NIRS pot servir per a prevenir aquest tipus de

frau en la producció, i pot servir també com a eina de suport a les agències reguladores en el futur.

En l'exemple del cafè (Adnan *et al.*, 2020), l'objectiu de l'estudi és discriminar entre les dues espècies més comercialitzades: *Coffea arabica* L. i *Coffea robusta* L. Linden. Atès que el valor comercial que tenen és diferent —l'espècie *arabica* té un preu molt més elevat al mercat—, el cafè més valorat se sotmet a multitud de pràctiques fraudulentas (principalment substituint-lo per espècies vegetals de menys valor). L'estudi compara l'espectroscòpia UV-Vis i l'FT-NIR. L'espectroscòpia UV-Vis fa la discriminació dels grans de cafè mitjançant el seu contingut en àcid clorogènic i cafeïna, mentre que la NIRS ho fa a partir de l'origen geogràfic, la varietat i l'altitud dels cultius de grans de cafè. Les dues tècniques proporcionen resultats satisfactoris de discriminació entre les espècies de cafè.

TAULA 3

Exemples d'utilització d'espectroscòpia per a determinar l'adulteració dels aliments

Aliment	Tècnica espectroscòpica	Referències
Pebre vermell	NIR	Oliveira <i>et al.</i> (2020a)
Safrà	NIR, MIR	Amirvaresi <i>et al.</i> (2021)
Llet i productes lactis	NIR	Santos Pereira <i>et al.</i> (2021)
Cafè	UV-Vis, FT-NIR	Adnan <i>et al.</i> (2020)

NOTA: FT-NIR: espectroscòpia NIR acoblada a la transformada de Fourier; MIR: infraroig mitjà; NIR: infraroig proper; UV-Vis: ultravioleta visible.

FONT: Elaboració pròpia.

5.3. Determinació d'aliments transgènics i verificació de cultius ecològics

En els últims anys, la producció d'aliments transgènics s'està incrementant molt a escala global, atès el gran nombre d'aplicacions que té la genètica avui dia en el sector agroalimentari (Alishahi *et al.*, 2010). Part de la ciutadania desconfia dels aliments transgènics; això ha fet que la producció estigui estrictament regulada i que, en conseqüència, es requereixin tècniques de detecció com la NIRS. La taula 4 recull dos exemples de l'ús de la NIRS per a determinar la presència d'organismes transgènics. Els dos estudis, un en tomàquets i l'altre en blats de moro (Feng *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2007, respectivament), demostren l'eficàcia de l'aplicació de la NIRS per a la discriminació dels aliments transgènics. Per a portar a terme la classificació, s'utilitzen tant els tomàquets com els blats de moro parentals dels transgènics. Gràcies a l'aplicabilitat de la NIRS, s'eviten altres anàlisis químiques i sensorials costoses i laborioses.

Els cultius ecològics també són vulnerables al frau, ja que tenen un preu de mercat i un cost de producció més elevats que els aliments convencionals. La taula 4 mostra dos estudis, un en pomes (Song *et al.*, 2017) i l'altre en sucre (Oliveira *et al.*, 2020b), en els quals, mitjançant la tecnologia NIRS, es pot determinar el frau al llarg de la cadena de subministrament. Aquests dos estudis demostren l'efectivitat d'utilitzar la NIRS *in situ*, tant en la indústria alimentària com en totes les etapes de la cadena alimentària, per a verificar la producció d'aliments orgànics i protegir-los del frau.

TAULA 4

Exemples d'utilització de la NIRS per a determinar cultius transgènics i cultius ecològics

a) Presència d'aliments transgènics

Aliment	Mètode	Referències
Tomàquet	Vis-NIRS	Xie <i>et al.</i> (2007)
Blat de moro	NIRS	Feng <i>et al.</i> (2017)

b) Autenticitat de cultius ecològics

Aliment	Mètode	Referències
Poma	NIR	Oliveira <i>et al.</i> (2020b)
Sucre	NIR	Song <i>et al.</i> (2017)

NOTA: FT-NIR: espectroscòpia NIR acoblada a la transformada de Fourier; NIR: infraroig proper; Vis-NIRS: espectroscòpia d'infraroig proper visible.

FONT: Elaboració pròpia.

6. Dos exemples destacats d'aplicació de la NIRS: el cacau i el cafè

Aquest apartat explica amb més detall dos exemples de l'aplicació de la NIRS en l'àmbit de l'alimentació. El cas del cacau, en relació amb la determinació de l'origen geogràfic, i el cas del cafè, per a discriminar les espècies vegetals.

6.1. Determinació de l'origen geogràfic dels grans de cacau

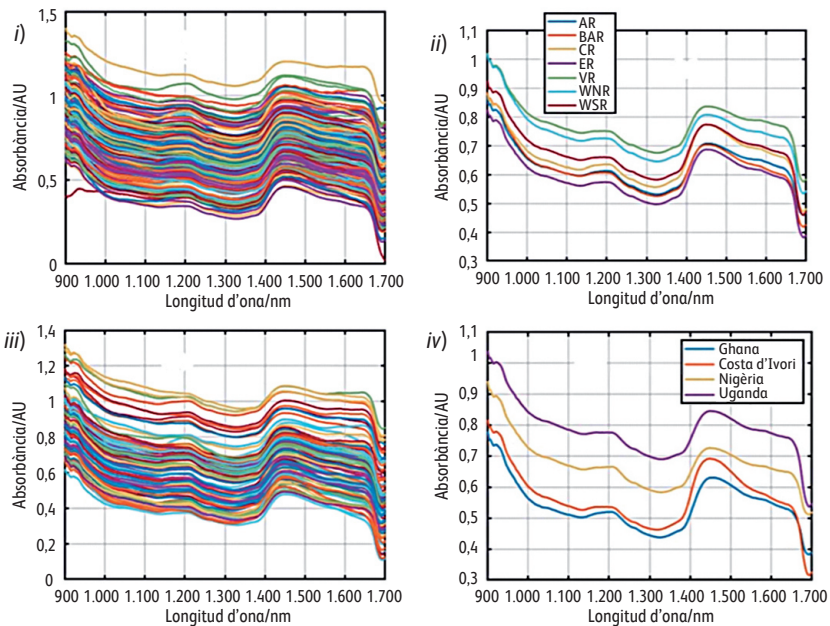
Els grans de cacau provinents de Ghana són els que internacionalment es consideren de qualitat més elevada. En aquest país hi ha set àrees geogràfiques productores de cacau: oriental, Volta, Aixanti, central, nord-occidental, sud-occidental i Brong-Ahafo.

L'estudi, dut a terme per Elliot K. Anyidoho i col·laboradors (2020), discrimina l'origen de mostres de grans de cacau provinents de les set regions de Ghana i d'altres països

productors de l'Àfrica utilitzant un dispositiu NIRS de sobretaula juntament amb algorismes multivariants. Es van obtenir dades espectrals separades segons la provinença de les mostres: de Ghana (210 mostres) i de l'Àfrica (120 mostres), i després es van tractar les dades mitjançant mètodes quimiomètrics. La figura 1 mostra les informacions espectrals i els perfils mitjans dels espectres obtinguts abans i després del tractament de dades. Cada tipus de grans de cacau presenta un perfil spectral únic, degut a la composició diferent dels seus components principals com polifenols, proteïnes, greixos, alcaloides, àcids volàtils i no volàtils, humitat, etc. Això provoca una absorció diferent per a cada gra

FIGURA 1

Espectres de les mostres de grans de cacau de les regions de Ghana (a dalt) i de les mostres dels països de l'Àfrica (a baix), abans i després del tractament de les dades amb mètodes quimiomètrics



i) Espectre de les mostres de les regions de Ghana abans del tractament de les dades amb quimiometria; ii) espectre de les mostres de les regions de Ghana tractat amb mètodes quimiomètrics; iii) espectre de les mostres dels països de l'Àfrica abans del tractament de les dades; iv) espectre de les mostres dels països de l'Àfrica.

NOTA: AR = regió Aixanti, BAR = regió Brong-Ahafo, CR = regió central, ER = regió oriental, VR = regió Volta, WNR = regió nord-occidental i VSR = regió sud-occidental, totes a Ghana.

FONT: Anyidoho, Teye i Agbemaffle (2020).

de cacau d'origen diferent, determinada per les propietats orgàniques i bioquímiques característiques, anomenada *empremta digital*.

A primer cop d'ull, tots els espectres tenen un perfil semblant; de fet, els espectres que es troben més a prop o superposats és perquè corresponen a mostres de zones més properes geogràficament. Així, els espectres de les regions Aixanti i oriental es troben molt a prop, i els de les regions Aixanti i Brong-Ahago se superposen. També es pot veure que les mostres de Ghana i de Costa d'Ivori presenten patrons semblants, ja que aquests dos països són propers. Això fa pensar que les activitats de pre- i postcollita, que no són tan diferents entre les regions que comparteixen frontera, poden influir en la qualitat dels grans de cacau.

Un cop es van preprocessar les dades en l'espectre, es va fer una ACP per a reduir les variables correlacionades i convertir-les en noves variables no correlacionades entre elles. Per acabar, es van aplicar els algorismes de classificació multivariant ADL, per a classificar les mostres segons les propietats fisicoquímiques, i SVM, que mostra un bon rendiment per a classificar un gran nombre de dades amb un nombre limitat de mostres. Els dos mètodes van proporcionar una classificació del 100% de les mostres segons l'origen geogràfic.

L'estudi mostra l'eficàcia de la tècnica NIRS, juntament amb els mètodes quimiomètrics, per a la classificació ràpida dels grans de cacau, i això permet fer una traçabilitat i autenticació correctes (Anyidoho, Teye i Agbemafle, 2020). Amb tot, encara són necessaris molts estudis per a l'estimació dels atributs de qualitat en grans de cacau.

6.2. Determinació de l'adulteració d'espècies vegetals del cafè

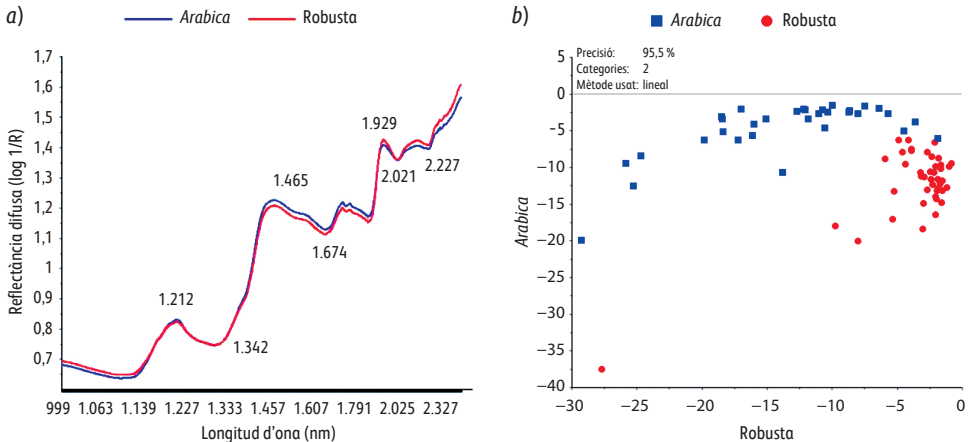
Hi ha una gran varietat d'espècies de cafè i no totes tenen el mateix valor comercial; és el cas del cafè *arabica* i el cafè robusta. El preu d'*arabica* és un 50% més elevat que el de robusta. Aquest fet dona lloc a activitats fraudulentas de substitució del cafè *arabica* per robusta o de la mescla d'ambdues espècies (Adnan *et al.*, 2020).

Els cafès *arabica* i robusta es diferencien també per les característiques botàniques i la composició química. L'estudi d'Adnan i col·laboradors (2020) compara dos mètodes espectroscòpics, UV-Vis i FT-NIR, per a discriminar les espècies *C. arabica* i *C. robusta*. S'hi analitzen setanta-quatre mostres de grans de cafè provinents de diverses localitats de Java i d'Indonèsia. Mitjançant l'espectroscòpia UV-Vis, es determina el contingut de cafeïna i d'àcid clorogènic dels grans de cafè. Altrament, el sistema FT-NIR s'utilitza juntament amb mètodes quimiomètrics per a diferenciar les dues espècies de cafè.

La figura 2 mostra alguns dels gràfics obtinguts amb l'aplicació del sistema FT-NIR. El gràfic *a* és el resultat d'aplicar el model PLS-DA fent servir la reflectància mitjana

FIGURA 2

a) Gràfic del coeficient de regressió ponderat del model PLS-DA basat en l'espectre MSC dels grans de cafè intactes. b) Discriminació entre les dues espècies de cafè *arabica* i *robusta* mitjançant ADL usant les longituds d'ona seleccionades de l'espectròmetre NIR



FONT: Adnan *et al.* (2020).

difusa ($\log 1/R$) dels espectres preprocessats amb MSC.³ El gràfic *b* s'obté aplicant-hi a continuació el model lineal ADL; s'hi pot observar la discriminació de les espècies *C. arabica* i *C. robusta*.

En l'espectre de dades, un cop emprat el model PLS-DA (figura 2a), s'hi pot observar que hi ha unes longituds d'ona específiques (1.212 nm, 1.342 nm, 1.465 nm, 1.674 nm, 1.929 nm, 2.021 nm i 2.227 nm) que contribueixen a discriminar les espècies de cafè. Aquestes longituds d'ona estan relacionades amb els compostos del cafè, per exemple, la cafeïna, l'àcid clorogènic, carbohidrats (ex. cel·lulosa), sucres, lípids, aigua i aminoàcids. També són usades pel mètode ADL per a obtenir una precisió del 95%. Els resultats suggereixen que aquestes longituds d'ona són satisfactòries per a la discriminació d'espècies de cafè.

Com a conclusió final, l'estudi indica que les dues tècniques espectroscòpiques UV-Vis i FT-NIR són útils per a discriminar varietats de cafè. La NIRS resulta ser la més favorable, ja que no necessita cap preparació de la mostra (Adnan *et al.*, 2020).

3. Correcció multiplicativa de la dispersió, de l'anglès *multiplicative scatter correction*, un mètode de pretractament molt emprat per a reduir l'efecte de la dispersió en els espectres.

7. Conclusions

Aquesta revisió demostra la importància de l'aplicabilitat de la NIRS com a eina rutinària per al control de la qualitat dels aliments. Es tracta d'un instrument per a verificar l'autenticitat dels aliments, gràcies a la seva alta fiabilitat i precisió. Facilita que es puguin garantir la qualitat dels aliments i les propietats i característiques fisicoquímiques que se'ls atribueixen.

La NIRS es pot complementar molt bé amb una tecnologia com la cadena de blocs, que ajuda a certificar la traçabilitat dels aliments, ja que impedeix que s'introdueixin registres digitals falsos. Aquests dos recursos tècnics —la tècnica NIRS i la cadena de blocs— aporten veracitat, robustesa i seguretat a la ciutadania, que és la consumidora final de productes agroalimentaris.

Es demostra el rang ampli d'aplicacions de la NIRS en el sector agroalimentari i com aquesta tecnologia pot ajudar les indústries del sector a la verificació de la traçabilitat dels aliments *in situ*. Actualment, es disposa de sistemes NIRS portàtils i, fins i tot micro-NIRS, que poden estar connectats a un mòbil per Bluetooth. Aquest estàndard facilita el control de l'espectròmetre i la recollecció de dades des d'una aplicació mòbil. Mitjançant aquesta tecnologia ja es controlen els processos i l'etiquetatge del pernil de porc ibèric i es monitoren paràmetres fisicoquímics dels aliments en el sector agrícola.

Agraïments

A la doctora Maria Pérez, per la direcció del treball de final de grau.

Bibliografia

- ADNAN, A.; NAUMANN, M.; MORLEIN, D.; PAWELZIK, E. (2020). «Reliable discrimination of green coffee beans species: A comparison of UV-Vis-based determination of caffeine and chlorogenic acid with non-targeted near-infrared spectroscopy». *Foods* [en línia], 9 (6), p. 1-14. <<https://doi.org/10.3390/foods9060788>> [Consulta: abril 2022].
- ALISHAHI, A.; FARAHMAND, H.; PRIETO, N.; COZZOLINO, D. (2010). «Identification of transgenic foods using NIR spectroscopy: A review». *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (1), p. 1-7. <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.10.001>>.
- AMIRVARESI, A.; NIKOUNEZHAD, N.; AMIRAHMADI, M.; DARAEI, B.; PARASTAR, H. (2021). «Comparison of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy based on

- chemometrics for saffron authentication and adulteration detection». *Food Chemistry*, 344, art. 128647. <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128647>>.
- ANYIDOHO, E. K.; TEYE, E.; AGBEMAFLE, R. (2020). «Nondestructive authentication of the regional and geographical origin of cocoa beans by using a handheld NIR spectrometer and multivariate algorithm». *Analytical Methods*, 12 (33), p. 4150-4158. <<https://doi.org/10.1039/d0ay00901f>>.
- ARMENTA, S.; GUARDIA, M. de la (2016). «Analytical approaches for the evaluation of food protected designation of origin». *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies: Improving Quality Throughout the Food Chain*, 15, p. 275-301. <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100310-7.00015-6>>.
- AUNG, M. M.; CHANG, Y. S. (2014). «Traceability in a food supply chain: Safety and quality perspectives». *Food Control*, 39 (1), p. 172-184. <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.11.007>>.
- BERTOLINI, M.; BEVILACQUA, M.; MASSINI, R. (2006). «FMeca approach to product traceability in the food industry». *Food Control*, 17 (2), p. 137-145. <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2004.09.013>>.
- BOSCO, G. L. (2010). «James L. Waters Symposium 2009 on near-infrared spectroscopy». *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 29 (3), p. 197-208. <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.01.003>>.
- BYLESJÖ, M.; RANTALAINEN, M.; CLOAREC, O.; NICHOLSON, J. K.; HOLMES, E.; TRYGG, J. (2006). «OPLS discriminant analysis: Combining the strengths of PLS-DA and SIMCA classification». *Journal of Chemometrics*, 20 (8-10), p. 341-351. <<https://doi.org/10.1002/cem.1006>>.
- CEN, H.; BAO, Y.; HE, Y. (2006). «Pattern recognition of visible and near-infrared spectroscopy from bayberry juice by use of partial least squares and a backpropagation neural network». *Applied Optics*, 45 (29), p. 7679-7683.
- CHEN, Q.; ZHANG, D.; PAN, W., OUYANG, Q.; LI, H.; URMILA, K.; ZHAO, J. (2015). «Recent developments of green analytical techniques in analysis of tea's quality and nutrition». *Trends in Food Science and Technology*, 43 (1), p. 63-82.
- CHILLA, T.; FINK, B.; BALLING, R.; REITMEIER, S.; SCHOBER, K. (2020). «The EU food label “protected geographical indication”: Economic implications and their spatial dimension». *Sustainability (Switzerland)* [en línea], 12 (12). <<https://doi.org/10.3390/SU12145503>> [Consulta: abril 2022].
- CIFUENTES, A. (2012). «Food analysis: Present, future, and foodomics». *ISRN Analytical Chemistry* [en línea], 2012, p. 1-16. <<https://doi.org/10.5402/2012/801607>> [Consulta: abril 2022].
- COMISIÓN DEL CODEX ALIMENTARIUS (2018). *Documento de debate sobre la integridad y la autenticidad de los alimentos. Tema 7 del Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias* [en línea]. Roma: FAO: OMS. <<https://www.fao.org/fao-who-codexali>>

- mentarius/sh-proxy/fr/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FMeetings%252FCX-733-24%252FWorking%2BDocuments%252Ffc24_07s.pdf> [Consulta: abril 2022].
- COMISSIÓ EUROPEA (2002). «Reglament (CE) 178/2002 del Parlament Europeu i del Consell, de 28 de gener de 2002, pel qual s'estableixen els principis i els requisits generals de la legislació alimentària, es crea l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària i es fixen procediments relatius a la seguretat alimentària». *Diari Oficial de les Comunitats Europees*, L31, p. 1-24.
- (2012). «Reglament (UE) 1151/2012 del Parlament Europeu i del Consell, de 21 de novembre de 2012, sobre els règims de qualitat dels productes agrícoles i alimentaris». *Diari Oficial de la Unió Europea*, L343, p. 1-29.
- CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; RUIZ-SAMBLÁS, C.; VALVERDE-SOM, L.; PÉREZ-CASTAÑO, E.; GONZÁLEZ-CASADO, A. (2016). «Chromatographic fingerprinting: An innovative approach for food “identification” and food authentication - A tutorial». *Analytica Chimica Acta*, 909, p. 9-23. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.042>>.
- DÍAS, C.; MENDES, L. (2018). «Protected Designation of Origin (PDO), Protected Geographical Indication (PGI) and Traditional Speciality Guaranteed (TSG): A bibliometric analysis». *Food Research International*, 103 (agost 2017), p. 492-508.
- FENG, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, C.; CHENG, P.; HE, Y. (2017). «Discrimination of transgenic maize kernel using NIR hyperspectral imaging and multivariate data analysis». *Sensors (Switzerland)* [en línia], 17 (8). <<https://doi.org/10.3390/s17081894>> [Consulta: abril 2022].
- FERNÁNDEZ-FERRÍN, P.; BANDE, B.; GALÁN-LADERO, M. M.; MARTÍN-CONSUEGRA, D.; DÍAZ, E.; CASTRO-GONZÁLEZ, S. (2019). «Geographical indication food products and ethnocentric tendencies: The importance of proximity, tradition, and ethnicity». *Journal of Cleaner Production*, 241. <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118210>>.
- FIRMANI, P.; LUCA, S. de; BUCCI, R.; MARINI, F.; BIANCOLILLO, A. (2019). «Near infrared (NIR) spectroscopy-based classification for the authentication of Darjeeling black tea». *Food Control*, 100 (gener), p. 292-299. <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.006>>.
- HIGUERAS, J. C. (2020). «“Blockchain”, la tecnología disruptiva de la próxima década». *Management & Innovation*, 21: *Tecnología*.
- KENDALL, H.; CLARK, B.; RHYMER, C.; KUZNESOF, S.; HAJŠLOVA, J.; TOMANIOVA, M.; BRERETON, P.; FREWER, L. (2019). «A systematic review of consumer perceptions of food fraud and authenticity: A European perspective». *Trends in Food Science and Technology*, 94, p. 79-90. <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.10.005>>.
- LATORRE, C. H.; CRECENTE, R. M. P.; MARTÍN, S. G.; GARCÍA, J. B. (2013). «A fast chemometric procedure based on NIR data for authentication of honey with protected geographical indication». *Food Chemistry*, 141 (4), p. 3559-3565. <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.022>>.

- OLIVEIRA, M. M.; CRUZ-TIRADO, J. P.; ROQUE, J. V.; TEÓFILO, R. F.; BARBIN, D. F. (2020a). «Portable near-infrared spectroscopy for rapid authentication of adulterated paprika powder». *Journal of Food Composition and Analysis* [en línia], 87. <<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103403>> [Consulta: abril 2022].
- OLIVEIRA, V. M. A. T. de; BAQUETA, M. R.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. (2020b). «Authentication of organic sugars by NIR spectroscopy and partial least squares with discriminant analysis». *Analytical Methods*, 12 (5), p. 701-705. <<https://doi.org/10.1039/c9ay02025j>>.
- PERŠURIĆ, Ž.; SAFTIĆ, L.; MAŠEK, T.; KRALJEVIĆ PAVELIĆ, S. (2018). «Comparison of triacylglycerol analysis by MALDI-TOF/MS, fatty acid analysis by GC-MS and non-selective analysis by NIRS in combination with chemometrics for determination of extra virgin olive oil geographical origin. A case study». *Lwt*, 95, p. 326-332. <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.04.072>>.
- ROMERO DEL CASTILLO, R.; SIMÓ, J.; CASALS, J.; CASAÑAS, F. (2018). «Les marques geogràfiques de qualitat europees i la conservació dels recursos fitogenètics hortícoles a Catalunya». *Quaderns Agraris* [Institució Catalana d'Estudis Agraris] [en línia], 45, p. 41-69. <<https://doi.org/10.2436/20.1503.01.90>> [Consulta: abril 2022].
- SANTERAMO, F. G.; LAMONACA, E. (2020). «Evaluation of geographical label in consumers' decision-making process: A systematic review and meta-analysis». *Food Research International*, 131, p. 108995. <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108995>>.
- SANTOS PEREIRA, E. V. dos; SOUSA FERNANDES, D. D. de; ARAÚJO, M. C. U. de; DINIZ, P. H. G. D.; MACIEL, M. I. S. (2021). «In-situ authentication of goat milk in terms of its adulteration with cow milk using a low-cost portable NIR spectrophotometer». *Microchemical Journal*, 163, 105885. <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105885>>.
- SONG, W.; WANG, H.; MAGUIRE, P.; NIBOUCHE, O. (2017). «Differentiation of organic and non-organic apples using near infrared reflectance spectroscopy - A pattern recognition approach». A: *Proceedings 2016 IEEE Sensors* [en línia] (3 octubre - 3 novembre, 2016), p. 1-3. <<https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808530>> [Consulta: abril 2022].
- TEYE, E.; HUANG, X.; DAI, H.; CHEN, Q. (2013). «Rapid differentiation of Ghana cocoa beans by FT-NIR spectroscopy coupled with multivariate classification». *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, p. 183-189. <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.063>>.
- XIE, L.; YING, Y.; YING, T.; YU, H.; FU, X. (2007). «Discrimination of transgenic tomatoes based on visible/near-infrared spectra». *Analytica Chimica Acta*, 584 (2), p. 379-384. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.11.071>>.
- ZAREEF, M.; CHEN, Q.; HASSAN, M. M.; ARSLAN, M.; HASHIM, M. M.; AHMAD, W.; KUTSANEZDIE, F. Y. H.; AGYEKUM, A. A. (2020). «An overview on the applications of typical non-linear algorithms coupled with nir spectroscopy in food analysis». *Food Engineering Reviews*, 12 (2), p. 173-190. <<https://doi.org/10.1007/s12393-020-09210-7>>.