

# TESIS DE DOCTORADO EN QUÍMICA

Desarrollo de metodologías  
analíticas-quimiométricas para la evaluación  
y control de la calidad de agroalimentos

Marcelo Wagner

---

Director:  
Dr. Mariano E. Garrido

Directora:  
Dra. Silvana M. Azcarate

## PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 22 de octubre del 2019 y el 12 de junio del 2025, bajo la dirección del Dr. Mariano E. Garrido y de la Dra. Silvana M. Azcarate de la Universidad Nacional de La Pampa.



.....  
Lic. Marcelo Wagner



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Subsecretaría de Posgrado

La presente tesis ha sido aprobada el .....16/07/2025.....  
mereciendo la calificación de .....10 (sobresaliente).....

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directores, por su acompañamiento constante, sus enseñanzas y por guiarme en este proceso. Gracias por su apoyo incondicional, por compartir su experiencia y por impulsarme a crecer tanto académica como personalmente.

A mi familia y amigos, por su amor incondicional y apoyo constante. Gracias por estar siempre a mi lado, por brindarme su confianza y por sus palabras de aliento que me motivan cada día a seguir adelante.

A mis compañeros de trabajo, por hacer que cada día de trabajo sea más ameno, por su colaboración, por compartir ideas y por contribuir al desarrollo de este proyecto con su esfuerzo y dedicación.

A las instituciones que hicieron posible este trabajo: la Universidad Nacional del Sur y la Universidad Nacional de La Pampa por brindarme el ámbito académico y lugar de trabajo para la realización de la tesis, y a CONICET por otorgarme la beca para poder realizarla.

Y, finalmente, a todas las personas que, de una u otra manera, han sido parte de este proceso. Gracias por su apoyo, su tiempo y su confianza.

Muchísimas gracias a todos.

## RESUMEN

Esta tesis presenta un enfoque integral para la evaluación de parámetros de calidad en productos alimentarios líquidos, como vinagres de vino, vinagres balsámicos, cervezas y vinos, mediante técnicas espectroscópicas y análisis multivariado. Se han desarrollado metodologías eficientes y sostenibles para el control de calidad en la industria alimentaria, las cuales ofrecen alternativas rápidas, económicas y de bajo impacto ambiental frente a los métodos tradicionales.

En los vinagres de vino y balsámicos, se ha demostrado que la combinación de espectroscopía UV-Vis y NIR con técnicas quimiométricas como la regresión PLS y la clasificación SO-PLS-LDA es eficaz para la predicción de parámetros fisicoquímicos, tales como pH, acidez total, acidez volátil y contenido de polifenoles. Esta metodología no solo permite determinar estos parámetros, sino que también posibilita la clasificación de los vinagres según su método de producción, ya sea tradicional o industrial. La integración de estas técnicas espectroscópicas y modelos quimiométricos mejora la autenticidad y trazabilidad de los productos, lo que es crucial para el control de calidad y la diferenciación en el mercado. Este enfoque se destaca como una opción económica, rápida y eficiente frente a los métodos convencionales.

Por otro lado, se ha investigado el perfil volátil de los vinagres de vino argentinos mediante técnicas de microextracción en fase sólida (SPME), y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), combinadas con quimiometría. Esta metodología permitió identificar compuestos volátiles clave para discriminar entre vinagres industriales y tradicionales. Los resultados proporcionan información valiosa para la autenticación de los productos y abren nuevas oportunidades para el análisis sensorial y la caracterización de la calidad.

Además, se evaluó el uso de espectrofotómetros NIR portátiles y de mesada para el análisis de alimentos líquidos como vinos, cervezas y vinagres. Se aplicaron herramientas quimiométricas para desarrollar modelos de predicción y clasificación de diversas propiedades de las muestras. El equipo portátil mostró un rendimiento comparable al de laboratorio en ciertas aplicaciones, lo que permitió realizar análisis directos sin preparación de muestras previa. Se abordaron parámetros relevantes para el control de calidad y se logró diferenciar productos según su origen, tipo o método de elaboración.

Se logró destacar el potencial del NIR portátil como una alternativa accesible y eficiente para su implementación en la industria alimentaria.

Finalmente, se ha desarrollado una metodología basada en el análisis de imágenes digitales para estimar parámetros como contenido de alcohol, pH, acidez, amargor y contenido de polifenoles en cervezas. Mediante la utilización de histogramas en escala de grises, RGB y HSV, esta técnica permitió realizar análisis rápidos y con buenos resultados sin tratamiento previo de la muestra y a bajo costo. Además, facilitó la clasificación de cervezas según su tipo de producción y su contenido alcohólico, lo que abre nuevas oportunidades para el control de calidad y segmentación de productos.

En conjunto, estos enfoques representan una innovación tecnológica en la evaluación y mejora de la calidad de productos alimentarios líquidos, con énfasis en métodos rápidos, económicos y sostenibles.

## ABSTRACT

This thesis presents a comprehensive approach to the evaluation of quality parameters in liquid food products, such as wine vinegars, balsamic vinegars, beers, and wines, through spectroscopic techniques and multivariate analysis. Efficient and sustainable methodologies have been developed for quality control in the food industry, offering rapid, cost-effective, and environmentally friendly alternatives to traditional methods.

In wine and balsamic vinegars, the combination of UV-Vis and NIR spectroscopy with chemometric techniques such as PLS regression and SO-PLS-LDA classification proved effective for the prediction of physicochemical parameters such as pH, total acidity, volatile acidity, and polyphenol content. This methodology not only allows for the determination of these parameters but also enables the classification of vinegars according to their production method, whether traditional or industrial. The integration of these spectroscopic techniques and chemometric models enhances product authenticity and traceability, which is essential for quality control and market differentiation. This approach stands out as a fast, economical, and efficient alternative to conventional methods.

In addition, the volatile profile of Argentine wine vinegars was investigated using solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS), combined with chemometric analysis. This methodology enabled the identification of key volatile compounds for discriminating between industrial and traditional vinegars. The findings provide valuable insights for product authentication and open new possibilities for sensory analysis and quality characterization.

The use of portable and benchtop NIR spectrophotometers was also evaluated for the analysis of liquid foods such as wines, beers, and vinegars. Chemometric tools were applied to develop predictive and classification models for various sample properties. The portable device exhibited performance comparable to that of laboratory equipment in certain applications, allowing for direct analysis without prior sample preparation. Relevant quality control parameters were addressed, and products were successfully differentiated based on their origin, type, or production method. The potential of portable

NIR as an accessible and efficient alternative for implementation in the food industry was highlighted.

Finally, a methodology based on digital image analysis was developed to estimate parameters such as alcohol content, pH, acidity, bitterness, and polyphenol content in beers. By using grayscale, RGB, and HSV histograms, this technique enabled rapid analyses with good performance, requiring no prior sample treatment and at a low cost. It also facilitated the classification of beers based on their production method and alcohol content, opening new opportunities for quality control and product segmentation.

Together, these approaches represent a technological innovation in the evaluation and enhancement of liquid food product quality, with an emphasis on rapid, economical, and sustainable methods.

# ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Clasificación y regulaciones de los alimentos según el Código Alimentario Argentino .....	2
1.2 Control de calidad y seguridad en la industria alimentaria .....	3
1.3 Técnicas fingerprints en el análisis de alimentos .....	4
1.3.1 Técnicas espectroscópicas .....	5
1.3.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo Cercano .....	7
1.3.1.2 Espectroscopia UV-Visible .....	9
1.3.2 Técnicas cromatográficas: Cromatografía gaseosa (GC) .....	12
1.3.2.1 Microextracción en fase sólida en espacio de cabeza acoplada a cromatografía de gases-espectrometría de masas (HS-SPME-GC-MS) .....	13
1.3.3. Métodos basados en imágenes digitales .....	14
1.4 Aplicación de la quimiometría en el análisis de alimentos .....	17
1.4.1 Preprocesamiento y partición de datos .....	18
1.4.2 Análisis exploratorio de datos: Análisis de Componentes Principales (PCA) .....	20
1.4.3 Modelos de calibración: PLS .....	22
1.4.4 Modelos de clasificación .....	24
1.4.4.1 Análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) .....	25
1.4.4.2 Parallel Factor Analysis 2 (PARAFAC2) .....	28
1.4.5 Fusión de datos .....	31
1.5 Bibliografía .....	36
CAPÍTULO 2 .....	47
OBJETIVO GENERAL .....	47
CAPÍTULO 3 .....	49
ANÁLISIS MULTIPARAMÉTRICO Y AUTENTICACIÓN DE VINAGRES ARGENTINOS BASADO EN FUENTES ESPECTRALES MÚLTIPLES: ¿CUÁNDO ES APROPIADA LA FUSIÓN DE DATOS? .....	49
3.1 Objetivo .....	50
3.2 Introducción .....	51
3.3 Materiales y Métodos .....	56
3.3.1 Muestras .....	56
3.3.2 Determinación de los parámetros de control de calidad mediante métodos estándar .....	56
3.3.3 Equipos y adquisición de datos .....	57
3.3.4 Preparación de muestras para mediciones espectroscópicas .....	57

3.3.5 Análisis de Datos .....	58
3.3.5.1 Modelos de calibración .....	58
3.3.5.2 Clasificación de vinagres de vino.....	59
3.3.6 Software .....	60
3.4 Resultados y discusión .....	61
3.4.1 Resultados de los métodos convencionales.....	61
3.4.2 Características espectrales UV-Vis y NIR.....	63
3.4.3 Modelos PLS para la predicción de parámetros de calidad .....	64
3.4.3.1 Vinagres de vino .....	65
3.4.3.2 Acetos balsámicos .....	71
3.4.4 Diferenciación de vinagres de vino .....	75
3.4.4.1 Modelos de clasificación .....	76
3.5 Conclusión .....	81
3.6 Bibliografía .....	82
CAPÍTULO 4 .....	88
IDENTIFICACIÓN DE MARCADORES VOLÁTILES PARA CARACTERIZAR VINAGRES DE VINO ARGENTINOS SEGÚN SU PROCESO DE PRODUCCIÓN.....	88
4.1 Objetivo.....	89
4.2 Introducción .....	90
4.3 Materiales y métodos .....	93
4.3.1 Muestras.....	93
4.3.2 Reactivos .....	93
4.3.3 Microextracción en fase sólida - espacio de cabeza y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (HS-SPME-GC-MS) .....	94
4.3.4 Procesamiento de datos, identificación de compuestos volátiles y análisis estadístico .....	94
4.4 Resultados y discusión .....	96
4.4.1 Caracterización y comparación del perfil volátil de los diferentes tipos de vinagres de vino argentinos.....	96
4.4.2 Reducción de datos y selección de compuestos volátiles diferenciales .....	117
4.4.3 Comparación entre cada vinagre de vino según los posibles marcadores volátiles seleccionados .....	122
4.5 Conclusiones.....	126
4.6 Bibliografía .....	126
CAPÍTULO 5 .....	134
EVALUACIÓN COMPARATIVA DE DISPOSITIVOS NIR PORTÁTIL Y DE MESADA PARA EL CONTROL DE CALIDAD Y CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS DE ALIMENTOS.....	134

5.1 Objetivo .....	135
5.2 Introducción .....	136
5.3 Materiales y métodos .....	137
5.3.1 Recolección y Preparación de Muestras .....	137
5.3.2 Determinación de los parámetros de control de calidad mediante métodos estándar .....	137
5.3.3 Adquisición de datos con dispositivos NIR.....	138
5.3.4 Análisis de datos multivariados.....	139
5.3.4.1 Pretratamientos espectrales .....	139
5.3.4.2 Modelos de calibración .....	139
5.3.4.3 Modelos de clasificación .....	140
5.4 Resultados y discusión .....	140
5.4.1 Modelos de calibración .....	140
5.4.1.1 Vinos.....	142
5.4.1.2 Cervezas .....	146
5.4.1.3 Vinagres de vino y acetos balsámicos .....	151
5.4.2. Modelos PLS-DA basados en espectroscopías NIR portátil y de mesada .....	157
5.4.2.1. Vinos: discriminación según el origen y la variedad de uva.....	157
5.4.2.2. Cervezas: discriminación según el contenido de alcohol y los métodos de producción .....	161
5.4.2.3. Vinagres de vino: discriminación según el método de producción .....	163
5.5 Conclusión .....	165
5.6. Bibliografía .....	166
CAPÍTULO 6 .....	171
METODOLOGÍA SOSTENIBLE PARA EL CONTROL DE CALIDAD DE CERVEZAS RUBIAS BASADA EN IMÁGENES DIGITALES Y ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO .....	171
6.1 Objetivo .....	172
6.2 Introducción .....	173
6.3 Materiales y métodos .....	178
6.3.1 Muestras.....	178
6.3.2 Análisis fisicoquímicos.....	178
6.3.3 Adquisición de datos de imágenes digitales .....	178
6.3.4 Análisis de datos.....	179
6.3.4.1 Modelos de calibración .....	179
6.3.4.2 Modelos de clasificación .....	179
6.3.5 Software .....	180
6.4 Resultados y discusión .....	180

6.4.1 Evaluación de parámetros de calidad .....	180
6.4.2 Imágenes digitales y modelos PLS para la predicción de parámetros de calidad ....	182
6.4.3 Clasificación de cervezas usando imágenes digitales .....	188
6.5 Conclusión .....	191
6.6. Bibliografía .....	192
CAPÍTULO 7 .....	199
CONCLUSIONES .....	199
APÉNDICE 1 .....	202
PRODUCTIVIDAD .....	202
Artículos publicados:.....	203
Trabajos presentados en congresos:.....	204

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama del espectro electromagnético .....	7
Figura 1.2	Espectro NIR característico de muestras de vinagres de vino.....	8
Figura 1.3	Comportamiento de la luz incidente en la espectroscopía UV-Vis .....	10
Figura 1.4	Espectros UV-Vis característicos de muestras de vinagres de vino.....	11
Figura 1.5	Esquema de un equipo HS-SPME-GC-MS .....	13
Figura 1.6	Esquema representativo de la obtención de imágenes digitales.....	14
Figura 1.7	Representación del espacio RGB .....	15
Figura 1.8	Representación del espacio HSV.....	16
Figura 1.9	Ejemplos representativos de modelos de calibración y clasificación multivariada.....	18
Figura 1.10	Esquema representativo de los pasos a tener en cuenta en un análisis de datos multivariados.....	20
Figura 1.11	Ejemplo de matriz de confusión binaria.....	26
Figura 1.12	Ejemplo de flujo de trabajo que incluye la utilización de PARADISE®.....	31
Figura 1.13	Representación esquemática del flujo de trabajo de análisis de datos.....	34
Figura 3.1	Espectros UV-Vis .....	64
Figura 3.2	Gráfico de selección de intervalos.....	67
Figura 3.3	Gráficos “Nominal vs. Predicho” para vinagres de vino.....	69
Figura 3.4	Región de confianza conjunta elíptica (EJCR) para vinagres de vino.....	70
Figura 3.5	Gráficos “Nominal vs. Predicho” para acetos balsámicos.....	73
Figura 3.6	Región de confianza conjunta elíptica (EJCR) para acetos balsámicos.....	74
Figura 3.7	Gráfico de discriminación PLS-DA y SO-PLS-DA.....	80
Figura 4.1	Gráfico de barras del promedio de las áreas relativas (AR) .....	115
Figura 4.2	Gráfico de valores VIP para cada compuesto.....	120
Figura 4.3	Agrupamiento jerárquico y mapa de calor.....	124
Figura 4.4	Scores (A) y loadings (B) del modelo PLS-DA .....	125
Figura 5.1	Espectros NIR promedio de las muestras de vino.....	143
Figura 5.2	Gráficos “Nominal vs. Predicho” (arriba) y EJCR (abajo) para las muestras de vino.....	145
Figura 5.3	Espectros NIR promedio de las muestras de cervezas.....	147
Figura 5.4	Gráficos “Nominal vs. Predicho” (arriba) y EJCR (abajo) para las muestras de cervezas.....	150
Figura 5.5	Espectros NIR promedio de las muestras de vinagres de vino .....	152
Figura 5.6	Espectros NIR promedio de las muestras de vinagres balsámicos.....	152
Figura 5.7	Gráficos “Nominal vs. Predicho” y EJCR para las muestras de vinagres de vino.....	155
Figura 5.8	Gráficos “Nominal vs. Predicho” y EJCR para las muestras de vinagres balsámicos.....	156
Figura 5.9	Comparación de los resultados de las clasificaciones .....	159
Figura 5.10	Curvas ROC para la clasificación del vino según su origen geográfico.....	160
Figura 5.11	Curvas ROC para la clasificación del vino según su variedad.....	161
Figura 5.12	Curvas ROC para la clasificación de cervezas según su contenido de alcohol.....	162
Figura 5.13	Curvas ROC para la clasificación de cervezas según su método de producción.....	163
Figura 5.14	Curvas ROC para la clasificación de vinagres de vino según su método de producción.....	164
Figura 6.1	Imágenes digitales y regiones de interés (ROI) de muestras de cerveza .....	183
Figura 6.2	Valores de Y predichos para el modelo PLS-DA para amargor y CPT.....	186

Figura 6.3	Gráfico "Nominal vs. Predicho" y EJCR para muestras de cerveza.....	187
Figura 6.4	Valores de Y predichos para el modelo PLS-DA para contenido de alcohol y métodos de producción.....	190

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción en vinagres de vino .....	68
Tabla 3.2	Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción en acetos balsámico.....	72
Tabla 3.3	Resultados de clasificación obtenidos en la etapa de entrenamiento y predicción.....	78
Tabla 3.4	Índices de medidas primarias obtenidos de los resultados de clasificación .....	79
Tabla 4.1	Media y desviación estándar de las áreas relativas de compuestos en vinagres tradicionales....	97
Tabla 4.2	Media y desviación estándar de las áreas relativas de compuestos en vinagres industriales.....	102
Tabla 4.3	Resultados de clasificación obtenidos mediante el desarrollo de un modelo PLS-DA .....	118
Tabla 4.4	Valores de los VIP Scores para cada proceso de elaboración según el modelo de clasificación PLS-DA.....	123
Tabla 5.1	Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción en vino .....	145
Tabla 5.2	Parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción en cervezas.....	148
Tabla 5.3	Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción en vinagres de vino.....	154
Tabla 5.4	Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción en vinagres balsámicos.....	154
Tabla 6.1	Rangos obtenidos para cada parámetro en los diferentes tipos de cervezas.....	181
Tabla 6.2	Parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción en cervezas.....	184
Tabla 6.3	Parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción en cervezas (Parte 2).....	188
Tabla 6.4	Parámetros de clasificación obtenidos mediante PLS-DA.....	189

## ABREVIATURAS

A	Amargor
AAS	Espectroscopía de absorción atómica
ABC	Área bajo la curva
AF	Acidez fija
ANN	Redes neuronales artificiales
ANOVA	Análisis de la Varianza
AR	Áreas relativas
ASBC	Sociedad Americana de Químicos Cerveceros
AT	Acidez total
AV	Acidez volátil
CA	Contenido de alcohol
CAA	Código Alimentario Argentino
CCA	Cervezas con alcohol
CPT	Contenido de polifenoles totales
CSA	Cervezas sin alcohol
D	Detrend
DE	Desvío estándar
DHS	Espacio de cabeza dinámico
DOP	Denominación de Origen Protegida
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DVB/CAR/PDMS	Divinilbenceno - Carboxeno - Polidimetilsiloxano
EBC	Convención Europea de la Cerveza
EJCR	Región de Confianza Conjunta Elíptica
Esp	Especificidad
EW	Longitud de onda efectiva
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases - espectrometría de masas
HLDF	Fusión de datos de nivel alto
HMF	Hidroximetilfurfural
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HSSE	Extracción por sorción de espacio de cabeza
HS-SPME	Micro-extracción en fase sólida en espacio de cabeza
HSV	Tono - Saturación - Valor
IBU	Unidad Internacional de Amargor
ID	Identificación
IDI	Imágenes digitales
iPLS	PLS por intervalos
IS	Estándar interno
KS	Kennard-Stone
LC-MS	Cromatografía líquida - espectrometría de masas
LDA	Análisis discriminante lineal
LLDF	Fusión de datos de nivel bajo
LOD	Límite de detección
LOO	<i>Leave One Out</i>
LOOCV	Validación cruzada <i>Leave One Out</i>

LOQ	Límite de cuantificación
LRI	Índice de retención lineal
LVs	Variabes latentes
MC	Centrado en la media
MCR-ALS	<i>Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares</i>
MIR	Infrarrojo medio
MLDF	Fusión de datos de nivel medio
MSC	<i>Multiplicative Scatter Correction</i>
NER	Tasa de no error
NIR	Infrarrojo Cercano
NIRs	Espectroscopía de infrarrojo cercano
OPLS-DA	Análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales ortogonales
PARAFAC	<i>Parallel Factor Analysis</i>
PC	Componentes principales
PCA	Análisis de componentes principales
PLS	Mínimos cuadrados parciales
PLS-DA	Análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales
QAV	Química Analítica Verde
RAV	Región Alto Valle
RCDP	Región Casa de Piedra
REP	Error relativo de la predicción
RGB	<i>Red - Green - Blue</i>
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMSEC	Error cuadrático medio de calibración
RMSECV	Error cuadrático medio de la validación cruzada
RMSEP	Error cuadrático medio de la predicción
ROC	<i>Receiver Operating Characteristic</i>
ROI	Región de Interés
SBSE	Extracción por sorción con barra agitadora
Sen	Sensibilidad
SIMCA	Modelado Independiente Suave de Analogía de Clases
SNV	Variable normal estándar
SO-PLS	Mínimos cuadrados parciales secuenciales y ortogonalizados
SO-PLS-LDA	Análisis discriminante lineal por cuadrados mínimos parciales secuenciales y
SPE	Extracción en fase sólida
SV	Selección de variables
TGI	Análisis termogravimétrico
Ti	Identificación tentativa
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
VIP	Variable de Importancia para la Proyección
Vis/SWNIR	Espectroscopía visible y de infrarrojo cercano de longitud de onda corta
VVI	Vinagre de vino industrial
VVT	Vinagre de vino tradicional

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Clasificación y regulaciones de los alimentos según el Código Alimentario Argentino

El Código Alimentario Argentino (CAA) define como *alimento* a toda sustancia o mezcla de sustancias, naturales o elaboradas que, al ser ingeridas por el hombre, aportan a su organismo los materiales y la energía necesarios para el desarrollo de sus procesos biológicos. La designación *alimento* incluye también aquellas sustancias o mezclas de sustancias que se ingieren por hábito, costumbre o como coadyuvantes, tengan o no valor nutricional (CAA, 2025a). Por otra parte, el CAA agrega otras definiciones importantes relacionadas con los alimentos. Una de ellas es la de *alimento alterado*, que se refiere a aquel que, por causas naturales de índole física, química y/o biológica, o debido a tratamientos tecnológicos inadecuados y/o deficientes, ha sufrido un deterioro en sus características organolépticas, en su composición intrínseca y/o en su valor nutritivo. Asimismo, se incluye la definición de *alimento contaminado*, entendido como aquel que contiene agentes vivos, como virus, microorganismos o parásitos riesgosos para la salud. También puede presentar sustancias químicas, minerales u orgánicas extrañas a su composición normal y/o componentes naturales tóxicos en concentraciones superiores a las permitidas por la normativa vigente. Por otro lado, un *alimento adulterado* es aquel que ha sido privado, parcial o totalmente, de sus elementos útiles o característicos, con o sin reemplazo por otros inertes o extraños. Además, se considera adulterado cuando ha sido adicionado con aditivos no autorizados o sometido a tratamientos de cualquier tipo para disimular u ocultar alteraciones, deficiencias en la calidad de las materias primas o defectos en su elaboración. Por último, un *alimento falsificado* es aquel que presenta la apariencia y las características generales de un producto legítimo, protegido o no por marca registrada, denominándose como tal sin serlo. También se considera falsificado cuando no procede de sus verdaderos fabricantes o de la zona de producción conocida y/o declarada (CAA, 2025a).

El CAA clasifica los alimentos en distintos grupos a lo largo de sus capítulos, y establece regulaciones específicas para cada uno. Por ejemplo, el Capítulo XIII se centra en las bebidas, incluyendo agua, jugos, gaseosas, cervezas y vinos, cada uno con su propia sección dentro del capítulo. Particularmente, el CAA define a la cerveza como la bebida resultante de fermentar, mediante levadura cervecera, al mosto de cebada malteada o de extracto de malta, sometido previamente a un proceso de cocción, adicionado de lúpulo. Indicando que una parte de la cebada malteada o de extracto de malta podrá ser

reemplazada por adjuntos cerveceros y se le podrá agregar colorantes, saborizantes y aromatizantes (CAA, 2025b). Por otra parte, define con el nombre de vino a la bebida obtenida por fermentación alcohólica, total o parcial, de uvas frescas o de su mosto (CAA, 2025b). Además, dice que se entenderá por vinagre o vinagre de vino, el producto de la fermentación acética del vino. Los vinagres obtenidos por fermentación de materias primas distintas al vino (cerveza, sidra, frutas, cereales, alcohol, etc.), deberán venderse con el nombre que especifique su origen, por ejemplo: vinagre de cerveza (CAA, 2025c).

## **1.2 Control de calidad y seguridad en la industria alimentaria**

El control de calidad y la seguridad son pilares fundamentales de la industria alimentaria, ya que garantizan que los productos sean seguros para el consumo y cumplan con los estándares de calidad establecidos. La seguridad alimentaria se refiere a las prácticas y procedimientos que aseguran que los alimentos no representen riesgos para la salud del consumidor, y de esta manera se previenen contaminaciones y enfermedades transmitidas por los alimentos (Ziani et al., 2025; Akinsemolu & Onyeaka, 2024). Esto implica un monitoreo constante desde la producción hasta el consumo, incluido el paso por todas las fases de procesamiento, almacenamiento y distribución. Por otro lado, el control de calidad abarca un conjunto de prácticas y métodos destinados a verificar que los alimentos cumplan con las características y propiedades especificadas, como el sabor, la textura, el color y el valor nutritivo, entre otros. Esto no solo ayuda a mantener la satisfacción del consumidor, sino que también asegura la consistencia en la producción y la calidad de los productos. Ambos aspectos están interrelacionados y son esenciales para mantener la confianza del consumidor y garantizar la competitividad en el mercado alimentario. Además, las normativas internacionales (Codex Alimentarius, HACCP (Análisis de Peligros y Puntos Críticos de Control), FSMA (Food Safety Modernization Act – EE.UU.)) y nacionales, como el CAA, establecen regulaciones estrictas para asegurar el cumplimiento de estos principios (CAA, 2025a).

El fraude alimentario, entendido como el engaño deliberado al consumidor y la violación de normativas alimentarias con fines lucrativos, representa una grave amenaza para la seguridad alimentaria. Asegurar la autenticidad en términos de origen geográfico, botánico o animal, y al garantizar que no contengan adulterantes ni ingredientes no declarados, son cuestiones cruciales en la lucha contra este problema. El incremento en la frecuencia de retiradas de productos del mercado y los recientes escándalos de

adulteración alimentaria han tenido efectos perjudiciales tanto en la economía como en la salud. De hecho, el fraude alimentario es una problemática global que representa una pérdida económica de 30 mil millones de dólares y socava la confianza del consumidor. Esto impone una presión significativa sobre las empresas de procesamiento, las cuales deben cumplir con regulaciones internacionales cada vez más estrictas (Sharma et al., 2024; Handford et al., 2016).

### **1.3 Técnicas fingerprints en el análisis de alimentos**

A lo largo de las últimas décadas, las tecnologías de análisis de alimentos experimentaron una notable evolución, y se logró pasar de métodos manuales rudimentarios a innovaciones tecnológicas avanzadas. Inicialmente, las técnicas de inspección visual y las reacciones químicas simples ofrecían una precisión limitada (Nowak et al., 2021), sin embargo, la introducción de métodos instrumentales representó un avance crucial, ya que permitió un análisis más rápido, preciso y confiable de los componentes de los alimentos (Hansen et al., 2024).

Dentro de estas innovaciones, el concepto de *fingerprint* ganó relevancia en el análisis de alimentos. Introducido por primera vez en 1891 por Juan Vucetich Kovacevich en el ámbito de la criminalística, el término *fingerprint* hace referencia a la impresión única que dejan los dedos humanos (Rocío Ríos-Reina et al., 2021). Este concepto se extendió a diversas disciplinas científicas, incluido el análisis de alimentos. En 1994 se aplicó por primera vez en este tipo de muestras y se destacó que cada alimento posee una huella única, al igual que las huellas dactilares en los seres humanos (Rocío Ríos-Reina et al., 2021). En los últimos años hubo una creciente tendencia hacia el uso de *fingerprint* en el análisis de alimentos, lo que permitió avances significativos en la caracterización, autenticación e identificación de productos alimenticios. Esta metodología se basa en la obtención de un perfil químico, físico o biológico único de cada muestra, que puede ser analizado mediante diversas técnicas instrumentales para garantizar su origen, calidad y autenticidad (Griboff et al., 2021).

Dentro de este enfoque, se desarrollaron múltiples técnicas, entre las que se pueden destacar la espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), la espectroscopía UV-Vis, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), entre otras. Estas herramientas permiten detectar adulteraciones, fraudes alimentarios y variaciones en la composición

de los productos debido a factores como el procesamiento, el almacenamiento o el origen geográfico (Esteki et al., 2019). Las técnicas espectroscópicas, muy utilizadas en la actualidad, permiten analizar la estructura molecular de los compuestos alimentarios de manera no destructiva, es decir, sin necesidad de afectar la muestra analizada (Pereira et al., 2008).

Una de las principales ventajas del *fingerprinting* es su capacidad para proporcionar resultados rápidos y precisos sin necesidad de un tratamiento extensivo de las muestras, lo que la convierte en una herramienta ideal para la autenticación, clasificación y control de calidad, incluso en matrices alimentarias complejas. Además, el avance de los instrumentos portátiles y las herramientas quimiométricas facilitó su implementación tanto en laboratorios como en entornos de producción y campo, ampliando su aplicación y accesibilidad (Rocío Ríos-Reina et al., 2021).

Por otra parte, también existen otras técnicas analíticas que no son consideradas *fingerprint*, pero que son complementarias a éstas y permiten evaluar la composición y calidad de los alimentos en función de sus propiedades químicas, físicas y biológicas. Entre ellas, se pueden mencionar la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la espectroscopía de emisión óptica con plasma inducido por microondas (MIP-OES) y las técnicas cromatográficas, como la cromatografía de gases y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), que son ampliamente utilizadas para la identificación y cuantificación de compuestos presentes en los alimentos, como aditivos, contaminantes, residuos de pesticidas o nutrientes esenciales (Ghanavati Nasab et al., 2020). Cabe destacar que las técnicas cromatográficas pueden utilizarse tanto con un enfoque *target*, para identificar y cuantificar compuestos específicos en los alimentos, como con un enfoque de *fingerprint*, cuando se busca obtener un perfil global característico de la muestra sin enfocarse en analitos individuales.

### 1.3.1 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas son métodos analíticos basados en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Esto permite obtener información sobre la composición química, estructura molecular y propiedades físicas de las sustancias. Estas técnicas funcionan mediante la emisión, absorción, dispersión o reflexión de radiación por parte de las moléculas o átomos, al generar espectros característicos que

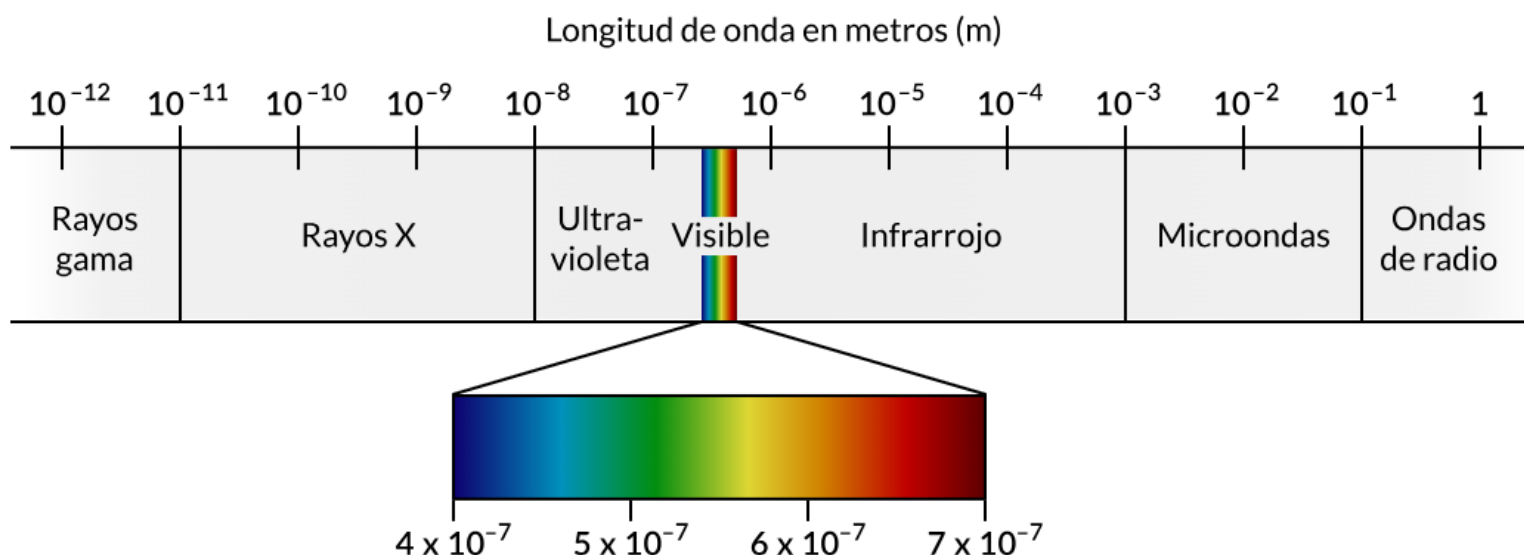
actúan como "huellas espectrales" (*spectralprints*) de los analitos, lo que proporciona patrones únicos de interacción con la radiación. Además, permiten identificar y caracterizar compuestos de manera precisa, ya que cada sustancia tiene un espectro único que se puede comparar con aquellos contenidos en bases de datos para su identificación (Rocío Ríos-Reina et al., 2021).

Dependiendo del tipo de interacción, las técnicas espectroscópicas pueden abarcar diferentes regiones del espectro electromagnético, desde el ultravioleta (UV, 10-400 nm) y visible (Vis, 400-800 nm) (Schmid, 2001) hasta el infrarrojo cercano (NIR, 800-2500 nm) (Beć et al., 2025) e infrarrojo medio (MIR, 2500-25000 nm) (Figura 1.1). Cada región del espectro puede ofrecer información específica acerca de las muestras a analizar y, de esta manera, se convierten en herramientas fundamentales para la química analítica.

El uso de *spectralprints* en alimentos ha experimentado una notable evolución, pasando de enfoques dirigidos, centrados en la determinación de compuestos químicos específicos, a la implementación de análisis no dirigidos que emplean técnicas espectroscópicas. Este cambio ha permitido una comprensión más amplia y detallada de la composición de los alimentos, ya que no solo aborda compuestos individuales, sino también las características químicas, físicas y biológicas de las muestras en su totalidad. Las metodologías espectroscópicas, al capturar la huella única de cada alimento, ofrecen una herramienta poderosa para la autenticación, el control de calidad, y la detección de adulteraciones o fraudes alimentarios, y permiten analizar los productos de manera más rápida, y sin necesidad de tratamientos extensivos de la muestra (Creydt & Fischer, 2020). Dentro de las técnicas espectroscópicas más utilizadas en la adquisición de *spectralprints* se encuentran la espectroscopía UV-Vis, IR, RMN y Raman. Combinadas con el análisis multivariado de datos, estas herramientas han proporcionado información clave sobre la autenticidad y calidad de los productos alimenticios (Danezis et al., 2016).

En los últimos años, el campo de la espectroscopía ha evolucionado significativamente, especialmente gracias a los avances tecnológicos que han permitido la miniaturización de los dispositivos. Estos avances han facilitado la creación de espectrómetros portátiles y dispositivos de medición en tiempo real, lo que permite realizar análisis directamente en el lugar de producción sin la necesidad de transportar las muestras al laboratorio (Fulgêncio et al., 2023). Este tipo de dispositivos no solo mejora la eficiencia, sino que también contribuye a una toma de decisiones más rápida en la

industria alimentaria (Rocío Ríos-Reina et al., 2021). De este modo, se posiciona como una herramienta clave para enfrentar los desafíos de la industria alimentaria, ya que mejora la eficiencia en la determinación, al reducir los costos y corroborar la calidad de los productos alimenticios (Rocío Ríos-Reina & Azcarate, 2023)



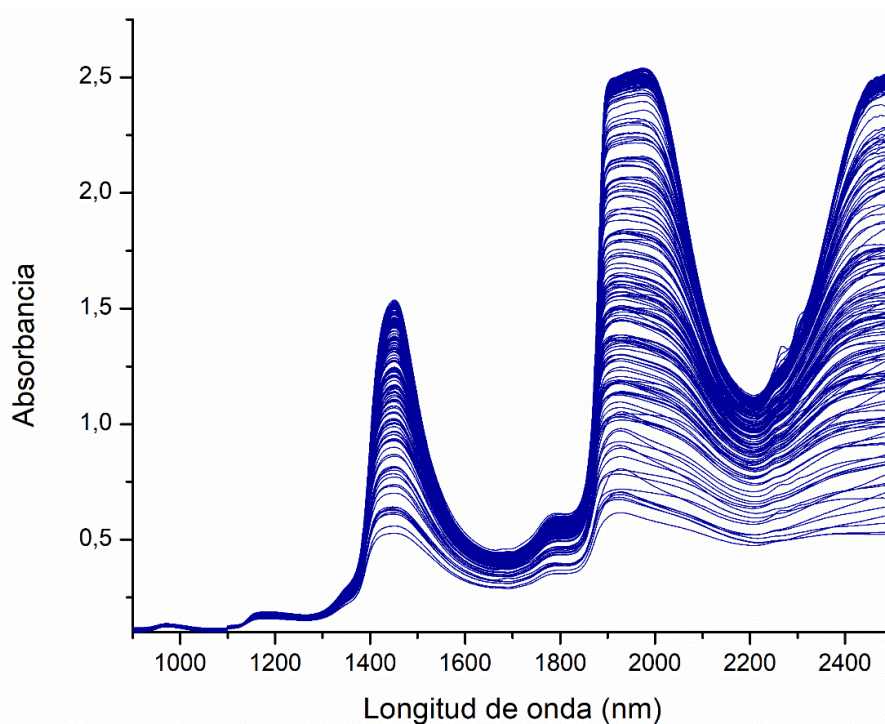
**Figura 1.1** Diagrama del espectro electromagnético (basado en Viera Gonzalez, pág. 21, 2014).

### 1.3.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo Cercano

Desde mediados del siglo XX, la búsqueda de métodos analíticos rápidos y eficientes para evaluar las propiedades de los alimentos ha llevado al uso de técnicas no destructivas como la espectroscopia NIR. Esta tecnología se ha consolidado como una herramienta esencial en el análisis de alimentos, tanto sólidos como líquidos. La espectroscopia NIR se basa en la interacción de la radiación electromagnética, en el intervalo de longitudes de onda entre 800 y 2500 nm ( $12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ), con la materia (Dong et al., 2019). Cuando la radiación infrarroja interactúa con las moléculas de la muestra, estas absorben energía de frecuencias específicas, que corresponden a las vibraciones moleculares de los enlaces químicos presentes. Como resultado, se generan espectros caracterizados por armónicos y bandas de combinación de estas vibraciones (Figura 1.2).

Las bandas observadas en los espectros NIR pueden asociarse a diferentes tipos de enlaces químicos presentes en las moléculas constituyentes de los alimentos. Por ejemplo, las absorciones relacionadas con los grupos metilo y metileno ( $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$ ) suelen

encontrarse en lípidos, como los presentes en aceites o productos lácteos y se ubican generalmente entre 1700–1800 nm y 2300–2350 nm. Las vibraciones asociadas a enlaces O–H están frecuentemente relacionadas con el contenido de agua o alcoholes (1400-1450nm y 1900-1950nm), mientras que los enlaces N–H corresponden típicamente a proteínas y aminoácidos (2050-2180nm y 1500-1560nm). Asimismo, los enlaces C–H presentes en carbohidratos como la glucosa, fructosa o almidón también generan señales características en esta región del espectro (1150-1200nm y 2100-2300nm). En el caso de los polifenoles, compuestos bioactivos ampliamente distribuidos en frutas, verduras y bebidas como el vino o el té, sus grupos fenólicos contienen enlaces O–H y C–H aromáticos, que pueden contribuir a la señal espectral (1450nm, 1930nm y 2100-250nm) (Johnson et al., 2023).



**Figura 1.2.** Espectro NIR característico de muestras de vinagres de vino (Wagner et al., 2023).

Estas señales también permiten evaluar, parámetros clave como el tiempo de almacenamiento y autenticidad del producto, entre otros (Dong et al., 2019). Una de las principales ventajas de la espectroscopia NIR es que no requiere pretratamiento de las muestras, lo que agiliza el proceso y lo hace más económico. Al ser una técnica no destructiva, permite analizar los alimentos sin alterarlos, lo cual minimiza los riesgos de contaminación o pérdida de muestra, aspectos cruciales para la garantía de calidad y

seguridad alimentaria (Wagner et al., 2023). En la industria alimentaria, la espectroscopía NIR se aplica desde el control de calidad en laboratorios hasta el monitoreo en tiempo real en líneas de producción y en campo mediante instrumentos portátiles. Su desarrollo ha sido impulsado por herramientas quimiométricas y algoritmos de aprendizaje automático, que permiten procesar los complejos espectros generados, facilitar su interpretación y aumentar la precisión del análisis (Squeo et al., 2024).

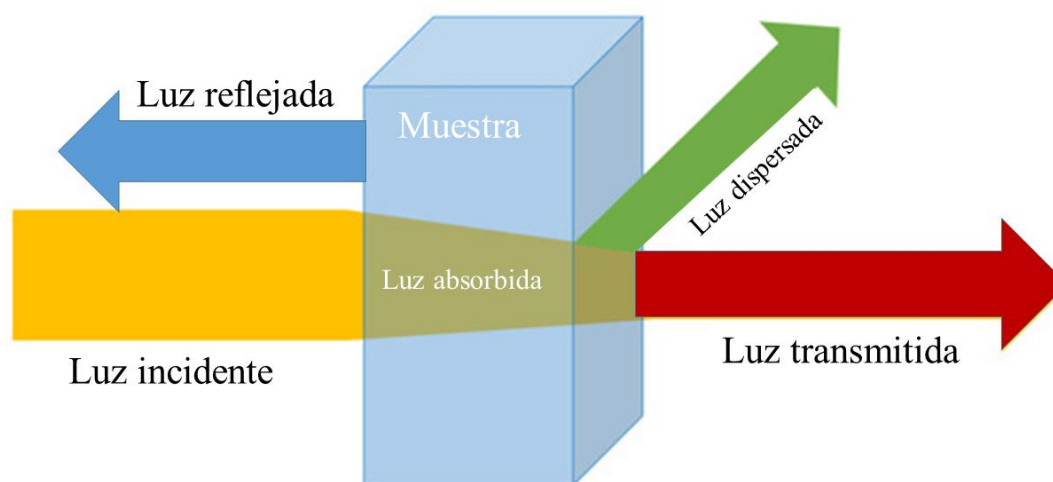
Además, se están estudiando cada vez más aplicaciones para optimizar la sostenibilidad del sistema alimentario, como la evaluación de parámetros nutricionales, el control de la autenticidad de los productos y la mejora en la trazabilidad. Estos avances también están alineados con el interés global en desarrollar prácticas alimentarias más sostenibles y responsables, ya que la espectroscopia NIR permite reducir el uso de recursos y la generación de residuos al eliminar la necesidad de pretratamientos químicos y reactivos (Medeiros et al., 2023).

En un mundo donde la industria alimentaria enfrenta crecientes desafíos en términos de sostenibilidad, eficiencia y competitividad, la espectroscopia NIR se posiciona como una tecnología clave. Sin embargo, se requiere seguir ampliando su aplicabilidad y desarrollar más métodos oficiales que respalden su implementación en diversas etapas de la cadena de suministro (Squeo et al., 2024). La investigación y el desarrollo continuo en esta área asegurarán que la espectroscopia NIR siga siendo una herramienta fundamental para enfrentar los retos del sector alimentario en el futuro cercano.

#### *1.3.1.2 Espectroscopia UV-Visible*

La espectroscopía UV-Vis es una técnica analítica basada en la absorción de radiación en las regiones ultravioleta (10-400 nm) y visible (400-800 nm) del espectro electromagnético (Schmid, 2001). Permite caracterizar sustancias químicas mediante el registro de espectros únicos que reflejan la absorción de energía por parte de los electrones de los analitos, facilitando su identificación y cuantificación (González-Domínguez et al., 2021). Las bandas de absorción en los espectros UV-Vis están asociadas a transiciones electrónicas entre orbitales moleculares, las cuales dependen de la estructura química del analito (Farag et al., 2022). En los alimentos, muchas de estas bandas provienen de compuestos con sistemas conjugados, como los polifenoles,

carotenoides, clorofilas y vitaminas. Por ejemplo, los polifenoles, ampliamente presentes en frutas, vinos y tés, presentan absorciones características entre 250 y 350 nm debido a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en sus anillos aromáticos. Los carotenoides, como el  $\beta$ -caroteno presente en zanahorias y tomates, absorben intensamente en la región visible, entre 400 y 500 nm, lo que les confiere su color anaranjado o rojizo. Asimismo, la clorofila, predominante en vegetales de hoja verde, muestra bandas intensas tanto en la región de 430 nm como en la de 660 nm, asociadas a transiciones electrónicas en su sistema porfirínico (Jolayemi et al., 2021).



**Figura 1.3.** Comportamiento de la luz incidente y ocurrencia de fenómenos en la espectroscopía UV-Vis al interactuar con una muestra (basado en Rocío Ríos-Reina & Azcarate, *Chemosensors*, 11, 8, pág. 3, 2023).

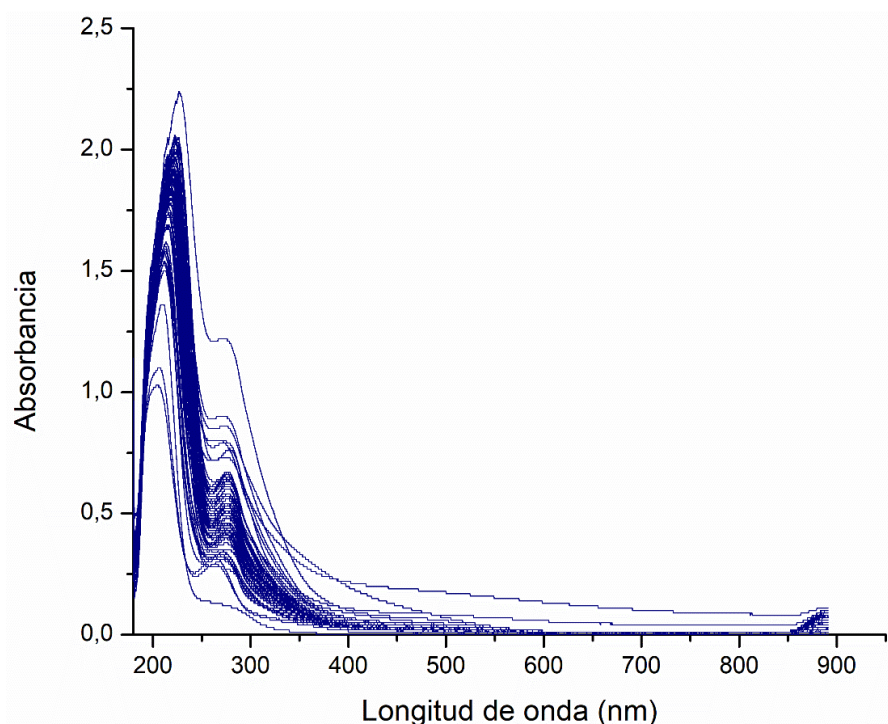
Al igual que la espectroscopía NIR, UV-Vis es una metodología rápida, económica y sencilla de implementar. Su instrumentación tiene un bajo costo de adquisición y operación, lo que favorece su adopción en laboratorios de distintas escalas. La simplicidad en la preparación de muestras y la posibilidad de obtener resultados en tiempo real la convierten en una herramienta valiosa para aplicaciones industriales y de investigación (Giglio et al., 2023)

La espectroscopía UV-Vis permite analizar múltiples compuestos químicos simultáneamente y generar *spectralprints*, lo que facilita la caracterización y autenticación de alimentos y bebidas (Rocio Ríos-Reina et al., 2020). Estas huellas son únicas para cada producto, lo que la convierte en una herramienta eficaz para detectar

adulteraciones, controlar la calidad y verificar la autenticidad de los productos en el mercado (Figura 1.4).

La espectroscopía UV-Vis ha evolucionado desde sus primeras aplicaciones colorimétricas en sistemas monocomponentes hasta su uso actual en análisis multicomponente mediante *spectralprint*. Este avance ha sido impulsado por mejoras instrumentales y el desarrollo de la quimiometría, que permite extraer información química de espectros complejos sin necesidad de separación previa. En el ámbito alimentario, se ha consolidado como una herramienta eficiente para la clasificación, autenticación y control de calidad de productos como bebidas, aceites, miel y especias (Rocío Ríos-Reina & Azcarate, 2023).

El desarrollo tecnológico y la miniaturización han impulsado la creación de espectrómetros UV-Vis portátiles, que permiten realizar análisis *in situ* sin necesidad de transportar muestras a laboratorios (Rocío Ríos-Reina & Azcarate, 2023). Además, la combinación de UV-Vis con algoritmos de calibración multivariada y métodos avanzados de resolución multicomponente ha ampliado su aplicabilidad, y ha permitido el análisis de matrices complejas y el estudio de interacciones moleculares (González-Domínguez et al., 2021).



**Figura 1.4** Espectros UV-Vis característicos de muestras de vinagres de vino (Wagner et al., 2023).

### 1.3.2 Técnicas cromatográficas: Cromatografía gaseosa (GC)

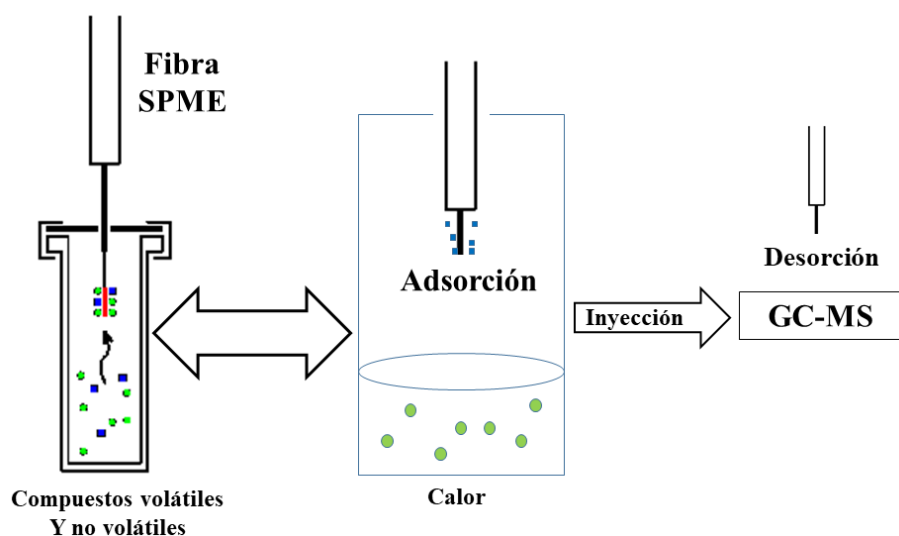
En el contexto de las técnicas de *fingerprinting*, la GC juega un papel crucial al permitir la obtención de un perfil único de los compuestos volátiles presentes en los alimentos. Esta *fingerprint* facilita la identificación y autenticación de productos, y permite detectar adulteraciones o variaciones en su composición. Gracias a su alta resolución y sensibilidad, la GC puede detectar incluso trazas de sustancias en concentraciones extremadamente bajas, lo que la convierte en una herramienta esencial para realizar las determinaciones analíticas tendientes a garantizar la seguridad alimentaria y el cumplimiento de las normativas de calidad (Vasquez-Gomez et al., 2024). Además de su capacidad para separar, identificar y cuantificar compuestos volátiles en diversas matrices alimentarias, su aplicación es clave en el análisis de aromas, sabores, aditivos, contaminantes y residuos de pesticidas. Se utiliza en áreas como la determinación del perfil aromático en productos fermentados (Wagner et al., 2024), la detección de contaminantes en aceites y bebidas (Vasquez-Gomez et al., 2024), el control de calidad en frutas y productos cárnicos, y la identificación de marcadores de autenticidad en alimentos con denominación de origen (Bianchi et al., 2001).

El acoplamiento de la GC con la espectrometría de masas (GC-MS) ha ampliado significativamente las posibilidades de caracterización de compuestos volátiles en alimentos, ya que proporciona información detallada sobre su composición química y facilita la identificación de perfiles característicos que pueden utilizarse para la diferenciación de productos, la detección de fraudes y la evaluación de cambios durante el almacenamiento (Wagner et al., 2024). Además, su alta sensibilidad y selectividad posibilitan la identificación de compuestos en mezclas complejas, incluso en concentraciones traza, lo que la hace ideal para el análisis de contaminantes, residuos de pesticidas y sustancias responsables del aroma y sabor de los alimentos. Su aplicación se extiende a la autenticación de productos con denominación de origen, el control de calidad en la industria alimentaria y la investigación de procesos de deterioro y oxidación (Vasquez-Gomez et al., 2024).

### 1.3.2.1 Microextracción en fase sólida en espacio de cabeza acoplada a cromatografía de gases-espectrometría de masas (HS-SPME-GC-MS)

Dado que muchas matrices alimentarias son complejas y contienen una amplia variedad de compuestos con propiedades fisicoquímicas similares, la extracción previa de los analitos de interés juega un papel clave en la obtención de mejoras en las propiedades analíticas, como selectividad, sensibilidad, límite de detección, etc. Se han desarrollado distintas estrategias, como el muestreo dinámico del espacio de cabeza (DHS), la microextracción en fase sólida (SPME) y la extracción por sorción con barra agitadora (SBSE), entre otras. En este contexto, la microextracción en fase sólida de espacio de cabeza (HS-SPME) se ha consolidado como una de las metodologías más empleadas debido a que elimina la necesidad de solventes y permite realizar de manera simultánea la extracción y preconcentración de compuestos volátiles en un corto período de tiempo (Ubeda et al., 2023). La elección de la técnica más adecuada depende de las características específicas de la muestra y del objetivo analítico, siendo crucial asegurar una extracción eficiente que proporcione resultados reproducibles y representativos de la composición volátil del alimento analizado (Ubeda et al., 2023).

El método HS-SPME-GC-MS (Figura 1.5) emerge como una herramienta potente para el análisis de alimentos, ya que posibilita un análisis rápido y altamente eficiente de compuestos volátiles. Su capacidad para detectar y cuantificar compuestos a concentraciones extremadamente bajas, junto con su aplicabilidad a una amplia gama de productos, lo convierte en una herramienta esencial en la industria (Ubeda et al., 2023).

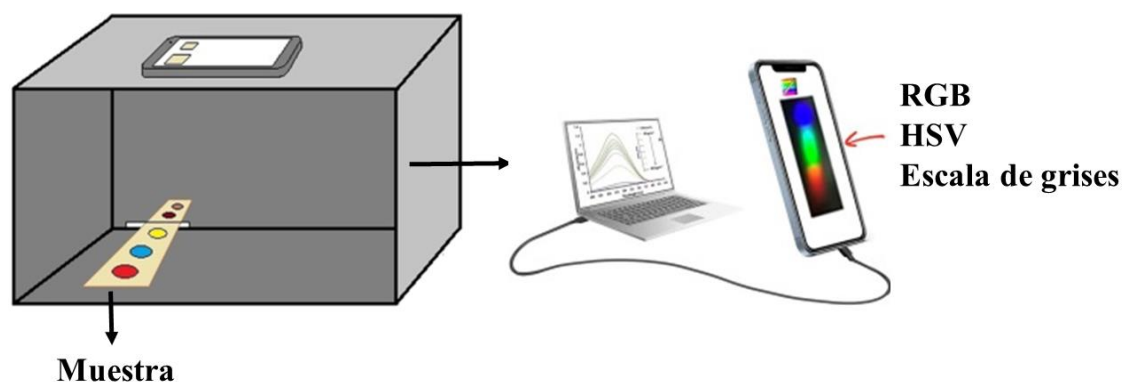


**Figura 1.5** Esquema de un equipo HS-SPME-GC-MS (basado en Saito et al., Forensic Chemistry, 13, pág. 1, 2019).

### 1.3.3. Métodos basados en imágenes digitales

Las imágenes digitales (ID) no se desarrollaron con el propósito de ser utilizadas como una señal analítica, pero en las últimas dos décadas, se ha presenciado un crecimiento exponencial de este tipo de aplicaciones, incluso en la determinación de la autenticidad de los alimentos (Meenu et al., 2021). Probablemente, debido al bajo costo, la simplicidad y la posibilidad de desarrollar metodologías analíticas fuera del laboratorio, el análisis de ID ha emergido como una herramienta poderosa en el estudio y control de calidad de los alimentos, ya que permite la evaluación objetiva y no destructiva de diferentes parámetros fisicoquímicos y sensoriales (Wagner et al., 2025).

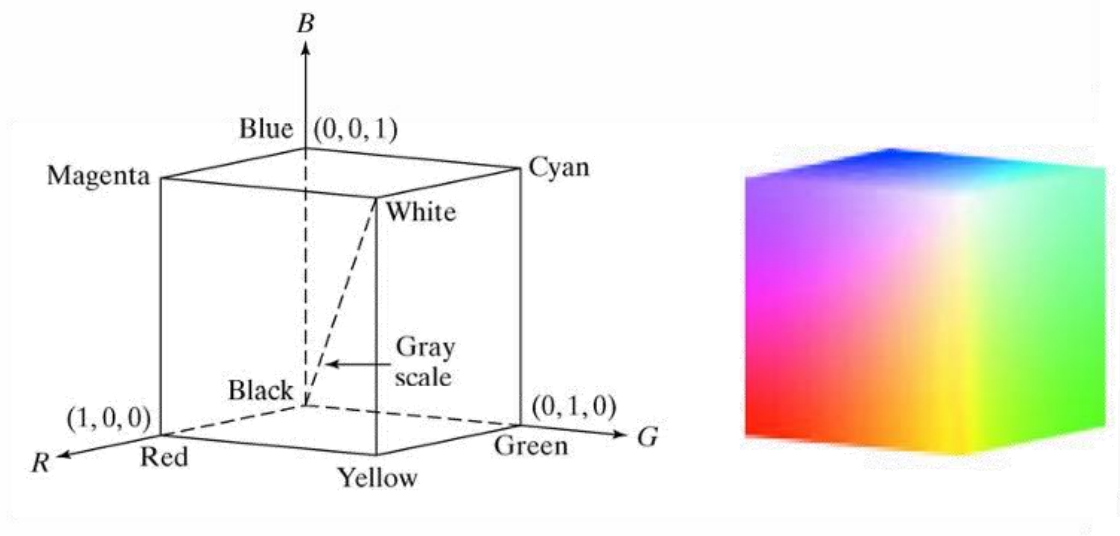
Para obtener imágenes digitales de alta calidad, se emplean diversas técnicas avanzadas, entre las que destacan el uso de cámaras digitales de alta resolución, escáneres a color, cámaras hiperespectrales y sistemas de adquisición multispectral, que permiten capturar información detallada en distintas regiones del espectro electromagnético (Figura 1.6) (Tuaño et al., 2021).



**Figura 1.6** Esquema representativo de la obtención de imágenes digitales con un teléfono celular.

El análisis de color es uno de los enfoques más utilizados en la inspección de alimentos, ya que el color es un indicador clave de frescura, madurez, calidad y, en algunos casos, de la seguridad alimentaria. El uso de ID en la determinación de la autenticidad de los alimentos consiste en explorar la información numérica de los modelos de color como entrada para enfoques multivariados. Para evaluar estos modelos, las imágenes pueden representarse en distintos espacios de color, cada uno con ventajas particulares según la aplicación (Tuaño et al., 2021). El espacio de color RGB (Rojo,

Verde y Azul) es el más común en dispositivos digitales y permite describir un color en términos de la combinación de estos tres componentes primarios (Onça et al., 2024).

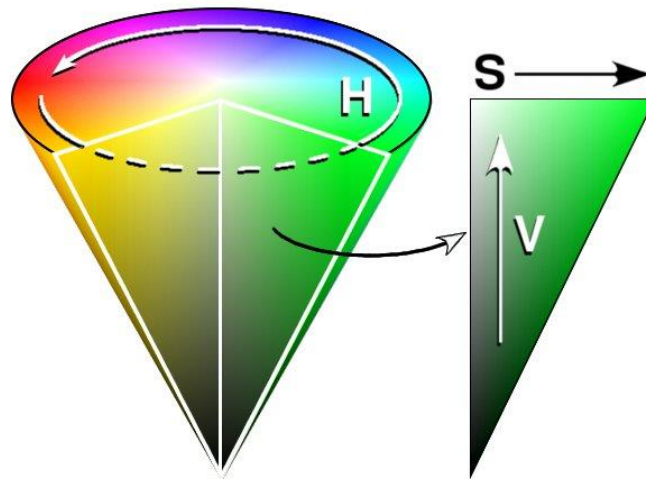


**Figura 1.7** Representación del espacio RGB (basado en Ramella & Di Baja, International Journal of Pattern Recognition, 27, 3, pág. 5, 2013).

En este modelo, cada píxel se representa mediante tres canales: rojo, verde y azul, cuya mezcla determina el color final. Visualmente, el espacio RGB puede conceptualizarse como un cubo que abarca todas las combinaciones posibles de colores (Figura 1.7).

Sin embargo, en muchos casos, este modelo no es el más adecuado para evaluar variaciones en tonalidades, ya que la percepción del color puede verse afectada por la iluminación y el brillo. Por ello, se utilizan otros espacios de color como HSV (Tono, Saturación y Valor), donde el tono representa el color dominante, la saturación indica la intensidad del color y el valor describe el brillo de la imagen. Este modelo, está basado en una rueda de color, como la Figura 1.8, en la que el tono se indica con un ángulo (que indica uno de los vértices del triángulo) y la saturación y brillo mediante un porcentaje.

El espacio HSV, resulta particularmente útil para analizar cambios en la coloración de alimentos durante su procesamiento o almacenamiento, como el oscurecimiento de frutas y hortalizas debido a la oxidación o el cambio en el color de la carne procesada (Onça et al., 2024).



**Figura 1.8** Representación del espacio HSV (basado en Chang et al., *Journal of Computers*, 20, 4, pág. 64, 2010).

Además de estos modelos, el uso de imágenes en escala de grises también tiene aplicaciones relevantes en el análisis de alimentos, ya que proporciona información basada únicamente en la intensidad de luz reflejada por la muestra. Este enfoque es utilizado en la detección de bordes, la evaluación de estructuras internas y la identificación de defectos superficiales en productos agrícolas o alimentos procesados. Al reducir la información a un solo canal de intensidad, las imágenes en escala de grises permiten destacar contrastes y resaltar detalles que pueden pasar desapercibidos en imágenes a color (Wagner et al., 2025).

A través de técnicas avanzadas de procesamiento digital de imágenes, es posible extraer información significativa sobre características como el color, la textura, la forma y la distribución de componentes en una muestra (Wagner et al., 2025). Esto ha facilitado su aplicación en diversas áreas, incluyendo la clasificación de productos agrícolas (Ezenarro et al., 2023), la detección de defectos en frutas y hortalizas (Barbosa Júnior et al., 2025) y la caracterización de alimentos procesados (Wagner et al., 2025). Además, el análisis de ID ha mostrado gran potencial para la trazabilidad de los alimentos, ya que permite obtener información visual que puede ser correlacionada con datos de origen y producción, lo cual mejora la transparencia en la cadena de suministro alimentaria. Gracias a estas herramientas avanzadas, este tipo de análisis se ha convertido en una técnica fundamental para mejorar los procesos de control de calidad en la industria

alimentaria, ya que permite optimizar la inspección y clasificación de productos de manera rápida y objetiva (Tuaño et al., 2021).

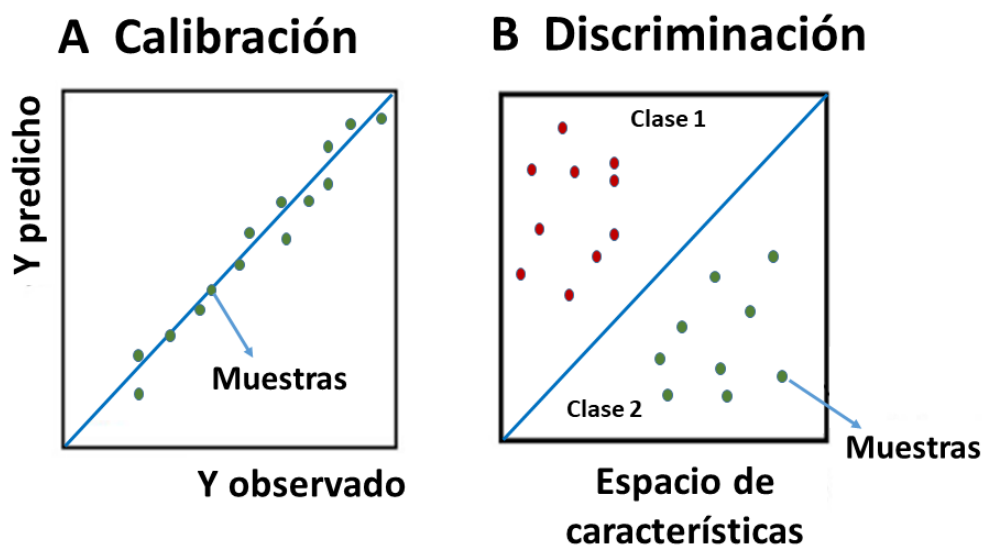
#### **1.4 Aplicación de la quimiometría en el análisis de alimentos**

La quimiometría es una disciplina que combina herramientas estadísticas y matemáticas para optimizar experimentos y extraer información relevante de datos químicos complejos (Yang et al., 2012). Su desarrollo ha sido impulsado por los avances en instrumentación analítica, que generan grandes volúmenes de datos multivariados, especialmente en aplicaciones alimentarias. Estas herramientas mejoran la interpretación de resultados y la calidad del control analítico (Sheen et al., 2016).

El análisis de datos multivariados, como los obtenidos mediante enfoques no dirigidos (análisis de datos en el que no se tiene una hipótesis previa ni información sobre las clases o respuestas de las muestras), es esencial para caracterizar muestras alimentarias. La superposición de señales en técnicas como las anteriormente mencionadas (espectroscopias y cromatografías) genera matrices de datos complejas, que deben analizarse mediante métodos quimiométricos para identificar patrones y correlaciones. A diferencia de los enfoques univariados, los modelos multivariados procesan simultáneamente todas las variables relevantes, y mejoran significativamente los resultados del análisis (Massei et al., 2024). Además, permiten sustituir métodos analíticos tradicionales, y de esta manera se reducen costos y tiempos de procesamiento, y predicen con éxito propiedades químicas y físicas de nuevas muestras. No obstante, su validez debe evaluarse periódicamente, ya que cambios en las condiciones experimentales pueden afectar su rendimiento (Di Anibal et al., 2012).

Entre las principales áreas de aplicación de la quimiometría en el análisis de alimentos se destacan la calibración y la clasificación. La calibración multivariada permite establecer modelos matemáticos que relacionan las señales instrumentales con propiedades fisicoquímicas de interés, como contenido de humedad, acidez, polifenoles, entre otros (Figura 1.9). Para ello, se emplean métodos como la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), ampliamente utilizados en espectroscopía y cromatografía, que permiten realizar predicciones incluso en presencia de colinealidad entre variables (Costa et al., 2024). Por otro lado, la clasificación se utiliza para diferenciar y agrupar muestras según su origen, variedad, grado de procesamiento, calidad, etc. Técnicas como

el análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) permiten construir modelos capaces de reconocer patrones complejos, facilitando tareas como la autenticación de alimentos y la detección de fraudes (Jolayemi et al., 2021).



**Figura 1.9.** Ejemplos representativos de modelos de calibración y clasificación multivariada (basado en Brereton et al., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, pág. 6692, 2018).

La integración de la quimiometría y las diferentes técnicas analíticas representan un enfoque moderno y eficiente para el control de calidad y caracterización de alimentos. Esta combinación permite mejorar la interpretación de datos y favorece el desarrollo de metodologías analíticas más sostenibles y confiables, que constituyen herramientas indispensables en la ciencia de los alimentos (Massei et al., 2024).

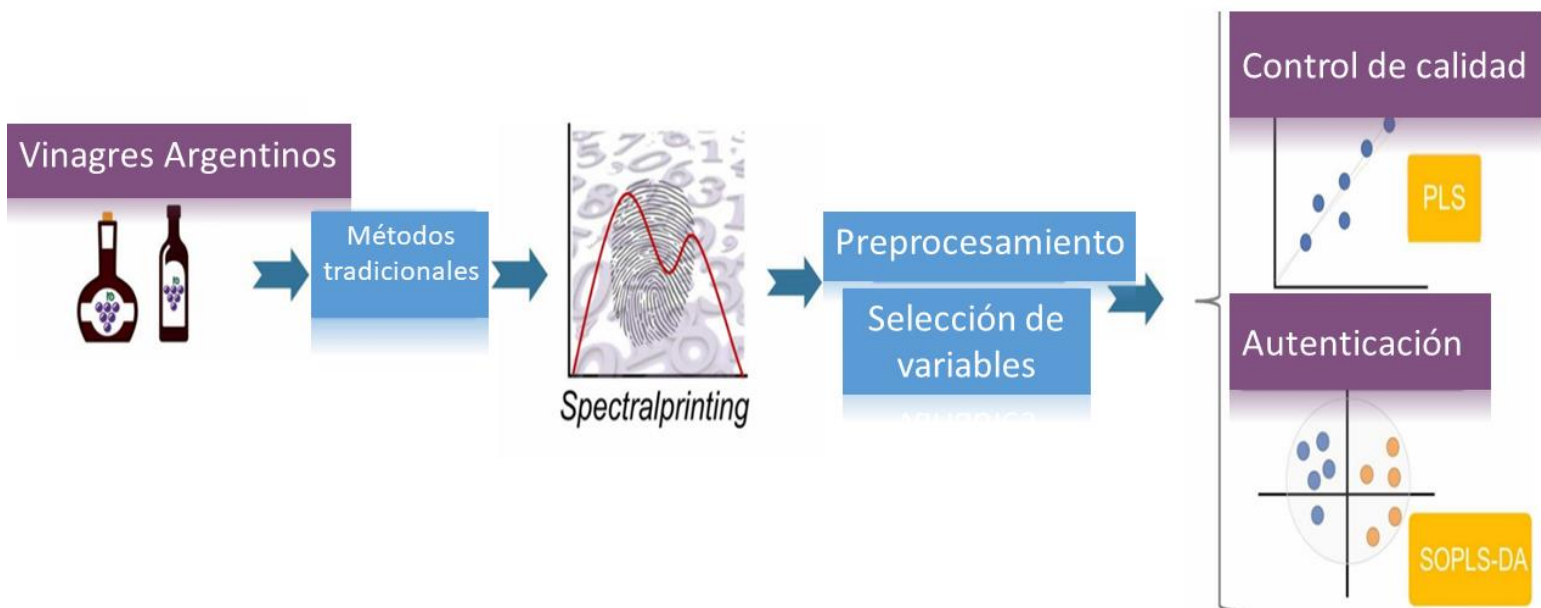
#### 1.4.1 Preprocesamiento y partición de datos

Los datos instrumentales pueden presentar variaciones físicas debido a las no idealidades de los sistemas de medición o estar en escalas de magnitudes diferentes. Estos inconvenientes deben corregirse adecuadamente antes del modelado para mejorar la calidad y la precisión de los modelos, reduciendo su complejidad. Para garantizar que las señales obtenidas mediante técnicas espectroscópicas y cromatográficas sean representativas y estén libres de variaciones no deseadas, es fundamental aplicar técnicas de preprocesamiento y partición de datos (Miao et al., 2023).

El preprocesamiento es un paso esencial en el análisis multivariado, ya que mejora la calidad de los datos y optimiza el rendimiento de los modelos quimiométricos. Entre las técnicas más comunes se encuentran el suavizado, que reduce el ruido sin alterar

significativamente la señal, y el uso de derivadas, como la primera y segunda derivada de Savitzky-Golay, que corrigen desplazamientos de base y mejoran la resolución de picos superpuestos (Owen, 1995). También se utiliza el centrado de datos, que normaliza los valores para que cada variable tenga igual importancia en el análisis (Iacobucci et al., 2016). Además, existen métodos específicos para corregir efectos físicos y de dispersión, como el *Standard Normal Variate* (SNV), que elimina variaciones en la dispersión debidas a diferencias en la granulometría o densidad de las muestras (Barnes et al., 1989), y el *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), que ajusta los espectros al corregir diferencias de escala e inclinación (MacDougall et al., 1985). Otra técnica relevante es el *Detrend*, que elimina tendencias sistemáticas no relacionadas con la composición química (Barnes et al., 1989). Es común que una única técnica de preprocesamiento no sea suficiente debido a la complejidad de los datos, por lo que una combinación de métodos es a menudo necesaria. La correcta selección de estas técnicas es crucial, ya que un adecuado preprocesamiento no solo mejora la interpretabilidad de los datos, sino también el desempeño de los modelos quimiométricos.

En el análisis de datos multivariados, la partición adecuada del conjunto de datos es esencial para desarrollar modelos robustos y evitar el sobreajuste. Usualmente, los datos se dividen en un conjunto de entrenamiento, utilizado para ajustar el modelo, y un conjunto de validación, que se emplea para evaluar el desempeño del modelo en datos no utilizados durante la calibración. La proporción típica para esta partición es entre el 70-80% de los datos para entrenamiento y el resto para validación (Westad & Marini, 2015). Para mejorar la fiabilidad del modelo, se aplican estrategias de validación cruzada, como *Leave-One-Out* (LOO), donde cada muestra se deja fuera una vez y el modelo se entrena con el resto; el método Venetian Blinds, que separa los datos en particiones de manera sistemática (por ejemplo, cada  $k$ -ésima muestra se asigna al mismo subconjunto); la validación cruzada  $k$ -fold, que divide los datos en  $k$  subconjuntos, y de esta manera entrena y valida el modelo en distintas combinaciones o la validación cruzada de Monte Carlo, que realiza múltiples particiones aleatorias del conjunto de datos para evaluar la estabilidad del modelo (Xu & Liang, 2001). Estas metodologías permiten un uso más eficiente de los datos disponibles, reducen la posibilidad de sesgo en la validación y garantizan que el modelo sea representativo, ya que aseguran su aplicabilidad a nuevas muestras.



**Figura 1.10.** Esquema representativo de los pasos a tener en cuenta en un análisis de datos multivariados (basado en Wagner et al., 2023)

#### 1.4.2 Análisis exploratorio de datos: Análisis de Componentes Principales (PCA)

Una vez realizados los procesos de preprocesamiento y partición de datos, el siguiente paso clave en el análisis de datos multivariados es el análisis exploratorio de los mismos. Esta etapa se enfoca en examinar la estructura de los datos, identificar patrones y detectar posibles anomalías antes de proceder con los modelos predictivos. Este análisis permite obtener una comprensión inicial de las características de las variables y las relaciones entre ellas (Rocío Ríos-Reina et al., 2017). Una técnica clave en este contexto es el PCA, que ayuda a reducir la dimensionalidad de los datos mientras mantiene la mayor parte de la variabilidad posible, lo que facilita la inspección de relaciones entre variables y la identificación de posibles agrupaciones dentro de los datos. Además, los resultados obtenidos mediante PCA pueden revelar variables redundantes o colineales, lo que proporciona información valiosa para la selección de variables relevantes y mejora la eficiencia de los modelos predictivos (Tan et al., 2015). Este método transforma las variables originales en un nuevo conjunto de componentes principales (PC), que son combinaciones lineales de las primeras variables, ordenadas según la varianza explicada. De esta manera, se pueden identificar patrones y tendencias que no son evidentes en los datos originales (Widyanti et al., 2024). En el contexto de datos espectrales, como los obtenidos mediante espectroscopía NIR, el PCA resulta crucial debido a la alta correlación entre las variables. Su aplicación permite visualizar estructuras latentes en los datos, identificar muestras atípicas que podrían afectar la confiabilidad de los modelos

cuantitativos y mejorar la clasificación de muestras según su composición química (Massei et al., 2024). Además, el PCA puede revelar propiedades latentes en los datos, como relaciones ocultas entre variables, lo cual es esencial para clasificar muestras en función de su composición química o espectral, y para descubrir tendencias subyacentes. La interpretación de los patrones identificados mediante PCA depende en gran medida del conocimiento y la experiencia del analista, quien debe deducir qué características diferencian a los subgrupos identificados. En este sentido, el PCA permite analizar datos de composición química de diversas muestras y agruparlas de manera multivariada, basándose en estructuras no evidentes a simple vista dentro de los datos analíticos originales (Duley et al., 2021).

El análisis e interpretación mediante PCA involucra la construcción de modelos matemáticos basados en los datos analíticos, los cuales permiten discriminar las muestras en base a sus propiedades fisicoquímicas y realizar una interpretación cualitativa de las mismas. Desde el punto de vista matemático, el PCA descompone los datos originales en patrones ortogonales y origina dos representaciones gráficas fundamentales: los gráficos de *scores*, que muestran las relaciones entre las muestras, y los gráficos de *loadings*, que revelan la contribución de cada variable a los componentes principales. Estas representaciones gráficas facilitan la interpretación visual de los datos, al reducirlos a pocas dimensiones principales, lo que generalmente es suficiente para capturar la mayor parte de la varianza en estudios espectrales (Lozano-Castellon et al., 2024). Además de simplificar el análisis de grandes volúmenes de datos espectrales, el PCA optimiza la construcción de modelos subsecuentes al eliminar redundancias y destacar las relaciones más relevantes entre las variables. Este proceso es esencial en aplicaciones quimiométricas, particularmente en datos relacionados con la ciencia y tecnología de los alimentos, donde la interpretación de datos complejos es fundamental para asegurar la calidad y consistencia del producto final (Castro et al., 2024).

Desde un punto de vista formal, el PCA se basa en la descomposición matricial de los datos. Sea una matriz de datos  $\mathbf{X}$  (de tamaño  $n \times p$ , con  $n$  muestras y  $p$  variables), el objetivo es encontrar un conjunto de vectores ortogonales (componentes principales) que maximicen la varianza explicada. Matemáticamente, se resuelve el problema de autovalores:

$$\mathbf{C} = \frac{1}{n-1} \mathbf{X}^T \mathbf{X}, \quad \mathbf{C} \mathbf{p}_i = \lambda_i \mathbf{p}_i$$

donde  $C$  es la matriz de covarianza,  $\lambda_i$  los autovalores (varianza explicada por cada componente) y  $p_i$  los autovectores (direcciones principales). Los componentes principales se obtienen como:

$$\mathbf{T} = \mathbf{X}\mathbf{P}$$

donde  $T$  son los scores y  $P$  la matriz de loadings. Los datos pueden aproximarse como:

$$\mathbf{X} \approx \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$$

siendo  $E$  la matriz de residuos no explicados por el modelo PCA. Alternativamente, esta descomposición puede expresarse mediante la descomposición en valores singulares (SVD):

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T$$

donde  $U$  contiene los scores,  $V$  los loadings y  $\Sigma$  es una matriz diagonal con los valores singulares, relacionados directamente con la varianza explicada por cada componente principal.

#### *1.4.3 Modelos de calibración: PLS*

La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS, por sus siglas en inglés) es un método supervisado de modelado multivariado diseñado para encontrar relaciones entre una matriz de datos predictivos  $X$  y una variable de respuesta  $Y$ . Este enfoque descompone simultáneamente  $X$  e  $Y$  en un espacio de variables latentes (LVs) ortogonales, que además maximizan la covarianza entre ambas matrices. Al igual que los componentes principales, las LVs actúan como dimensiones simplificadas que explican la mayor parte de la información relevante contenida en los datos originales (Massei et al., 2024).

Una de las capacidades más destacadas de la regresión PLS en el ámbito de los alimentos es la posibilidad de generar modelos de calibración que integran métodos espectroscópicos con métodos de control de calidad tradicionales. Por ejemplo, en la industria alimentaria, los métodos convencionales de análisis, son fundamentales para determinar parámetros como el contenido de humedad, proteínas, grasas y azúcares. Sin embargo, estos métodos suelen ser costosos y requieren largos tiempos de análisis. La espectroscopía, por otro lado, proporciona una forma rápida y no destructiva de obtener información sobre la composición de los productos. Al aplicar PLS, es posible correlacionar las señales espectroscópicas obtenidas de técnicas como la espectroscopía NIR o UV-Vis con los resultados obtenidos mediante métodos tradicionales, mediante el

desarrollo de modelos que permitan predecir los mismos parámetros de calidad (Squeo et al., 2024).

En el análisis de datos espectrales, PLS permite modelar las señales y sus patrones de correlación, ayudando a identificar las regiones espectrales relacionadas con las propiedades químicas o físicas de interés. Su fundamento matemático está vinculado a la ley de Beer-Lambert, lo que le confiere robustez cuando los espectros cumplen con las condiciones ideales de linealidad (Squeo et al., 2024). Un modelo PLS bien calibrado proporciona predicciones confiables, siempre que el dominio experimental de la variable dependiente sea adecuado y los espectros no estén saturados. Su principal fortaleza es la capacidad de manejar datos multicolineales y de alta dimensionalidad, maximizando la correlación entre las variables predictivas y la variable de respuesta (Da Costa Fulgencio et al., 2023). La regresión PLS se ha consolidado como una herramienta clave en quimiometría aplicada a alimentos, ya que facilita el control de calidad, la optimización de procesos y la investigación de propiedades químicas y físicas en sistemas complejos (Massei et al., 2024).

En el contexto de los análisis de datos multivariados, la selección de variables (SV) es un paso crucial para mejorar la calidad y precisión de los modelos quimiométricos (de Araújo Gomes et al., 2022). Una característica común de los datos obtenidos, especialmente en el análisis de alimentos, es la tendencia a presentar un número elevado de variables, pero un número limitado de muestras, lo que puede complicar la interpretación y generación de modelos robustos. Además, muchas veces se encuentran variables que no aportan información significativa o que, incluso, pueden introducir ruido en los modelos, lo que afecta su capacidad predictiva (de Araújo Gomes et al., 2022). Los algoritmos de selección de variables buscan reducir este conjunto de datos y eliminar las variables irrelevantes, y al mismo tiempo, identificar aquellas que contienen la mayor cantidad de información útil con el mínimo ruido (Biancolillo et al., 2020). Este enfoque es fundamental cuando se trabaja con grandes volúmenes de datos multivariados, especialmente cuando las variables están correlacionadas.

Desde el punto de vista formal, la regresión PLS busca proyectar las matrices de predictores  $X$  (de tamaño  $n \times p$ ) y de respuesta  $Y$  (de tamaño  $n \times q$ ) en un espacio de variables latentes que maximicen la covarianza entre ambas. El modelo se construye mediante la descomposición simultánea de ambas matrices:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F}$$

donde T y U son las matrices de scores, P y Q las matrices de loadings, y E y F los residuos de X y Y, respectivamente. La relación entre los scores de ambas matrices se establece mediante:

$$\mathbf{U} = \mathbf{TB} + \mathbf{H}$$

siendo B la matriz de regresión entre scores y H el error asociado. Finalmente, el modelo de regresión PLS que permite predecir Y a partir de X se expresa como:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XW}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{Q}^T + \mathbf{F}$$

donde W es la matriz de pesos que maximiza la covarianza entre X y Y.

Entre los métodos más empleados en SV se encuentra el *i*PLS (PLS por intervalos), que es particularmente útil para dividir el espectro en intervalos específicos, e identificar así qué partes de la señal contienen la información relevante para la calibración o clasificación. Este enfoque iterativo permite realizar una selección de variables que maximice la capacidad predictiva del modelo y reduzca la cantidad de variables del conjunto de datos (Pereira et al., 2008). El beneficio principal de aplicar SV es que se obtiene un modelo más simple, eficiente, y evita el sobreajuste, lo cual permite predicciones más confiables (Wang et al., 2018). Esta metodología ha demostrado ser especialmente eficaz en aplicaciones como la cuantificación de componentes alimentarios (por ejemplo, proteínas, azúcares, grasas) y la identificación de adulteraciones en productos alimentarios (de Araújo Gomes et al., 2022).

#### *1.4.4 Modelos de clasificación*

La clasificación con datos multivariados es una técnica estadística utilizada para asignar muestras a categorías predefinidas en función de sus características. Este enfoque es especialmente útil en el análisis de grandes volúmenes de datos complejos, donde las variables están interrelacionadas y la información relevante se distribuye a través de múltiples dimensiones. Para entrenar estos modelos, se emplea un conjunto de datos de entrenamiento y su desempeño se evalúa mediante validación cruzada o validación externa. La validación cruzada ayuda a evaluar su estabilidad dividiendo el conjunto de datos en múltiples particiones, mientras que para la validación externa es necesario dividir

a las muestras en conjuntos de entrenamiento y validación (Calle et al., 2021). Esto proporciona una estimación más robusta del desempeño y ayuda a prevenir el sobreajuste, asegurando que el modelo pueda generalizar correctamente cuando se enfrenta a nuevos datos. La clasificación multivariada tiene aplicaciones en diversos campos, desde la autenticación de productos hasta el análisis de calidad en alimentos. Se utiliza para identificar adulteraciones, monitorear la composición nutricional, determinar la autenticidad de los ingredientes y evaluar propiedades sensoriales. Además, esta técnica permite clasificar productos según su origen geográfico, método de producción y otros parámetros clave en la industria alimentaria (Cocchi et al., 2018; Liu et al., 2008; Varela et al., 2024; Wagner et al., 2023).

#### *1.4.4.1 Análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA)*

El PLS-DA es una técnica supervisada que combina la regresión PLS con métodos de clasificación, maximizando la separación entre clases predefinidas. Su objetivo es encontrar combinaciones lineales de las variables predictoras (X) que estén altamente correlacionadas con la matriz de respuesta (Y), la cual representa las clases de interés. Para ello, Y se transforma en una matriz binaria o "matriz ficticia," donde cada columna representa una clase, lo que facilita la identificación de los límites entre ellas (Massei et al., 2024). Una vez establecido, el modelo PLS-DA permite clasificar nuevas muestras en una de las clases definidas durante el entrenamiento, lo que lo convierte en una herramienta esencial en diversas disciplinas como el control de calidad y la autenticación de productos alimentarios (Widyanti et al., 2024).

Al igual que en otros métodos supervisados, la validación cruzada es fundamental para evaluar la precisión y robustez del modelo. Como ya se ha mencionado, este proceso implica dividir el conjunto de datos en múltiples subconjuntos, y alternarlos entre entrenar y probar el modelo. Así, se minimizan los riesgos de sobreajuste y se obtiene un desempeño más representativo en aplicaciones del mundo real (Lozano-Castellon et al., 2024). Entre las estrategias más comunes se encuentran la validación cruzada en *k-folds*, Venetian blinds y la validación cruzada LOO. La elección del método dependerá del tamaño del conjunto de datos y del equilibrio entre robustez y eficiencia computacional (Lozano-Castellon et al., 2024).

PLS-DA también se destaca por su capacidad de realizar selección de variables discriminantes, lo que permite identificar qué variables contribuyen más a la separación entre clases. Esto no solo mejora la interpretabilidad del modelo, sino que también facilita el diseño de estrategias analíticas más específicas y eficientes. Además, los resultados pueden visualizarse mediante gráficos de *scores* lo que permite observar cómo se agrupan las muestras en el espacio latente y revelar patrones de separación inducidos por el modelo (Ballabio & Consonni, 2013). Para evaluar la calidad de la clasificación, se emplea la matriz de confusión, una herramienta clave en modelos de clasificación. En esta matriz, las filas representan las clases reales y las columnas las clases predichas. Los elementos en la diagonal indican el número de muestras clasificadas correctamente, mientras que los elementos fuera de la diagonal corresponden a errores de clasificación (Figura 1.11). Este análisis permite detectar posibles fallos y ajustar los modelos para mejorar su precisión en aplicaciones futuras (Ballabio et al., 2018).



**Figura 1.11** Ejemplo de matriz de confusión binaria.

Otro algoritmo utilizado es el análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales ortogonales (OPLS-DA) es una extensión del método PLS-DA que mejora la interpretabilidad del modelo al separar la variación sistemática presente en los datos X en dos tipos: una componente predictiva, que está correlacionada con la variable de respuesta Y (clases), y una componente ortogonal, que no está relacionada con dicha variable. Esta descomposición permite filtrar la variabilidad irrelevante para el problema de clasificación, ya que concentra la atención analítica exclusivamente en la estructura de datos útil para la discriminación entre grupos. A diferencia de PLS-DA, en donde todas

las fuentes de variabilidad quedan incorporadas en el modelo de forma conjunta, OPLS-DA ofrece una visualización más clara de las relaciones entre las variables predictoras y la variable categórica, y mejora significativamente la interpretación del modelo y la identificación de biomarcadores o variables significativas (Biancolillo et al., 2015).

Además, la eliminación explícita de la variación ortogonal no solo contribuye a reducir el sobreajuste, sino que también incrementa la robustez y la estabilidad del modelo frente a datos ruidosos o de alta dimensionalidad. Este aspecto es especialmente importante en matrices complejas, como las que se obtienen en análisis de alimentos mediante espectroscopía, metabolómica o datos hiperespectrales, donde la redundancia es común y la separación clara de clases es difícil de lograr con métodos tradicionales (García-perez et al., 2024).

La capacidad de OPLS-DA para simplificar la estructura del modelo sin pérdida de capacidad predictiva lo convierte en una buena herramienta en contextos donde la eficacia del modelo es fundamental, como en estudios regulatorios o en la validación de métodos analíticos. Asimismo, los gráficos de loadings y los coeficientes de regresión obtenidos a partir del modelo permiten interpretar de forma directa el papel de cada variable en la clasificación, lo que resulta clave para la toma de decisiones basada en datos. OPLS-DA ha sido ampliamente aplicado en el área de ciencias de los alimentos para fines como la autenticación de productos, la detección de adulteraciones, el control de calidad y la diferenciación geográfica o varietal. Su uso se ha extendido a una gran diversidad de matrices alimentarias, incluyendo aceites, vinos, frutas, productos cárnicos y lácteos, entre otros (Zhang et al., 2022). En muchos de estos casos, se ha demostrado que OPLS-DA supera en desempeño tanto a métodos univariados como a otros enfoques multivariados, en términos de precisión de clasificación, simplicidad del modelo e interpretabilidad (Biancolillo et al., 2015) (Foschi et al., 2021).

Una variante avanzada del enfoque PLS-DA es SO-PLS-DA (Sequential and Orthogonalized Partial Least Squares – Discriminant Analysis), una metodología diseñada específicamente para integrar múltiples bloques de datos en un único modelo discriminante. En este enfoque, cada bloque representa una fuente de información distinta (por ejemplo, espectros, composiciones químicas u otras mediciones analíticas), y se procesan secuencialmente para extraer su contenido predictivo. Esta estrategia resulta particularmente útil cuando se trabaja con conjuntos de datos heterogéneos, ya que

permite aprovechar la complementariedad entre los bloques para incrementar la capacidad de clasificación del modelo. Su flexibilidad y capacidad para modelar relaciones complejas han impulsado su aplicación en diversas áreas, incluyendo estudios metabolómicos y clasificación de alimentos (García-Perez et al., 2024).

El algoritmo SO-PLS-DA, en el caso de utilizar dos bloques de datos, comienza con una regresión de las respuestas Y frente al primer bloque de predictores X utilizando el algoritmo PLS (primer paso). Luego, en una segunda etapa, se ajustan los residuos de Y resultantes de la primera regresión mediante una nueva regresión PLS sobre un segundo bloque de datos Z, previamente ortogonalizado con respecto a las puntuaciones del primer bloque X. De esta manera, se asegura que la información incorporada desde el segundo bloque sea nueva y no redundante. La predicción final se obtiene mediante la combinación lineal de ambas regresiones. Los valores predichos de Y se utilizan posteriormente para llevar a cabo la clasificación a través de un enfoque discriminante, típicamente mediante PLS-DA (Foschi et al., 2021).

Una de las ventajas destacadas de SO-PLS-DA frente a los enfoques multibloque tradicionales es su capacidad para evaluar de forma independiente la relevancia de cada fuente de datos, ya que permite eliminar la redundancia y resaltar la información verdaderamente complementaria. Aunque este enfoque puede requerir un esfuerzo computacional mayor, presenta la ventaja de que cada bloque puede optimizarse de manera individual, adaptando su complejidad a las características específicas del conjunto de datos correspondiente. Además, SO-PLS-DA facilita la interpretación del modelo a través de herramientas como el análisis VIP (Variable Importance in Projection), que permite identificar directamente las variables más relevantes para la discriminación entre clases, y de esta manera brinda una interpretación química más clara y significativa del sistema estudiado (Foschi et al., 2021).

#### *1.4.4.2 Parallel Factor Analysis 2 (PARAFAC2)*

El análisis de muestras alimentarias mediante técnicas cromatográficas genera grandes volúmenes de datos complejos, cuya interpretación puede verse dificultada por problemas como la coelución de picos (cuando dos o más compuestos eluyen simultáneamente sin una separación clara), la variabilidad en los tiempos de retención y el ruido de fondo. Para abordar estos desafíos, el modelo Parallel Factor Analysis 2

(PARAFAC2) se ha consolidado como una herramienta quimiométrica eficaz, ya que permite la deconvolución de señales superpuestas y la extracción de información relevante de perfiles cromatográficos, sin necesidad de alineamiento previo (Johnsen et al., 2017). A diferencia de otros enfoques, PARAFAC2 es especialmente útil en datos donde los tiempos de retención varían significativamente, como ocurre en cromatogramas obtenidos por GC-MS o HPLC-DAD. Su aplicación permite resolver los espectros de compuestos presentes en una muestra, preserva la integridad de la información química y facilita la identificación de componentes minoritarios que pueden ser clave en la autenticación y caracterización de alimentos (Ubeda et al., 2023). Esto es particularmente relevante en productos con una gran variabilidad natural, como miel, café, vinos y aceites de oliva, donde pequeñas diferencias en la composición química pueden estar relacionadas con su origen geográfico o calidad (Marini et al., 2011; Valverde-Som et al., 2023; Wagner et al., 2024; Zhang et al., 2021).

La integración de PARAFAC2 con herramientas avanzadas de deconvolución, como el software PARADISE®, ha optimizado el procesamiento de datos cromatográficos al permitir la segmentación de los cromatogramas en intervalos definidos, la identificación de compuestos mediante bibliotecas espectrales y la extracción automática de áreas de picos, lo que facilita el análisis de grandes volúmenes de datos de manera eficiente y reproducible (Johnsen et al., 2017). Este software permite obtener de forma automatizada las áreas e identificaciones de los compuestos volátiles en la muestra, mediante la corrección de errores típicos de análisis cromatográficos (Rocío Ríos-Reina et al., 2022). Uno de sus principales beneficios es que, a diferencia de otros métodos de deconvolución convencionales (como MCR-ALS), PARADISE® permite manejar cromatogramas con variaciones en los tiempos de retención sin necesidad de preprocesamiento manual, lo que lo hace ideal para muestras naturales donde esta variabilidad es común. El uso de PARADISE® ha sido clave en el estudio de perfiles químicos de alimentos, como por ejemplo en matrices complejas como vinos y destilados, para la identificación de compuestos volátiles responsables del aroma y la diferenciación según su origen geográfico o para el análisis de perfiles volátiles asociados a calidad y diferenciación por variedades o regiones productoras; y productos fermentados, para monitorear la evolución de compuestos volátiles durante el proceso de fermentación y envejecimiento (Wagner et al., 2024). En estudios recientes, ha demostrado ser una herramienta fundamental en el control de calidad y autenticación de alimentos, ya que

permite obtener datos más fiables y representativos en menos tiempo, ya que mejora la capacidad de discriminación en estudios quimiométricos cuando se combina con técnicas de clasificación como PLS-DA o LDA (Análisis Discriminante Lineal). Su aplicación ha sido especialmente útil para la diferenciación de productos en función de su perfil químico, la detección de adulteraciones y el monitoreo de cambios en la composición durante el almacenamiento o procesamiento (Wagner et al., 2024). Además, al combinarse con técnicas como PLS-DA o LDA, PARAFAC2 contribuye a reducir la complejidad de los datos, ya que destaca las variables más relevantes y mejora la discriminación de muestras, lo que facilita la identificación de patrones en matrices alimentarias diversas (Rocío Ríos-Reina et al., 2022).

Desde el punto de vista formal, PARAFAC2 se basa en la descomposición trilineal de un conjunto de matrices que varían en una de sus dimensiones, por ejemplo, los cromatogramas de varias muestras. Dado un conjunto de matrices  $\mathbf{X}_k$  (con  $k=1, \dots, K$ ), el modelo PARAFAC2 se expresa como:

$$\mathbf{X}_k \approx \mathbf{A} \mathbf{D}_k \mathbf{B}_k^T$$

donde:

- $\mathbf{A}$  es la matriz común de scores para las muestras (modo 1).
- $\mathbf{D}_k$  es una matriz diagonal que contiene los pesos (modo 2, específico de cada muestra).
- $\mathbf{B}_k$  es la matriz de loadings variables entre muestras (modo 3), sujeta a la restricción de que

$$\mathbf{B}_k^T \mathbf{B}_k = \Phi \quad \forall k$$

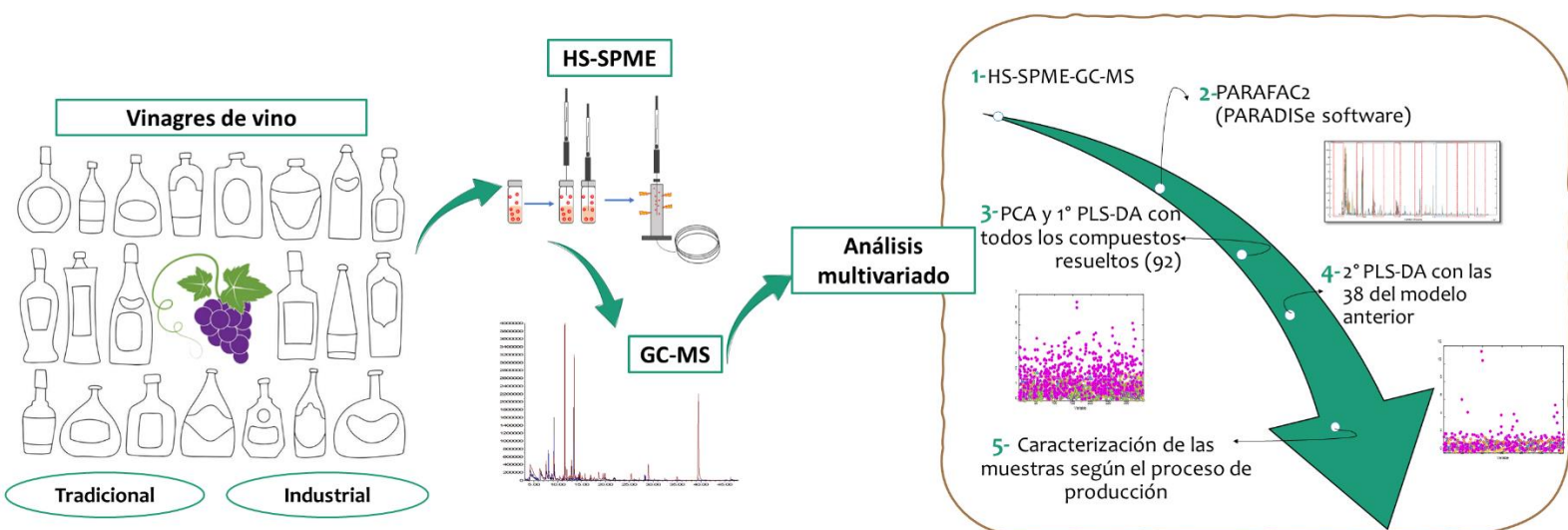
con  $\Phi$  constante, lo que asegura que las variaciones entre las  $\mathbf{B}_k$  sean permitidas pero manteniendo una estructura común.

De manera más compacta, el modelo completo puede escribirse como:

$$\mathbf{X}_k = \sum_{r=1}^R a_{ir} d_{kr} b_{jr}^{(k)} + e_{ijk}$$

donde  $R$  es el número de factores,  $a_{ir}$  son las puntuaciones de las muestras,  $d_{kr}$  los pesos específicos de cada matriz y  $b_{jr}^{(k)}$  las cargas que pueden variar entre corridas, mientras que  $e_{ijk}$  representa el error residual.

Gracias a esta formulación, PARAFAC2 permite manejar datos en los que los perfiles (por ejemplo, tiempos de retención) presentan variaciones entre muestras, sin necesidad de un alineamiento previo de los cromatogramas.



**Figura 1.12.** Ejemplo de flujo de trabajo que incluye la utilización de PARADISE® (Wagner et al., 2024)

#### 1.4.5 Fusión de datos

Las muestras suelen ser mezclas complejas, es decir, que contienen componentes con propiedades químicas y físicas diferentes. La información sobre una muestra se puede obtener a partir de diferentes tipos de instrumentos, técnicas de medición, configuraciones experimentales y otras fuentes. Debido a esto, cada instrumento está orientado a detectar propiedades específicas o combinaciones de estas. La fusión de datos es un enfoque que consiste en integrar múltiples fuentes de información para generar una representación más completa y confiable de un sistema o muestra. En el contexto analítico, implica la combinación de datos obtenidos a partir de diferentes técnicas instrumentales, modalidades de medición o condiciones experimentales, con el objetivo de mejorar la interpretación, la exactitud de los modelos predictivos y la toma de decisiones (Cámara et al., 2020; Mishra et al., 2021). El principal desafío radica en comprender cómo combinar diferentes conjuntos de datos para extraer información relevante, y a la vez, evitar distorsiones causadas por un método de fusión inapropiado. Por lo tanto, es crucial entender el tipo, estructura, naturaleza y dimensionalidad de los datos, así como las correlaciones entre las variables y dentro de las muestras (Mishra et al., 2021).

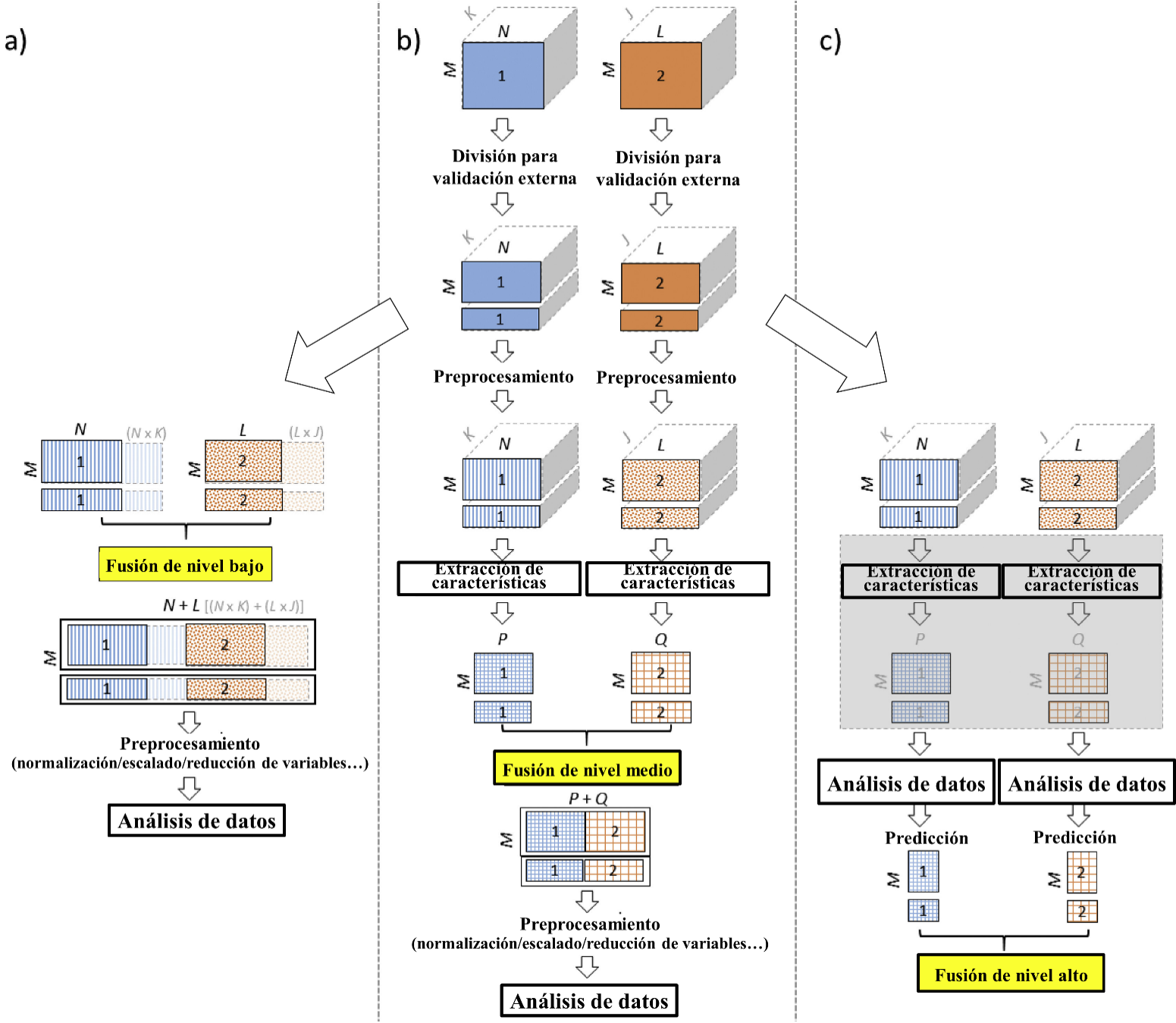
El desarrollo de un método basado en el procesamiento de datos multiconjunto implica un análisis profundo de las propiedades y características de los datos obtenidos. Este análisis es necesario para seleccionar estrategias de preprocesamiento adecuadas, además de identificar los algoritmos más apropiados para la resolución quimiométrica (Borràs et al., 2015). Los datos obtenidos pueden clasificarse según el instrumento con el que son adquiridos. Los instrumentos de orden cero generan una única respuesta por muestra, resultando en un tensor de orden cero, como el pH o la concentración de un compuesto. En el caso de tener mediciones para varias muestras, estos datos pueden organizarse en un vector, representando variables independientes (Azcarate et al., 2021). Por su parte, los instrumentos de primer orden producen un vector por medición, como los obtenidos mediante espectroscopía vibracional o cromatografía, que pueden ser analizados como tal o resumidos en datos de orden cero, dependiendo del propósito del análisis. Finalmente, los instrumentos de segundo orden generan una matriz completa por muestra, donde las direcciones representan variables dependientes. Este tipo de datos, también denominados de tres vías, son comunes en técnicas como la espectroscopía de fluorescencia (Azcarate et al., 2021).

En química analítica, las estrategias para fusionar datos se dividen en tres niveles principales: fusión de nivel bajo (Low-level data fusion, LLDF), que combina datos sin procesar; fusión de nivel medio (Mid-level data fusion, MLDF), que utiliza características extraídas de cada fuente por separado; y fusión de nivel alto (High-level data fusion, HLDF), que integra resultados para decisiones finales (Figura 1.13). La elección de la estrategia depende de la dimensionalidad y estructura de los datos, y pueden combinarse varios niveles según las necesidades del análisis (Lafarge et al., 2025). Por ejemplo, la fusión de datos espectroscópicos de NIR, MIR, fluorescencia y Raman puede proporcionar un análisis más completo de la composición de muestras complejas como la leche, y lograr que se mejore el desempeño de los modelos predictivos (Mohammadi et al., 2024).

LLDF es la estrategia más directa, ya que consiste en concatenar conjuntos de datos en la dirección de las muestras o de las variables, dependiendo del modo común. Aunque este enfoque conserva toda la información original, también introduce ruido e información redundante, lo que puede comprometer la calidad del modelo. Por ello, es fundamental aplicar un preprocesamiento previo para eliminar el ruido, descartar

variables no informativas y corregir problemas como desplazamientos de línea base (Brettschneider & Seifert, 2025). Un preprocesamiento adecuado asegura que cada conjunto de datos esté en condiciones óptimas antes de ser combinado. Esto incluye métodos de normalización, como el escalado de Pareto (especialmente en datos de orden cero), así como la reducción de variables para evitar que matrices grandes dominen sobre otras. La selección de variables puede realizarse manualmente, eliminando aquellas no relevantes según el conocimiento previo, o de manera automatizada mediante algoritmos estadísticos. En ambos casos, el objetivo es maximizar la información útil para el modelo sin introducir redundancia innecesaria. Sin embargo, una de las principales limitaciones de LLDF es que, al combinar grandes volúmenes de datos sin transformación previa, pueden generarse correlaciones espurias o sesgos en el modelo. Además, en matrices con alta dimensionalidad, el aumento en el número de variables puede afectar el rendimiento computacional y la interpretabilidad de los resultados, lo que limita su aplicabilidad en conjuntos de datos muy complejos. (Azcarate et al., 2021).

MLDF es una estrategia en dos pasos que primero extrae características relevantes de cada fuente de datos por separado, mediante la utilización de técnicas como la selección de variables o la reducción de dimensionalidad. Luego, los resultados obtenidos se concatenan en una única matriz para ser procesados conjuntamente. El PCA es comúnmente utilizado para reducir la dimensión de los datos antes de fusionarlos, especialmente cuando provienen de diferentes matrices (Dai et al., 2018). En el caso de datos de segundo orden, se emplean técnicas como PARAFAC o MCR-ALS para descomponer y fusionar la información (Cavallini et al., 2019). Aunque esta metodología presenta desafíos, como la necesidad de aplicar múltiples algoritmos de selección y la elección adecuada del número de componentes, ha demostrado mejorar el rendimiento en comparación con otros enfoques. Además, la fusión de datos de diferentes plataformas con variaciones en estructura y tamaño se ha optimizado con MLDF. Si bien el escalamiento de los bloques de datos no es tan crítico como en LLDF, la correcta elección de la dimensionalidad del modelo sigue siendo fundamental. En algunos casos, se pueden usar enfoques supervisados como PLS para fusionar las características y mejorar el modelo final, aunque esto se diferencia de un enfoque HLDF, ya que solo se fusionan las características y no los resultados del modelo (Azcarate et al., 2021).



**Figura 1.13** Representación esquemática del flujo de trabajo de análisis de datos con a) fusión de datos de nivel bajo, b) fusión de datos de nivel medio y c) fusión de datos de nivel alto; (basada en Azcarate et al., Trends in Analytical Chemistry, 143, pág. 5, 2021).

HLDF es menos común en química analítica debido a su mayor complejidad en comparación con LLDF y MLDF. En este nivel, el proceso es relativamente sencillo, ya que solo se fusionan los resultados de diferentes modelos sin modificar los datos originales. HLDF es adecuado para integrar información heterogénea, donde cada bloque de datos se trata de forma independiente y luego se combinan las predicciones obtenidas

para analizarlas como un único conjunto (Cocchi, 2019). Se crea una nueva matriz que reúne los resultados de los distintos modelos, por lo que se debe tener especial cuidado en su construcción para asegurar la correcta interpretación y normalización de los resultados, especialmente cuando se fusionan resultados de clasificación. Aunque HLDF se ha aplicado principalmente a problemas de clasificación, ha demostrado ser eficaz al combinar resultados de diversas plataformas analíticas, como NIR, FT-Raman y HPLC-CAD, ya que genera una mejora significativa en los resultados frente a modelos individuales (Márquez et al., 2016). Además, se han propuesto diversas estrategias para analizar estos resultados, como la votación mayoritaria o el consenso bayesiano, así como operadores agregados, como el promedio o la agregación difusa, que permiten obtener un resultado combinado final más robusto (Rocío Ríos-Reina et al., 2020). No obstante, la principal limitación de HLDF es que la calidad del modelo final depende en gran medida del rendimiento de los modelos individuales que se fusionan. Si un modelo base tiene un desempeño deficiente, su influencia en el resultado combinado puede generar sesgos o interpretaciones erróneas. Además, al trabajar con modelos de clasificación, la fusión de resultados puede volverse difícil de interpretar si se usan diferentes métricas de desempeño en cada conjunto de datos (Azcarate et al., 2021).

La fusión de datos es una herramienta poderosa en química analítica, ya que integra información de múltiples fuentes para mejorar la precisión y profundidad del análisis. A diferencia de los enfoques tradicionales, que analizan cada conjunto de datos por separado, permite una visión más completa de las muestras y sus características. Su ventaja sobre los métodos univariados radica en su capacidad para detectar patrones en matrices complejas. La correcta selección de estrategias de fusión y preprocesamiento es clave para maximizar el potencial de los modelos multivariados, evitando sesgos y redundancias. Su implementación ha demostrado ser útil en autenticación de alimentos, detección de adulteraciones y control de calidad en industrias farmacéutica y agroalimentaria (Mohammadi et al., 2024).

## 1.5 Bibliografía

- Akinsemolu, A. A., & Onyeaka, H. . (2024). Microorganisms Associated with Food Spoilage and Foodborne Diseases. *Food Safety and Quality in the Global South*. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-97-2428-4\\_16](https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-97-2428-4_16)
- Azcarate, S. M., Ríos-Reina, R., Amigo, J. M., & Goicoechea, H. C. (2021). Data handling in data fusion: Methodologies and applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *143*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116355>
- Ballabio, D., & Consonni, V. (2013). Classification tools in chemistry. Part 1: Linear models. PLS-DA. *Analytical Methods*, *5*(16), 3790–3798. <https://doi.org/10.1039/c3ay40582f>
- Ballabio, D., Grisoni, F., & Todeschini, R. (2018). Multivariate comparison of classification performance measures. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *174*(December 2017), 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.12.004>
- Barbosa Júnior, M. R., Santos, R. G. dos, Sales, L. de A., Vargas, R. B. S., Deltsidis, A., & Oliveira, L. P. de. (2025). Image-based and ML-driven analysis for assessing blueberry fruit quality. *Heliyon*, *11*(3). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42288>
- Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., & Lister, S. J. (1989). Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, *43*(5), 772–777. <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>
- Beć, K. B., Grabska, J., & Huck, C. W. (2025). Interpretability in near-infrared (NIR) spectroscopy: Current pathways to the long-standing challenge. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *189*(March). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118254>
- Bianchi, G., Giansante, L., Shaw, A., & Kell, D. B. (2001). Chemometric criteria for the characterisation of Italian Protected Denomination of Origin (DOP) olive oils from their metabolic profiles. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *103*(3), 141–150. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200103\)103:3<141::AID-EJLT141>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200103)103:3<141::AID-EJLT141>3.0.CO;2-X)
- Biancolillo, A., Måge, I., & Næs, T. (2015). Combining SO-PLS and linear discriminant analysis for multi-block classification. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *141*, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.12.001>

- Biancolillo, A., Marini, F., & Ruckebusch, C. (2020). Chemometric Strategies for Spectroscopy-Based Food Authentication. *Applied Sciences*. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/app10186544>
- Borràs, E., Ferré, J., Boqué, R., Mestres, M., Aceña, L., & Busto, O. (2015). Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment - A review. *Analytica Chimica Acta*, 891, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.042>
- Brereton, R. G., Jansen, J., Lopes, J., Marini, F., Pomerantsev, A., & Rodionova, O. (2018). *Chemometrics in analytical chemistry — part II : modeling , validation , and applications*. 6691–6704.
- Brettschneider, K. C., & Seifert, S. (2025). Fusion of food profiling data from very different analytical techniques. *Current Opinion in Food Science*, 61, 101256. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2024.101256>
- CAA. (2025a). *CAPÍTULO I DISPOSICIONES GENERALES*.
- CAA. (2025b). *CAPÍTULO XIII - BEBIDAS FERMENTADAS*.
- CAA. (2025c). *CAPÍTULO XVI - CORRECTIVOS Y COADYUVANTES*.
- Calle, J. L. P., Ferreiro-González, M., Ruiz-Rodríguez, A., Barbero, G. F., Álvarez, J., Palma, M., & Ayuso, J. (2021). A methodology based on ft-ir data combined with random forest model to generate spectralprints for the characterization of high-quality vinegars. *Foods*, 10(6). <https://doi.org/10.3390/foods10061411>
- Castro, R. C., Saraiva, M. L. M. F. S., Ricardo, N. M. J. P., Santos, L. M., & David, S. (2024). Chemometric models for data processing in quantum dots-based photoluminescence methodologies. *Coordination Chemistry Reviews*, 502(December 2023). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215605>
- Cavallini, N., Savorani, F., Bro, R., & Cocchi, M. (2019). Fused adjacency matrices to enhance information extraction: The beer benchmark. *Analytica Chimica Acta*, 1061, 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.023>
- Chang, J.-D., Chen, H.-H., Yu, S.-S., & Tsai, C.-S. (2010). HSV-based Color Texture Image Classification using Wavelet Transform and Motif Patterns. *Journal of Computers*, 20(January 2010), 63–69. <https://www.researchgate.net/publication/228895050>

- Cocchi, M. (2019). Introduction: Ways and Means to Deal With Data From Multiple Sources. *Data Handling in Science and Technology*, 31, 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63984-4.00001-6>
- Cocchi, M., Biancolillo, A., & Marini, F. (2018). Chemometric Methods for Classification and Feature Selection. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (1st ed., Vol. 82). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.08.006>
- Costa, H. P., Paulia, L., Ribeiro, D., Pereira, C. F., & Lopes, G. S. (2024). *Quality Control of Medical Food Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration Models*. *Quality Control of Medical Food Using near Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration Models*. <https://doi.org/10.20944/preprints202408.1548.v1>
- Creydt, M., & Fischer, M. (2020). Food authentication in real life: How to link nontargeted approaches with routine analytics? *Electrophoresis*, 41(20), 1665–1679. <https://doi.org/10.1002/elps.202000030>
- Da Costa Fulgencio, A. C., Alex, G., Resende, P., Claret, M., Teixeira, F., Gonçalves, B., & Martins, M. (2023). *Combining portable NIR spectroscopy and multivariate calibration for the determination of ethanol in fermented alcoholic beverages by a multi-product model*. 7(November 2022). <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100180>
- Dai, S., Lin, Z., Xu, B., Wang, Y., Shi, X., Qiao, Y., & Zhang, J. (2018). Metabolomics data fusion between near infrared spectroscopy and high-resolution mass spectrometry: A synergetic approach to boost performance or induce confusion. *Talanta*, 189(11), 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.030>
- Danezis, G. P., Tsagkaris, A. S., Camin, F., Brusica, V., & Georgiou, C. A. (2016). Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 85, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.026>
- de Araújo Gomes, A., Azcarate, S. M., Diniz, P. H. G. D., de Sousa Fernandes, D. D., & Veras, G. (2022). Variable selection in the chemometric treatment of food data: A tutorial review. *Food Chemistry*, 370(March 2021), 131072. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131072>
- Di Anibal, C. V., Ruisánchez, I., Fernández, M., Forteza, R., Cerdà, V., & Pilar Callao, M. (2012). Standardization of UV-visible data in a food adulteration classification problem. *Food Chemistry*, 134(4), 2326–2331.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.100>

- Dong, D., Jiao, L., Li, C., & Zhao, C. (2019). Rapid and real-time analysis of volatile compounds released from food using infrared and laser spectroscopy. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 110*, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.039>
- Duley, G., Dujourdy, L., Klein, S., Werwein, A., Spartz, C., Gougeon, R. D., & Taylor, D. K. (2021). Regionality in Australian Pinot noir wines: A study on the use of NMR and ICP-MS on commercial wines. *Food Chemistry, 340*(January 2020), 127906. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127906>
- Esteki, M., Shahsavari, Z., & Simal-Gandara, J. (2019). Food identification by high performance liquid chromatography fingerprinting and mathematical processing. *Food Research International, 122*(April), 303–317. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.025>
- Ezenarro, J., García-Pizarro, Á., Busto, O., de Juan, A., & Boqué, R. (2023). Analysing olive ripening with digital image RGB histograms. *Analytica Chimica Acta, 1280*(October). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341884>
- Farag, M. A., Sheashea, M., Zhao, C., & Maamoun, A. A. (2022). UV Fingerprinting Approaches for Quality Control Analyses of Food and Functional Food Coupled to Chemometrics: A Comprehensive Analysis of Novel Trends and Applications. *Foods, 11*(18). <https://doi.org/10.3390/foods11182867>
- Foschi, M., Biancolillo, A., Vellozzi, S., Marini, F., D'Archivio, A. A., & Boqué, R. (2021). Spectroscopic fingerprinting and chemometrics for the discrimination of Italian Emmer landraces. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 215*(May). <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104348>
- Fulgêncio, A. C. da C., Resende, G. A. P., Teixeira, M. C. F., Botelho, B. G., & Sena, M. M. (2023). Combining portable NIR spectroscopy and multivariate calibration for the determination of ethanol in fermented alcoholic beverages by a multi-product model. *Talanta Open, 7*(September 2022). <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100180>
- García-perez, P., Paolo, P., Zhang, L., Rocchetti, G., & Lucini, L. (2024). Metabolomics and chemometrics : The next-generation analytical toolkit for the evaluation of food quality and authenticity. *Trends in Food Science & Technology, 147*(September 2023). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104481>

- Ghanavati Nasab, S., Javaheran Yazd, M., Marini, F., Nescatelli, R., & Biancolillo, A. (2020). Classification of honey applying high performance liquid chromatography, near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 202(May), 104037. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104037>
- Giglio, C., Yang, Y., & Kilmartin, P. (2023). Analysis of phenolics in New Zealand Pinot noir wines using UV-visible spectroscopy and chemometrics. *Journal of Food Composition and Analysis*, 117(105106). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105106>
- González-Domínguez, R., Sayago, A., & Fernández-Recamales, Á. (2021). Potential of ultraviolet-visible spectroscopy for the differentiation of spanish vinegars according to the geographical origin and the prediction of their functional properties. *Foods*, 10(8). <https://doi.org/10.3390/foods10081830>
- Griboff, J., Horacek, M., Wunderlin, D. A., & Monferrán, M. V. (2021). Differentiation Between Argentine and Austrian Red and White Wines Based on Isotopic and Multi-Elemental Composition. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 5(July), 1–9. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.657412>
- Handford, C. E., Campbell, K., & Elliott, C. T. (2016). Impacts of Milk Fraud on Food Safety and Nutrition with Special Emphasis on Developing Countries. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 130–142. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12181>
- Hansen, J., Kunert, C., Münstermann, H., Raezke, K. P., & Seifert, S. (2024). Application of untargeted liquid chromatography-mass spectrometry to routine analysis of food using three-dimensional bucketing and machine learning. *Scientific Reports*, 14(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-67459-y>
- Iacobucci, D., Schneider, M. J., Popovich, D. L., & Bakamitsos, G. A. (2016). Mean centering helps alleviate “micro” but not “macro” multicollinearity. *Behavior Research Methods*, 48(4), 1308–1317. <https://doi.org/10.3758/s13428-015-0624-x>
- Johnsen, L. G., Skou, P. B., Khakimov, B., & Bro, R. (2017). Gas chromatography – mass spectrometry data processing made easy. *Journal of Chromatography A*, 1503, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.04.052>
- Johnson, J. B., Walsh, K. B., Naiker, M., & Ameer, K. (2023). The Use of Infrared

- Spectroscopy for the Quantification of Bioactive Compounds in Food: A Review. *Molecules*, 28(7). <https://doi.org/10.3390/molecules28073215>
- Jolayemi, O. S., Tokatli, F., & Ozen, B. (2021). UV–Vis spectroscopy for the estimation of variety and chemical parameters of olive oils. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15(5), 4138–4149. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-00986-8>
- Lafarge, C., Dujourdy, L., Figueredo, G., Flahaut, S., Poix, C., Rios, L., Bou-Maroun, E., & Coelho, C. (2025). Data fusion of HS-SPME-GCMS, NIRS, and fluorescence, using chemometrics, has the potential to explore the geographical origin of gentian rhizomes. *Food Chemistry*, 464(September 2024). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141564>
- Liu, F., He, Y., & Wang, L. (2008). Determination of effective wavelengths for discrimination of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta*, 615(1), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.03.030>
- Lozano-Castellon, J., Pozzoli, C., Maria, P., Vallverdú-queralt, A., & Lamuela-ravent, R. M. (2024). Proven traceability strategies using chemometrics for organic food authenticity. *Trends in Food Science & Technology*, 147(February). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104430>
- MacDougall, D., Martens, H., & Geladi, P. (1985). Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. *Applied Spectroscopy*, 39(3), 491–500.
- Marini, F., D’Aloise, A., Bucci, R., Buiarelli, F., Magri, A. L., & Magri, A. D. (2011). Fast analysis of 4 phenolic acids in olive oil by HPLC-DAD and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 106(1), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2010.05.006>
- Márquez, C., López, M. I., Ruisánchez, I., & Callao, M. P. (2016). FT-Raman and NIR spectroscopy data fusion strategy for multivariate qualitative analysis of food fraud. *Talanta*, 161, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.003>
- Massei, A., Cavallini, N., Savorani, F., Falco, N., & Fissore, D. (2024). Exploring NIR Spectroscopy Data: A Practical Chemometric Tutorial for Analyzing Freeze-Dried Pharmaceutical Formulations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 105291. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2024.105291>

- Medeiros, M. L. da S., Freitas Lima, A., Correia Gonçalves, M., Teixeira Godoy, H., & Fernandes Barbin, D. (2023). Portable near-infrared (NIR) spectrometer and chemometrics for rapid identification of butter cheese adulteration. *Food Chemistry*, 425(March). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136461>
- Meenu, M., Kurade, C., Neelapu, B. C., Kalra, S., Ramaswamy, H. S., & Yu, Y. (2021). A concise review on food quality assessment using digital image processing. *Trends in Food Science and Technology*, 118(PA), 106–124. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.09.014>
- Miao, X. X., Miao, Y., Liu, Y., Tao, S. H., Zheng, H. Bin, Wang, J. M., Wang, W. Q., & Tang, Q. Y. (2023). Measurement of nitrogen content in rice plant using near infrared spectroscopy combined with different PLS algorithms. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 284(March 2022), 121733. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121733>
- Mishra, P., Roger, J. M., Jouan-Rimbaud-Bouveresse, D., Biancolillo, A., Marini, F., Nordon, A., & Rutledge, D. N. (2021). Recent trends in multi-block data analysis in chemometrics for multi-source data integration. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 137, 116206. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116206>
- Mohammadi, S., Gowen, A., Luo, J., & O'Donnell, C. (2024). Prediction of milk composition using multivariate chemometric modelling of infrared, Raman, and fluorescence spectroscopic data: A review. *Food Control*, 165(February), 110658. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110658>
- Nowak, P. M., Wietecha-Posłuszny, R., & Pawliszyn, J. (2021). White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116223>
- Onça, L., Koljančić, N., Furdíková, K., Khvalbota, L., Špánik, I., & Gomes Araujo, A. (2024). A digital image smartphone-based approach to Slovak Tokaj wine authentication chemometric assisted. *Food Chemistry*, Volume 456. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140075>
- Owen, A. J. (1995). Uses of derivative spectroscopy. *UV-Visible Spectroscopy, Agilent Technologies*, 71.
- Pereira, A. F. C., Pontes, M. J. C., Neto, F. F. G., Santos, S. R. B., Galvão, R. K. H., &

- Araújo, M. C. U. (2008). NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using iPLS and variable selection. *Food Research International*, 41(4), 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.12.013>
- Ramella, G., & Di Baja, G. S. (2013). A new technique for color quantization based on histogram analysis and clustering. *International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence*, 27(3). <https://doi.org/10.1142/S0218001413600069>
- Ríos-Reina, Rocío., Azcarate, S. M., Camiña, J., & Callejón, R. M. (2020). Assessment of UV–visible spectroscopy as a useful tool for determining grape-must caramel in high-quality wine and balsamic vinegars. *Food Chemistry*, 323, 126792. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126792>
- Ríos-Reina, Rocío, Aparicio-Ruiz, R., Morales, M. T., & García-González, D. L. (2022). Contribution of specific volatile markers to green and ripe fruity attributes in extra virgin olive oils studied with three analytical methods. *Food Chemistry*, 399(August 2022). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133942>
- Ríos-Reina, Rocío, & Azcarate, S. M. (2023). How Chemometrics Revives the UV-Vis Spectroscopy Applications as an Analytical Sensor for Spectralprint (Nontargeted) Analysis. *Chemosensors*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010008>
- Ríos-Reina, Rocío, Azcarate, S. M., Camiña, J. M., & Goicoechea, H. C. (2020). Multi-level data fusion strategies for modeling three-way electrophoresis capillary and fluorescence arrays enhancing geographical and grape variety classification of wines. *Analytica Chimica Acta*, 1126, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.06.014>
- Ríos-Reina, Rocío, Callejón, R. M., Oliver-Pozo, C., Amigo, J. M., & García-González, D. L. (2017). ATR-FTIR as a potential tool for controlling high quality vinegar categories. *Food Control*, 78, 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.02.065>
- Ríos-Reina, Rocío, Camiña, J. M., Callejón, R. M., & Azcarate, S. M. (2021). Spectralprint techniques for wine and vinegar characterization, authentication and quality control: Advances and projections. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116121>
- Saito, K., Kaneko, S., Furuya, Y., Asada, Y., Ito, R., Sugie, K. ichi, Akutsu, M., & Yanagawa, Y. (2019). Confirmation of synthetic cannabinoids in herb and blood by HS-SPME-GC/MS. *Forensic Chemistry*, 13(March), 100156.

<https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100156>

- Schmid, F. (2001). Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. *Encyclopedia of Life Sciences*, 1–4. <https://doi.org/10.1038/npg.els.0003142>
- Sheen, D. A., Fortunato, W., Rocha, D. C., Lippa, K. A., & Bearden, D. W. (2016). A scoring metric for multivariate data for reproducibility analysis using chemometric methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.12.010>
- Squeo, G., Cruz, J., De Angelis, D., Caponio, F., & Amigo, J. M. (2024). Considerations about the gap between research in near-infrared spectroscopy and official methods and recommendations of analysis in foods. *Current Opinion in Food Science*, 59, 101203. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2024.101203>
- Tan, J., Li, R., & Jiang, Z. T. (2015). Chemometric classification of Chinese lager beers according to manufacturer based on data fusion of fluorescence, UV and visible spectroscopies. *Food Chemistry*, 184, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.085>
- Tuaño, A. P. P., Castrillo, G. A., & Viola, G. A. V. (2021). Analysis of apparent amylose content of market milled rice via digital image photometry using a smartphone camera. *Current Research in Food Science*, 4, 852–861. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.11.011>
- Ubeda, C., Cortejosa, D., Morales, M. L., Callejón, R. M., & Ríos-Reina, R. (2023). Determination of volatile compounds for the differentiation of PDO fortified wines with different ageing methods as a tool for controlling their authenticity. *Food Research International*, 173(July). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113320>
- Valverde-Som, L., Arce, M. M., Sarabia, L. A., & Ortiz, M. C. (2023). Analytical quality by design using a D-optimal design and parallel factor analysis in an automatic solid phase extraction system coupled to liquid chromatography. Determination of nine PAHs in coffee samples. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 243(October), 105008. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.105008>
- Varela, A. C., Wagner, M., Masseroni, M. L., Sartor, P. D., Zaldarriaga Heredia, J., Jofré, F. C., Sari, S. E., Catania, A. A., Prieto, J. A., Savio, M., Camiña, J. M., Azcarate, S. M., & Fanzone, M. L. (2024). Assessing chemical composition variations on vintage, vineyard location and grape ripeness: A regional study of red wines

- produced in the colorado river middle basin, La Pampa (Argentina). *Journal of Food Composition and Analysis*, 134(March). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106496>
- Vasquez-Gomez, K. L., Mori-Mestanza, D., Caetano, A. C., Idrogo-Vasquez, G., Culqui-Arce, C., Auquiñivin-Silva, E. A., Castro-Alayo, E. M., Cruz-Lacerna, R., Perez-Ramos, H. A., Balcázar-Zumaeta, C. R., Torrejón-Valqui, L., Yoplac-Collantes, C., Yoplac, I., & Chavez, S. G. (2024). Exploring chemical properties of essential oils from citrus peels using green solvent. *Heliyon*, 10(21), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40088>
- Viera Gonzalez, P. M. (2014). *Estudio del acoplamiento de un colector solar con fibras ópticas plásticas para la iluminación de interiores*- Maestría en Ingeniería Física Industrial - <http://eprints.uanl.mx/4552/1/1080253730.pdf>
- Wagner, M., Heredia, J. Z., Montemerlo, A., Ortiz, D., Camiña, J. M., Garrido, M., & Azcarate, S. M. (2023). Multiparametric analysis and authentication of Argentinian vinegars from spectral sources. *Journal of Food Composition and Analysis*, 105801. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105801>
- Wagner, M., Zaldarriaga Heredia, J., Montemerlo, A., Camiña, J. M., Garrido, M., & Azcarate, S. M. (2025). Digital images-based chemometrics-assisted methodology as a sustainable strategy for blond beers quality control. *Food Control*, 168(July 2024). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110911>
- Wagner, M., Zaldarriaga Heredia, J., Segura-Borrego, M. P., Morales, M. L., Camiña, J. M., Azcarate, S. M., Callejón, R. M., & Ríos-Reina, R. (2024). Identification of potential volatile markers for characterizing Argentine wine vinegars based on their production process. *Talanta Open*, 10(October). <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100370>
- Wang, L. L., Lin, Y. W., Wang, X. F., Xiao, N., Xu, Y. Da, Li, H. D., & Xu, Q. S. (2018). A selective review and comparison for interval variable selection in spectroscopic modeling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 172(November 2017), 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.11.008>
- Westad, F., & Marini, F. (2015). Validation of chemometric models - A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 893, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.056>
- Widyanti, P., Maritha, V., Geng, F., Nawaz, A., & Yuliana, T. (2024). Comprehensive review on the application of omics analysis coupled with Chemometrics in gelatin

- authentication of food and pharmaceutical products. *Food Chemistry: X*, 23(August), 101710. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101710>
- Xu, Q. S., & Liang, Y. Z. (2001). Monte Carlo cross validation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 56(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(00\)00122-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(00)00122-2)
- Yang, Q., Zhang, L., Wang, L., & Xiao, H. (2012). Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems MultiDA : Chemometric software for multivariate data analysis based on Matlab. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 116, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2012.03.019>
- Zhang, X. H., Qing, X. D., Mu, S. T., Wang, D., Zheng, J. J., Zhou, S. J., Kang, C., & Liu, Z. (2021). Authentication of honey of different nectar sources and antioxidant property evaluation by phenolic composition analysis with chemometrics. *Food Control*, 124(September 2020), 107900. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107900>
- Ziani, I., Bouakline, H., El Guerraf, A., El Bachiri, A., Marie-Laure Fauconnier, & Sher, F. (2025). Integrating AI and advanced spectroscopic techniques for precision food safety and quality control. *Trends in Food Science and Technology*, 156(November 2024), 104850. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104850>

# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETIVO GENERAL**

La presente tesis tuvo como objetivo general desarrollar y validar nuevas metodologías analíticas basadas en técnicas espectroscópicas y quimiometría para la evaluación y control de calidad de productos agroalimentarios. Estas metodologías estuvieron orientadas a proporcionar herramientas rápidas y eficientes para monitorear muestras alimentarias líquidas. De esta manera se buscó mejorar la autenticidad y el valor comercial de alimentos como vinagres de vino, acetos balsámicos, vinos tintos y cervezas. Se integraron datos obtenidos mediante espectroscopías UV-Vis y NIR, imágenes digitales y HSPME-GC-MS con análisis quimiométricos avanzados, tanto con modelos de clasificación como de calibración, para identificar huellas dactilares relacionadas con parámetros de calidad como origen, composición y propiedades sensoriales.

# **CAPÍTULO 3**

**ANÁLISIS MULTIPARAMÉTRICO Y  
AUTENTICACIÓN DE VINAGRES  
ARGENTINOS BASADO EN FUENTES  
ESPECTRALES MÚLTIPLES: ¿CUÁNDO ES  
APROPIADA LA FUSIÓN DE DATOS?**

### **3.1 Objetivo**

El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar una metodología simple, robusta y versátil, basada en espectroscopía UV-Vis y NIR y modelado quimiométrico de datos, para determinar parámetros de calidad en vinagres de vino y balsámicos argentinos, y caracterizarlos según el proceso de acetificación empleado en su elaboración. Además, se evaluó y comparó el desempeño de modelos construidos a partir de técnicas espectroscópicas individuales y mediante la fusión de datos, con fines de control de calidad y autenticidad, a través de la identificación de los casos que resulta adecuado y beneficioso aplicar estrategias de fusión de datos.

### 3.2 Introducción

Los vinagres de vino y vinagres balsámicos (o acetos) son acidulantes naturales que se emplean de manera habitual en la gastronomía, ya sea como conservantes, condimentos o simplemente para mejorar el sabor de una amplia variedad de alimentos (Lastra-Mejías et al., 2020). Aunque ambos se utilizan con propósitos similares, la principal diferencia entre estos dos tipos de vinagres radica en la materia prima de la cual se obtiene el producto final. Los vinagres de vino se derivan del jugo de uva fermentado, mientras que los vinagres balsámicos, además de uvas, pueden incluir una base de mosto cocido, lo que les otorga un perfil sensorial distintivo y mayor complejidad (Cocchi et al., 2002).

Estos acidulantes se elaboran mediante un proceso de doble fermentación: primero una fermentación alcohólica, impulsada por levaduras, que convierte los azúcares en alcohol, seguida de una fermentación acética, en la cual bacterias específicas transforman el alcohol en ácido acético, que es el principal responsable de su acidez característica. La calidad de los vinagres, tanto de vino como balsámicos, está influenciada no solo por la materia prima utilizada, sino también por el sistema de fermentación acética aplicado y el proceso de envejecimiento, que puede mejorar las propiedades organolépticas del producto final, como el aroma, sabor y textura (Kadiroglu, 2018).

Entre la amplia variedad de vinagres disponibles, los vinagres de vino y balsámicos de alta calidad son los más producidos y consumidos, especialmente en Europa Central y los países mediterráneos, donde forman parte integral de la gastronomía local (Ortiz-Romero et al., 2018). Estos vinagres, elaborados a partir de procesos tradicionales y con un fuerte enfoque en el control de calidad, destacan por su riqueza en sabores y complejidad organoléptica, lo que los convierte en productos muy valorados en dichos mercados.

Sin embargo, en otros lugares como Argentina, a pesar de su reputación como un destacado productor de vino, la producción de vinagres de vino y balsámicos de alta calidad no ha sido desarrollada ni explotada de manera rentable. A diferencia de las prácticas tradicionales que buscan realzar las características sensoriales, en Argentina se tiende a priorizar la producción a gran escala y a bajo costo. Esto se logra principalmente mediante la fermentación industrial rápida, un proceso que, aunque eficiente, suele resultar en vinagres de menor calidad, con un perfil sensorial limitado y menos matices

organolépticos en comparación con los vinagres producidos artesanalmente (Rocio Ríos-Reina et al., 2020b). En este contexto, un primer estudio sensorial realizado en vinagres de vino argentinos reveló que los consumidores mostraron una marcada preferencia por los vinagres producidos mediante métodos tradicionales sobre aquellos elaborados industrialmente. Este hallazgo sugiere que existe un mercado potencial para la producción de vinagres de mayor calidad en el país, que podría alinearse más con las preferencias de los consumidores (Rocio. Ríos-Reina et al., 2020a).

En lo que respecta a los atributos composicionales y sensoriales de mayor relevancia, es importante destacar que existen varios cientos de compuestos pertenecientes a diferentes familias químicas que desempeñan un papel fundamental en la formación del perfil de sabor y en la calidad global tanto del vinagre vino como de los vinagres balsámicos. Estos compuestos no actúan de manera aislada, sino que interactúan entre sí para generar una compleja combinación de características organolépticas que distinguen a cada producto (Lalou et al., 2015; Rocío Ríos-Reina et al., 2019). Es ampliamente conocido que los compuestos polifenólicos juegan un papel clave en la contribución a las cualidades sensoriales de los productos finales, aportando no solo a la intensidad y complejidad del sabor y el aroma, sino también a la estabilidad y apariencia de los mismos. Además de estas propiedades sensoriales, los polifenoles ofrecen potentes propiedades antioxidantes, las cuales han demostrado, a lo largo de diversos estudios, ser beneficiosas para la salud humana al contribuir a la prevención de enfermedades crónicas y al refuerzo del sistema inmunológico (Lastra-Mejías et al., 2020). Por otra parte, entre los principales ácidos orgánicos presentes en los vinagres de vino y balsámicos se encuentran los ácidos tartárico, fórmico, láctico, cítrico, málico, succínico y acético. Este último, además de ser el componente predominante, actúa como el principal determinante de la acidez general del producto. Su concentración es frecuentemente utilizada como un indicador cuantitativo del contenido ácido total, convirtiéndose así en un parámetro crucial para la evaluación de la calidad y la estabilidad de los productos finales (Q. Chen et al., 2012).

Los productos que no cumplen con los requisitos y estándares de calidad establecidos representan un riesgo significativo para la salud de los consumidores (Ziani et al., 2025). Por lo tanto, resulta evidente que existe una necesidad imperiosa de desarrollar metodologías de control que sean, no solo simples y robustas, sino también lo

suficientemente rápidas y precisas para garantizar un monitoreo continuo y eficiente. Estas herramientas deben asegurar que la seguridad y la calidad de los productos alimenticios se mantengan en niveles óptimos para proteger tanto a los consumidores como a los productores que operan de manera ética en el mercado (Sedjoah et al., 2021).

A lo largo de los años, se han llevado a cabo numerosos estudios que han explorado el uso de técnicas dirigidas tradicionales como una estrategia eficaz para implementar rigurosas medidas de control de calidad en productos como los vinagres de vino y vinagres balsámicos. Estos métodos se basan en técnicas altamente especializadas, como la espectroscopía de emisión atómica, la cromatografía de gases y la cromatografía líquida de alta resolución, las cuales han demostrado ser sumamente útiles para la identificación y cuantificación precisa de diversos componentes clave. Entre estos se incluyen compuestos minerales, compuestos volátiles, polifenoles, ácidos orgánicos y aminoácidos, todos ellos esenciales para determinar la composición química y la calidad final del producto (Kadiroglu, 2018; Kašpar & Bajero, 2022). Aunque estos métodos ofrecen una gran precisión y sensibilidad en la detección y cuantificación de diversos compuestos, presentan una serie de limitaciones que deben tenerse en cuenta. En primer lugar, requieren la intervención de personal altamente capacitado, lo que incrementa los costos operativos debido a la necesidad de formación especializada. Además, estos enfoques suelen ser bastante costosos, tanto en términos de equipos como de insumos. El uso de grandes cantidades de solventes y reactivos químicos tóxicos, no solo encarece el proceso, sino que también plantea serias preocupaciones ambientales y de seguridad en los laboratorios, ya que el manejo y la disposición de estos materiales implica riesgos potenciales (González-Domínguez et al., 2021). Como respuesta a estas limitaciones, en los últimos años se ha propuesto una alternativa prometedora: el uso de técnicas espectroscópicas para la autenticación y el control de calidad de alimentos. Estas técnicas espectroscópicas están emergiendo como una solución innovadora y eficiente para los desafíos actuales en el control de calidad alimentaria.

En particular, las técnicas como NIR, MIR, UV-Vis y fluorescencia, han demostrado ser herramientas poderosas cuando se combinan con técnicas quimiométricas multivariadas, y se han aplicado con notable éxito en la caracterización y autenticación de vinagres de alta calidad (Rocío Ríos-Reina et al., 2018, 2021). Estas técnicas permiten obtener un análisis detallado y profundo de la composición química de los productos, lo

que es esencial para garantizar su calidad y autenticidad, aspectos fundamentales en un mercado cada vez más exigente y competitivo. Por ejemplo, la adulteración de vinagres de uva, que a menudo ocurre mediante la mezcla con vinagre de alcohol o ácido acético sintético, ha sido detectada de manera eficiente utilizando métodos basados en las espectroscopías UV-Vis y FT-IR, que han permitido identificar diferencias en la composición de manera precisa y rápida (Cavdaroglu & Ozen, 2022). Además, se ha sugerido el uso de perfiles espectroscópicos en las regiones UV-Vis y MIR para predecir varios parámetros químicos clave, como la acidez, el contenido de compuestos volátiles y otros indicadores de calidad durante el proceso de producción de vinagre (Cavdaroglu & Ozen, 2021). Estas herramientas permiten, no solo garantizar que el producto final cumpla con los estándares de calidad, sino también optimizar los procesos de producción para mejorar la eficiencia y reducir costos. Otro ejemplo interesante es el trabajo de Chong Chen et al. (2022), quienes desarrollaron un sistema económico, basado en la obtención de espectros NIR, diseñado para monitorear en tiempo real el contenido de alcohol y azúcares reductores durante la producción de vinagre. Este sistema no solo permite una mayor precisión en el control del proceso, sino que también contribuye a mejorar la calidad del producto final (Chen et al., 2022). Estos avances tecnológicos son fundamentales para las industrias que buscan innovar y optimizar sus procesos de elaboración. Por otro lado, el proceso de envejecimiento del vinagre, así como los cambios que ocurren durante su almacenamiento, también han sido monitoreados eficazmente mediante el uso de espectroscopía NIR y técnicas quimiométricas. Este enfoque permite evaluar cómo varían las propiedades del vinagre con el tiempo, proporcionando información valiosa para mejorar su conservación y estabilidad a lo largo del tiempo (Casale et al., 2006). De manera similar, la combinación de técnicas quimiométricas con la espectroscopía NIR basada en longitudes de onda efectivas (effective wavelengths: EW) ha sido propuesta como una herramienta eficaz para diferenciar entre distintos tipos de vinagres de frutas, como los elaborados a partir de aloe, manzana, limón y durazno (Liu et al., 2008b). Esta metodología permite captar las sutiles variaciones en la composición química de estos vinagres y facilitar su clasificación y control de calidad. La capacidad de discriminar entre diferentes tipos de vinagres utilizando estas longitudes de onda específicas destaca la versatilidad y precisión de las técnicas espectroscópicas aplicadas al ámbito alimentario. Por otro lado, el uso de espectroscopía de absorción molecular en la región del visible y de infrarrojo cercano de longitud de onda corta (Vis/SWNIR), en combinación con análisis multivariado, ha sido

investigado como un método prometedor para la determinación rápida de parámetros importantes, como el contenido de sólidos solubles y los valores de pH en vinagres de arroz (Liu et al., 2008a). Estas mediciones son fundamentales para garantizar la calidad y consistencia del producto final, y la rapidez con la que pueden obtenerse mediante estas técnicas espectroscópicas representa una ventaja significativa para la industria.

En este contexto, para profundizar en el conocimiento de la calidad y autenticidad de los productos alimenticios, ha emergido la fusión de datos obtenidos a partir de diversas fuentes instrumentales como una estrategia quimiométrica extremadamente poderosa, que no solo mejora la cantidad de información disponible sobre las muestras en estudio, sino que también incrementa la calidad de dicha información (Rocío Ríos-Reina et al., 2021).

Con base en lo anteriormente mencionado, en este trabajo se propone el desarrollo de una metodología versátil, robusta y sencilla, que proporciona por primera vez información fisicoquímica sobre vinagres de vino y acetos balsámicos argentinos. La fusión de datos UV-Vis y NIR, modelados por algoritmos matemáticos, permite la cuantificación y caracterización de los diferentes vinagres, de acuerdo con los parámetros de calidad establecidos por el Código Alimentario Argentino (CAA) (CODEX, 2002), que incluyen pH, acidez total (AT) y acidez volátil (AV). Además, la metodología propuesta puede utilizarse para cuantificar la acidez fija (AF) y el contenido de polifenoles totales (CPT) en vinagres, dos parámetros estrechamente relacionados con el control de calidad de vinos y vinagres balsámicos.

Asimismo, se propone el uso de huellas espectrales de vinagres de vino, obtenidas a través de técnicas espectroscópicas, para clasificar los productos comercializados en Argentina, de acuerdo con el método de acetificación utilizado en su producción. Finalmente, se comparan y evalúan los modelos propuestos obtenidos de técnicas individuales y su fusión, tanto para fines de control de calidad como de autenticidad, a fin de revelar cuándo es apropiado y útil llevar a cabo una aplicación de fusión de datos.

### 3.3 Materiales y Métodos

#### 3.3.1 Muestras

Se adquirieron un total de 132 muestras de vinagres de vino y vinagres balsámicos (acetos) de diversas marcas en mercados locales y bodegas especializadas. De estas, 51 muestras correspondieron a vinagres de vino industriales, distribuidos entre 17 marcas diferentes. Además, se obtuvieron 21 muestras de vinagres de vino tradicionales de 7 marcas distintas, y 60 muestras de vinagres balsámicos, que abarcan 20 marcas diferentes.

Todas las muestras fueron conservadas en el laboratorio durante un período superior a 48 horas a una temperatura controlada de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , antes de realizar las mediciones. Posteriormente, se realizaron las mediciones de inmediato tras abrir cada muestra, a fin de reflejar de la mejor manera posible las características intrínsecas del producto.

#### 3.3.2 Determinación de los parámetros de control de calidad mediante métodos estándar

La medida potenciométrica del pH del vinagre se realizó utilizando un medidor de pH Horiba F5 (Kyoto, Japón) después de la calibración con estándares de pH 4,0 y 7,0. La acidez total (AT) y la acidez a (AF), expresadas en gramos de ácido acético por 100 mL de muestra, se determinaron a través de una titulación ácido-base con una solución de NaOH de concentración  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . En este procedimiento, se utilizó fenolftaleína como indicador, siguiendo las directrices establecidas en las Resoluciones OENO 52-2000 y OENO 53-2000 (*Resolución OENO 52-2000*, 2000; *Resolución OENO 53-2000*, 2020). La acidez volátil (AV), también expresada en gramos de ácido acético por 100 mL de muestra, se calculó restando la acidez fija de la acidez total, conforme a la metodología descrita en la Resolución OENO 54-2000 (*Resolución OENO 54-2000*, 2000).

En lo que respecta a CPT, expresado en gramos por litro equivalente a ácido gálico, se utilizó el método de Folin-Ciocalteu adaptado a una microescala. El procedimiento comenzó añadiendo 10  $\mu\text{L}$  de muestra a 2500  $\mu\text{L}$  de agua MilliQ® y 200  $\mu\text{L}$  de reactivo de Folin-Ciocalteu (Biopack), mezclando mediante agitación manual durante 10 segundos y dejando reposar durante 8 minutos. Luego, se añadieron 500  $\mu\text{L}$  de una solución saturada de carbonato de sodio (Merck), y la mezcla se agitó nuevamente durante 10 segundos de forma manual. Los tubos se incubaron a  $40^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Luego de que las muestras se enfriaran a temperatura ambiente, se midió la absorbancia a 750

nm. Cada uno de los estándares utilizados para construir la curva de calibración se preparó a partir de ácido gálico (Biopack) en forma sólida, el cual se disolvió en agua MilliQ®. Los estándares se sometieron al mismo tratamiento que las muestras analizadas (Andreou et al., 1986).

### *3.3.3 Equipos y adquisición de datos*

Se recogieron los espectros NIR en modo de reflexión utilizando un FOSS DS-2500 (Hillerød, Dinamarca), que cuenta con un sistema de monocromador de reflexión difusa y una pequeña copa. Los datos espectrales se obtuvieron en el rango de 890 a 2500 nm, con una resolución de 0,5 nm y se realizaron 49 escaneos por muestra. Se utilizó el software ISISCAN NOVA™ (FOSS) para la adquisición de espectros, y MOSAIC™ FOSS para la exportación de los datos.

Para la obtención de los espectros UV-Vis, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Ocean Optics Chem USB 4000/CC (Dunedin, EE.UU.) equipado con un detector de carga acoplada (CCD). Las muestras se colocaron en una cubeta de cuarzo de dimensiones 1 cm × 1 cm × 4.5 cm (Orlando, FL). La absorbancia se midió con una resolución de 0,2 nm en el rango de 280 a 890 nm, usando agua ultrapura como referencia. Se utilizó el software OceanView Spectroscopy, versión 1.6.7, 2013, para la adquisición y exportación de los datos espectrales.

### *3.3.4 Preparación de muestras para mediciones espectroscópicas*

Los espectros NIR se adquirieron directamente sin ningún tratamiento previo de las muestras. Sin embargo, se produjo saturación de señal en el detector del espectrofotómetro UV-Vis cuando se analizaron directamente los vinagres de vino y balsámicos, lo que requirió un estudio preliminar de dilución. Para optimizar las condiciones espectrales del análisis UV-Vis y obtener información adecuada sobre las muestras, se probaron diferentes diluciones, resultando ser las óptimas 1:25 para vinagre de vino/agua (v/v) y 1:100 para vinagre balsámico/agua (v/v). Estas diluciones permitieron registrar tanto el espectro de muestras que presentaron señales de mayor intensidad como el de las muestras con menor señal.

Todas las mediciones de espectros se realizaron a una temperatura de 25 °C. Cada muestra se midió por triplicado. Los espectros correspondientes a cada muestra no fueron

promediados, sino que se mantuvieron individualmente para preservar la información espectral original. De esta manera, se realizaron 396 mediciones, 216 para vinagres de vino y 180 para acetos balsámicos.

### 3.3.5 Análisis de Datos

Se evaluaron diferentes técnicas de preprocesamiento a los datos espectrales: centrado en la media (MC, del inglés *mean center*) (Iacobucci et al., 2016), detrend (D) (Barnes et al., 1989), corrección de dispersión multiplicativa (MSC, del inglés *Multiplicative Scatter Correction*) (MacDougall et al., 1985), variable normal estándar (SNV, del inglés *Standard Normal Variate*) (Barnes et al., 1989), así como suavizado de datos, primera y segunda derivadas (Owen, 1995). Asimismo, se contempló la posibilidad de combinar dos o más métodos de preprocesamiento. El motivo de la utilización de cada técnica fue descrito en la sección 1.4.1. Se utilizó el algoritmo Kennard-Stone (KS) (Galvão et al., 2005), para dividir los conjuntos de datos obtenidos con cada técnica en una proporción de 75/25, para generar los conjuntos de calibración y prueba, respectivamente. Los conjuntos de prueba se utilizaron para la validación externa de los modelos, mientras que la validación interna se realizó mediante validación cruzada *leave-one-out*.

#### 3.3.5.1 Modelos de calibración

Debido a las diferencias evidentes en la composición entre los vinagres de vino y balsámicos, los parámetros se calcularon individualmente para cada tipo de muestra. Para los vinagres de vino, el conjunto de calibración consistió en 162 muestras, mientras que el conjunto de prueba tuvo 54 muestras. Por otro lado, para los vinagres balsámicos, el conjunto de calibración estuvo compuesto por 135 muestras y el conjunto de prueba por 45 muestras. La predicción de las características químicas de los vinagres basada en datos espectrales se realizó aplicando la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS, del inglés, *Partial least squares*) al conjunto de calibración de cada matriz espectral.

Además, para evaluar el potencial de los datos procedentes de ambas fuentes instrumentales, se llevó a cabo un enfoque de fusión de datos de nivel bajo. Así, las matrices de datos se concatenaron, previo al modelado quimiométrico. La división en conjuntos de calibración y prueba para la matriz de datos fusionados fue idéntica a la realizada para las matrices individuales.

Después de la calibración, los modelos se validaron internamente mediante validación cruzada con el método de dejar-uno-fuera (*leave-one-out*). El número óptimo de variables latentes (LVs) se determinó evaluando los errores de calibración y de validación cruzada, seleccionando el número que produjo el error de validación cruzada mínimo. Posteriormente, los modelos fueron validados externamente utilizando de manera independiente el conjunto de prueba previamente generado con el método KS. El rendimiento y la capacidad predictiva del modelo de calibración multivariada se evaluaron utilizando los coeficientes de determinación para calibración ( $R^2$  cal), validación cruzada ( $R^2$  cv) y predicción ( $R^2$  pred), el error cuadrático medio de calibración (RMSEC), de validación cruzada (RMSECV) y de predicción (RMSEP), y el error relativo de predicción (REP).

Para evaluar la linealidad, se realizó una prueba de ANOVA aplicada a la regresión, en el que se comparó la varianza de la falta de ajuste con la varianza del error puro, con el objeto de determinar la validez de cada modelo (Massart et al., 1997).

#### 3.3.5.2 Clasificación de vinagres de vino

En esta etapa, se analizaron exclusivamente vinagres de vino con el fin de evaluar si estos datos espectrales proporcionan suficiente información para diferenciar las muestras de acuerdo con el proceso utilizado para su producción (acetificación industrial o tradicional). Así, para obtener modelos de clasificación individuales, se realizó un PLS-DA en cada bloque de datos con una tarea de clasificación binaria. El vector de clases se construyó con un código binario: 1 = la muestra pertenece a la clase de vinagre de vino tradicional (VVT) o 0 = la muestra pertenece a la clase de vinagre de vino industrial (VVI). El modelo entrenado con este método calcula los valores de pertenencia, y el PLS-DA proporciona valores cuantitativos estimados para cada muestra y clase, permitiendo el cálculo de una probabilidad para determinar la clasificación de la muestra en función de la clase con la mayor probabilidad (Ballabio & Consonni, 2013).

Para validar los modelos de clasificación, cada bloque de datos compuesto por 216 mediciones se dividió en un conjunto de calibración de 162 muestras y un conjunto de prueba de 54 muestras. Para mantener el equilibrio en la representación de las muestras y preservar las réplicas, la división entre los conjuntos se realizó conservando la proporción de muestras en cada clase tal como en el conjunto original. Antes del análisis

multivariante de datos, los conjuntos de datos de los sensores fueron centrados en la media.

Para evaluar la efectividad de combinar datos de múltiples sensores, se utilizó una estrategia de fusión de datos de nivel medio mediante un enfoque multi-bloque. Esto implica extraer características relevantes de cada bloque de datos y combinarlas en una sola matriz para un análisis posterior. La extracción de características puede realizarse de manera independiente para cada bloque o secuencialmente. Este enfoque se implementó mediante el uso de un análisis discriminante lineal por cuadrados mínimos parciales secuenciales y ortogonalizados (SO-PLS-LDA), que es un clasificador discriminante multi-bloque que combina el análisis discriminante lineal (LDA) con un método de regresión multi-bloque llamado mínimos cuadrados parciales secuenciales y ortogonalizados (SO-PLS) (Biancolillo et al., 2019). El SO-PLS sirve para reducir el número de características lo que permite el cálculo del LDA (Biancolillo et al., 2015).

Los modelos de clasificación generados fueron evaluados utilizando matrices de confusión, a partir de las cuales se puede calcular el porcentaje de predicciones correctas al comparar las clases reales con las predichas. Se empleó validación cruzada tipo "*venetian blind*" para la validación interna de los modelos de clasificación, mientras que los modelos finales se confirmaron utilizando el conjunto de prueba independiente. Se utilizaron índices globales, como la sensibilidad promedio (tasa de no error, NER) y la precisión promedio, para evaluar la calidad de la clasificación y la capacidad predictiva de los modelos (Ballabio et al., 2018).

### 3.3.6 Software

El análisis de datos se llevó a cabo utilizando el software MATLAB (R2015b, The Mathworks, Natick, MA, EE.UU.). Los modelos de calibración de primer orden se desarrollaron utilizando la interfaz gráfica MVC1 (Chiappini et al., 2020), mientras que para el preprocesamiento de datos y el PCA se emplearon códigos internos de MATLAB. La interfaz gráfica de clasificación para MATLAB (Ballabio & Consonni, 2013) se utilizó para generar modelos de clasificación individuales. La función para calcular modelos SO-PLS-DA se descargó de [https://nofimamodeling.org/software-downloads-list/#multi-block\\_methods](https://nofimamodeling.org/software-downloads-list/#multi-block_methods) y se modificó para cumplir con los requisitos específicos de este estudio.

### **3.4 Resultados y discusión**

#### *3.4.1 Resultados de los métodos convencionales*

Los cinco parámetros claves para el control de calidad de los vinagres de vino y balsámicos se determinaron utilizando métodos convencionales, específicamente: pH, AT, AV, AF y CPT. Estos parámetros son de gran importancia ya que no solo contribuyen de manera significativa a las propiedades sensoriales del vinagre, como el sabor, el aroma y la textura, sino que también funcionan como indicadores fundamentales para evaluar la calidad del producto final (Kadiroglu, 2018; Rocío Ríos-Reina et al., 2021). En el caso de los vinagres de vino, los resultados obtenidos para estos parámetros se situaron en los siguientes rangos: CPT entre 0.1 - 1.98 g L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico; pH entre 2.49 y 3.00; AT entre 3.70% y 6.82%; AF de 0.11% a 1.08%; y AV de 3.63% a 6.70%. Los resultados obtenidos en este estudio fueron similares a los reportados por De La Haba et al. (2014), quienes realizaron un análisis de 70 muestras de vinagres de vino seco provenientes de 12 bodegas pertenecientes a la Denominación de Origen Protegida (DOP) "Vinagres de Montilla-Moriles". No obstante, se observó que los valores del contenido fenólico total reportados por estos autores fueron entre 0.07 y 0.80 g L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico, los cuales resultaron menores que los de los vinagres de vino analizados en el presente estudio (De la Haba et al., 2014). Esta diferencia en los niveles de compuestos fenólicos podría explicarse por diversos factores, entre los que se destaca la variedad de uva utilizada en la elaboración de los vinagres de vino, y esto puede generar variaciones significativas entre los productos finales (Rocio Ríos-Reina et al., 2020b). Este factor es especialmente importante y se debe considerar cuidadosamente, dado que en Argentina los vinagres de vino no siempre se identifican según la variedad de uva empleada en su elaboración, lo que podría influir en los resultados de la composición fenólica y otras propiedades del vinagre.

Para los vinagres balsámicos, se obtuvieron los siguientes resultados: CPT en el rango de 1.02 a 4.67 g L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico, pH entre 2.54 y 3.17, AT entre 1.97% y 6.75%, AF de 0.12% a 0.36%, y AV en un rango de 1.85% a 6.33%. Estos valores son similares a los obtenidos por Lalou et al. (2015), quienes llevaron a cabo un análisis exhaustivo de muestras de vinagre balsámico del mercado griego, con resultados similares en cuanto a las propiedades evaluadas (Lalou et al., 2015). Además, la concentración de polifenoles totales medida en este estudio también coincidió con los

valores reportados por Verzelloni et al. (2007), quienes analizaron vinagres balsámicos italianos proporcionados por el "Consorzio fra produttori di Aceto Balsamico Tradizionale di Reggio Emilia". En su estudio, encontraron que CPT oscilaba entre 1.99 y 3.72 g L<sup>-1</sup> equivalente de catequina en los vinagres balsámicos tradicionales de la región de Reggio Emilia, Italia (Verzelloni et al., 2007).

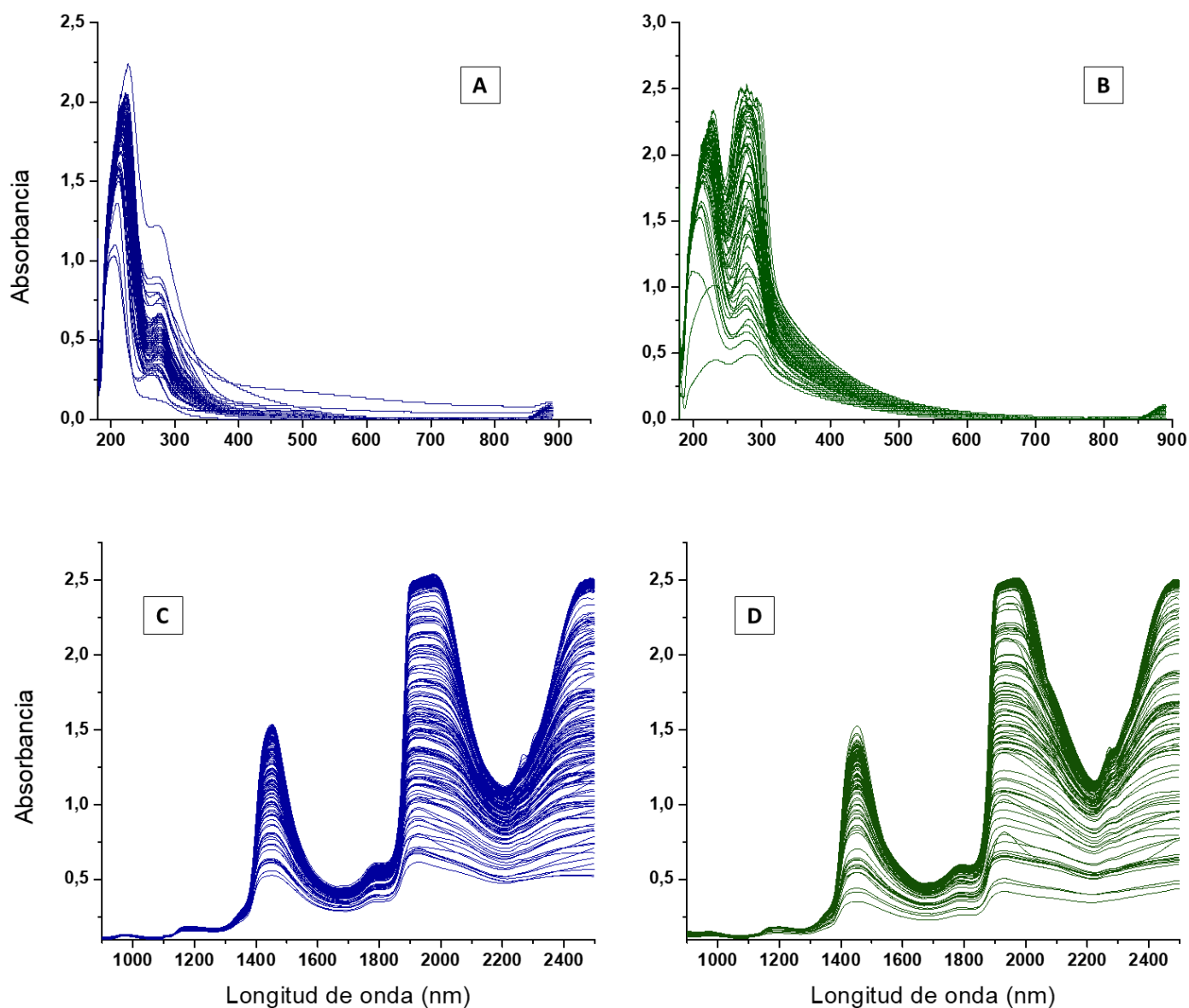
Posteriormente, los valores obtenidos en todas las muestras analizadas se compararon con los parámetros establecidos en el CAA. En este contexto, es importante destacar que los límites regulados por dicha legislación han sido fijados de manera general para cualquier tipo de vinagre, sin realizar distinciones específicas entre las distintas variedades, lo que significa que no se cuenta con un indicador claro de calidad que permita una diferenciación entre ellos. Además, el CAA no incluye una definición específica para los vinagres balsámicos, lo cual es un punto crucial a considerar, ya que este tipo de vinagre tiene características particulares que lo diferencian de otros. Como consecuencia de esta omisión, los requisitos de calidad establecidos en la normativa son básicos y se aplican de manera uniforme a todos los tipos de vinagres comercializados en Argentina, sin tener en cuenta sus particularidades ni las diferencias en los procesos de elaboración y composición que podrían influir en sus propiedades sensoriales y nutricionales (Rocio Ríos-Reina et al., 2020b). De acuerdo con la normativa vigente, el CAA establece ciertos límites para parámetros específicos en los vinagres, entre los que se destacan el pH y la AT. Para el pH, el CAA estipula que los valores no deben ser menores a 2,8; mientras que para AT, los vinagres deben presentar un porcentaje de acidez no inferior al 5% (CODEX, 2002). Sin embargo, al analizar las muestras de vinagres comerciales en este estudio, se observó que algunas presentaron valores por debajo de estos límites tanto en pH como en AT, lo cual resulta preocupante desde el punto de vista de la conformidad con la normativa. La acidez en los vinagres es un factor crucial, ya que es el resultado de la presencia de diversos ácidos orgánicos, los cuales se forman durante las diferentes etapas de fermentación. Un nivel adecuado de acidez no solo es esencial para la calidad del producto, sino también para sus características sensoriales, como el sabor y la textura. En este contexto, la menor acidez detectada en los vinagres comerciales podría ser indicativa de un grado de fermentación insuficiente durante su proceso de elaboración, lo que afectaría negativamente su calidad final (Huang et al., 2022). Al tener en cuenta estos factores, es evidente que existen muestras que no cumplen con los estándares de calidad exigidos. Estos vinagres pueden carecer de las

características organolépticas óptimas que se esperan en un producto de calidad, como el balance adecuado entre acidez y otros atributos sensoriales. Es importante destacar que, en lo que respecta a los demás parámetros analizados en este estudio, el CAA no establece regulaciones específicas, lo que deja ciertos aspectos sin control normativo.

#### *3.4.2 Características espectrales UV-Vis y NIR*

La Figura 3.1 muestra los espectros UV-Vis correspondientes a vinagres de vino y balsámicos. Estos espectros proporcionan información sobre las características ópticas de cada tipo de vinagre. La posición espectral de las bandas de absorción en estos espectros indica la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales o familias de compuestos químicos (Rocío Ríos-Reina & Azcarate, 2023). En particular, algunos compuestos específicos que podrían ser responsables de las bandas observadas entre 280nm y 450nm incluyen el benzaldehído, 5-hidroximetilfurfural (HMF), la vainillina y el sirinjaldehído, así como ácidos orgánicos como el acético, láctico, fórmico, cítrico, málico y succínico (Rocio. Ríos-Reina et al., 2020a). Además, la presencia de una banda de absorción en la región visible, aproximadamente entre 475 y 545 nm, ofrece información adicional sobre algunos compuestos de antocianinas, que son responsables de ciertos colores en los productos. La intensidad de estas bandas puede variar significativamente entre las diferentes muestras de vinagre, y estas variaciones pueden ser atribuidas a una serie de factores, incluyendo el tipo de fermentación utilizada, el proceso de acetificación, y las variedades de uva empleadas en la producción del vinagre. Estas diferencias en los perfiles espectrales reflejan la complejidad del proceso de elaboración y la influencia de los diversos factores en las características finales del vinagre (Rocio Ríos-Reina et al., 2020b). Por otro lado, la Figura 3.1 (c y d) presenta los espectros en la región del infrarrojo cercano (NIR) obtenidos para las muestras de vinagres de vino y balsámicos. En esta región del espectro, se observaron bandas características en todas las muestras analizadas. La banda a 1450 nm está relacionada con el primer sobretono del grupo O-H, que es indicativo de la presencia de agua en los vinagres, que interactúa con la radiación NIR en esta longitud de onda. Además, se identificó una banda a 1930 nm, la cual está asociada con la combinación de deformación y estiramiento del grupo O-H en el agua, proporcionando información adicional sobre el contenido de agua (De la Haba et al., 2014). También se detectó una banda a 1790 nm, que corresponde al primer sobretono del estiramiento C-H, lo cual es característico de ciertos grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos dentro del vinagre. Estas características espectrales en la región

NIR proporcionan una visión sobre la composición química y las interacciones moleculares en los vinagres, revelando información subyacente que puede ser relevada con la ayuda de la quimiometría.



**Figura 3.1.** Espectros UV-Vis obtenidos para las muestras de a) vinagres de vino y b) acetos balsámicos; y espectros NIR obtenidos para las muestras de c) vinagres de vino y d) acetos balsámicos.

### 3.4.3 Modelos PLS para la predicción de parámetros de calidad

La regresión PLS ha sido el método de calibración supervisada más utilizado para la autenticación de vinagre mediante el análisis de huellas espectrales. Este enfoque ha demostrado ser eficaz y confiable en una amplia variedad de aplicaciones, particularmente en el sector de los vinos y vinagres, donde se utiliza para controlar y predecir parámetros de gran relevancia, tales como la acidez, las puntuaciones sensoriales, y la presencia de compuestos específicos, como el caramelo de mosto de uva.

Además, esta metodología ha sido clave en la detección de adulteraciones y fraudes en productos, asegurando la calidad y autenticidad de los mismos (Rocio. Ríos-Reina et al., 2020a; Rocío Ríos-Reina et al., 2021).

Se desarrollaron modelos de calibración PLS-1 (es decir, con una única variable dependiente) con el objetivo de explorar la viabilidad de utilizar tanto las señales individuales como las combinadas de las técnicas UV-Vis y NIR, mediante las cuales es posible predecir diversos parámetros químicos con precisión. Estos modelos permiten analizar la capacidad predictiva de cada tipo de espectro, así como su combinación, en la estimación de diferentes variables. Se llevó a cabo la calibración de cada modelo PLS para predecir de forma individual los cinco parámetros clave de calidad estudiados: pH, AT, AV, AF y CPT.

Con el objetivo de evaluar si el manejo de conjuntos de datos fusionados proporciona mejores resultados en comparación con el uso de bloques en modelos individuales, se implementaron varios enfoques de fusión de datos. Estos enfoques fueron diseñados para explorar si la combinación de información procedente de diferentes fuentes podría mejorar la capacidad predictiva de los modelos. A continuación, se presentan exclusivamente los resultados obtenidos a partir de la fusión de datos a nivel bajo, en la cual se aplicó PLS sobre la matriz de datos generada mediante la concatenación de los diferentes conjuntos de datos.

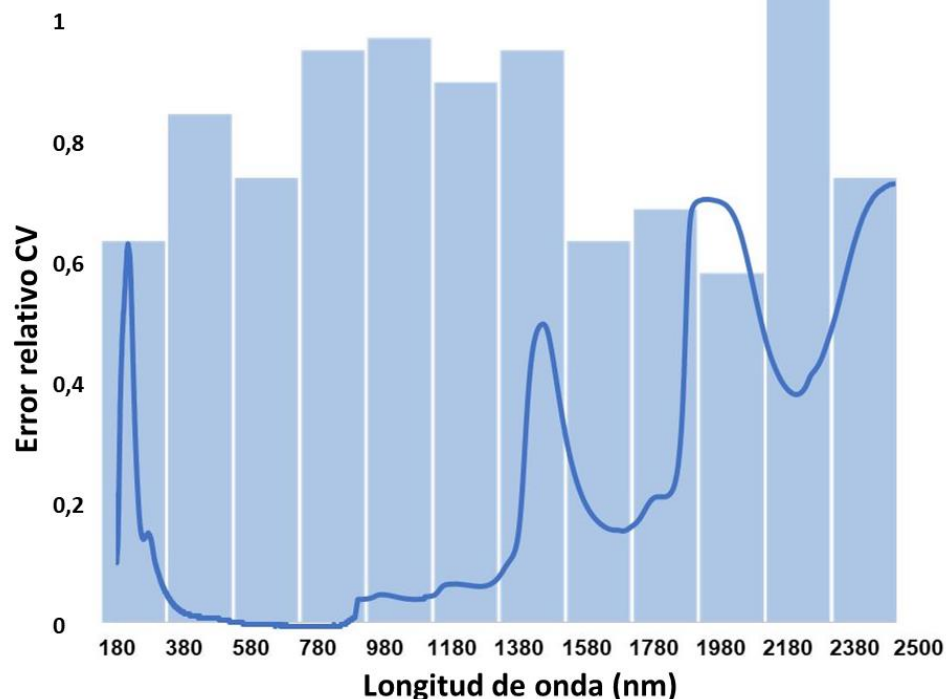
#### *3.4.3.1 Vinagres de vino*

En esta fase del estudio, se procedió a analizar un total de 72 muestras de vinagre de vino. Dado que se observó una cierta variabilidad, especialmente en las mediciones realizadas con la técnica NIR, se tomó la decisión de considerar el espectro de cada réplica como si fuera una muestra independiente. Como resultado de esta estrategia, se evaluaron un total de 216 muestras, con 2100 variables para la matriz de datos obtenida mediante UV-Vis, y 3220 variables para el conjunto de datos generado por NIR. Estas 216 muestras fueron luego separadas de manera aleatoria en dos grupos: un conjunto de calibración, que incluyó 162 muestras, y un conjunto de prueba, compuesto por 54 muestras. Cada una de las réplicas de la misma muestra fue asignada al mismo conjunto. Posteriormente, se procedió a unir los conjuntos de datos individuales de UV-Vis y NIR en una única

matriz, lo que dio lugar a un conjunto de datos global que contiene un total de 5320 variables, integrando la información obtenida de ambas técnicas espectroscópicas.

En cada uno de los casos analizados, se buscaron las condiciones óptimas que permitieran obtener el mejor modelo de calibración que garantizara la precisión y confiabilidad de los resultados. Para ello, se llevaron a cabo diversos procedimientos de preprocesamiento de datos, los cuales son esenciales para mejorar la calidad de los espectros analizados. Entre estos procedimientos se incluyeron el suavizado, que ayuda a reducir el ruido en los datos, y el cálculo de derivadas, en el que se definieron el grado de expresión polinómica y el número de puntos utilizados para evaluar la derivada, aplicando el método Savitzky-Golay (Luo et al., 2005). Además, se implementaron técnicas de centrado, como MC, así como métodos de corrección como MSC y SNV, junto con la eliminación de tendencias para asegurar una mejor representación de los datos. También se realizó el cálculo del número óptimo de variables latentes necesario para llevar a cabo la validación cruzada *leave-one-out*, lo cual es crucial para evaluar la consistencia del modelo de calibración.

Para llevar a cabo las calibraciones, se implementó la estrategia de PLS por intervalos (i-PLS), con el objetivo de seleccionar las variables que permitan obtener los mejores resultados posibles para cada parámetro evaluado. El i-PLS es una estrategia básica de selección de variables que permite definir 'ventanas' o 'intervalos' dentro de los datos, manteniendo la continuidad en el dominio original de las variables. Esta metodología subdivide los datos en secciones no superpuestas, y cada una de ellas se somete a un modelado independiente de PLS para identificar los rangos de variables más útiles en la predicción de los parámetros deseados (de Araújo Gomes et al., 2022; Xiaobo et al., 2010). Gracias a esta técnica, se pudieron seleccionar los sensores óptimos de manera eficiente, es decir, aquellos intervalos espectrales que contenían el menor error relativo de predicción. Un ejemplo de este proceso se ilustra en la Figura 3.2, correspondiente a la calibración de AV. En dicha figura, las barras azules representan el error relativo de cada intervalo, mientras que la línea muestra el espectro promedio de las muestras incluidas en el conjunto de calibración. En este caso particular, se decidió eliminar el intervalo entre los 2180 nm y los 2380 nm, ya que en esa región se encontraron los errores más elevados. Por lo tanto, se seleccionaron los intervalos entre 180-2180 nm y 2300-2500 nm para la etapa de calibración.



**Figura 3.2.** Gráfico de selección de intervalos. Cada barra indica el RMSECV para cada intervalo espectral analizado. La línea continua representa el espectro promedio de todas las muestras.

La Tabla 3.1 presenta los valores estadísticos obtenidos durante las etapas de calibración y predicción para cada uno de los parámetros químicos analizados. Es importante destacar que el REP% se mantuvo por debajo del 10% en todos los casos evaluados, lo que indica que la variación observada es estadísticamente aceptable y se considera satisfactoria; sin embargo, hubo una excepción para FA proveniente de los datos generados por NIR, donde el REP fue del 47,7%. Además, los valores de  $R^2$  fueron superiores a 0,92 en todos los casos, con la excepción de la acidez fija y el pH en los datos obtenidos de NIR. Finalmente, los valores de RMSEP fueron inferiores a 0,1915 en todos los casos analizados, lo que reafirma la eficacia de los modelos de calibración desarrollados y su capacidad para realizar predicciones satisfactorias.

La Figura 3.3 presenta los gráficos de valores nominales versus predichos, que han sido construidos a partir de los modelos de regresión desarrollados para la predicción de los parámetros estudiados. En estos gráficos, el eje X refleja los valores determinados mediante métodos estándar para cada parámetro en el conjunto de predicción. Por otro lado, el eje Y muestra los valores que fueron predichos por los modelos de calibración. La línea recta con intersección = 0 y pendiente = 1 se incluye como referencia para visualizar la concordancia entre los valores predichos y los valores nominales o de referencia (aquellos determinados mediante métodos estándar). Cada punto en los

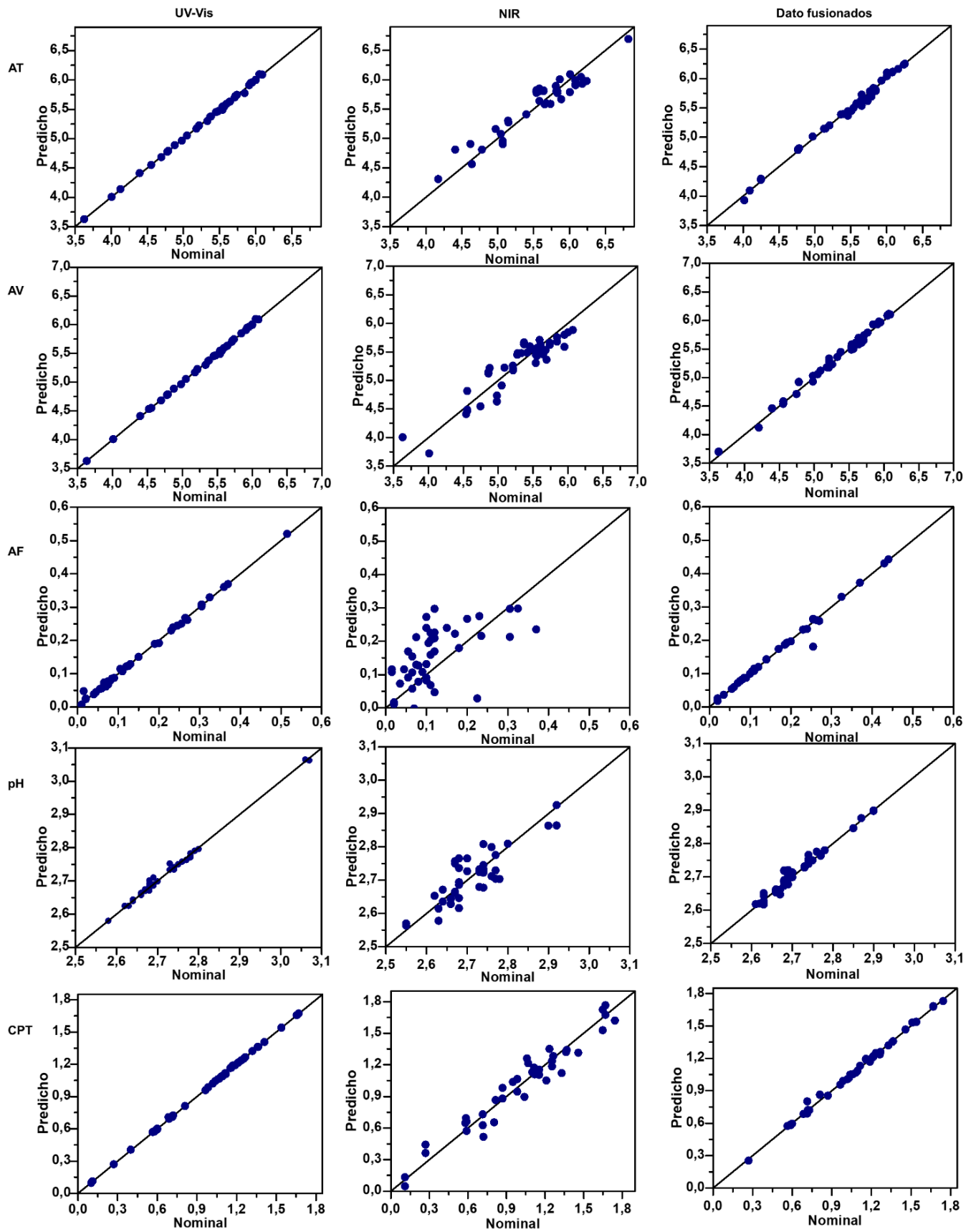
gráficos corresponde a una muestra individual, y la cercanía de los puntos a la línea recta es un indicador de la veracidad de los resultados obtenidos por modelo de predicción.

**Tabla 3.1.** Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción para predecir pH, acidez total, acidez volátil, acidez fija y contenido de polifenoles totales en vinagres de vino a partir de datos de UV-Vis, NIR y fusionados.

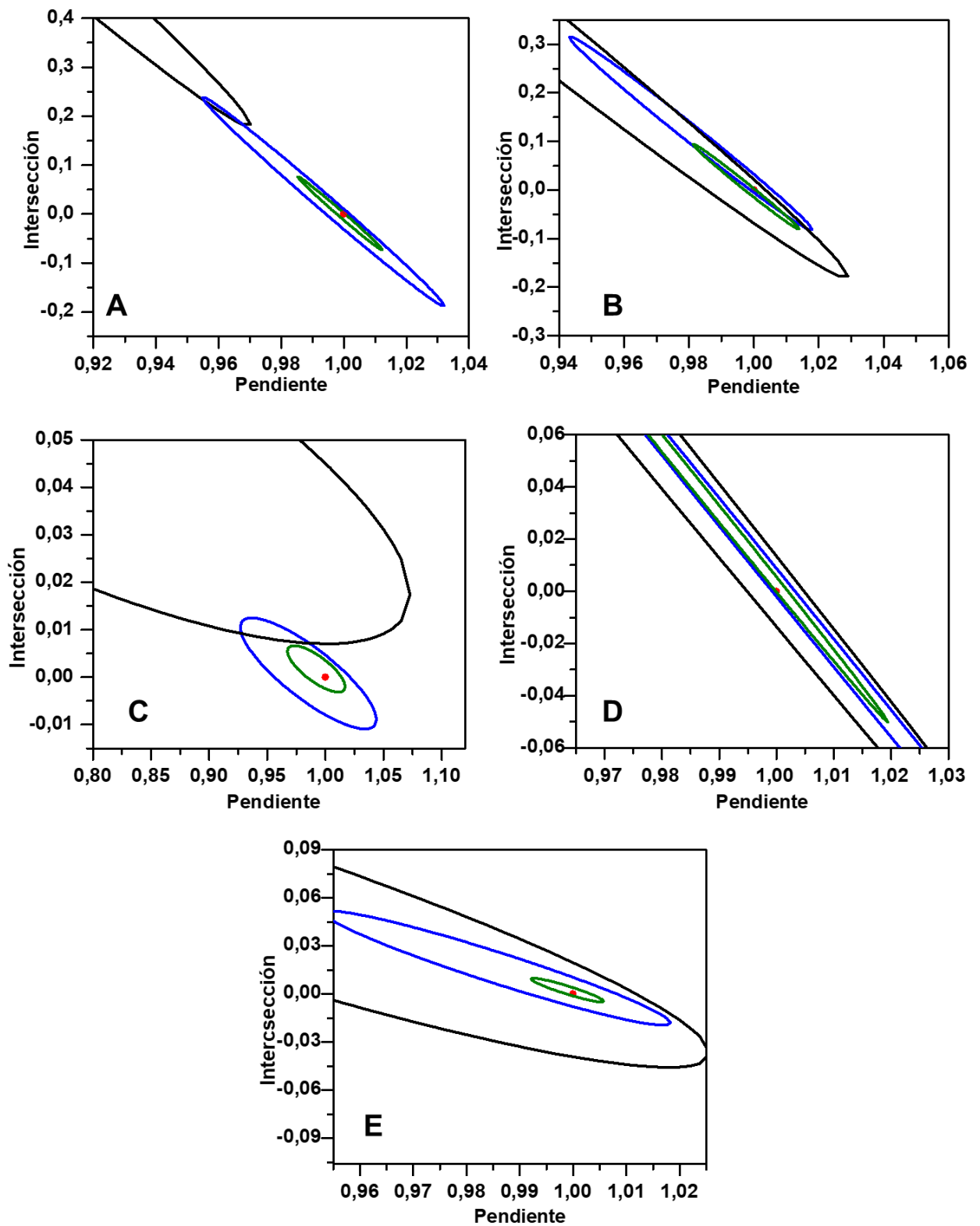
Vinagres de vino	Parámetro	Número de intervalos	LV	RMSEP	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
UV-Vis	pH	10	12	0,009	0,995	0,332	0,102	0,306
	AT	10	13	0,019	0,999	0,341	0,289	0,869
	AF	10	12	0,008	0,998	4,77	0,056	0,168
	AV	10	11	0,027	0,999	0,429	0,337	1,01
	CPT	10	13	0,007	0,999	0,629	0,118	0,354
NIR	pH	10	9	0,043	0,848	1,58	0,575	1,72
	AT	10	12	0,174	0,951	3,19	0,667	2,00
	AF	10	17	0,085	0,603	47,7	0,042	0,125
	AV	10	11	0,191	0,927	3,62	0,631	1,772
	CPT	12	29	0,103	0,974	9,62	0,099	0,298
Datos fusionados	pH	10	15	0,014	0,980	0,510	0,062	0,186
	AT	12	12	0,052	0,996	0,957	0,264	0,794
	AF	12	12	0,013	0,993	7,75	0,041	0,122
	AV	12	12	0,055	0,996	1,04	0,237	0,712
	CPT	12	12	0,025	0,997	2,33	0,086	0,259

\* LV: Variables latentes; RMSEP: Error cuadrático medio de predicción; R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de la predicción; REP%: Error relativo de la predicción; LOD: Límite de detección; LOQ: Límite de cuantificación.

Se aplicó la prueba EJCRC con el propósito de evaluar tanto la veracidad como la precisión de los modelos de calibración construidos. En este contexto, se espera que el punto (1,0) se encuentre dentro de la elipse representativa, lo que indica la ausencia de sesgo. La Figura 3.4 ilustra los gráficos EJCRC correspondientes a cada uno de los parámetros calibrados. A partir del análisis se observó que, para todos los parámetros, los mejores resultados se registraron a partir de los datos de UV-Vis, donde se evidenció una elipse más pequeña que contiene el punto (1,0) en su interior. Este resultado confirma la exactitud de la determinación, puesto que también sugiere que la precisión de este método es superior en comparación con los modelos basados en datos NIR y fusionados, los cuales presentaron elipses más amplias, lo que indica una mayor variabilidad en las predicciones. Se evidencia una presencia de sesgo en los datos NIR, al observar la posición de ciertos puntos fuera de la elipse de confianza, como es en los casos de AT y AF. Esta desviación indica que la técnica no permite una cuantificación confiable de dichas variables, ya que no cumple con los criterios establecidos en el proceso de validación del método.



**Figura 3.3.** Gráficos “Nominal vs. Predicho” construidos con los mejores modelos de regresión obtenidos para cada parámetro del set de predicción.



**Figura 3.4.** Región de confianza conjunta elíptica (EJCR) para los datos de NIR, UV-Vis y fusionados estimada (intervalo de confianza del 95%) para la linealidad (pendiente e intersección) del modelo PLS. El punto rojo indica el punto ideal y la elipse delimita la EJCR. a) acidez total (AT), b) acidez volátil (AV), c) acidez fija (AF), d) pH y e) contenido de polifenoles totales (CPT) en vinagres de vino. El punto (1,0) se representa en color rojo. Elipse verde: UV-Vis; Elipse negra: NIR; Elipse azul: datos fusionados.

### 3.4.3.2 *Acetos balsámicos*

Para llevar a cabo las calibraciones de los parámetros pH, AT, AF, AV y CPT en acetos balsámicos, se siguió el mismo procedimiento detallado previamente para las calibraciones en vinagres de vino. En esta ocasión, se trabajó con un total de 60 muestras de vinagre balsámico, y de cada una de ellas se obtuvieron medidas espectrales por triplicado. Dado que las mediciones espectrales presentaban cierta variabilidad, se consideró cada espectro individual como una muestra independiente, lo que resultó en un conjunto total de 180 muestras para el análisis. Posteriormente, se procedió a dividir el conjunto de datos en un conjunto de calibración, compuesto por 140 muestras, y un conjunto de validación externa, que contenía 40 muestras. Todos estos conjuntos individuales se combinaron y concatenaron en una matriz única, lo que dio lugar a un conjunto de datos completo con un total de 5320 variables.

Los resultados estadísticos detallados para cada uno de los parámetros calibrados se presentan en la Tabla 3.2. En todos los casos analizados, el REP% se mantuvo por debajo del 10%, lo que representa un error aceptable para las predicciones generadas por los modelos. Además, los  $R^2$  fueron superiores a 0,86, lo que refleja una excelente capacidad explicativa de los modelos en casi todas las calibraciones. En cuanto al RMSEP, los valores obtenidos fueron inferiores a 0,3612 en todos los casos, lo cual es indicativo de un bajo nivel de error en las predicciones realizadas y un ajuste adecuado de los modelos para todos los parámetros calibrados.

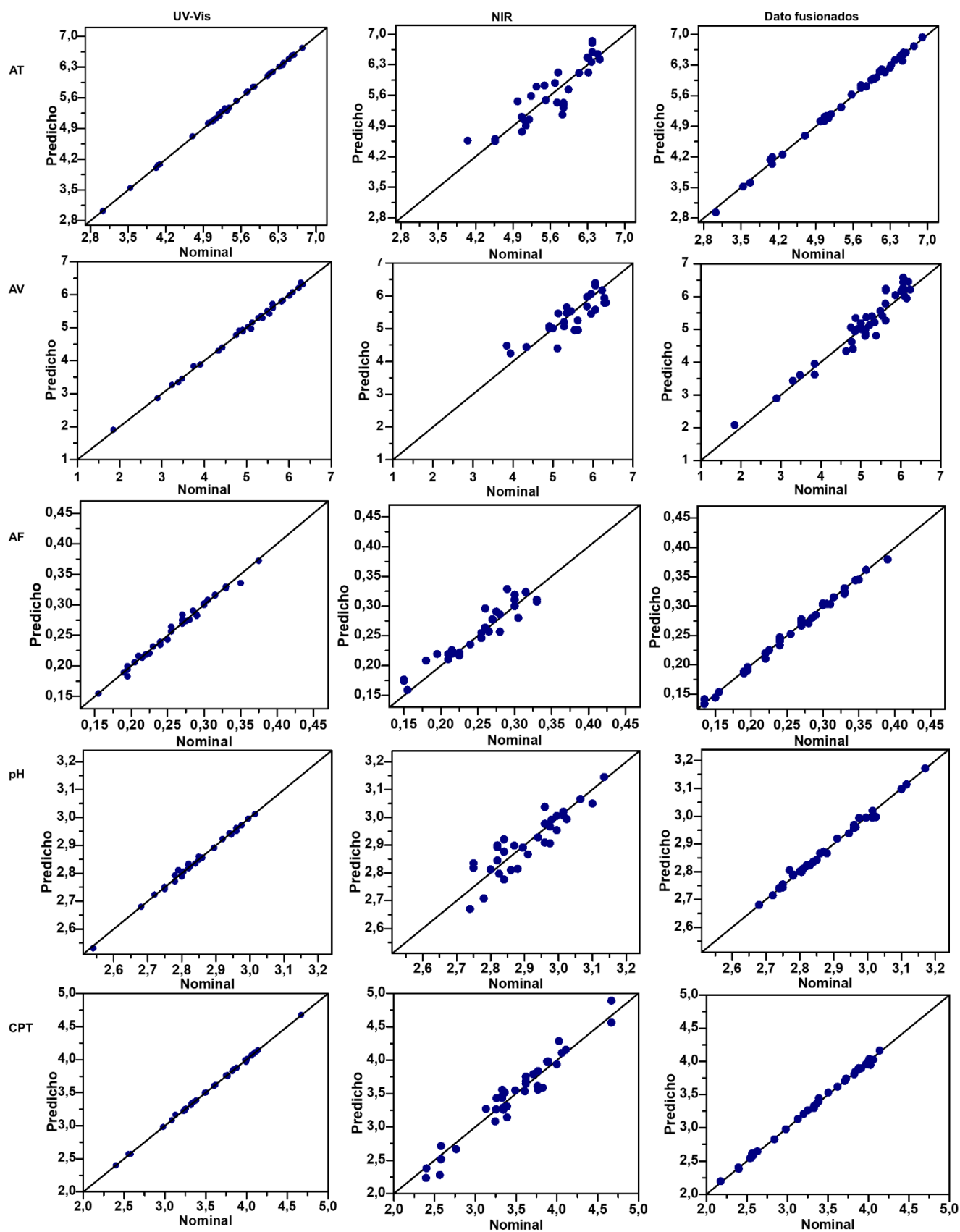
La Figura 3.5 presenta los gráficos de valores nominales versus valores predichos para cada uno de los parámetros estudiados. En el caso de los parámetros analizados, los mejores resultados fueron obtenidos utilizando los datos de UV-Vis, así como con la estrategia de fusión de datos (UV-Vis y NIR), que combinó ambos conjuntos de mediciones. Para ambos tipos de vinagre, tanto de vino como balsámico, los modelos de calibración obtenidos a partir de los datos NIR presentaron mayores errores de predicción para todas las variables estudiadas, en comparación con aquellos obtenidos a partir de los datos UV-Vis. Para la mayoría de las variables estudiadas, los modelos obtenidos a partir de datos fusionados brindaron peores resultados que los modelos construidos con datos obtenidos a partir de las técnicas individuales.

**Tabla 3.2.** Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción para predecir el pH, acidez total, acidez volátil, acidez fija y el contenido de polifenoles totales en acetos balsámico a partir de datos de UV-Vis, NIR y fusionados.

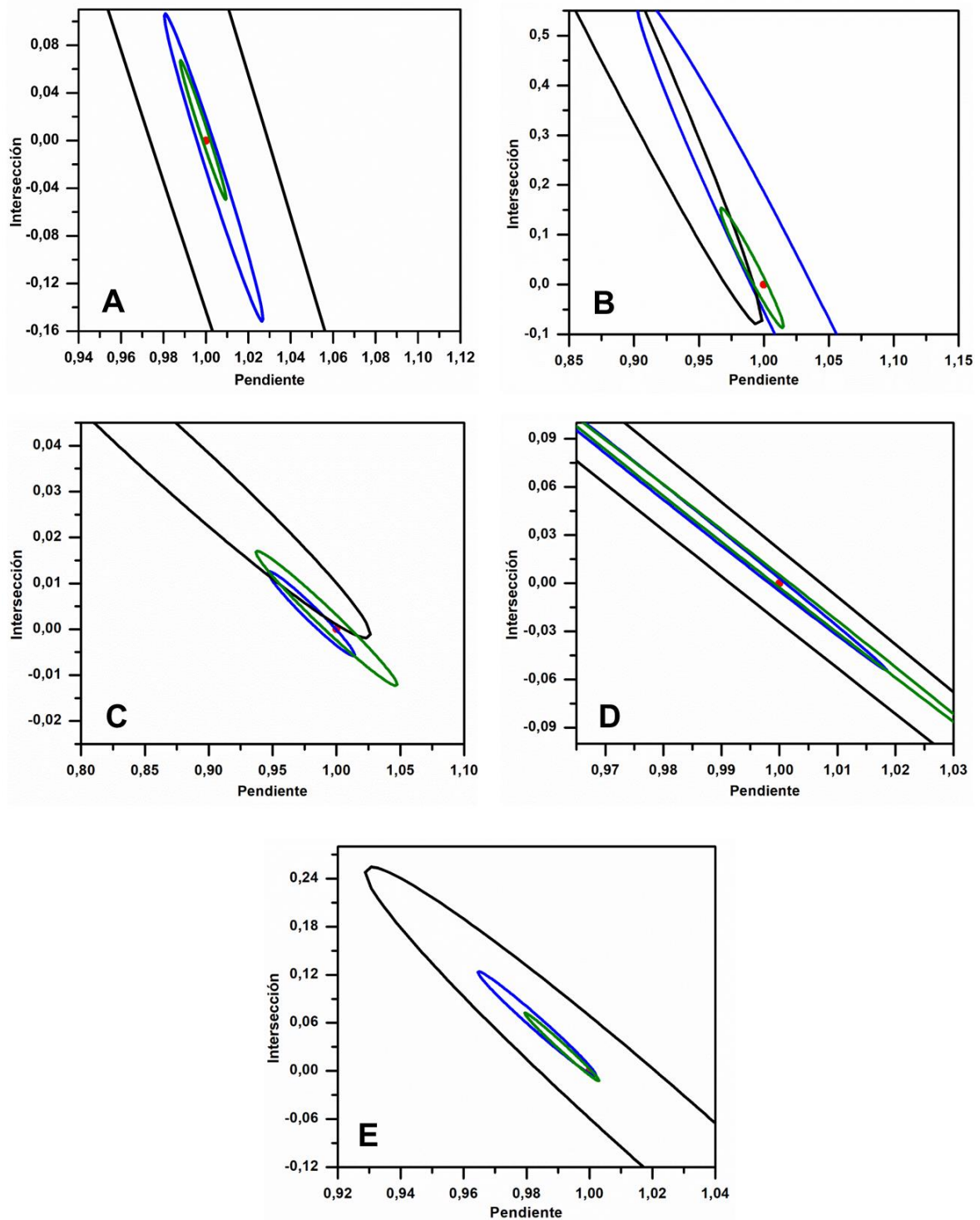
Acetos balsámicos	Parámetro	Número de intervalos	LV	RMSEP	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
UV-Vis	pH	10	13	0,008	0,996	0,288	0,089	0,269
	AT	10	11	0,023	0,999	0,393	0,415	1,18
	AF	10	20	0,006	0,993	2,28	0,021	0,064
	AV	10	22	0,062	0,999	1,21	0,327	0,980
	CPT	10	12	0,013	0,999	0,406	0,187	0,561
NIR	pH	10	17	0,049	0,891	1,86	0,292	0,877
	AT	10	10	0,314	0,886	5,82	0,913	2,74
	AF	10	14	0,017	0,947	6,50	0,047	0,141
	AV	10	6	0,361	0,858	7,10	0,969	2,91
	CPT	10	20	0,139	0,980	4,13	0,266	0,798
Datos fusionados	pH	10	12	0,011	0,996	0,371	0,081	0,244
	AT	8	12	0,051	0,999	0,964	0,319	0,956
	AF	10	14	0,005	0,997	6,94	0,017	0,051
	AV	8	20	0,284	0,962	5,61	0,446	1,34
	CPT	10	16	0,025	0,999	0,727	0,103	0,309

\* LV: Variables latentes; RMSEP: Error cuadrático medio de predicción; R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de la predicción; REP%: Error relativo de la predicción; LOD: Límite de detección; LOQ: Límite de cuantificación.

A menudo se asume que la fusión de dos o más matrices de datos diferentes proveerá mejores cifras de mérito y resultados que el análisis de las matrices individuales. Sin embargo, esta mejora no siempre es observable. Puede suceder que una sola técnica proporcione mejores resultados, como es el caso de los datos UV-Vis, y que la combinación con otra técnica conduzca a un deterioro en los resultados, como ocurre en este caso cuando se fusionan ambos conjuntos de datos. Esto significa que no siempre la fusión de datos conducirá a mejores modelos de calibración, debido a la adición de factores como interferencias, perturbaciones, información redundante o ruidosa y que, en definitiva, no resulta útil (Azcarate et al., 2021).



**Figura 3.5.** Gráficos “Nominal vs. Predicho” contruidos con los mejores modelos de regresión obtenidos para cada variable estudiada.



**Figura 3.6.** Región de confianza conjunta elíptica (EJCR) para los datos de NIR, UV-Vis y fusionados estimada (intervalo de confianza del 95%) para la linealidad (pendiente e intersección) del modelo PLS. El punto rojo indica el punto ideal y la elipse delimita la EJCR. a) acidez total (AT), b) acidez volátil (AV), c) acidez fija (AF), d) pH y e) contenido de polifenoles totales (CPT) en acetos balsámicos. El punto (1,0) se representa en color rojo. Elipse verde: UV-Vis; Elipse negra: NIR; Elipse azul: datos fusionados.

La Figura 3.6 presenta los gráficos EJCR para las distintas variables calibrados. De forma general, se puede observar que los mejores resultados en cuanto a precisión se

obtuvieron a partir de los datos UV-Vis, lo que resalta la utilidad de este conjunto de datos en particular para las variables estudiadas. Sin embargo, es importante destacar que, en los casos de AF y pH, los modelos de calibración construidos a partir de los datos fusionados (UV-Vis y NIR) lograron generar resultados similares. Esto sugiere que, aunque los datos UV-Vis por sí solos ofrecieron un excelente desempeño en la mayoría de los casos, la combinación con los datos NIR aportó información adicional útil para mejorar la precisión de las predicciones en ciertos parámetros clave, lo que refuerza el valor de la fusión de datos como estrategia complementaria en el proceso de calibración. Esto significa que la combinación de diferentes fuentes de información no reemplaza el uso de una sola técnica, sino que agrega valor en ciertas circunstancias. En el caso de los datos obtenidos mediante UV-Vis, no se evidenció la presencia de sesgo en ninguna de las variables analizadas. Sin embargo, en las calibraciones realizadas con datos NIR, se observó sesgo en AV y AF, dado que los puntos se ubicaron fuera de la elipse de confianza. Asimismo, en los modelos generados a partir de la fusión de datos, se identificó una presencia de sesgo en AF.

#### *3.4.4 Diferenciación de vinagres de vino*

Es ampliamente sabido que algunos vinagres argentinos son producidos por pequeñas bodegas, las cuales no comercializan el producto bajo su propia marca, sino que lo venden como productos de “Marca Blanca”. Este término hace referencia a aquellos productos que son adquiridos por grandes compañías o supermercados y ofrecidos bajo su propia etiqueta, generalmente a precios considerablemente bajos. Es posible que varias de estas bodegas utilicen procedimientos de acetificación más tradicionales y artesanales, lo que otorga características específicas y distintivas a sus vinagres. Posteriormente, esta producción es vendida a grandes empresas o cadenas de supermercados, quienes la comercializan a precios competitivos, sin destacar las particularidades del proceso de elaboración (Rocio Ríos-Reina et al., 2020b).

Según varios autores, los vinagres de vino tradicionales e industriales presentan diferencias significativas, principalmente en su composición aromática y fenólica. Estas diferencias son cruciales, ya que influyen en las características sensoriales y en la calidad del producto final. Así, algunos compuestos específicos, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el benzaldehído, el sinringaldehído y la vainillina, han sido utilizados como marcadores químicos para ayudar a diferenciar los vinagres elaborados mediante el

método tradicional lento de aquellos que son producidos a través de un proceso de rápida elaboración (Rocío Ríos-Reina et al., 2019; Tesfaye et al., 2009). Esta distinción es esencial no solo para la identificación de los tipos de vinagre, sino también para entender las implicaciones que tienen en la calidad y el perfil sensorial de los productos.

Además, varios de estos compuestos son comúnmente presentados en diferentes concentraciones en los vinagres tradicionales y absorben en las regiones espectrales UV-Vis y NIR, lo que permite su análisis y caracterización a través de técnicas espectroscópicas. En este sentido, los estudios realizados sobre los vinagres de vino tradicionales han demostrado que presentan intensidades más altas en estas longitudes de onda en comparación con los vinagres de vino industriales. Esta diferencia en la intensidad espectral proporciona información que puede ser utilizada para discriminar eficazmente las muestras según el proceso de acetificación utilizado. La capacidad de utilizar estas características químicas y espectrales para la clasificación no solo enriquece nuestro conocimiento sobre los productos, sino que también tiene implicaciones importantes para la industria alimentaria, facilitando la autenticidad y calidad del vinagre en el mercado.

Debido a las diferencias en los métodos de producción, que se reflejan en productos finales de características distintas, se consideró importante realizar una evaluación quimiométrica de los datos espectroscópicos UV-Vis y NIR, con el fin de verificar la capacidad de las técnicas instrumentales utilizadas para diferenciar los vinagres de vino de acuerdo con el proceso de acetificación empleado. La evaluación tuvo como objetivo distinguir entre vinagres elaborados mediante procesos industriales (VVI) y aquellos producidos a través de métodos tradicionales (VVT). De esta manera, a través de modelos quimiométricos de clasificación, se buscó determinar si las técnicas instrumentales (de manera individual y fusionada) eran efectivas para identificar las diferencias inherentes a cada método de producción.

#### *3.4.4.1 Modelos de clasificación*

Con el propósito de desarrollar modelos de clasificación eficaces, cada conjunto de datos se dividió en dos grupos de muestras para su posterior análisis. Así, cada conjunto de datos completo ( $n = 216$ ) se particionó en un conjunto de calibración ( $n = 162$ ) y un conjunto de validación ( $n = 54$ ), a fin de permitir un enfoque sistemático para entrenar y

validar los modelos. Posteriormente, se aplicó PLS-DA como técnica de clasificación binaria, organizando las muestras en dos grupos: VVI y VVT. Para cada análisis, el conjunto de muestras de calibración se utilizó tanto para el desarrollo del modelo como para llevar a cabo el procedimiento de validación interna, asegurando que el modelo fuera capaz de realizar predicciones fiables. Se evaluaron múltiples técnicas de preprocesamiento de datos, con el objetivo de optimizar la calidad de las predicciones. Entre ellas, el centrado en la media resultó ser la técnica más efectiva, ya que eliminó cualquier influencia relacionada con el efecto de escala de respuesta de los sensores, y permitió mejorar la capacidad predictiva de los modelos (de Araújo Gomes et al., 2022).

Además, con el fin de evaluar si un enfoque de fusión de datos podría proporcionar resultados superiores respecto a los obtenidos cuando se utilizaron los conjuntos de datos de las técnicas individuales, se aplicaron distintas estrategias de fusión de datos. Aquí se presentan únicamente los resultados obtenidos de SO-PLS-LDA, que demostraron mejores resultados en comparación con los modelos calibrados de forma individual. Este enfoque específico se destacó por su capacidad para integrar efectivamente la información, ofreciendo una perspectiva más completa del conjunto de datos. En términos generales, a partir de una estrategia de fusión de datos de nivel medio, se extraen características relevantes de manera independiente de cada matriz de datos analíticos. Posteriormente, estas características se combinan en una única matriz global, que se utiliza como entrada para realizar un modelo de clasificación (Azcarate et al., 2021; Mishra et al., 2022).

Para todos los modelos, el número óptimo de variables latentes (LVs) se determinó utilizando validación cruzada tipo *venetian blind*, basándose en el menor error RMSECV. Para ello, se define un número máximo fijo de LVs que se extraerán de cada conjunto de datos, y luego se prueban todas las posibles combinaciones en un procedimiento de validación cruzada. La solución que proporciona el menor RMSECV en la validación cruzada se considera la óptima (Biancolillo et al., 2015). Para cada modelo discriminante, las LVs seleccionadas fueron 3, 4 y 4 para los conjuntos de datos UV-Vis, NIR y fusionados, respectivamente. Posteriormente, se evaluó la capacidad predictiva de los modelos analizando el conjunto de prueba independiente. La Figura 3.7 muestra los resultados de la clasificación PLS-DA de las dos clases evaluadas (VVI y VVT) para los conjuntos de datos UV-Vis, NIR y fusionados tanto para los conjuntos de entrenamiento

como de validación. De esta manera, se puede observar la capacidad de cada modelo para clasificar las muestras en relación con las clases propuestas.

Además de los resultados generales de la clasificación, este clasificador tiene la capacidad de asignar cada muestra únicamente a una de las clases disponibles, lo que permite una segmentación clara y precisa de los datos. La Tabla 3.3 muestra las matrices de confusión construidas a partir de los resultados de clasificación de cada modelo para las etapas de calibración, validación cruzada y predicción. Además, en relación con esta tarea de clasificación binaria, se pueden definir varios índices que evalúan la capacidad del modelo en términos de identificación de verdaderos/falsos positivos/negativos. La precisión general obtenida para las etapas de calibración/predicción fue de 0,88/0,83 y 0,85/0,65 para los modelos UV-Vis y NIR, respectivamente, con tasas de error superiores al 10%.

**Tabla 3.3.** Resultados de clasificación obtenidos en la etapa de entrenamiento y predicción a partir de conjuntos de datos individuales y datos fusionados. Para cada modelo se muestra el número de muestras correctamente clasificadas, para los conjuntos de calibración, validación cruzada y predicción de cada modelo evaluado.

	UV-Vis		NIR		Datos fusionados	
<b>Entrenamiento</b>						
Real/predicho	VVI	VVT	VVI	VVT	VVI	VVT
VVI	111	3	102	12	111	3
VVT	18	24	12	30	0	42
<b>Validación cruzada</b>						
VVI	111	3	93	21	108	6
VVT	18	24	21	21	3	39
<b>Predicción</b>						
VVI	27	3	24	6	28	2
VVT	9	12	12	9	2	19

\*VVI: Vinagre de vino industrial; VVT: Vinagre de vino tradicional

En la Tabla 3.4 se muestran las cifras de mérito correspondientes a cada modelo de clasificación, relacionados con las clases individuales. A partir de estos resultados, se puede observar que los altos errores asociados a cada modelo individual y los valores adquiridos por estos índices para cada clase indican un desempeño insatisfactorio para los modelos individuales en este contexto de clasificación. El modelo construido con datos fusionados mejoró los resultados obtenidos por los modelos individuales, en función de

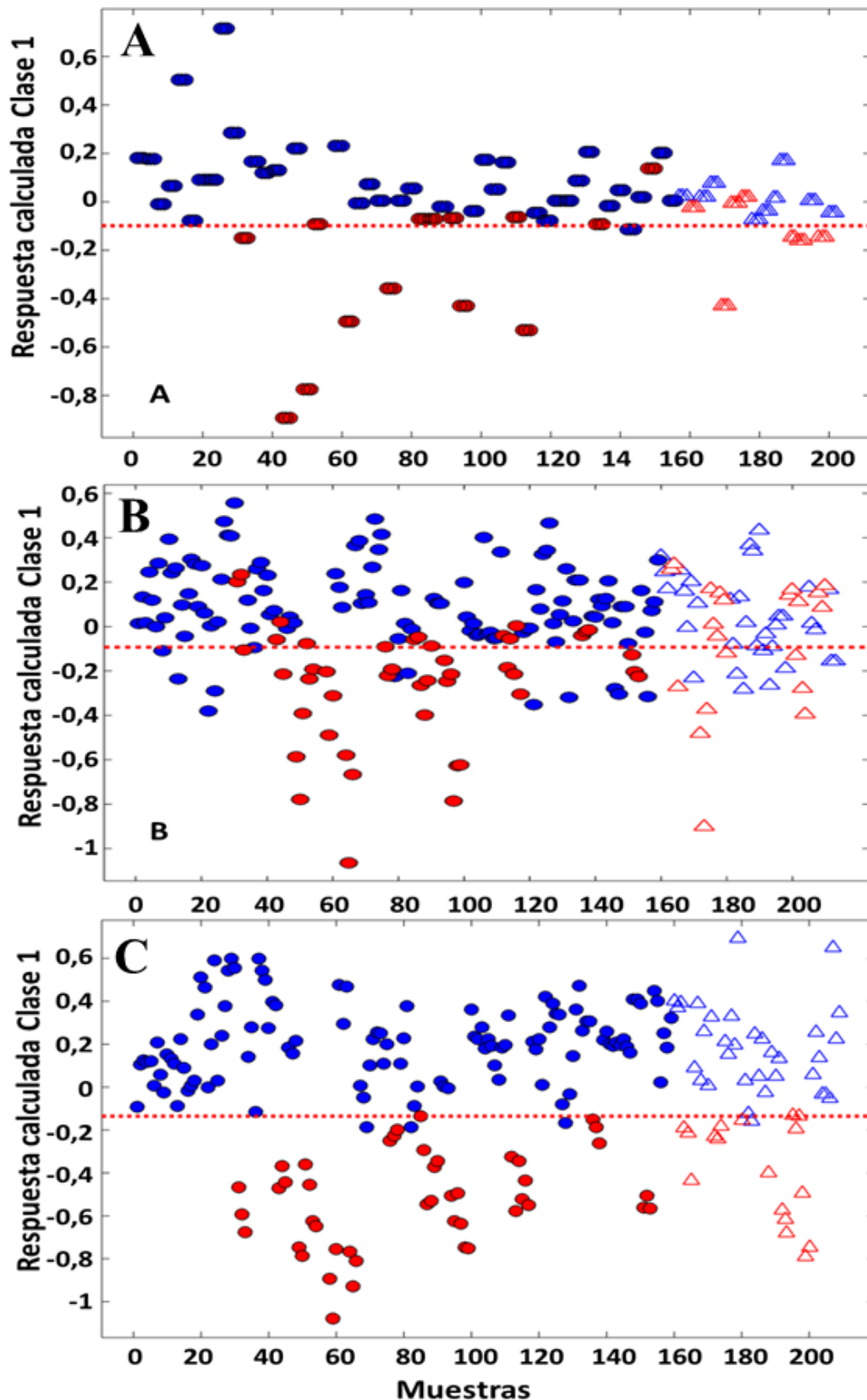
los índices de medidas primarias relacionados con clases individuales: sensibilidad (Sens.), especificidad (Espec.) y precisión (Prec.) (Tabla 3.4). El modelo generado con datos fusionados logró tasas de error del 2% y 8% para los conjuntos de calibración y predicción, respectivamente. Como se puede observar, estos resultados representan diferencias importantes respecto de los modelos individuales. La Figura 3.7 (c) muestra los resultados de clasificación SO-PLS-DA de las dos clases evaluadas (VVI y VVT) con datos fusionados para los conjuntos de calibración y validación.

**Tabla 3.4.** Índices de medidas primarias (sensibilidad -Sens-, especificidad -Espec.- y precisión -Prec.-) relacionados con clases individuales obtenidos de los resultados de clasificación en las etapas de calibración, validación cruzada y predicción a partir de datos individuales y fusionados.

Clase	UV-Vis			NIR			Datos fusionados		
	Espec.	Sens.	Prec.	Espec.	Sens.	Prec.	Espec.	Sens.	Prec.
<b>Entrenamiento</b>									
VVI	0,57	0,97	0,86	0,71	0,89	0,89	1,00	0,97	1,00
VVT	0,97	0,57	0,88	0,89	0,71	0,71	0,97	1,00	0,83
<b>Validación cruzada</b>									
VVI	0,57	0,97	0,86	0,50	0,82	0,82	0,93	0,94	0,96
VVT	0,97	0,57	0,88	0,81	0,50	0,50	0,94	0,93	0,87
<b>Predicción</b>									
VVI	0,57	0,90	0,75	0,43	0,80	0,67	0,90	0,93	0,93
VVT	0,90	0,57	0,80	0,80	0,43	0,60	0,93	0,90	0,90

\*VVI: Vinagre de vino industrial; VVT: Vinagre de vino tradicional

Los mejores resultados que se lograron a partir de la fusión de datos, pone de manifiesto que esta estrategia logra generar un efecto sinérgico y complementario entre los datos proporcionados por las técnicas individuales para la construcción del modelo de clasificación. Este enfoque permitió alcanzar una precisión general de 0,98 y 0,92 para los conjuntos de calibración y predicción, respectivamente, lo que indica una mejora significativa en la capacidad del modelo para clasificar correctamente las muestras. Estos hallazgos son coherentes con la literatura reciente, que ha descrito cómo los modelos de clasificación pueden beneficiarse de estas mejoras al emplear enfoques de múltiples bloques. Estos enfoques permiten la aplicación de diferentes tipos de datos para distintos productos alimenticios, lo que enriquece el proceso de análisis y clasificación al incorporar diversas perspectivas y características de los datos (Azcarate et al., 2022; Biancolillo et al., 2019; Foschi et al., 2021; Ghanavati Nasab et al., 2020)



**Figura 3.7.** Gráfico que muestra el umbral calculado para la discriminación (línea roja) mediante PLS-DA y los resultados de clasificación de las dos clases evaluadas en los conjuntos de datos de (A) UV-Vis y (B) NIR; y mediante SO-PLS-DA para (C) datos fusionados. Vinagres de vino industriales (círculo azul) y vinagres de vino tradicionales (círculo rojo) en el conjunto de entrenamiento; y vinagres de vino industriales (triángulo azul) y vinagres de vino tradicionales (triángulo rojo) en los subconjuntos de predicción.

### 3.5 Conclusión

En este estudio, se estimaron diversos parámetros de calidad de los vinagres de vino y balsámicos argentinos a partir de datos espectrales UV-Vis y NIR individuales y fusionados, en combinación con análisis de regresión PLS. Los mejores modelos de predicción para pH, acidez total, acidez volátil, acidez fija y contenido total de polifenoles se obtuvieron utilizando datos UV-Vis. Los resultados satisfactorios demostraron que los datos espectrales UV-Vis analizados con quimiometría tienen el potencial de convertirse en métodos económicos, no peligrosos, rápidos, más eficientes y menos laboriosos en comparación con los métodos químicos convencionales para el estudio de las variables mencionadas. Esta metodología versátil y simple proporcionó por primera vez información fisicoquímica sobre los vinagres de vino y balsámicos argentinos. El análisis simultáneo de estos parámetros constituye un aporte a los métodos de control de la calidad utilizados habitualmente para este tipo de producto.

Además, los datos de las dos técnicas espectroscópicas, UV-Vis y NIR, se fusionaron con el objetivo de evaluar su capacidad para clasificar de manera precisa los diferentes vinagres de vino según su proceso de acetificación, ya sea mediante fermentación tradicional o industrial. La integración de estas técnicas permite aprovechar las ventajas de cada una, lo que a su vez mejora la fiabilidad del análisis. El modelo de clasificación construido mediante SO-PLS-LDA, a partir de la combinación de ambas matrices de datos, logró una clasificación satisfactoria, lo que evidencia la efectividad de la sinergia entre las técnicas UV-Vis y NIR. Este enfoque no solo resalta la capacidad de estas técnicas para diferenciar entre los tipos de vinagre, sino que también subraya su potencial para determinar la autenticidad de estos productos en un mercado en el que la calidad y la trazabilidad son fundamentales.

Para concluir este trabajo, es importante reflexionar sobre si la fusión de datos es realmente necesaria. Se presentaron aquí dos ejemplos claros que revelan cuándo un enfoque de fusión de datos es o no apropiado. Así, en el caso de la calibración de las variables en estudio, los objetivos se alcanzaron satisfactoriamente a partir de un modelo construido con un solo instrumento, sin necesidad de la aplicación de un enfoque de fusión de datos. Por el contrario, en el caso del modelo de clasificación, la fusión de datos ayudó a mejorar sustancialmente los resultados. Actualmente, las posibilidades de contar con plataformas instrumentales para adquirir datos llevan a pensar en la aplicación de

metodologías de fusión de datos como una alternativa atractiva. Sin embargo, ha quedado demostrado que no siempre es así. Por otra parte, la mejor estrategia no puede ser anticipada a priori, y el éxito en la obtención de resultados satisfactorios dependerá del motivo y el objetivo del estudio, así como de los datos adquiridos.

### 3.6 Bibliografía

- Andreou, V., Strati, I. F., Fotakis, C., Liouni, M., Zoumpoulakis, P., & Sinanoglou, V. J. (1986). Herbal distillates: A new era of grape marc distillates with enriched antioxidant profile. *Analytica Chimica Acta*, *185*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.162>
- Azcarate, S. M., Elia Dazat, R., Camiña, J. M., Silva, M. F., & Gomez, F. J. V. (2022). NADES-modified voltammetric sensors and information fusion for detection of honey heat alteration. *Food Control*, *140*(February). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109144>
- Azcarate, S. M., Ríos-Reina, R., Amigo, J. M., & Goicoechea, H. C. (2021). Data handling in data fusion: Methodologies and applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *143*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116355>
- Ballabio, D., & Consonni, V. (2013). Classification tools in chemistry. Part 1: Linear models. PLS-DA. *Analytical Methods*, *5*(16), 3790–3798. <https://doi.org/10.1039/c3ay40582f>
- Ballabio, D., Grisoni, F., & Todeschini, R. (2018). Multivariate comparison of classification performance measures. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *174*(December 2017), 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.12.004>
- Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., & Lister, S. J. (1989). Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, *43*(5), 772–777. <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>
- Biancolillo, A., Boqué, R., Cocchi, M., & Marini, F. (2019). Data Fusion Strategies in Food Analysis. In *Data Handling in Science and Technology* (Vol. 31). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63984-4.00010-7>
- Biancolillo, A., Måge, I., & Næs, T. (2015). Combining SO-PLS and linear discriminant analysis for multi-block classification. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *141*, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.12.001>
- Calle, J. L. P., Ferreiro-González, M., Ruiz-Rodríguez, A., Barbero, G. F., Álvarez, J., Palma, M., & Ayuso, J. (2021). A methodology based on ft-ir data combined with random forest model to generate spectralprints for the characterization of high-quality vinegars. *Foods*, *10*(6). <https://doi.org/10.3390/foods10061411>

- Casale, M., Sáiz Abajo, M. J., González Sáiz, J. M., Pizarro, C., & Forina, M. (2006). Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 557(1–2), 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.063>
- Cavdaroglu, C., & Ozen, B. (2021). Prediction of vinegar processing parameters with chemometric modelling of spectroscopic data. *Microchemical Journal*, 171(October), 106886. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106886>
- Cavdaroglu, C., & Ozen, B. (2022). Detection of vinegar adulteration with spirit vinegar and acetic acid using UV–visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 379(January), 132150. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132150>
- Chen, C., Li, X., Zhu, S., Cui, P., Lei, H., & Yan, H. (2022). Detection of the Alcohol Fermentation Process in Vinegar Production with a Digital Micro-Mirror based NIR Spectra set-up and Chemometrics. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115(August 2022), 105036. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105036>
- Chen, Q., Ding, J., Cai, J., & Zhao, J. (2012). Rapid measurement of total acid content (TAC) in vinegar using near infrared spectroscopy based on efficient variables selection algorithm and nonlinear regression tools. *Food Chemistry*, 135(2), 590–595. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.011>
- Chiappini, F. A., Goicoechea, H. C., & Olivieri, A. C. (2020). MVC1\_GUI: A MATLAB graphical user interface for first-order multivariate calibration. An upgrade including artificial neural networks modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 206(May). <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104162>
- Cocchi, M., Lambertini, P., Manzini, D., Marchetti, A., & Ulrici, A. (2002). Determination of carboxylic acids in vinegars and in aceto balsamico tradizionale di modena by HPLC and GC methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(19), 5255–5261. <https://doi.org/10.1021/jf0201551>
- CODEX. (2002). Capítulo xiii - Bebidas fermentadas. In *Código Alimentario Argentino*.
- Cozzolino, D., Smyth, H. E., & Gishen, M. (2003). Feasibility Study on the Use of Visible and Near-Infrared Spectroscopy Together with Chemometrics to Discriminate between Commercial White Wines of Different Varietal Origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26), 7703–7708. <https://doi.org/10.1021/jf034959s>
- de Araújo Gomes, A., Azcarate, S. M., Diniz, P. H. G. D., de Sousa Fernandes, D. D., & Veras, G. (2022). Variable selection in the chemometric treatment of food data: A tutorial review.

*Food Chemistry*, 370(March 2021), 131072.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131072>

- De la Haba, M. J., Arias, M., Ramírez, P., López, M. I., & Sánchez, M. T. (2014). Characterizing and authenticating montilla-moriles PDO vinegars using near infrared reflectance spectroscopy (nirs) technology. *Sensors (Switzerland)*, 14(2), 3528–3542. <https://doi.org/10.3390/s140203528>
- Foschi, M., Biancolillo, A., Vellozzi, S., Marini, F., D'Archivio, A. A., & Boqué, R. (2021). Spectroscopic fingerprinting and chemometrics for the discrimination of Italian Emmer landraces. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 215(February). <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104348>
- Galvão, R. K. H., Araujo, M. C. U., José, G. E., Pontes, M. J. C., Silva, E. C., & Saldanha, T. C. B. (2005). A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta*, 67(4), 736–740. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2005.03.025>
- Ghanavati Nasab, S., Javaheran Yazd, M., Marini, F., Nescatelli, R., & Biancolillo, A. (2020). Classification of honey applying high performance liquid chromatography, near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 202(May), 104037. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104037>
- González-Domínguez, R., Sayago, A., & Fernández-Recamales, Á. (2021). Potential of ultraviolet-visible spectroscopy for the differentiation of spanish vinegars according to the geographical origin and the prediction of their functional properties. *Foods*, 10(8). <https://doi.org/10.3390/foods10081830>
- Huang, T., Lu, Z. M., Peng, M. Y., Liu, Z. F., Chai, L. J., Zhang, X. J., Shi, J. S., Li, Q., & Xu, Z. H. (2022). Combined effects of fermentation starters and environmental factors on the microbial community assembly and flavor formation of Zhenjiang aromatic vinegar. *Food Research International*, 152(December 2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110900>
- Iacobucci, D., Schneider, M. J., Popovich, D. L., & Bakamitsos, G. A. (2016). Mean centering helps alleviate “micro” but not “macro” multicollinearity. *Behavior Research Methods*, 48(4), 1308–1317. <https://doi.org/10.3758/s13428-015-0624-x>
- Kadiroglu, P. (2018). FTIR spectroscopy for prediction of quality parameters and antimicrobial activity of commercial vinegars with chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(11), 4121–4127. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8929>
- Kašpar, M., & Bajerov, P. (2022). *Comparison of Phenolic Profile of Balsamic Vinegars*

*Determined Using Liquid and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry.*

- Lalou, S., Hatzidimitriou, E., Papadopoulou, M., Kontogianni, V. G., Tsiafoulis, C. G., Gerothanassis, I. P., & Tsimidou, M. Z. (2015). Beyond traditional balsamic vinegar: Compositional and sensorial characteristics of industrial balsamic vinegars and regulatory requirements. *Journal of Food Composition and Analysis*, *43*, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.07.001>
- Lastra-Mejías, M., González-Flores, E., Izquierdo, M., Cancilla, J. C., & Torrecilla, J. S. (2020). Cognitive chaos on spectrofluorometric data to quantitatively unmask adulterations of a PDO vinegar. *Food Control*, *108*(June 2019), 106860. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106860>
- Liu, F., He, Y., & Wang, L. (2008a). Comparison of calibrations for the determination of soluble solids content and pH of rice vinegars using visible and short-wave near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, *610*(2), 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.01.039>
- Liu, F., He, Y., & Wang, L. (2008b). Determination of effective wavelengths for discrimination of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta*, *615*(1), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.03.030>
- Luo, J., Ying, K., & Bai, J. (2005). Savitzky-Golay smoothing and differentiation filter for even number data. *Signal Processing*, *85*(7), 1429–1434. <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2005.02.002>
- MacDougall, D., Martens, H., & Geladi, P. (1985). Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. *Applied Spectroscopy*, *39*(3), 491–500.
- Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., Jong, S. De, Lewi, P. J., & Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Data Handling in Science and Technology.
- Mishra, P., Dijk, M. van, Wintermeyer, C., Sabater, C., Bot, A., Verkleij, T., & Broeze, J. (2022). At-line and inline prediction of droplet size in mayonnaise with near-infrared spectroscopy. *Infrared Physics and Technology*, *123*(March), 104155. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104155>
- Ortiz-Romero, C., Ríos-Reina, R., Morales, M. L., García-González, D. L., & Callejón, R. M. (2018). A viability study of C–O isotope fingerprint for different geographical provenances of Spanish wine vinegars. *European Food Research and Technology*, *244*(7), 1159–1167. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-3026-8>

- Owen, A. J. (1995). Uses of derivative spectroscopy. *UV-Visible Spectroscopy, Agilent Technologies*, 71.
- Resolución OENO 52-2000. (2000). <http://188.165.107.123/public/medias/2804/oen-52-2000-1.pdf>
- Resolución OENO 53-2000. (2020). <https://www.oiv.org/public/medias/2805/oen-53-2000-1.pdf>
- Resolución OENO 54-2000. (2000). <https://www.oiv.int/public/medias/2806/oen-54-2000-1.pdf>
- Ríos-reina, R., García-gonzalez, D. L., Callejon, R. M., & Amigo, J. M. (2018). *NIR spectroscopy and chemometrics for the typification of Spanish wine vinegars with a protected designation of origin Jos e. 89*, 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.01.031>
- Ríos-Reina, Rocío., Azcarate, S. M., Camiña, J., & Callejón, R. M. (2020a). Assessment of UV–visible spectroscopy as a useful tool for determining grape-must caramel in high-quality wine and balsamic vinegars. *Food Chemistry*, 323, 126792. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126792>
- Ríos-Reina, Rocío, & Azcarate, S. M. (2023). How Chemometrics Revives the UV-Vis Spectroscopy Applications as an Analytical Sensor for Spectralprint (Nontargeted) Analysis. *Chemosensors*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010008>
- Ríos-Reina, Rocío, Azcarate, S. M., Camiña, J. M., & Callejón, R. M. (2020b). Sensory and spectroscopic characterization of Argentinean wine and balsamic vinegars: A comparative study with European vinegars. *Food Chemistry*, 323, 126791. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126791>
- Ríos-Reina, Rocío, Camiña, J. M., Callejón, R. M., & Azcarate, S. M. (2021). Spectralprint techniques for wine and vinegar characterization, authentication and quality control: Advances and projections. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116121>
- Ríos-Reina, Rocío, Morales, M. L., García-González, D. L., Amigo, J. M., & Callejón, R. M. (2018). Sampling methods for the study of volatile profile of PDO wine vinegars. A comparison using multivariate data analysis. *Food Research International*, 105(October 2017), 880–896. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.001>
- Ríos-Reina, Rocío, Segura-Borrego, M. P., García-González, D. L., Morales, M. L., & Callejón, R. M. (2019). A comparative study of the volatile profile of wine vinegars with protected designation of origin by headspace stir bar sorptive extraction. *Food Research International*,

123(May), 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.071>

- Sedjoah, R. A., Ma, Y., Xiong, M., & Yan, H. (2021). Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Fast monitoring total acids and total polyphenol contents in fermentation broth of mulberry vinegar using MEMS and optical fiber near-infrared spectrometers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 260, 119938. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119938>
- Tesfaye, W., Morales, M. L., Garcia-Parrilla, M. C., & Troncoso, A. M. (2009). Improvement of wine vinegar elaboration and quality analysis: Instrumental and human sensory evaluation. *Food Reviews International*, 25(2), 142–156. <https://doi.org/10.1080/87559120802682748>
- Verzelloni, E., Tagliacruzchi, D., & Conte, A. (2007). Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar. *Food Chemistry*, 105(2), 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.014>
- Xiaobo, Z., Jiewen, Z., Povey, M. J. W., Holmes, M., & Hanpin, M. (2010). Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 667(1–2), 14–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.048>
- Ziani, I., Bouakline, H., El Guerraf, A., El Bachiri, A., Marie-Laure Fauconnier, & Sher, F. (2025). Integrating AI and advanced spectroscopic techniques for precision food safety and quality control. *Trends in Food Science and Technology*, 156(November 2024), 104850. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104850>

# **CAPÍTULO 4**

**IDENTIFICACIÓN DE MARCADORES  
VOLÁTILES PARA CARACTERIZAR  
VINAGRES DE VINO ARGENTINOS  
SEGÚN SU PROCESO DE PRODUCCIÓN**

#### **4.1 Objetivo**

El objetivo de este estudio fue identificar y caracterizar los compuestos volátiles con potencial como marcadores para la diferenciación de vinagres de vino argentinos según su proceso de producción, ya sea industrial o artesanal. Para ello, se planteó el uso de un enfoque no dirigido para la identificación de los compuestos volátiles presentes en las muestras, incorporando el software PARADISE para la desconvolución e identificación de estos compuestos. Además, se aplicó un análisis quimiométrico mediante PLS-DA para seleccionar los marcadores más relevantes en la discriminación de los distintos tipos de vinagre.

## 4.2 Introducción

Como se mencionó en la sección 3.2, el vinagre es un condimento y conservante ampliamente utilizado, obtenido mediante una doble fermentación: alcohólica y acética (Lastra-Mejías et al., 2020).

Como se describió anteriormente, los compuestos volátiles y aromáticos juegan un papel clave en la calidad sensorial del vinagre de vino. En el método de producción tradicional de cultivo en superficie, la lenta acetificación contribuye a la complejidad y riqueza aromática del producto, generando vinagres apreciados por sus matices sensoriales (Tesfaye et al., 2009). En contraste, el método de elaboración de cultivo sumergido, aunque más eficiente y ampliamente utilizado en la producción comercial, presenta la desventaja de una mayor pérdida de compuestos volátiles, lo que puede afectar el perfil aromático y la aceptación del producto final (De Ory et al., 2002).

El aroma de cada vinagre de vino se considera uno de los principales indicadores de calidad y su caracterización depende en gran medida del perfil de compuestos volátiles presentes (Rocío Ríos-Reina et al., 2019). El perfil volátil final distintivo de un vinagre es definido por diversos elementos, entre los cuales se incluyen la materia prima utilizada, el proceso de producción específico y el período de envejecimiento en barricas de madera. Todos estos factores contribuyen significativamente a las características sensoriales del producto (Chinnici et al., 2009).

Hasta donde tenemos conocimiento, el perfil volátil de los vinagres de vino producidos en Argentina no ha sido objeto de estudio, lo que representa un área de investigación que podría aportar información valiosa.

La GC-MS se ha convertido en la técnica predominante para examinar de manera detallada los compuestos volátiles presentes en los vinagres. Para llevar a cabo estos análisis de manera precisa y efectiva, es esencial realizar una extracción previa que permita concentrar adecuadamente los compuestos volátiles. Aunque muchas técnicas mencionadas en la sección 1.3.2.1 han demostrado su utilidad y efectividad en la caracterización de vinagres, la HS-SPME ha sido una de las técnicas más empleadas y reconocidas para analizar el perfil volátil de los vinagres de vino. Esta técnica ofrece beneficios significativos, ya que elimina la necesidad de disolventes de extracción y permite realizar simultáneamente los pasos de extracción y concentración en un corto

período de tiempo, lo que la convierte en una opción muy eficiente (Cristina Ubeda et al., 2023).

El análisis *non-targeted* o no dirigido juega un papel fundamental en la caracterización de los compuestos volátiles en matrices complejas como los vinagres. A diferencia de los enfoques dirigidos, en los que se buscan compuestos específicos, el análisis *non-targeted* permite explorar de manera exhaustiva y sin prejuicios todos los componentes presentes en la muestra, lo que resulta crucial para obtener un perfil completo y detallado. Esta estrategia es particularmente valiosa cuando se busca una comprensión profunda de la composición volátil, sin limitarse a compuestos previamente identificados (Cristina Ubeda et al., 2023). Sin embargo, la determinación del perfil volátil de una muestra no es una tarea sencilla debido a la complejidad de las matrices alimentarias y la amplia variedad de compuestos presentes. A pesar de ello, mediante la combinación de técnicas de extracción eficientes como la HS-SPME y el análisis *non-targeted*, seguido de un tratamiento quimiométrico adecuado, es posible reducir significativamente los tiempos tanto en el análisis de laboratorio como en el procesamiento de datos. Esta metodología integrada no solo mejora la eficiencia, sino que también proporciona una visión más completa y precisa del perfil volátil, haciendo que el proceso sea más accesible y práctico sin comprometer la calidad del análisis (Cristina Ubeda et al., 2023).

Por lo antes mencionado, dado que el vinagre de vino constituye una matriz compleja y el análisis GC-MS proporciona una abundante cantidad de información, abordar el tratamiento de los datos generados en este contexto plantea un desafío significativo. Para superar esta dificultad, la combinación de GC-MS con técnicas quimiométricas como PARAFAC2 ha demostrado ser altamente efectiva. En particular, el uso del software PARADISE® permite aplicar PARAFAC2 de forma automatizada y robusta (Baccolo et al., 2021). Este enfoque de análisis no dirigido es clave para realizar una caracterización completa de las muestras de vinagre, permitiendo identificar compuestos volátiles como marcadores de calidad mediante la Variable de Importancia para la Proyección (VIP), obtenidas mediante el algoritmo PLS-DA. Las VIPs son útiles para reducir la complejidad de los datos y refinar el modelo discriminante, eliminando características de bajo impacto y conservando las que son relevantes para el análisis (Mahieu et al., 2023).

El modelado PARAFAC2 se ha utilizado también en el análisis multiresiduo de ftalatos, realizado mediante el procedimiento HS-SPME-GC-MS, donde permitió optimizar las condiciones experimentales de extracción y ajustar el modelo PLS2 para obtener cromatogramas de calidad predefinida en muestras de agua mineral natural y aromatizada embotellada, con la detección de ftalato de dibutilo (Valverde-Som et al., 2024). Asimismo, en el análisis de migración de melamina en materiales en contacto con alimentos, la descomposición PARAFAC/PARAFAC2 en datos HPLC-DAD permitió una mejor resolución de interferencias, tanto en muestras de test como en muestras de cinética. Este enfoque multivariante resultó esencial para mejorar la identificación y cuantificación de melamina en muestras de migración (Arce et al., 2022). Además, en el análisis de compuestos volátiles en pan comercial, el sistema PARADISE® aplicó PARAFAC2 a cromatogramas obtenidos con GC-MS SPME-Arrow, permitiendo la identificación rápida de compuestos como alcoholes, ésteres y ácidos sin necesidad de procesar previamente los datos cromatográficos. Este enfoque se aplicó a muestras de pan con diferentes tipos de levadura y tiempos de reposo, lo que permitió una identificación precisa de los compuestos responsables de las diferencias observadas (Pellacani et al., 2023). En conjunto, estos estudios demuestran que el uso de PARAFAC2 es una herramienta clave para el análisis de matrices complejas y la mejora de la precisión en la identificación y cuantificación de compuestos volátiles y migrantes, y permite optimizar las condiciones experimentales y asegurar la calidad de los resultados en diversas aplicaciones analíticas.

En este contexto, el objetivo de este estudio fue realizar un análisis exhaustivo y comparar, por primera vez en la literatura científica, los perfiles volátiles característicos de diferentes vinagres de vino argentinos, teniendo en cuenta las variaciones que pueden surgir en función de los distintos procesos de producción empleados. Para lograr este objetivo, el enfoque propuesto incorporó un análisis no dirigido de las muestras mediante HS-SPME, que fue acoplada de manera eficiente a GC-MS. Este proceso se complementó con la utilización de técnicas quimiométricas avanzadas, que incluyen el método PARAFAC2 para extraer información volátil relevante y precisa, así como la técnica PLS-DA para discernir patrones específicos en los datos obtenidos. Además, se utilizó el análisis VIPs con el fin de seleccionar e identificar posibles marcadores volátiles asociados con cada tipo de vinagre de vino argentino, según su respectivo proceso de producción. Este enfoque integral y sistemático representa el primer esfuerzo de su tipo

en la caracterización y discriminación de vinagres de vino argentinos, para arrojar claridad sobre sus perfiles volátiles únicos y las distinciones significativas presentes en su producción.

### **4.3 Materiales y métodos**

#### *4.3.1 Muestras*

Se adquirió un total de 20 muestras de vinagres de vino argentinos de diversas marcas, provenientes de mercados locales y bodegas. De estas, 14 muestras correspondieron a vinagres de vino industriales, mientras que 6 fueron vinagres de vino tradicionales. No se proporciona información específica sobre la materia prima, ya que la mayoría de los vinagres de vino se elaboran a partir de una mezcla de variedades de uvas. Asimismo, esas uvas pueden provenir de diferentes regiones, por lo que tampoco se puede especificar su origen. Para todas las muestras, los valores de pH estuvieron entre 2,49 y 3,00, y la acidez total se encontró dentro del rango de 3,70 a 6,82 % de acidez total. Todas las muestras fueron almacenadas en el laboratorio durante más de 24 horas a una temperatura ambiente constante de  $25 \pm 1$  °C para estabilizar su temperatura. La medición de todas las muestras se realizó inmediatamente después de abrirlas.

#### *4.3.2 Reactivos*

Los estándares de compuestos volátiles para la identificación fueron adquiridos de diversas fuentes comerciales. Así, para el estándar interno (IS), se preparó una solución del estándar comercial 4-metil-2-pentanol preparado en etanol, obtenidos ambos de Merck (Darmstadt, Alemania). El agua Milli-Q se obtuvo mediante un sistema de purificación (Millipore, EE. UU.), según lo establecido por Ríos-Reina et al., (2018), y se almacenó a  $-20$  °C hasta su aplicación. Además, se utilizó cloruro de sodio (NaCl) adquirido en Sigma-Aldrich (Madrid, España) para mejorar el efecto *salting out* en el vial, lo que facilita el paso de compuestos volátiles al espacio de cabeza del vial. Asimismo, se determinó el índice de retención lineal (LRI) inyectando una serie de n-alcános de cadena lineal C10 a C40 (50 mg/L en n-hexano) comprados a Fluka (Madrid, España). Además, la identificación de compuestos volátiles se realizó utilizando estándares disponibles adquiridos de diversas fuentes comerciales, incluidas Merck (Darmstadt, Alemania) y Sigma-Aldrich (Madrid, España).

#### *4.3.3 Microextracción en fase sólida - espacio de cabeza y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (HS-SPME-GC-MS)*

Las condiciones fundamentales para la extracción de muestras se basaron en un método previamente validado para vinos (Úbeda et al., 2017) y vinagres de vino españoles (Rocío Ríos-Reina et al., 2018), ajustado ligeramente para mejorar la eficiencia del procedimiento. El procedimiento fue el siguiente: se introdujeron 5 mL de muestra, 1,65 g de NaCl y 10  $\mu$ L de estándar interno (IS) en un vial de vidrio de 20 mL, que se colocó en la bandeja del muestreador automático con control de temperatura a 20°C para el muestreo HS-SPME. Posteriormente, las muestras se incubaron durante 60 minutos a 62 °C con una velocidad de agitación de 250 rpm. Después de la incubación, se extrajeron compuestos volátiles del espacio de cabeza del vial exponiendo una fibra SPME de triple fase DVB/CAR/PDMS de 2 cm a 45 °C durante 40 minutos y desorbiéndola en modo *splitless* con una temperatura del inyector de 250 °C durante 240 s.

El análisis GC-MS se realizó utilizando un sistema GC Agilent 8890 acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolo Agilent 5977B (Agilent, Santa Clara, CA, EE. UU.). Se empleó una columna capilar CP-Wax (60 m  $\times$  0,25 mm) con un grosor de película de 0,25  $\mu$ m y helio como gas portador a un flujo de 1 mL/min. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 35 °C durante 5 min, luego se incrementó a 220 °C a una velocidad de 2,5 °C/min (mantenido durante 7 min). Se realizaron análisis duplicados de las muestras y se llevaron a cabo análisis de blancos con un vial de vidrio vacío después de cada análisis de muestra. Todos los datos fueron registrados utilizando el software MS ChemStation (Agilent).

#### *4.3.4 Procesamiento de datos, identificación de compuestos volátiles y análisis estadístico*

El análisis de perfiles cromatográficos se realizó en varios pasos. Inicialmente, se empleó la subrutina PARAFAC2 mediante el software PARADISE® para integrar las áreas de los compuestos volátiles e identificarlos mediante el uso de la base de datos NIST. Posteriormente, se llevó a cabo un análisis de clasificación utilizando análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA), empleando las variables de importancia en la proyección (VIPs) obtenidas para la selección de variables.

PARADISE® se destaca como una metodología poderosa para el análisis de datos cromatográficos complejos basada en PARAFAC2. Esta metodología realiza eficazmente la desconvolución simultánea de espectros de masas puros de picos y compuestos

coeluentes, calculando de manera robusta las áreas de los picos para todas las muestras. También facilita la identificación de picos utilizando espectros de masas resueltos y la biblioteca NIST MS (Johnsen et al., 2017). Además, demuestra eficacia en la corrección de la línea base y el ruido, lo que brinda la oportunidad de identificar compuestos minoritarios en perfiles volátiles complejos, como en los vinagres de vino, al tiempo que facilita los análisis estadísticos. El uso de este software implicó varios pasos. Inicialmente, los datos cromatográficos se convirtieron al formato. CDF y se exportaron al formato AIA utilizando MSD ChemStation (versión F.01.01.2317). Luego, se seleccionaron intervalos; en este estudio, se eligieron 176 intervalos a lo largo del cromatograma para ejecutar el modelado de cada intervalo con PARAFAC2, estableciendo un máximo de 8 componentes por intervalo y aplicando la restricción de no negatividad. La optimización cuidadosa de dos parámetros, el porcentaje de ajuste y el porcentaje de consistencia central, fue crucial para seleccionar el número correcto de componentes y verificar la validez del modelo. Después del modelado, se generó un informe con las áreas de los 104 picos resueltos y una identificación tentativa de cada uno, hecha al comparar los espectros de masas resueltos con la base de datos de la biblioteca NIST MS. Luego, la identificación fue evaluada tras una serie de inyecciones de estándares de alcanos y el cálculo de los índices de retención lineal (LRI) de cada compuesto, que se compararon con la biblioteca de espectros NIST (versión 2.0), los LRI de estándares de referencia, cuando estaban disponibles, y los LRIs reportados en la literatura. Posteriormente, tras la identificación, se eliminaron aquellos picos identificados como contaminantes y ruido, quedando 92 compuestos volátiles. Finalmente, los valores de área de los picos se normalizaron dividiéndolos por el valor de área del estándar interno, obteniendo así áreas relativas (AR). En este estudio, no se consideró la cuantificación de picos, ya que el objetivo fue un enfoque no dirigido para la comparación y diferenciación de muestras. No obstante, se adoptó un enfoque parcialmente dirigido al seleccionar picos relevantes.

El siguiente paso involucró la reducción del número de compuestos volátiles para seleccionar los más importantes para cada tipo de vinagre de vino. Dado que el propósito era diferenciar los vinagres de vino en función de su proceso de producción y seleccionar posibles marcadores volátiles, se implementó una estrategia de reducción de datos y selección de compuestos basada en la selección de variables de importancia en la proyección (VIPs) mediante análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales

(PLS-DA). Así, aunque el PLS-DA no fue desarrollado directamente para un enfoque de clasificación debido al número limitado de muestras, se aplicó para estudiar variables con importancia en la predicción (VIP) para la reducción y selección de datos. Se desarrollaron modelos de clasificación PLS-DA secuenciales, seleccionando compuestos volátiles con un alto valor de VIP en cada uno y considerando aquellos con un  $VIP \geq 1$  como relevantes (Mehmood et al., 2012), siguiendo la estrategia utilizada por diferentes autores (Rocío Ríos-Reina et al., 2022; Rodríguez-hernández et al., 2023; Rubio-Sánchez et al., 2023). Los modelos se construyeron y optimizaron para todas las muestras mediante la selección del mejor pretratamiento y el número óptimo de variables latentes (LV) a retener, lo que llevó al menor error de clasificación en la validación cruzada tipo “*venetian blinds*”. Además, se determinaron diferencias significativas entre los datos utilizando análisis de varianza (ANOVA) seguido de una prueba de comparación *post hoc* (prueba de Tukey) con el software INFOSTAT (FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina). El PLS-DA se realizó usando PLS Toolbox 7.9.5 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, WA, EE. UU.) en un entorno MATLAB 2016a (Mathworks). Antes de cualquier modelado, los datos fueron autoescalados. El análisis de mapa de calor se construyó usando el software MetaboAnalyst 4.0 (Xia Lab, Universidad McGill).

#### **4.4 Resultados y discusión**

##### *4.4.1 Caracterización y comparación del perfil volátil de los diferentes tipos de vinagres de vino argentinos*

En este estudio, la metodología empleada permitió la determinación de 92 compuestos volátiles en los vinagres de vino argentinos. Las Tablas 4.1 y 4.2 presentan las medias y desviaciones estándar de las áreas relativas (AR) para cada compuesto volátil en cada vinagre de vino. En cuanto a la identificación de estos compuestos, 42 de ellos fueron confirmados por espectro de masas estándar y LRI; y 18 fueron identificados de manera tentativa (TI). Además, hubo 32 compuestos con una identificación no confirmada (solo el espectro de masas coincidió con la biblioteca).

**Tabla 4.1.** Media y desviación estándar de las áreas relativas (AR) de los 92 compuestos detectados e identificados en vinagres tradicionales

Compuestos volátiles	LRI	ID	ALC		ANO		CAS		DON		HAL		TER	
			Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE
<b>Ácidos</b>														
Ácido acético	1420	A	8,94	2,06	19,1	1,06	24,4	1,37	39,7	7,52	17,7	1,66	31,5	4,97
Ácido propanoico*	1544	A	0,02	0,01	0,048	0	0,007	0	0,089	0,003	0,215	0,021	0,131	0,032
Ácido butanoico	1637	A	0,027	0,012	0,057	0	0,036	0	0,048	0,007	0,084	0,008	0,021	0
Ácido isovalérico*	1676	A	1,98	0,461	3,77	0,092	0,603	0,221	0,066	0,093	0,618	0,052	0,255	0,051
Ácido hexanoico*	1863	A	0,538	0,121	0,965	0,041	0,177	0,031	0,271	0,011	0,074	0,011	0,162	0,033
Ácido n-decanoico*	2193	C	0,271	0,081	0,373	0	0,116	0,112	1	0	0,121	0,032	0,588	0,091
Ácido octanoico*	2056	A	1,51	0,372	2,73	0,112	0,364	0,231	1,65	0,023	0,583	0,082	3,09	0,482
Ácido 4-hexil-2,5-dihidro-2,5-dioxo-3-furanacético*	2086	C	0,001	0	0,002	0	0,003	0	0,017	0,001	0,002	0	0,022	0,013
Ácido nonanoico	2126	A	0,719	0,15	0,194	0,031	np	-	0,751	0,052	0,114	0,013	0,426	0,012
Ácido sórbico	2118	C	0,089	0,021	0,292	0,101	np	-	0,016	0,012	0,001	0	0,002	0
Ácido dodecanoico*	2347	A	0,052	0,012	0,051	0	0,017	0,012	0,078	0,011	0,026	0	0,081	0,014
<b>Suma de ácidos</b>			14,2	0,61	27,6	0,312	25,7	0,441	43,7	2,26	19,6	0,512	36,3	1,48
<b>Alcoholes</b>														
Etanol*	934	A	0,681	0,112	1,01	0,042	2,24	0,121	84,8	15,7	1,67	0,152	18	2,84
2,2-Dimetil-1,3-butanodiol*	1058	C	0,006	0	0,018	0	0,019	0	0,412	0,093	0,027	0	0,19	0,041
2-Metil-1-butanol	1207	A	0,944	0,212	1,89	0,051	1,02	0,063	10,6	1,7	0,624	0,052	1,92	0,29
3-Metil-1-butanol*	1211	A	0,423	0,121	0,874	0,032	0,952	0,102	16,4	2,69	0,746	0,061	3,12	0,49
2-Heptanol	1325	A	0,002	0	0,004	0	0	0	0,007	0,001	np	-	0,019	0
1-Hexanol*	1357	A	0,005	0	0,006	0	0,013	0	0,902	0,121	0,005	0	0,087	0,012
3-Etoxipropanol*	1384	B1	0,001	0	0,003	0	0,004	0	0,026	0,004	0,024	0	0,107	0,022
2-Butooxietanol	1410	B2	0,002	0	0,001	0	0,003	0	0,009	0,001	0,001	0	0,005	0
3,4,5-Trimetil-4-heptanol	1486	C	0,001	0	0,001	0	0,003	0	0,002	0	0	0	0,003	0

2-Etilhexan-1-ol*	1492	A	0,371	0,081	0,068	0	0,099	0,061	0,642	0,099	0,047	0,01	0,177	0,01
[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol I	1554	C	0,058	0,022	0,143	0,023	0,126	0,033	1,22	0,257	0,035	0,002	0,544	0,103
[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol II*	1590	C	0,018	0	0,042	0,013	0,047	0,01	0,411	0,089	0,012	0,001	0,617	0,12
trans-Ocimenol	1659	C	0,021	0,011	0,037	0	0,015	0,002	0,023	0,001	np	-	0,015	0,002
Alcohol bencílico	1902	A	0,079	0,023	0,137	0,012	0,143	0,015	0,134	0,015	0,095	0,009	0,378	0,056
2-Feniletanol	1945	C	3,15	0,652	5,22	0,211	4,38	0,48	14,7	2,14	2,44	0,231	7,16	0,96
<b>Suma de alcoholes</b>			5,77	0,172	9,45	0,052	9,06	0,122	130	4,01	5,73	0,072	32,3	0,741
<b>Aldehídos</b>														
Nonanal	1394	A	0,054	0,012	0,032	0	0,053	0	0,208	0,055	0,084	0	0,138	0,022
3-Furaldehído*	1459	C	0,031	0,013	0,047	0	0,108	0	0,177	0,032	0,066	0,011	0,072	0,011
Benzaldehído*	1527	A	0,132	0	0,231	0,041	0,278	0,01	0,348	0,052	0,047	0,01	0,454	0,06
2,5-Dimetil-benzaldehído	1838	C	0,102	0,012	0,031	0	0,027	0,011	0,411	0,07	0,017	0	0,048	0,012
4-Propil-benzaldehído*	1850	C	0,067	0,021	0,389	0,032	0,182	0,031	0,268	0,011	0,165	0,011	0,343	0,051
3-(2,6,6-Trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal	1976	B1	0,113	0,031	0,224	0,011	0,071	0,021	0,859	0,079	0,054	0	0,567	0,091
1H-Pirrol-2-carboxaldehído	2040	B1	0,001	0	0,003	0	0	0	0,006	0,001	0,003	0	0,006	0
<b>Suma de aldehídos</b>			0,497	0,012	0,956	0,022	0,721	0,011	2,27	0,029	0,437	0	1,62	0,041
<b>Ésteres</b>														
Acetato de etilo	875	A	4,198	0,59	9,39	0,192	8,12	0,151	2,75	0,449	0,741	0,082	6,86	0,551
Acetato de isobutilo	1002	A	0,173	0,011	0,634	0,042	0,564	0,061	0,416	0,052	0,671	0,072	0,517	0,051
Isovalerato de etilo	1054	A	0,052	0	0,205	0,022	0,036	0,012	0,082	0,018	0,027	0	0,118	0,022
Acetato de 2-metilbutilo	1106	A	1,31	0,032	4,36	0,252	1,85	0,112	1,19	0,215	0,389	0,053	0,581	0,091
Acetato de isoamilo*	1111	A	1,12	0,012	4,34	0,072	0,471	0,052	2,29	0,322	0,086	0,022	2,22	0,323
Hexanoato de etilo	1226	A	0,008	0	0,023	0	0,001	0	0,004	0	0,009	0	0,026	0
Butirato de isoamilo*	1293	B1	0,895	0,151	2,33	0,213	0,134	0,031	0,415	0,065	0,611	0,09	0,425	0,07
Heptanoato de etilo	1329	A	0,122	0	0,261	0,022	0,081	0,011	0,265	0,042	0,199	0,021	0,409	0,062
Lactato de etilo*	1340	A	0,017	0	0,029	0	0,045	0,012	0,006	0	0,02	0	0,017	0
Hexanoato de 2-propenilo	1363	B1	0,143	0	0,334	0,03	0,255	0,02	0,134	0,022	0,084	0,01	0,01	0

Diacetato de 2,3-butanodiol I*	1375	C	0,031	0,01	0,059	0	0,057	0	0,06	0,01	0,039	0	0,014	0
Diacetato de 2,3-butanodiol II*	1479	B1	0,008	0	0,015	0	0,002	0	0,008	0,001	0,005	0	0,004	0
Acetato de 2,4-dimetil-3-pentilo	1495	C	0,009	0	0,017	0	0,024	0,01	0,005	0	0,033	0	0,012	0
Diacetato de 1,2-propileno*	1506	B1	0,003	0	0,006	0	0,012	0	0,001	0	0,004	0	0,002	0
Hidroxipropanoato de etilo*	1516	B1	0,015	0	0,025	0	0,028	0,012	0,007	0,001	0,017	0	0,019	0
Diacetato de 2,3-butanodiol III	1518	C	0,012	0	0,021	0	0,014	0	0,032	0,013	0,039	0,012	0,027	0
Acetato de metoxipropilo	1566	C	0,072	0,021	0,142	0,013	0,117	0,021	0,165	0,021	0,013	0	0,103	0,011
Acetato de 2-hidroxi-1-metiletilo	1621	C	0,004	0	0,007	0	0,004	0	0,012	0,001	0,005	0	0,011	0
Diacetato de 1,3-propileno I*	1659	B1	0,102	0,022	0,177	0,01	0,156	0,02	0,191	0,03	0,087	0,01	0,279	0,03
Acetato de bencilo	1737	B1	0,113	0,03	0,209	0,01	0,062	0,01	0,088	0,01	0,168	0,02	0,079	0,01
Diacetato de 1,3-propileno II	1756	C	0,044	0,01	0,084	0,01	0,02	0	0,067	0,01	0,03	0	0,081	0,01
Salicilato de metilo	1790	A	0,01	0	0,02	0	0,036	0,01	0,027	0,002	0,022	0	0,023	0
Fenilacetato de etilo	1795	A	0,123	0,03	0,216	0,01	0,116	0,02	0,158	0,029	0,124	0,01	0,164	0,03
Acetato de fenetilo	1837	B1	4,26	0,98	7,74	0,24	7,02	0,28	10,1	1,7	3,29	0,34	2,31	0,29
Propanoato de 3-hidroxi-2,4,4-trimetilpentilo*	1885	C	0,154	0,04	0,061	0,02	0,062	0,02	0,01	0,001	0,011	0,002	0,013	0,002
Butirato de $\alpha$ -fenetilo*	1982	B1	0,006	0	0,028	0,02	0,031	0	0,005	0	0,016	0	0,022	0
3-Hidroxi-3-metilbutanoato de etilo	2004	C	0,016	0	0,031	0	0,02	0,01	0,018	0,003	0,027	0,004	0,02	0,003
Cinamato de etilo*	2106	A	0,004	0	0,048	0,02	0,079	0,02	0,114	0,022	0,064	0,02	0,07	0,01
5-Oxooxolano-2-carboxilato de etilo*	2177	C	0,002	0	0,003	0	0,006	0,003	0,004	0	0,007	0,001	0,003	0,001
Antranilato de metilo*	2178	C	0,005	0	0,059	0,03	0,02	0	0,014	0,002	0,005	0	0,022	0

**Suma de ésteres**

13 0,2 30,9 0,07 27,9 0,27 25,6 0,343 8,57 0,32 14,7 0,35

**Hidrocarburos**

Tetradecano*	1395	B1	0,007	0	0,009	0	0,02	0	0	0	0,01	0	0,004	0
Hexadecano*	1596	A	0,006	0	0,01	0	0,012	0	0,022	0,004	0,008	0	0,014	0
Octadecano	1799	A	0,002	0	0,006	0	0,008	0	0,014	0,002	0,012	0	0,01	0
Eicosano	2000	A	0,001	0	0,002	0	0,004	0	0,008	0	0,009	0	0,014	0
<b>Suma de hidrocarburos</b>			0,016	0	0,026	0	0,044	0	0,044	0,006	0,03	0,01	0,042	0,01

**Cetonas**

Acetoína	1286	A	0,135	0,03	0,297	0,02	0,206	0,04	0,149	0,029	0,11	0,01	0,174	0,03
2-Nonanona*	1387	A	0,001	0	0,002	0	0,001	0	0,008	0,002	0,001	0	0,003	0
2-Acetilfurano	1482	A	0,002	0	0,004	0	0,004	0	0,008	0,001	0,002	0	0,011	0
4-Hidroxi-2-butanona	1578	C	0,17	0,04	0,335	0,01	0,295	0,07	0,454	0,071	0,2	0,03	0,518	0,06
1-(2,3,6-Trimetilfenil)-3-buten-2-ona	2100	C	0,46	0,08	0,713	0	0,596	0,014	2,64	0,301	0,232	0,022	0,876	0,111
1-(2-Hidroxi-5-metilfenil)-etanona	2157	C	0,006	0	0,011	0	0,018	0,003	0,003	0,001	0,01	0,001	0,015	0,003
<b>Suma de cetonas</b>			<b>0,775</b>	<b>0,03</b>	<b>1,36</b>	<b>0,03</b>	<b>1,09</b>	<b>0,12</b>	<b>3,11</b>	<b>0,391</b>	<b>0,95</b>	<b>0,12</b>	<b>2,64</b>	<b>0,11</b>

**Lactonas**

$\gamma$ -Nonanolactona	2046	A	0,021	0,01	0,037	0	0,022	0	0,028	0,005	0,025	0	0,032	0
Lactona de whiskey cis*	1994	A	0,001	0	0,001	0	0	0	0,005	0	0,004	0	0,002	0
$\delta$ -Dodecalactona	2321	C	0,005	0	0,007	0	0,003	0	0,01	0,003	0,006	0	0,004	0
<b>Suma de lactonas</b>			<b>0,027</b>	<b>0</b>	<b>0,045</b>	<b>0</b>	<b>0,025</b>	<b>0,01</b>	<b>0,043</b>	<b>0,008</b>	<b>0,035</b>	<b>0,01</b>	<b>0,038</b>	<b>0,01</b>

**Terpenos**

Óxido de linalol cis*	1450	B	0,047	0,01	0,071	0	0,061	0,01	0,114	0,017	0,031	0	0,063	0,01
Óxido de nerol	1472	B1	0,002	0	0,002	0	0	0	0,004	0,001	0,006	0	0,005	0
Óxido de linalol trans*	1479	B1	0,024	0,01	0,041	0	0,031	0	0,098	0,016	0,014	0	0,081	0,01
Hotrienol*	1608	B1	0,001	0	0,001	0	0,002	0	0,004	0,001	0,003	0	0,011	0
4-Terpineol	1615	A	0,021	0	0,069	0	0,085	0,02	0,064	0,009	0,045	0	0,024	0
$\alpha$ -Terpineol	1715	A	0,028	0,01	0,056	0,01	0,051	0,01	0,077	0,011	0,047	0,01	0,029	0
<b>Suma de terpenos</b>			<b>0,123</b>	<b>0</b>	<b>0,239</b>	<b>0</b>	<b>0,229</b>	<b>0,04</b>	<b>0,358</b>	<b>0,055</b>	<b>0,206</b>	<b>0,01</b>	<b>0,251</b>	<b>0,04</b>

**Fenoles volátiles**

4-Etilguaicol	2035	A	0,143	0,04	0,286	0,01	0,115	0,03	0,273	0,03	0,074	0,01	0,212	0,02
4-Etilfenol	2133	A	0,534	0,12	0,958	0,04	0,753	0,19	1,431	0,268	0,519	0,07	0,776	0,11
Chavicol	2240	C	0,01	0	0,018	0	0,006	0	0,01	0,001	0,014	0	0,005	0
N,N'-di-Benzoyloxiheptanediamida	2346	C	0,146	0,03	0,326	0,04	0,231	0,025	0,411	0,047	0,174	0,017	0,15	0,019
<b>Suma de fenoles volátiles</b>			<b>0,832</b>	<b>0,04</b>	<b>1,589</b>	<b>0,09</b>	<b>1,105</b>	<b>0,07</b>	<b>2,125</b>	<b>0,3</b>	<b>0,819</b>	<b>0,1</b>	<b>1,413</b>	<b>0,14</b>

**Otros compuestos**

Tetrahydro-2,2-dimetil-5-(1-metil-1-propenil)-furan	1241	C	0,013	0	0,029	0	0,024	0,01	0,021	0,003	0,017	0	0,02	0
4,5-Dihidro-5,5-dimetil-4-isopropilidene-1H-pirazol	1410	C	0,002	0	0,002	0	0,004	0	0,008	0,001	0,005	0	0,001	0
4-Etil-2-pentadecyl-1,3-dioxolano	1411	C	0,001	0	0	0	0,003	0	0,008	0,001	0,004	0	0,003	0
Naftaleno	1758	A	0,012	0	0,057	0	0,029	0	0,02	0,002	0,048	0	0,065	0,01
TDN	1758	A	0,088	0,03	0,233	0,01	0,136	0,02	0,132	0,016	0,113	0,01	0,156	0,02
6-Etenil-tetrahydro-2,2,6-trimetil-2H-piran-3-ol	1777	C	0,006	0	0,012	0	0,012	0	0,011	0,002	0,013	0,002	0,018	0,002
<b>Suma de otros compuestos</b>			0,122	0,01	0,334	0,01	0,212	0,02	0,35	0,048	0,327	0,03	0,466	0,04

\*LRI: Valores experimentales del Índice de Retención Lineal estimados mediante regresión lineal. ID: Fiabilidad de la identificación: A. El espectro de masas y el LRI coincidieron con los estándares; B. El espectro de masas coincidió con la base de datos de espectros de masas y el LRI coincidió con los datos de la literatura: 1 Centro Nacional de Información Biotecnológica (2004); 2 Rivas-Cañedo et al., 2009; C. El espectro de masas coincidió con la base de datos de espectros de masas. Media AR: Valores medios de áreas relativas; DE: Desviación estándar. \*38 compuestos seleccionados para el 2º PLS-DA. ALC: Alcazar; ANO: La Anónima; CAS: Casalta; DON: Don Pedro; HAL: Halconero; TER: Terrasana

**Tabla 4.2.** Media y desviación estándar de las áreas relativas (AR) de los 92 compuestos detectados e identificados en vinagres industriales.

Compuestos volátiles	LRI	ID	CAR		COM		COO		DOS		FAV		GRE		MEN	
			Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE
<b>Ácidos</b>																
Ácido acético	1420	A	20,6	0,391	32,2	8,97	22,5	0,846	25,3	4,75	27,3	6,85	43,9	10,3	26,8	2,09
Ácido propanoico *	1544	A	0,056	0,004	0,334	0,093	0,06	0,003	0,138	0,044	0,09	0,03	0,095	0,016	0,128	0,01
Ácido butanoico	1637	A	0,039	0	0,116	0,032	0,04	0,001	0,089	0,027	0,148	0,041	0,089	0,017	0,113	0,007
Ácido isovalérico *	1676	A	3,62	0,075	4,39	1,25	4,06	0,069	4,92	0,999	2,22	0,65	3,44	0,614	4,2	0,139
Ácido hexanoico *	1863	A	0,863	0,025	0,586	0,189	0,958	0,012	0,82	0,252	0,31	0,095	0,836	0,118	0,927	0,053
Ácido n-decanoico *	2193	C	1	0,079	0,594	0,22	1,1	0,075	1,34	0,422	0,428	0,1	1,27	0,171	1	0,001
Ácido octanoico *	2056	A	3,26	0,168	3,49	1,09	3,7	0,026	3,86	0,933	0,739	0,217	5,35	0,914	4,39	0,17
Ácido 4-hexil-2,5-dihidro-2,5-dioxo-3-furanacético *	2086	C	0,004	0	0,013	0,005	0,006	0	0,11	0,028	0,004	0,001	0,013	0,004	0,014	0
Ácido nonanoico	2126	A	0,251	0,027	0,215	0,05	0,299	0,03	0,679	0,134	0,172	0,011	0,182	0,067	0,306	0,033
Ácido sórbico	2118	C	0,066	0,007	0,06	0,042	0,077	0,003	0,004	0,005	np	-	0,061	0	0,059	0,009
Ácido dodecanoico *	2347	A	0,069	0,002	0,08	0,036	0,093	0,014	0,099	0,026	0,07	0,011	0,078	0,005	0,113	0,019
<b>Suma de ácidos</b>			<b>29,87</b>	<b>0,118</b>	<b>42,093</b>	<b>2,652</b>	<b>32,98</b>	<b>0,249</b>	<b>37,372</b>	<b>1,394</b>	<b>31,535</b>	<b>2,149</b>	<b>55,374</b>	<b>3,065</b>	<b>38,088</b>	<b>0,622</b>
<b>Alcoholes</b>																
Etanol *	934	A	1,59	0,084	4,21	1,11	1,63	0,057	2,1	0,478	2,54	0,612	4,92	1,06	1,11	0,084
2,2-Dimetil-1,3-butanodiol *	1058	C	0,021	0,004	0,038	0,012	0,022	0,001	0,018	0,006	0,047	0,007	0,053	0,012	0,025	0,003
2-Metil-1-butanol	1207	A	2,16	0,01	1,51	0,437	2,41	0,057	2,39	0,573	1,69	0,435	1,76	0,371	1,68	0,088
3-Metil-1-butanol *	1211	A	0,985	0,011	1,06	0,311	1,07	0,029	1,02	0,272	2	0,534	1,44	0,278	0,578	0,036
2-Heptanol	1325	A	0,008	0,001	0,001	0	0,01	0	0,006	0,002	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0
1-Hexanol *	1357	A	0,015	0,001	0,003	0	0,016	0	0,005	0,002	0,013	0,003	0,039	0,007	0,004	0
3-Etoxipropanol*	1384	B1	0,004	0	0,025	0,007	0,005	0	0,007	0,002	0,04	0,011	0,007	0,002	0,009	0,001
2-Butoxietanol	1410	B2	0	0	0,007	0,002	0	0	0,002	0	0,003	0	0,004	0	0,004	0
3,4,5-Trimetil-4-heptanol	1486	C	0	0	0,002	0,001	0,001	0	0,002	0	0,005	0,001	0,002	0	0,002	0
2-Etilhexan-1-ol *	1492	A	0,073	0,006	0,226	0,004	0,121	0,065	0,138	0,053	0,07	0,003	0,128	0,004	0,134	0,045

[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol I	1554	C	0,137	0,014	0,214	0,061	0,13	0,008	0,194	0,066	0,253	0,073	0,328	0,075	0,269	0,054
[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol II*	1590	C	0,046	0,004	0,074	0,021	0,045	0,003	0,087	0,032	0,172	0,049	0,125	0,031	0,11	0,021
Ocimenol	1659	C	0,033	0,001	0,024	0,02	0,031	0	0,122	0,034	0,087	0,027	0,127	0,014	0,06	0,003
Alcohol bencílico	1902	A	0,14	0,005	0,197	0,063	0,158	0,002	0,255	0,057	0,359	0,099	0,275	0,051	0,198	0,012
2-Feniletanol	1945	C	4,56	0,176	6,37	2	5,23	0,036	6,24	0,999	8,28	2,16	8,36	1,61	5,08	0,285
<b>Suma de alcoholes</b>			9,77	0,046	13,9	0,548	10,8	0,024	12,6	0,286	15,5	0,551	17,5	0,46	9,28	0,072
<b>Aldehídos</b>																
Nonanal	1394	A	0,019	0,003	0,065	0,054	0,026	0,001	0,058	0,005	0,066	0,01	0,07	0	0,062	0,003
3-Furaldehído *	1459	C	0,023	0,001	0,566	0,16	0,027	0,001	0,253	0,019	0,077	0,013	0,088	0,028	0,176	0,004
Benzaldehído *	1527	A	0,203	0,003	0,69	0,205	0,257	0,037	0,237	0,03	0,761	0,149	0,39	0,07	0,299	0,012
2,5-Dimetil-benzaldehído	1838	C	0,03	0	0,045	0,013	0,036	0,002	0,325	0,003	0,053	0,008	0,061	0,012	0,033	0,001
4-Propil-benzaldehído *	1850	C	0,496	0,076	0,38	0,068	0,455	0,006	0,312	0,037	0,418	0,072	1	0,097	0,434	0,019
3-(2,6,6-Trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal	1976	B1	0,255	0,011	0,323	0,098	0,279	0,005	0,306	0,121	0,167	0,057	0,35	0,035	0,347	0,026
1H-Pirrol-2-carboxaldehído	2040	B1	0,001	0	0,108	0,034	0,001	0	0,011	0,003	0,001	0	0,003	0	0,009	0
<b>Suma de aldehídos</b>			1,02	0,028	2,17	0,07	1,08	0,013	1,5	0,042	1,54	0,054	1,96	0,037	1,36	0,01
<b>Ésteres</b>																
Acetato de etilo	875	A	12,8	0,602	29,1	8,21	14,7	0,233	16	3,77	15,5	3,69	36,8	8,81	10,1	0,44
Acetato de isobutilo	1002	A	0,631	0,124	0,513	0,148	0,729	0,019	0,694	0,256	0,42	0,086	0,677	0,167	0,614	0,024
Isovalerato de etilo	1054	A	0,197	0,054	0,313	0,097	0,231	0,006	0,228	0,077	0,063	0,011	0,2	0,054	0,115	0,005
Acetato de 2-metilbutilo	1106	A	4,71	0,802	2,09	0,661	5,59	0,162	4,28	1,38	2,15	0,463	3,19	0,77	3,57	0,066
Acetato de isoamilo *	1111	A	4,4	0,864	3,13	0,998	5,33	0,196	3,45	1,58	6,56	1,39	6,97	1,73	2,16	0,342
Hexanoato de etilo	1226	A	0,027	0,006	0,034	0,011	0,031	0,001	0,023	0,008	0,019	0,002	0,072	0,019	0,013	0
Butirato de isoamilo *	1293	B1	0,766	0,282	0,001	0,002	1,01	0,007	0,006	0,003	0,005	0	0,011	0,003	0,396	0,013
Heptanoato de etilo	1329	A	0,391	0,104	0,004	0,001	0,531	0,009	np	-	0,008	0	0,005	0	0,025	0
Lactato de etilo *	1340	A	0,054	0,001	0,038	0,011	0,066	0,002	0,029	0,007	0,277	0,075	0,258	0,056	0,013	0,001
Hexanoato de 2-propenilo	1363	B1	0,561	0,122	np	-	0,73	0,013	0,001	0,001	0,002	0	0,004	0,001	0,038	0,001
2,3-Butanedil diacetato I *	1375	C	0,074	0,001	0,292	0,084	0,082	0,001	0,152	0,035	0,164	0,042	0,207	0,045	0,197	0,01

2,3-Butanedil diacetato II *	1479	B1	0,016	0,001	0,044	0,013	0,018	0	0,031	0,007	0,018	0,004	0,02	0,003	0,051	0,002
2,4-Dimetil-3-pentil acetato	1495	C	0,016	0,001	0,055	0,017	0,018	0	0,02	0,005	0,012	0,002	0,024	0,003	0,048	0,003
Diacetato de 1,2-propileno *	1506	B1	0,005	0,001	0,008	0,002	0,004	0	0,004	0	0,014	0,003	0,008	0,001	0,008	0,001
Ácido 2-hidroxi-caproico de etilo *	1516	B1	0,028	0	0,028	0,008	0,031	0	0,032	0,008	0,019	0,005	0,066	0,01	0,099	0,004
2,3-Butanedil diacetato III	1518	C	0,02	0,001	0,057	0,017	0,022	0	0,034	0,007	0,011	0,003	0,023	0,004	0,054	0,003
Metoxipropil acetato	1566	C	0,134	0,002	0,288	0,085	0,143	0,001	0,222	0,06	0,125	0,032	0,22	0,048	0,308	0,025
Acetato de 2-hidroxi-1-metiletil	1621	C	0,004	0,001	0,015	0,005	0,004	0,002	0,006	0,001	0,003	0	0,013	0,005	0,01	0,004
Diacetato de 1,3-propileno I *	1659	B1	0,294	0,011	0,629	0,185	0,341	0,001	0,385	0,067	0,5	0,13	0,082	0,017	0,659	0,031
Acetato de bencilo	1737	B1	0,234	0,01	0,348	0,114	0,266	0,002	0,318	0,057	0,354	0,087	0,397	0,067	0,305	0,004
Diacetato de 1,3-propileno II	1756	C	0,142	0,002	0,342	0,103	0,155	0,008	0,23	0,062	0,417	0,119	0,057	0,012	0,347	0,025
Salicilato de metilo	1790	A	0,048	0,004	0,043	0,015	0,053	0,003	0,11	0,02	0,029	0,007	0,077	0,009	0,078	0,004
Fenilacetato de etilo	1795	A	0,261	0,003	0,598	0,195	0,271	0,005	0,431	0,091	0,219	0,055	0,855	0,145	0,255	0
Feniletilacetato	1837	B1	6,97	0,355	9,2	2,92	7,93	0,093	8,24	1,3	8,86	2,25	11,2	2,06	7,52	0,089
3-Hidroxi-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato *	1885	C	0,051	0,014	0,046	0,024	0,051	0,012	0,061	0,027	0,075	0,022	0,084	0,007	0,058	0,009
Butirato de $\alpha$ -feniletilo *	1982	B1	0,007	0	0,043	0,019	0,009	0	0,006	0,002	0,005	0,001	0,006	0,001	0,011	0,002
Étil 3-hidroxi-3-metilbutanoato	2004	C	0,006	0	0,018	0,006	0,006	0	0,008	0,003	0,013	0,005	0,041	0,004	0,263	0,01
Cinamato de etilo *	2106	A	0,004	0	0,042	0,004	0,006	0	0,008	0,003	0,002	0	0,001	0	0,019	0,005
Étil 5-oxooxolano-2-carboxilato *	2177	C	0,004	0	0,004	0,001	0,004	0	0,002	0,001	0,007	0,002	0,013	0,002	0,001	0
Metil anthranilato	2178	C	0,003	0,001	0,057	0,01	0,007	0,001	0,013	0,002	0,003	0,001	0	0	0,032	0,02
<b>Suma de ésteres</b>			<b>32,9</b>	<b>0,233</b>	<b>47,4</b>	<b>1,56</b>	<b>38,3</b>	<b>0,06</b>	<b>35</b>	<b>0,784</b>	<b>35,9</b>	<b>0,787</b>	<b>61,6</b>	<b>1,625</b>	<b>27,3</b>	<b>0,097</b>
<b>Hidrocarburos</b>																
Tetradecano *	1395	B1	0,015	0,003	0,027	0,002	0,021	0	0,021	0,001	0,047	0,02	0,082	0,043	0,014	0,002
Hexadecano *	1596	A	0,012	0,003	0,044	0,008	0,022	0	0,021	0,005	0,041	0,006	0,147	0,065	0,013	0
Octadecano	1799	A	0,006	0,002	0,032	0,008	0,007	0	0,014	0,001	0,12	0,044	0,009	0,001	0	0
Eicosano	2000	A	0,001	0	0,015	0,005	0,002	0	0,009	0,004	0,005	0,001	0,042	0,01	0,003	0
<b>Suma de hidrocarburos</b>			<b>0,033</b>	<b>0,001</b>	<b>0,118</b>	<b>0,003</b>	<b>0,052</b>	<b>0,001</b>	<b>0,065</b>	<b>0,002</b>	<b>0,106</b>	<b>0,008</b>	<b>0,391</b>	<b>0,027</b>	<b>0,039</b>	<b>0,001</b>
<b>Cetonas</b>																

Acetoin	1286	A	0,383	0,015	1,08	0,297	0,411	0,016	0,716	0,147	1,48	0,374	1,83	0,445	0,827	0,079
2-Nonanona *	1387	A	0,003	0,001	0,002	0	0,003	0	0,004	0,001	0,004	0	0,007	0,002	0,004	0
2-Acetilfurano	1482	A	0,002	0	0,001	0	0,002	0	0,001	0	0,061	0,011	0,001	0	0,001	0
4-Hidroxi-2-butanona	1578	C	0,386	0,004	0,493	0,14	0,425	0,013	0,53	0,134	0,444	0,116	0,581	0,122	0,635	0,038
1-(2,3,6-Trimetilfenil)-3-buten-2-ona	2100	C	0,697	0,022	1,11	0,311	0,838	0,009	0,965	0,026	1,22	0,268	1,7	0,435	0,83	0,026
1-(2-Hidroxi-5-metilfenil)-etanona	2157	C	0,014	0,001	0,04	0,014	0,015	0	0,043	0,017	0,035	0,013	0,025	0,001	0,046	0
<b>Suma de cetonas</b>			1,48	0,009	2,74	0,147	1,69	0,007	2,25	0,067	3,19	0,159	4,21	0,215	2,34	0,031
<b>Lactonas</b>																
$\gamma$ -Nonanolactona	2046	A	0,039	0,003	0,105	0,033	0,044	0,001	0,053	0,016	0,053	0,017	0,143	0,013	0,066	0,002
Lactona de whiskey cis*	1994	A	0,006	0,001	0,002	0,001	0,005	0	0,004	0,002	0,002	0,001	0,005	0	0,003	0
$\delta$ -Dodecalactona	2321	C	0,021	0,003	0,031	0,013	0,023	0,003	0,029	0,009	0,006	0,002	0,037	0	0,032	0,001
<b>Suma de lactonas</b>			0,066	0,001	0,139	0,017	0,073	0,002	0,087	0,007	0,061	0,009	0,186	0,008	0,1	0,001
<b>Terpenos</b>																
Óxido de linalol cis*	1450	B	0,113	0,002	0,176	0,054	0,122	0,002	0,769	0,208	1,011	0,277	0,378	0,052	0,212	0,011
Óxido de nerol	1472	B1	0,013	0,001	0,003	0,001	0,015	0	0,186	0,037	0,134	0,029	0,1	0,018	0,008	0
Óxido de linalol trans*	1479	B1	0,068	0,001	0,099	0,03	0,074	0,001	0,34	0,09	0,447	0,121	0,151	0,021	0,114	0,007
Hotrienol*	1608	B1	0,009	0	0,001	0	0,01	0	0,071	0,017	0,302	0,089	0,107	0,028	0,004	0
4-Terpineol	1615	A	0,01	0	0,006	0,002	0,008	0,001	0,025	0,007	0,391	0,057	0,034	0,007	0,013	0
$\alpha$ -Terpineol	1715	A	0,061	0,001	0,042	0,015	0,068	0,002	0,126	0,037	0,265	0,067	0,199	0,05	0,065	0,005
<b>Suma de terpenos</b>			0,247	0,001	0,32	0,023	0,275	0,001	1,14	0,083	2,28	0,09	0,768	0,019	0,4	0,004
<b>Fenoles volátiles</b>																
4-Etilguaicol	2035	A	0,278	0,024	0,149	0,048	0,313	0,009	0,033	0,012	0,105	0,034	0,888	0,112	0,091	0,007
4-Etilfenol	2133	A	0,785	0,06	0,945	0,308	0,896	0,007	0,133	0,058	0,458	0,148	2,491	0,292	0,387	0,029
Chavicol	2240	C	0,017	0,003	0,023	0,008	0,019	0,001	0,006	0,002	np	-	0,039	0,001	0,017	0,002
N,N'-di-Benzoyloxy-heptanediamide	2346	C	0,128	0,009	0,144	0,052	0,144	0,005	0,089	0,032	0,142	0,043	0,263	0,021	0,316	0,008
<b>Suma de fenoles volátiles</b>			1,2	0,115	1,26	0,275	1,37	0,004	0,262	0,102	0,706	0,161	3,68	0,115	4,81	0,104
<b>Otros compuestos</b>																

Tetrahydro-2,2-dimetil-5-(1-metil-1-propenil)-furan	1241	C	0,037	0,002	0,011	0,004	0,035	0,002	0,094	0,027	0,079	0,018	0,103	0	0,058	0,004
4,5-Dihidro-5,5-dimetil-4-isopropylidene-1H-pyrazole	1410	C	0,002	0	0,004	0,002	0,003	0	0,005	0,001	0,004	0	0,007	0,001	0,006	0
4-Etil-2-pentadecyl-1,3-dioxolano	1411	C	0	0	0,002	0,001	np	0	0	0,001	0	0,001	0	0,001	0	0
Naftaleno	1758	A	0,055	0,004	0,078	0,024	0,075	0,006	0,05	0,01	0,073	0,015	0,16	0,034	0,061	0,003
TDN	1758	A	0,195	0,006	0,062	0,02	0,209	0,009	0,248	0,063	0,202	0,054	0,665	0,07	0,473	0,033
6-Etenil-tetrahydro-2,2,6-trimetil-2H-piran-3-ol	1777	C	0,024	0,001	0,035	0,011	0,026	0	0,116	0,037	0,257	0,075	0,055	0,007	0,036	0,001
<b>Suma de otros compuestos</b>			0,31	0	0,19	0,01	0,35	0	0,51	0,02	0,62	0,03	0,99	0,03	0,64	0,01

\*LRI: Valores experimentales del Índice de Retención Lineal estimados mediante regresión lineal. ID: Fiabilidad de la identificación: A. El espectro de masas y el LRI coincidieron con los estándares; B. El espectro de masas coincidió con la base de datos de espectros de masas y el LRI coincidió con los datos de la literatura: 1 Centro Nacional de Información Biotecnológica (2004); 2 Rivas-Cañedo et al., 2009; C. El espectro de masas coincidió con la base de datos de espectros de masas. Media AR: Valores medios de áreas relativas; DE: Desviación estándar. \*38 compuestos seleccionados para el 2º PLS-DA. CAR: Carrefour; COM: Comensal; COO: Cooperativa; DOS: Dos Anclas; FAV: Favinco; GRE: Great Value; MEN: Menoyo

**Tabla 4.2.** Continuación.

Compuestos volátiles	LRI	ID	MEB		MOL		PAM		PRI		SIL		SUR		ZUE	
			Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE	Media AR	±DE
<b>Ácidos</b>																
Ácido acético	1420	A	21,6	1,08	14,5	2,37	28,7	0,109	5,63	0,117	17,6	0,794	32,4	0,257	57,4	0,236
Ácido propanoico *	1544	A	0,041	0,003	0,063	0,013	0,041	0,002	np	-	0,006	0,009	0,295	0,022	0,281	0,006
Ácido butanoico	1637	A	0,085	0,012	0,06	0,01	0,028	0,002	np	-	0,014	0,007	0,75	0,043	0,111	0,002
Ácido isovalérico *	1676	A	3,14	0,371	3,21	0,501	0,484	0,022	np	-	np	-	4,77	0,225	8,37	0,199
Ácido hexanoico *	1863	A	0,686	0,107	0,708	0,096	0,816	0,023	np	-	0,03	0,009	2	0,114	2,64	0,039
Ácido n-decanoico *	2193	C	0,276	0,065	1,15	0,172	0,755	0,057	0,019	0,001	0,088	0,018	1,51	0,324	0,89	0,165
Ácido octanoico *	2056	A	1,05	0,196	2,83	0,404	3,14	0,161	0,054	0,011	0,202	0,057	5,93	0,474	11	0,042
Ácido 4-hexil-2,5-dihidro-2,5-dioxo-3-furanacético *	2086	C	0,002	0	0,015	0,001	0,013	0,001	np	-	np	-	0,024	0,005	0,039	0,006
Ácido nonanoico	2126	A	0,547	0,104	1,75	0,333	0,243	0,005	0,057	0,012	0,187	0,038	0,323	0,09	0,475	0,106
Ácido sórbico	2118	C	0,002	0,003	0,018	0,005	0,014	0,004	0,81	0,247	3,62	1,66	0,199	0,06	0,058	0,024
Ácido dodecanoico *	2347	A	0,072	0,022	0,083	0,026	0,07	0,013	0,007	0,002	0,037	0,005	0,071	0,008	0,063	0,012
<b>Suma de ácidos</b>			27,5	0,321	24,4	0,694	34,3	0,325	6,57	0,467	21,8	2,62	48,3	0,749	81,4	0,708
<b>Alcoholes</b>																
Etanol *	934	A	0,593	0,027	0,954	0,125	12,5	0,315	0,41	0,061	2,64	1,23	5,52	0,528	10,3	0,506
2,2-Dimetil-1,3-butanodiol *	1058	C	0,014	0,002	0,007	0,002	0,053	0,005	0	0	0,008	0,004	0,12	0,002	0,036	0,007
2-Metil-1-butanol	1207	A	0,82	0,097	1,39	0,225	2,28	0,123	0,083	0,008	0,185	0,052	2,83	0,12	3,16	0,085
3-Metil-1-butanol *	1211	A	0,322	0,043	0,529	0,085	4,15	0,22	0,01	0,002	0,048	0,019	2,62	0,122	2,34	0,035
2-Heptanol	1325	A	0	0	0,004	0	0,001	0	np	-	0,001	0,001	0,008	0,001	0,221	0,003
1-Hexanol *	1357	A	0,001	0	0,003	0	0,04	0,002	0,03	0,005	0,057	0,021	0,009	0	0,024	0,001
3-Etoxipropanol*	1384	B1	0,002	0	0,007	0,001	0,031	0,001	0	0	0,015	0,001	0,042	0	0,042	0
2-Butooxietanol	1410	B2	0,002	0	0,003	0	0,004	0	0,001	0	0,006	0,002	0,013	0,001	0,002	0,003
3,4,5-Trimetil-4-heptanol	1486	C	0,001	0	0,001	0	0,002	0	np	-	0,001	0	0,266	0,025	0,004	0
2-Etilhexan-1-ol *	1492	A	0,066	0,032	0,142	0,019	0,147	0,029	0,099	0,018	0,111	0,037	0,201	0,023	0,33	0,029

[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol I	1554	C	0,225	0,003	0,123	0,026	0,387	0,002	np	-	0	0	0,224	0,026	0,24	0,001
[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol II*	1590	C	0,076	0,003	0,046	0,009	0,102	0,001	0	0	0,134	0,012	0,088	0,002	0,088	0,002
Ocimenol	1659	C	0,042	0,009	0,06	0	0,086	0,002	np	-	0,003	0,001	0,068	0,012	0,587	0,082
Alcohol bencílico	1902	A	0,103	0,009	0,172	0,026	0,248	0,008	0,002	0	0,007	0,001	0,268	0,017	0,126	0,001
2-Feniletanol	1945	C	2,72	0,226	3,46	0,51	11,3	0,411	0,083	0,041	0,238	0,009	6,84	0,316	5,65	0,105
<b>Suma de alcoholes</b>			4,98	0,058	6,91	0,134	31,4	1,3	0,72	0,2	3,3	1,306	19,1	1,33	23,2	1,25
<b>Aldehídos</b>																
Nonanal	1394	A	0,053	0,012	0,117	0,015	0,039	0	0,014	0,008	0,028	0,004	0,119	0,076	0,451	0,361
3-Furaldehído *	1459	C	0,429	0,034	0,185	0,023	0,345	0,027	0,008	0,001	0,014	0,003	0,79	0,01	1,36	0,097
Benzaldehído *	1527	A	0,202	0,016	0,285	0,021	1,48	0,069	0,114	0,023	0,252	0,072	0,166	0,005	1,78	0,059
2,5-Dimetil-benzaldehído	1838	C	0,078	0,014	0,909	0,196	0,06	0,004	0,003	0	0,013	0,004	0,05	0,001	0,056	0,001
4-Propil-benzaldehído *	1850	C	0,251	0,035	0,095	0,012	0,489	0,039	0,202	0,026	0,766	0,32	0,344	0,025	0,393	0,015
3-(2,6,6-Trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal	1976	B1	0,058	0,012	0,251	0,034	1,52	0,024	np	-	np	-	0,475	0,068	0,51	0,038
1H-Pirrol-2-carboxaldehído	2040	B1	0,008	0,001	0,004	0,001	0,004	0,002	np	-	np	-	0,03	0,003	0,008	0
<b>Suma de aldehídos</b>			1,07	0,124	1,84	0,302	3,94	0,165	0,342	0,058	1,07	0,403	1,97	0,188	4,56	0,571
<b>Ésteres</b>																
Acetato de etilo	875	A	4,87	0,652	7,86	1,47	52,3	2,7	4,17	0,584	21,7	7,74	36,3	0,494	8,05	2,9
Acetato de isobutilo	1002	A	0,178	0,02	0,289	0,073	0,539	0,034	0,059	0,008	0,08	0,046	2,03	0,077	3,16	0,09
Isovalerato de etilo	1054	A	0,123	0,015	0,101	0,026	0,195	0,01	np	-	0,72	0,032	2,43	0,057	2,43	0,057
Acetato de 2-metilbutilo	1106	A	1	0,21	2,05	0,541	2,21	0,251	0,018	0,004	0,055	0,004	5,88	0,214	11	0,161
Acetato de isoamilo *	1111	A	0,647	0,309	1,41	0,467	13,3	1,56	0,09	0,022	0,238	0,031	13,2	1,02	20,3	0,499
Hexanoato de etilo	1226	A	np	-	0,011	0,002	0,146	0,016	0,003	0	0,005	0,003	0,2	0,012	0,6	0,007
Butirato de isoamilo *	1293	B1	0,431	0,064	0,004	0,001	0,011	0,001	0,005	0	0,01	0,005	0,022	0,002	0,044	0
Heptanoato de etilo	1329	A	0,012	0,001	np	-	0,005	0,001	0,001	0	0,003	0,001	0,006	0,001	np	-
Lactato de etilo *	1340	A	0,009	0,001	0,008	0,001	0,018	0,001	np	-	0	0	0,034	0,001	0,01	0
Hexanoato de 2-propenilo	1363	B1	0,015	0,001	0,001	0	0,001	0	np	-	np	-	0,002	0	0,007	0
2,3-Butanedil diacetato I *	1375	C	0,259	0,03	0,042	0,006	0,187	0,009	np	-	0,001	0	0,295	0,014	0,088	0,001

2,3-Butanedil diacetato II *	1479	B1	0,045	0,006	0,028	0,003	0,016	0,001	0,031	0,007	0,018	0,004	0,047	0,003	0,031	0,001
2,4-Dimetil-3-pentil acetato	1495	C	0,056	0,008	0,014	0,002	0,029	0,001	0	0	0,003	0,001	0,074	0,007	0,009	0
Diacetato de 1,2-propileno *	1506	B1	0,007	0,001	0,004	0,001	0,009	0,001	0,032	0,005	0,092	0,033	0,016	0,001	0,027	0
Ácido 2-hidroxi-caproico de etilo *	1516	B1	0,006	0,001	0,019	0,002	0,03	0,002	np	-	np	-	0,052	0,004	0,023	0,001
2,3-Butanedil diacetato III	1518	C	0,052	0,007	0,037	0,005	0,025	0,001	np	-	np	-	0,036	0,002	0,059	0,001
Metoxipropil acetato	1566	C	0,278	0,023	0,185	0,027	0,251	0,004	np	-	np	-	0,237	0,019	0,352	0,009
Acetato de 2-hidroxi-1-metiletil	1621	C	0,004	0	0,007	0,001	0,016	0,002	0,029	0,005	0,088	0,04	0,017	0,003	0,022	0
1,3-Propileno diacetato I *	1659	B1	0,038	0,006	0,295	0,04	0,002	0,003	0,001	0	0,011	0,002	0,448	0,02	0,093	0,012
Acetato de bencilo	1737	B1	0,145	0,014	0,239	0,033	0,269	0,015	0,002	0	0,01	0,001	0,335	0,016	0,208	0,002
1,3-Propileno diacetato II	1756	C	0,018	0	0,151	0,028	0,01	0,004	np	-	0,006	0	0,283	0,014	0,102	0,004
Salicilato de metilo	1790	A	0,009	0,001	0,105	0,022	0,026	0,002	0,006	0,001	0,022	0,01	0,11	0,013	0,038	0
Fenilacetato de etilo	1795	A	0,065	0,005	0,294	0,044	1,37	0,076	0,009	0	0,055	0,021	0,662	0,043	0,889	0,021
Feniletilacetato	1837	B1	3,52	0,367	4,54	0,678	14	0,726	0,104	0,032	0,41	0,049	9,44	0,485	9,85	0,105
3-Hidroxi-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato *	1885	C	0,053	0,011	0,037	0,009	0,041	0	0,011	0,015	np	-	0,074	0,006	0,125	0,007
Butirato de $\alpha$ -feniletilo *	1982	B1	0,01	0,001	0,004	0,001	0,014	0,005	0,085	0,024	0,26	0,161	0,027	0,003	0,006	0,001
Étil 3-hidroxi-3-metilbutanoato	2004	C	0,004	0,001	0,008	0,002	0,008	0,001	np	-	np	-	0,094	0,013	0,015	0,003
Cinamato de etilo *	2106	A	0,001	0	0,003	0	0,024	0,007	0,037	0,012	0,17	0,112	0,004	0,001	np	-
Étil 5-oxooxolano-2-carboxilato *	2177	C	0	0	0,001	0	0,031	0,002	0	0	0,004	0	0,01	0	0,01	0
Metil anthranilato *	2178	C	0,003	0,001	0,003	0	0,031	0,006	0,044	0,029	0,003	0,001	np	-	np	-
<b>Suma de ésteres</b>			11,8	1,76	17,8	3,48	85,2	5,59	4,71	0,748	23,4	8,3	70,7	2,545	57,6	3,88
<b>Hidrocarburos</b>																
Tetradecano *	1395	B1	0,011	0,002	0,01	0,001	0,029	0,003	0,008	0,001	0,025	0,026	0,02	0,001	0,133	0,009
Hexadecano *	1596	A	0,009	0,001	0,013	0,004	0,041	0,006	0,009	0,001	0,02	0,02	0,024	0	0,337	0,095
Octadecano	1799	A	0,005	0,001	0,009	0,003	0,03	0,005	0,005	0	0,015	0,001	0,12	0,044	0,009	0,001
Eicosano	2000	A	0,003	0	0,006	0,002	0,015	0,003	0,002	0	0,005	0,001	0,066	0,005	0,003	0
<b>Suma de hidrocarburos</b>			0,028	0,001	0,038	0,01	0,115	0,017	0,024	0,002	0,065	0,048	0,23	0,05	0,482	0,105
<b>Cetonas</b>																

Acetoin	1286	A	0,96	0,048	0,138	0,021	1,35	0,047	0,006	0,001	0,013	0,006	1,44	0,125	0,373	0,009
2-Nonanona *	1387	A	0,001	0	0,002	0	0,033	0,003	0,01	0,002	0,02	0,011	0,007	0	0,011	0,001
2-Acetilfurano	1482	A	0	0	0,001	0	0,002	0	np	-	0,001	0,001	0,012	0,001	0,048	0
4-Hidroxi-2-butanona	1578	C	0,424	0,045	0,307	0,049	0,389	0,017	0,126	0,02	0,287	0,101	0,665	0,033	0,765	0,022
1-(2,3,6-Trimetilfenil)-3-buten-2-ona	2100	C	0,746	0,04	0,592	0,075	0,7	0,126	0,367	0,034	0,693	0,165	1,17	0,007	2,07	0,179
1-(2-Hidroxi-5-metilfenil)-etanona	2157	C	0,001	0	0,022	0,004	0,17	0,001	np	-	0,001	0	0,016	0,001	0,004	0
<b>Suma de cetonas</b>			2,13	0,133	1,06	0,149	2,64	0,194	0,509	0,057	1,01	0,284	3,31	0,167	3,27	0,211
<b>Lactonas</b>																
$\gamma$ -Nonanolactona = $\gamma$ -Nonalactona	2046	A	0,007	0,001	0,052	0,008	0,082	0,004	0,002	0	0,004	0	0,077	0,009	0,042	0,002
Lactona de whiskey cis*	1994	A	0,001	0	0,007	0,001	0,086	0,003	np	-	np	-	0,003	0,001	0,005	0,001
$\delta$ -Dodecalactona	2321	C	0,004	0,001	0,021	0,005	0,045	0,002	np	-	0,002	0	0,038	0,012	0,013	0,001
<b>Suma de lactonas</b>			0,012	0,002	0,08	0,014	0,213	0,009	0,002	0	0,006	0	0,118	0,022	0,06	0,004
<b>Terpenos</b>																
Óxido de linalol cis*	1450	B	0,063	0,009	0,223	0,026	0,094	0,004	0,003	0,001	0,01	0,005	0,426	0,005	1,823	0,065
Óxido de nerol	1472	B1	0,002	0	0,02	0,003	0,002	0,002	np	-	np	-	0,023	0,001	1,737	0,007
Óxido de linalol trans*	1479	B1	0,023	0,003	0,118	0,014	0,037	0,001	0,002	0	0,003	0,001	0,096	0,007	0,731	0,025
Hotrienol*	1608	B1	np	-	0,007	0,001	0	0	np	-	-0,001	0,002	0,002	0	0,034	0,003
4-Terpineol	1615	A	0,009	0,001	0,013	0,002	0,046	0,001	0,013	0,001	0,013	0,004	0,248	0,017	0,072	0,011
$\alpha$ -Terpineol	1715	A	0,018	0,002	0,054	0,008	0,051	0,002	0,027	0,005	0,105	0,035	0,074	0,008	0,438	0,058
<b>Suma de terpenos</b>			0,115	0,015	0,435	0,054	0,23	0,01	0,045	0,007	0,13	0,047	0,869	0,038	4,835	0,169
<b>Fenoles volátiles</b>																
4-Etilguaicol	2035	A	0,005	0	0,103	0,02	0,334	0,011	0,002	0,001	np	-	0,456	0,055	0,051	0,005
4-Etilfenol	2133	A	0,031	0	0,377	0,071	2,78	0,094	0,011	0,005	0,006	0,002	1,07	0,121	0,219	0,017
Chavicol	2240	C	np	-	0,01	0,003	0,023	0,003	np	-	np	-	0,302	0,066	0,001	0,002
N,N'-di-Benzoyloxy-heptanediamide	2346	C	0,07	0,005	0,115	0,031	0,351	0,005	0,001	0	0,018	0,006	0,395	0,092	0,016	0,002
<b>Suma de fenoles volátiles</b>			0,106	0,005	0,605	0,125	3,494	0,113	0,014	0,006	0,024	0,008	2,227	0,334	0,287	0,026
<b>Otros compuestos</b>																

Tetrahydro-2,2-dimetil-5-(1-metil-1-propenil)-furan	1241	C	0,008	0,001	0,029	0,005	0,027	0,002	np	-	0,003	0,003	0,063	0,002	2,08	0,068
4,5-Dihidro-5,5-dimetil-4-isopropylidene-1H-pyrazole	1410	C	0,002	0	0,005	0,001	0,01	0,001	np	-	np	-	0,016	0,002	0,081	0,005
4-Etil-2-pentadecyl-1,3-dioxolane	1411	C	0,001	0	0,001	0	0,002	0	np	-	np	-	0,002	0,001	0,007	0,002
Naftaleno	1758	A	0,025	0,005	0,012	0,002	0,048	0,004	0,019	0,001	0,054	0,025	0,112	0,007	0,185	0,015
TDN	1758	A	0,051	0,004	0,126	0,024	1,19	0,101	0	0	0,002	0,001	0,326	0,043	0,034	0
6-Etenil-tetrahydro-2,2,6-trimetil-2H-piran-3-ol	1777	C	0,005	0	0,04	0,006	0,018	0,001	np	-	0,002	0,002	0,033	0,004	0,081	0,013
<b>Suma de otros compuestos</b>			<b>0,092</b>	<b>0,01</b>	<b>0,213</b>	<b>0,038</b>	<b>1,29</b>	<b>0,109</b>	<b>0,019</b>	<b>0,001</b>	<b>0,061</b>	<b>0,031</b>	<b>0,552</b>	<b>0,059</b>	<b>2,46</b>	<b>0,103</b>

\*LRI: Valores experimentales del Índice de Retención Lineal estimados mediante regresión lineal. ID: Fiabilidad de la identificación: A. El espectro de masas y el LRI coincidieron con los estándares; B. El espectro de masas coincidió con la base de datos de espectros de masas y el LRI coincidió con los datos de la literatura: 1 Centro Nacional de Información Biotecnológica (2004); 2 Rivas-Cañedo et al., 2009; C. El espectro de masas coincidió con la base de datos de espectros de masas. Media AR: Valores medios de áreas relativas; DE: Desviación estándar. \*38 compuestos seleccionados para el 2º PLS-DA. MEB: Menoyo blanco; MOL: Molto; PAM: Pampagourmet; PRI: Primer Precio; SIL: Silva; SUR: Sureño; SIL: Silva

Los compuestos volátiles con el mayor AR para todas las muestras fueron el ácido acético y el acetato de etilo. Por un lado, la concentración de ácido acético sirve como referencia frecuente para evaluar el contenido total de ácido, convirtiéndose en una métrica crucial para apreciar las cualidades de los productos finales (Wagner et al., 2023). Por otro lado, estudios previos sobre el perfil aromático de los vinagres indicaron que el acetato de etilo era uno de los compuestos volátiles que ejercía una fuerte influencia en el perfil sensorial final de los vinagres de vino. Este compuesto es conocido por sus notas afrutadas, como manzana, pera y uva, así como por sus matices florales (Rocío Ríos-Reina et al., 2017). El contenido de acetato de etilo depende casi exclusivamente del contenido de alcohol y la acidez del vinagre (Palacios et al., 2002). En vinagres industriales, que contienen una pequeña cantidad de etanol residual, la presencia de acetato de etilo es similar a la que se encuentra en los vinos base, mientras que en vinagres de vino de calidad o tradicionales, caracterizados por una mayor cantidad de etanol residual, la cantidad de acetato de etilo puede ser superior. De ahí la fragancia y el aroma afrutados más intensos de estos vinagres en comparación con los de fabricación industrial (Cristina Ubeda et al., 2019). Hay muchos catadores que prefieren el aroma del acetato de etilo y consideran de mayor calidad aquellos vinagres con un marcado olor a este compuesto (Raquel M. Callejón, Morales, Silva Ferreira, et al., 2008; Raquel M. Callejón, Morales, Troncoso, et al., 2008) Además, el acetato de etilo contribuye al sabor ácido de los productos finales (T. Li et al., 2023). También se ha utilizado para identificar el grado de envejecimiento de un vinagre. Los procesos de concentración ocurren durante el envejecimiento en madera. Al ser porosa, los compuestos se concentran, lo que explica que los vinagres más envejecidos tengan una mayor concentración de acetato de etilo y, por lo tanto, obtengan una puntuación más alta en su correspondiente atributo sensorial (Cocchi et al., 2008). Otros compuestos que exhibieron un AR significativa incluyen ácido isovalérico, ácido octanoico, etanol, 2-feniletanol, 2-metilbutilo y acetato de isoamilo. El aroma del ácido isovalérico puede describirse como similar al del queso parmesano, aunque también evoca el olor a vómito (Agapakis & Tolaas, 2012). Los ácidos de cadena corta como éste, se encuentran en varios productos alimenticios y aportan notas picantes distintivas a los vinagres (Ugliano et al., 2003). Este compuesto estuvo más presente en las muestras de vinagres producidos industrialmente. El ácido isovalérico representa uno de los ácidos más abundantes en los vinagres estudiados por Chinnici et al. (Chinnici et al., 2009). En los vinagres de vino con denominación de origen protegida (DOP) analizados por Ríos-Reina et al., también se identificó este compuesto

(Rocío Ríos-Reina et al., 2019). En otro estudio, los mismos autores detallaron que en todos los vinagres de vino, los compuestos aromáticos predominantes identificados por un panel sensorial se encontraban dentro de las zonas de olor del ácido butírico y del ácido isovalérico (Rocío Ríos-Reina et al., 2020). Además, en otro estudio, este compuesto fue uno de los que presentó el AR más alta en los vinagres analizados (Rocío Ríos-Reina et al., 2018).

El ácido octanoico contribuye con aromas grasos, secos y lácteos (Rocha et al., 2004). Este compuesto aporta un aroma único “floral-sudoroso” a las muestras de vinagre. Se sabe que los ácidos grasos volátiles se producen como resultado de la oxidación de compuestos orgánicos por *Acetobacter* spp. (Sengun & Karabiyikli, 2011). En las muestras analizadas en este trabajo, las producidas industrialmente mostraron, en promedio, un mayor RA. El ácido octanoico fue uno de los diez compuestos presentes en mayor proporción en los vinagres de vino analizados por Chinnici et al., 2009. Este compuesto es uno de los ácidos más abundantes en los vinagres de vino analizados por otros autores (Rocío Ríos-Reina et al., 2018).

Alcoholes como el etanol y el 2-feniletanol se originan principalmente de la degradación de azúcares por enzimas fúngicas, la descarboxilación y la posterior reducción de cetoácidos durante el proceso de fermentación alcohólica (Zhang et al., 2023). En este estudio, las muestras de vinagres tradicionales mostraron un AR mayor para ambos compuestos. El etanol fue uno de los alcoholes más abundantes en los vinagres de vino tradicionales andaluces con denominación de origen analizados por Ríos-Reina et al. (Rocío Ríos-Reina et al., 2018). Además, este compuesto fue un odorante de impacto en muestras de vinagres del Condado de Huelva (Rocío Ríos-Reina et al., 2020). En cuanto al alcohol 2-feniletanol, según la literatura, se ha descrito que su aroma es rosado y floral, lo que podría contribuir a una apreciación sensorial agradable (Etschmann et al., 2002). El 2-feniletanol fue uno de los alcoholes que presentó el área relativa más alta en vinagres españoles (Rocío Ríos-Reina et al., 2018, 2019).

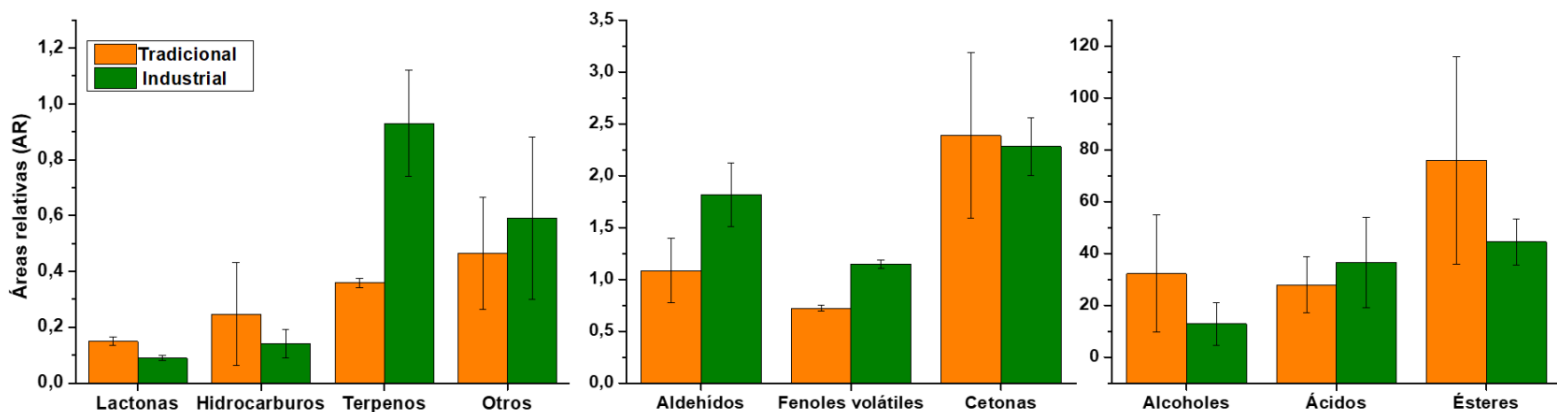
Con respecto al acetato de isoamilo, las muestras tradicionales analizadas en este estudio mostraron un AR mayor que las muestras producidas industrialmente. Este compuesto fue uno de los que presentó el área relativa más alta en las muestras, en concordancia con Ríos-Reina (Rocío Ríos-Reina et al., 2018). Se ha demostrado que este compuesto aporta un fuerte aroma afrutado al vinagre, y fue uno de los compuestos

activos en el olor de los cinco vinagres de vino detectados y descritos por el panel de olfato (Rocío Ríos-Reina et al., 2020). Además, se ha informado que este compuesto es también un contribuyente potencialmente significativo al sabor del vinagre envejecido (Zhang et al., 2023). El 2-metilbutil acetato se asocia generalmente con descriptores de plátano y fruta (Cameleyre et al., 2017). Este compuesto se encontró en cantidades similares tanto en vinagres tradicionales como industriales. Los resultados obtenidos en este estudio concuerdan con los publicados por otros autores, quienes detallaron que fue uno de los cinco ésteres acéticos con el área de pico más alta (Rocío Ríos-Reina et al., 2018). Los acetatos pueden formarse a través de la reacción de Ehrlich a partir del aminoácido correspondiente, en este caso l-isoleucina (2S, 3S), durante la fermentación alcohólica por *Saccharomyces cerevisiae* (Cameleyre et al., 2017).

Los compuestos volátiles identificados se categorizaron en diez grupos según sus familias químicas: ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, hidrocarburos, cetonas, lactonas, terpenos, fenoles volátiles y otros. El promedio de los valores totales de AR para cada grupo químico se muestra en la Figura 4.1. Como se observa, los ésteres fueron la familia química que exhibió el AR más alta, tanto para los vinagres tradicionales como para los industriales. Los ésteres son ingredientes esenciales en los vinagres, y la mayoría de ellos contribuyen con un aroma afrutado o floral (Liu et al., 2022). En las muestras analizadas, se observa que las áreas relativas correspondientes a los vinagres tradicionales son un 70 % más altas que las de los vinagres industriales. Esto puede deberse a que estos compuestos se sintetizan durante las etapas de fermentación alcohólica, fermentación acética y envejecimiento, principalmente a partir de la condensación de alcoholes y ácidos correspondientes (Li et al., 2016). Dentro de este grupo, los principales compuestos volátiles que contribuyen al mayor AR en ambos tipos de vinagre fueron el acetato de etilo, el acetato de isoamilo y el acetato de fenetilo. De estos compuestos mencionados, el acetato de etilo y el acetato de isoamilo mostraron áreas relativas promedio más altas en los vinagres de origen tradicional. Por el contrario, el acetato de fenetilo presentó un AR mayor en los vinagres producidos industrialmente.

Con respecto al grupo de ácidos, el AR para los vinagres tradicionales fue un 25 % menor que la de los vinagres industriales. Los ácidos predominantes en las muestras analizadas fueron el ácido acético y el ácido isovalérico, que mostraron un área de pico relativa más alta en los vinagres industriales. Esto puede atribuirse a la formación, degradación, oxidación, reducción y esterificación/hidrólisis de los ácidos durante el

proceso de fabricación (Al-Dalali et al., 2022). La mayoría de los ácidos en el vinagre tienen sabores grasos, picantes, rancios y afrutados, los cuales impactan sustancialmente en el aroma del vinagre (Petropulos et al., 2014).



**Figura 4.1.** Gráfico de barras del promedio de las áreas relativas (AR) para cada grupo químico según el tipo de producción de vinagre de vino.

Con respecto a los alcoholes, en un estudio se concluyó que la concentración de etanol aumentaba continuamente durante la fermentación y luego disminuía abruptamente durante el envejecimiento. Esta disminución del etanol se atribuyó a la formación de acetales a través del proceso de evaporación o a la interacción con aldehídos para formar acetales durante el envejecimiento (Al-Dalali et al., 2022). Este proceso completo no se observó en los vinagres argentinos, ya que los vinagres tradicionales no fueron sometidos a un envejecimiento prolongado (no más de seis meses). En consecuencia, el área total de alcohol fue casi tres veces mayor en los vinagres industriales que en los tradicionales.

Los aldehídos y cetonas con grupos carbonilo se generaron principalmente a través de la oxidación de alcoholes, y se caracterizan por sus sabores cremosos y afrutados en el vinagre (Zhang et al., 2023). En las muestras analizadas en este estudio, el AR correspondiente a aldehídos en los vinagres industriales fue un 67 % más alta que en los vinagres tradicionales. Por otro lado, las cetonas se forman durante la fermentación alcohólica y acética como un subproducto del proceso de fermentación. Sin embargo, también se ha observado la acumulación de cetonas durante el envejecimiento (Chinnici et al., 2009). Esto da como resultado que el AR de cetonas en los vinagres tradicionales sea ligeramente mayor (4 %) que en los vinagres industriales.

Las lactonas pueden originarse de la degradación de azúcares o de la ciclación de ácidos hidroxílicos durante la fermentación, y se cree que contribuyen a los aromas dulces (Marrufo-Curtido et al., 2012). En las muestras de vinagre analizadas en este estudio, las lactonas representaron un valor de área de pico relativa un 65 % más alto en los vinagres tradicionales que en los industriales.

Los terpenos contribuyen al aroma de los vinagres al impartir notas florales (Marrufo-Curtido et al., 2012). El contenido de terpenos en un vino puede verse influenciado por una amplia gama de factores de vinificación, incluyendo la variedad de uva y el proceso de maduración. Estos compuestos están principalmente presentes en las pieles de las uvas, y su concentración varía de una variedad de uva a otra (Marrufo-Curtido et al., 2012). Esto resulta en una variabilidad significativa de estos compuestos en las muestras de vinagre analizadas, ya que están hechas de mezclas de uvas de diferentes cepas. El AR de los vinagres industriales representa más del doble que la de los vinagres tradicionales en los vinagres argentinos. En un trabajo publicado anteriormente, que analizó muestras de vinagre de naranja, se observó una clara disminución en la mayoría de los compuestos volátiles durante el proceso de acetificación de cultivo en superficie, principalmente en el grupo de terpenos (Cejudo-Bastante et al., 2018). Esto es consistente con los resultados de este trabajo. En otro estudio, se informó un comportamiento opuesto, es decir, la presencia de terpenos aumentó en los vinagres elaborados tradicionalmente (R. M. Callejón et al., 2009). Los fenoles volátiles son compuestos aromáticos asociados con notas de humo, cuero, bosque y pimienta (Castro Mejías et al., 2003). En los vinagres de vino analizados, el AR de los vinagres industriales es un 65 % mayor que la de los tradicionales. Estos resultados no coinciden con las muestras de vinagres de vino españoles, en las que se encontró una cantidad significativamente mayor de fenoles volátiles en los vinagres producidos tradicionalmente (R. M. Callejón et al., 2009). Otro grupo de compuestos analizados fueron los hidrocarburos. En las muestras analizadas, el AR de los vinagres tradicionales representó un aumento del 76 % en comparación con los vinagres industriales. En las muestras de alimentos, los hidrocarburos se generan a través de la descarboxilación de ácidos grasos de cadena larga y están vinculados al origen geográfico y botánico de la materia prima (Giuffrè, 2021).

Considerando las diferencias que presentaron las muestras para alguna de las familias de compuestos, se realizó un ANOVA para determinar si era posible diferenciar

los vinagres de vino según su proceso de producción, considerando el área relativa del pico de cada compuesto. El único compuesto que permitió identificar diferencias significativas fue el ácido isovalérico. Este compuesto, que estaba presente en mayores cantidades en los vinagres producidos industrialmente, probablemente se deriva de la degradación de aminoácidos de cadena ramificada presentes en la materia prima. La mayor concentración de ácido isovalérico en los vinagres industriales podría estar relacionada con las condiciones específicas de fermentación y oxidación utilizadas en estos procesos. En la producción industrial, la fermentación suele llevarse a cabo en condiciones más controladas, con una mayor disponibilidad de oxígeno y tiempos de fermentación optimizados, lo que podría favorecer la degradación de aminoácidos de cadena ramificada y, en consecuencia, la formación de ácido isovalérico. Además, la selección de cepas microbianas con mayor actividad enzimática en la fermentación industrial podría potenciar la conversión de precursores metabólicos en ácido isovalérico, explicando así su mayor presencia en estos vinagres (Callejón, et al., 2008).

Los vinagres analizados en este estudio exhiben una variabilidad considerable. Esto puede deberse a que los vinagres en Argentina se elaboran a partir de mezclas de diferentes variedades de vinos, ya sean tintos, rosados o blancos (Rocio Ríos-Reina et al., 2020). En Argentina, no existe una regulación integral y un control estricto sobre la producción de vinagre. Como se mencionó en la sección 3.4.1, el CAA regula las especificaciones básicas que debe cumplir un vinagre de vino para ser comercializado en el país. Establece que el pH, no debe ser menor a 2,8, mientras que la acidez titulable, no debe ser inferior al 5% (CODEX, 2002). Sin embargo, esta ley no ha establecido una distinción entre los diferentes tipos de producción de vinagre de vino, ni ha proporcionado una declaración que pueda servir como indicador de calidad.

#### *4.4.2 Reducción de datos y selección de compuestos volátiles diferenciales*

Después de explorar el conjunto de datos completo con 92 compuestos volátiles, se llevó a cabo un proceso de selección de características o variables utilizando los puntajes VIP obtenidos mediante el desarrollo de un modelo PLS-DA. Esto se hizo con el fin de seleccionar los posibles marcadores volátiles útiles para la diferenciación de vinagres según el proceso de producción y, por lo tanto, para diferenciar su calidad. Los gráficos de puntajes y VIP de los modelos PLS-DA se presentan en la Figura 4.2. Este enfoque resultó en tres modelos PLS-DA diferentes. Primero, se desarrolló un modelo de clasificación PLS-DA basado en 5 variables latentes (LV), utilizando datos que abarcan

los 92 compuestos extraídos, que en adelante se denominará PLS-DA92 (Figura 4.2 A y D). Posteriormente, con el objetivo de encontrar el modelo de clasificación que permita una diferenciación más efectiva y que sea, a la vez, más sencillo se construyó otro modelo PLS-DA con menos variables (3 LVs), basado únicamente en aquellos compuestos identificados como compuestos VIP (valores VIP >1) en el modelo PLS-DA92. En este caso fueron 38 compuestos por lo que en adelante se denominará PLS-DA38 (Figura 4.2 B y E). Finalmente, se realizó un tercer modelo PLS-DA para llevar a cabo una nueva reducción de variables basada en los 16 compuestos volátiles con VIPs >1 seleccionados en el PLS-DA38, que en adelante se denominará PLS-DA16 (Figura 4.2 C y F). Esta estrategia de modelado PLS-DA secuencial se implementó para evaluar cuántas variables o características podían ser eliminadas del modelo sin disminuir el rendimiento discriminante alcanzado, a fin de seleccionar los compuestos volátiles más relevantes para la diferenciación de los dos tipos de vinagres.

La Tabla 4.3 resume el desempeño de clasificación de los tres modelos en la etapa de entrenamiento y validación cruzada. Los índices considerados para la clasificación de las clases fueron la sensibilidad, la especificidad y la tasa de error como índice global. Los resultados de clasificación indican que el segundo modelo, PLS-DA38, mejora las tasas de clasificación en comparación con el modelo basado en el conjunto de datos completo. El modelo PLS-DA38 permitió clasificar correctamente el 100% de las muestras y se logró la tasa de error de clasificación más baja en la etapa de validación cruzada.

**Tabla 4.3.** Resultados de clasificación para calibración (Cal) y validación cruzada (CV) obtenidos mediante el desarrollo de un modelo PLS-DA con un total de 96 picos resueltos proporcionados por PARADISE; un modelo PLS-DA con 38 compuestos volátiles VIP y un modelo PLS-DA con 16 compuestos volátiles VIP.

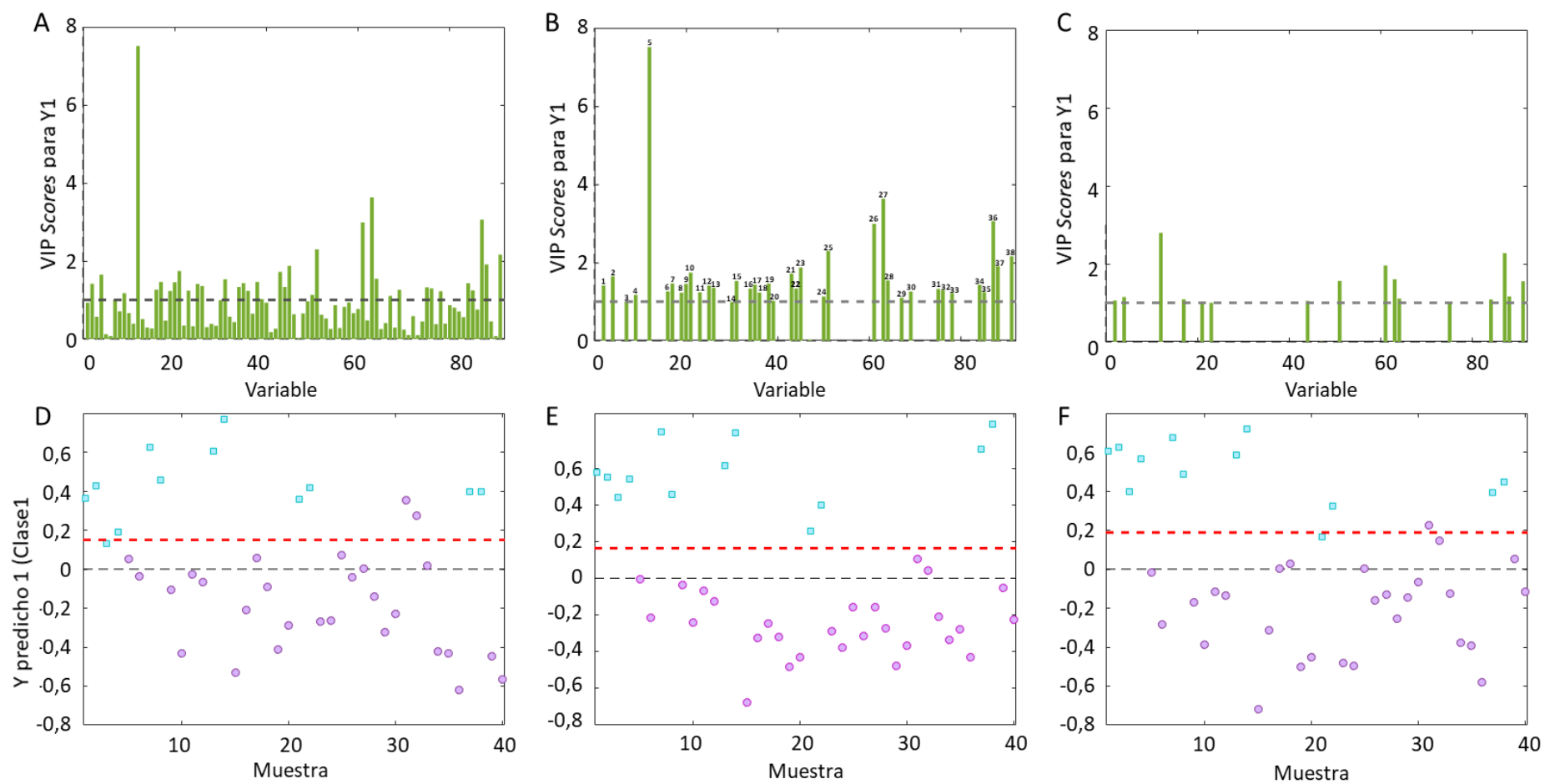
Tipos de Vinagres de vino		PLS-DA96		PLS-DA38		PLS-DA16	
		(96 compuestos volátiles)		(38 compuestos volátiles)		(16 compuestos volátiles)	
		Tradicional	Industrial	Tradicional	Industrial	Tradicional	Industrial
Cal	Sen	0,92	0,93	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	1,00	0,97
	Esp	0,85	0,96	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,92	1,00
	% Error	7,50		<b>0,00</b>		2,50	
CV <sup>c</sup>	Sen	0,83	0,93	<b>0,92</b>	<b>0,96</b>	0,92	0,89
	Esp	0,83	0,93	<b>0,92</b>	<b>0,96</b>	0,78	0,96
	% Error	10,00		<b>5,00</b>		10,00	

\* Sen: sensibilidad; Esp: especificidad; CV<sup>c</sup>: Validación cruzada Venetian blinds.

Además, al comparar los dos modelos con respecto al número mínimo de variables latentes (LV), se observa que el segundo modelo logra un mayor porcentaje de varianza total explicada con menor cantidad de LV (69.5%). Finalmente, cuando se intentó realizar la clasificación considerando solo los 16 compuestos principales con la mayor VIP, se puede observar que los resultados fueron menos satisfactorios (Figura 4.2 C y F).

Como se indicó, el estudio no fue meramente una caracterización de cada tipo de vinagre de vino de manera individual, sino más bien una diferenciación de muestras basada en su proceso de producción. La Tabla 4.3 muestra los valores VIP asociados a cada compuesto volátil. Entre los 38 compuestos volátiles seleccionados, el butirato de isoamilo, el ácido isovalérico, el 4-propil-benzaldehído, el 3-hidroxilo-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato, el ácido n-decanoico y el ácido dodecanoico presentaron  $VIP > 2$ , lo que significa que son los compuestos volátiles con alta importancia en la diferenciación entre los vinagres de vino argentinos tradicionales e industriales. Específicamente, como se puede observar en las Tablas 4.1 y 4.2, el butirato de isoamilo y el 3-hidroxi-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato mostraron un mayor AR en las muestras de vinagre de vino tradicional. Por otro lado, el resto de los compuestos tuvo, en promedio, mayor presencia en los vinagres de vino elaborados industrialmente.

El butirato de isoamilo es un éster de cadena corta derivado de un alcohol y un ácido. Este compuesto se encuentra en mayores cantidades en los vinagres tradicionales, ya que estas muestras también tenían una mayor cantidad de alcoholes, que son sus precursores (Anschau et al., 2011). El 3-hidroxi-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato es un éster complejo con un olor característico suave y solo ha sido reportado en uvas por Ubeda et al. Estos autores se refirieron a este éster como un marcador varietal de las uvas de la región chilena (Úbeda et al., 2017). En Argentina, la mayor producción de vino se encuentra en la zona de la provincia de Mendoza. Esta área limita con la región chilena mencionada, compartiendo características geográficas de la tierra donde se cultiva la vid. Aunque este éster se encuentra en menores cantidades que las reportadas en las uvas chilenas, también podríamos estar ante un marcador varietal para las uvas argentinas.



**Figura 4.2.** Valores VIP para cada compuesto, incluyendo: (A) todos los compuestos, (B) compuestos después de la primera reducción de variables, y (C) compuestos después de la segunda reducción de variables. Gráficos de *Scores* de los modelos PLS-DA con: (D) todos los compuestos, (E) compuestos después de la primera reducción de variables, y (F) compuestos después de la segunda reducción de variables

El ácido isovalérico, un ácido de cadena corta, se origina del metabolismo del 3-metil-1-butanol por parte de las bacterias del ácido acético. El ácido acético es el ácido más predominante en los vinagres producidos industrialmente. Esto resulta en un comportamiento similar del ácido isovalérico (Ugliano et al., 2003). Durante la fermentación, las bacterias y las levaduras pueden sintetizar ácidos grasos de cadena más larga a partir de precursores más simples. Por ejemplo, pueden alargar ácidos de cadena corta, como el ácido acético, para producir ácidos grasos de cadena más larga, como el ácido decanoico y el ácido dodecanoico (Teoh et al., 2004). En la producción industrial de vinagre, se emplean comúnmente procesos más estandarizados y controlados en comparación con la producción tradicional. Esto puede favorecer la formación y retención de ciertos compuestos aromáticos, como el 4-propiltolualdehído (S. Li et al., 2015).

El perfil volátil de los vinagres de vino argentinos no se ha descrito hasta la fecha. Sin embargo, existen algunas muestras de otros países caracterizadas en la literatura. Los vinagres de vino de origen español, italiano y francés fueron estudiados por otros autores, quienes detallaron los compuestos volátiles presentes en sus muestras. De los 38 compuestos seleccionados en el presente estudio para realizar una clasificación óptima de las muestras según su proceso de producción, algunos no se han descrito en las muestras reportadas en la literatura, como por ejemplo 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, tetradecano, 1,2-propileno diacetato, hotrienol, cis-whiskey lactona y 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol. Entre otros compuestos, se identificaron los ácidos propanoico, butanoico, isovalérico, n-decanoico, dodecanoico, así como el 3-metil-1-butanol y el benzaldehído en vinagres de vino españoles con diferentes DOP (Rocío Ríos-Reina et al., 2019). Chen Liu et al. trabajaron con muestras de diferentes vinagres, incluyendo vinagres de vino de Italia, España y Francia. En las muestras de los tres orígenes, identificaron etanol, acetato de isoamilo y hexadecano. El ácido hexanoico y el cinamato de etilo solo se identificaron en las muestras de vinagres italianos. El ácido isovalérico no se detectó en ninguna muestra. [S-(R\*,R\*)]-2,3-butanodiol solo se detectó en las muestras de origen español. El benzaldehído se detectó en las muestras italianas y francesas (Liu et al., 2022). Estos compuestos no reportados previamente en vinagres de vino de otros orígenes geográficos, podrían representar marcadores potenciales para identificar vinagres argentinos, ya que su presencia exclusiva o predominante en estas muestras sugiere que podrían estar asociados con características distintivas del proceso de producción o de la materia prima del vinagre de vino en Argentina.

#### 4.4.3 Comparación entre cada vinagre de vino según los posibles marcadores volátiles seleccionados

Para enfatizar la influencia global de la composición volátil en cada variedad de vinagre e investigar cómo la composición volátil puede diferenciar los vinagres de vino según el proceso de producción, se estudiaron los valores del índice VIP (Tabla 4.4) y los resultados obtenidos mediante el desarrollo de un mapa de calor (Figura 4.3) que abarca los 38 compuestos volátiles relevantes.

Se creó un mapa de calor para resaltar el impacto global de la composición volátil en cada muestra de vinagre y explorar cómo esta composición puede distinguir los vinagres de vino según el proceso de producción (Figura 4.3). Para su construcción, se utilizaron las 38 VIP de los compuestos volátiles seleccionados en el modelo PLS-DA. El análisis del mapa de calor se realizó utilizando los coeficientes de correlación de Pearson.

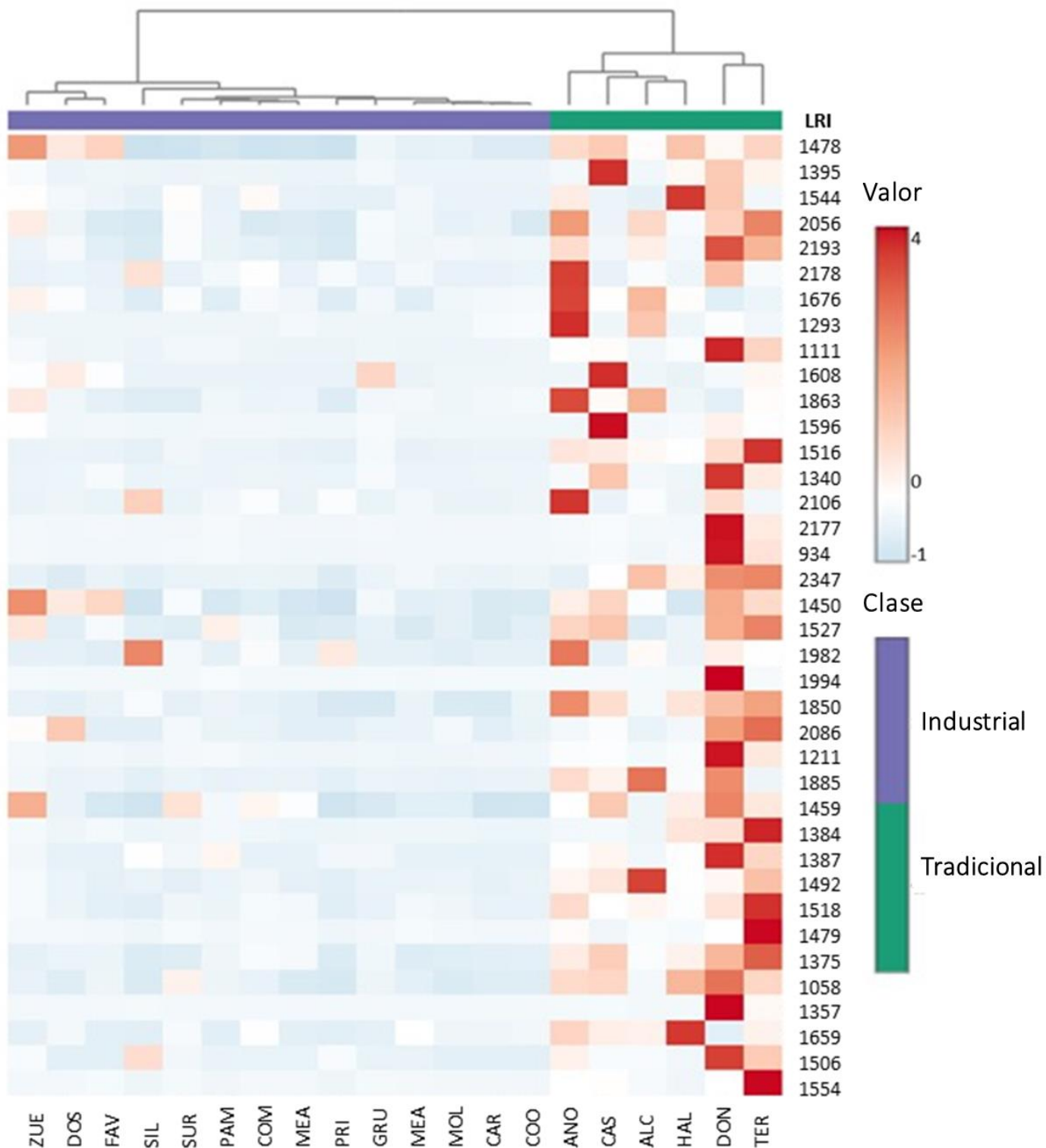
Las muestras de vinagre tradicionales exhibieron correlaciones positivas de Pearson, mientras que los vinagres industriales mostraron correlaciones negativas con la mayoría de los compuestos. El etil-2-hidroxiproanoato (LRI 1516), el 4-propilbenzaldehído (LRI 1850), el 3-hidroxilo-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato (LRI 1885), el 2-etilhexan-1-ol (LRI 1492) y el 2,3-butanodiol diacetato I (LRI 1375) son los compuestos que presentaron la mayor correlación positiva con las muestras de origen tradicional. Esto permitió una clara diferenciación entre ambos grupos de muestras. Además, en el análisis de conglomerados (utilizando el método de Ward), se demostró cómo los vinagres se separan de manera distintiva según su tipo de producción, indicando una similitud en los perfiles volátiles de cada uno de los grupos discriminados.

Estas diferencias y similitudes composicionales pueden observarse claramente a partir de los resultados de PLS-DA 38 (Figura 4.4). La Figura 4.4A muestra la distribución de las muestras, a través de los *scores*, representados en función de su proceso de producción para LV1 y LV3, que representaron el 20.8% y el 15.8% de la varianza, respectivamente. Como se puede ver en la Figura 4.4A, el gráfico de *scores* mostró un agrupamiento de las muestras según el proceso de producción que ocurre principalmente a lo largo de LV1: los vinagres de vino tradicionales se asociaron principalmente con el lado negativo de LV1; y los vinagres de vino industriales se relacionaron con el lado positivo de LV1.

**Tabla 4.4.** Valores de los *VIP Scores* para cada proceso de elaboración según el modelo de clasificación PLS-DA con los "38 compuestos seleccionados".

	LRI	Variable	<i>VIP Scores</i> para Y1
1	934	Etanol	1,41
2	1058	2,2-Dimetil-1,3-butanodiol	1,65
3	1111	Acetato de isoamilo	1,01
4	1211	3-Metil-1-butanol	1,17
5	1293	Butirato de isoamilo	<b>7,51</b>
6	1340	Lactato de etilo	1,26
7	1357	1-Hexanol	1,46
8	1375	2,3-Butanodiol diacetato I	1,23
9	1387	2-Nonanona	1,45
10	1384	3-Etoxipropanol	1,74
11	1395	Tetradecano	1,24
12	1450	Óxido de linalool cis	1,41
13	1459	3-Furaldehído	1,36
14	1479	2,3-Butanodiol diacetato II	1,00
15	1478	Óxido de linalool trans	1,53
16	1492	2-Etilhexanol-1	1,33
17	1506	1,2-Propileno diacetato	1,43
18	1516	2-Hidroxipropanoato de etilo	1,23
19	1527	Benzaldehído	1,46
20	1544	Ácido propanoico	1,02
21	1590	[S-(R*,R*)]-2,3-Butanodiol II	1,72
22	1596	Hexadecano	1,33
23	1608	Hotrienol	1,87
24	1659	1,3-Propileno diacetato I	1,13
25	1676	Ácido isovalérico	<b>2,30</b>
26	1850	4-Propil-benzaldehído	<b>2,99</b>
27	1885	3-Hidroxi-2,4,4-trimetilpentil 2-metilpropanoato	<b>3,63</b>
28	1863	Ácido hexanoico	1,54
29	1982	$\alpha$ -Feniletil butirato	1,10
30	1994	cis-Whiskey lactona	1,26
31	2056	Ácido octanoico	1,32
32	2086	4-Hexil-2,5-dihidro-2,5-dioxo-3-furanacético	1,30
33	2106	Cinámato de etilo	1,22
34	2177	5-Oxoolano-2-carboxilato de etilo	1,43
35	2178	Antranilato de metilo	1,24
36	2193	Ácido decanoico	<b>3,06</b>
37	2210	2,4-bis(1,1-Dimetiletil)-fenol	1,91
38	2347	Ácido dodecanoico	<b>2,16</b>

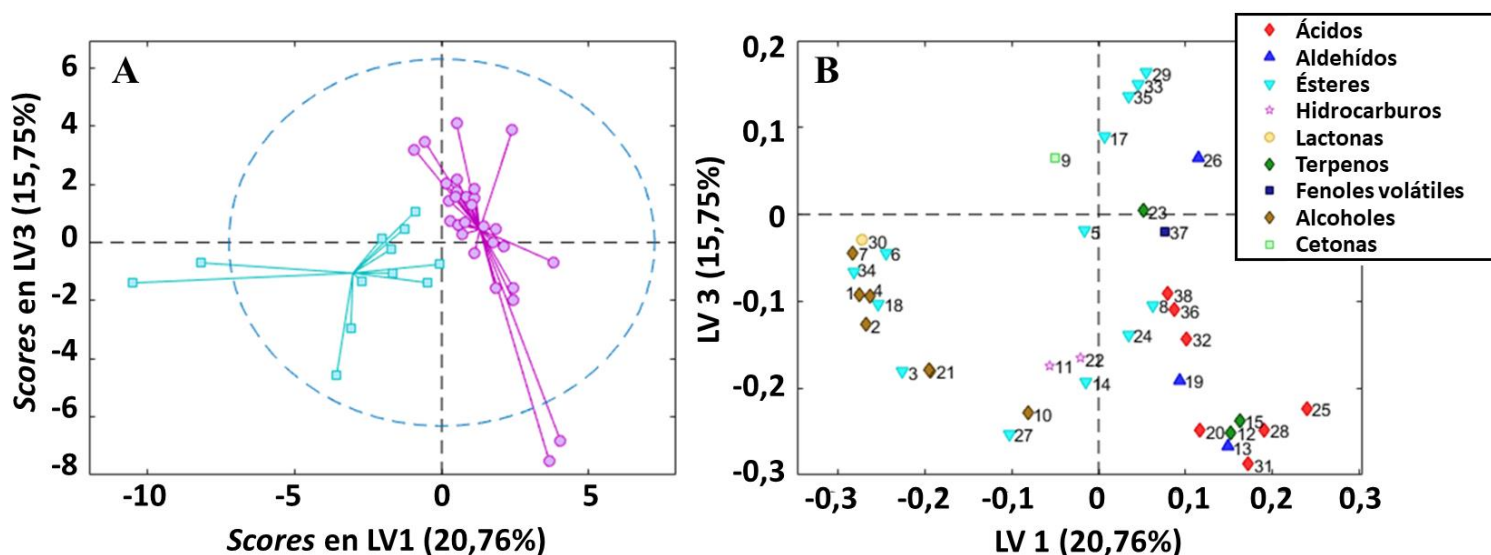
\*LRI: Valores experimentales del Índice de Retención Lineal estimados mediante regresión lineal



**Figura 4.3.** Agrupamiento jerárquico y mapa de calor para cada proceso de producción según el coeficiente de correlación de Pearson.

Además, al observar el gráfico de *loadings* (Figura 4.4B), se pudo ver la distribución de las variables de los 38 compuestos volátiles seleccionados como posibles marcadores de cada vinagre de vino (resumidos en la Tabla 4.4), de los cuales se distinguieron casi todas

las familias químicas. A partir de la evaluación simultánea de ambos gráficos, se puede revelar la composición volátil relacionada con cada grupo. Así, los ácidos, como el propanoico, el isovalérico, el hexanoico, el octanoico, el 4-hexilo-2,5-dihidro-2,5-dioxo-3-furanacético, el n-decanoico y el dodecanoico, estaban notablemente presentes en el vinagre de vino industrial. También, los aldehídos (3-furaldehído, benzaldehído y 4-propil-benzaldehído) y los terpenos (óxido de cis-linalool, óxido de trans-linalool y hotrienol) estaban totalmente relacionados con este tipo de vinagres. Por el contrario, los alcoholes, como etanol, 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, 3-metil-1-butanol, 1-hexanol, 3-etoxipropanol, 2-etilhexan-1-ol y [S-(R\*,R\*)]-2,3-butanodiol II estaban fuertemente asociados con los vinagres de vino tradicionales, junto con otros compuestos como la lactona cis-whiskey y los hidrocarburos (tetradecano y hexadecano). En el caso de los ésteres, estaban conectados a los diferentes tipos de vinagres de vino. Los vinagres de vino tradicionales estaban principalmente vinculados al acetato de isoamilo, al lactato de etilo, al etil-2-hidroxipropanoato, al 3-hidroxilo-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato y al etilo 5-oxooxolano-2-carboxilato; mientras que los vinagres industriales mostraron una mayor relación con el diacetato de 2,3-butanodiol I, el diacetato de 1,2-propileno, el diacetato de 1,3-propileno I, el butirato de  $\alpha$ -feniletilo, el canfeno de etilo y el metil antranilato.



**Figura 4.4.** Scores (A) y loadings (B) del modelo PLS-DA realizado con el total de muestras y los 38 compuestos volátiles VIP obtenidos del segundo modelo PLS-DA.

Específicamente, los resultados obtenidos del estudio de los puntajes VIP de 38 compuestos y del mapa de calor confirman que los compuestos mencionados

anteriormente fueron los más relevantes para la diferenciación deseada. Dichos compuestos, podrían ser responsables de perfiles aromáticos específicos y distintos para cada forma de elaboración. Como se observó en el análisis sensorial realizado en un estudio previo, estas diferencias en la composición volátil entre los tipos de vinagre conducen a variaciones en el aroma general de estas muestras (Rocio Ríos-Reina et al., 2020).

#### **4.5 Conclusiones**

En conclusión, este estudio ha revelado, por primera vez, el perfil volátil de los vinagres de vino argentinos, así como la aplicabilidad de la huella volátil diferenciadora para discriminar entre varios tipos de vinagres de vino según sus procesos de producción. Al combinar la microextracción en fase sólida de espacio de cabeza (HS-SPME) acoplada con cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y la aplicación de quimiometría, se lograron resultados notables. Así, a través de una estrategia centrada en un número limitado de compuestos volátiles, el estudio logró discriminar exitosamente entre los vinagres de vino argentinos industriales y tradicionales. De los 92 compuestos volátiles detectados inicialmente, un subconjunto de 38 compuestos fue identificado mediante un enfoque multivariado como los que tienen el mayor potencial para diferenciar entre los procesos de producción. Los grupos de compuestos que, en promedio, exhibieron una mayor área relativa fueron los ésteres, ácidos y alcoholes. El butirato de isoamilo, el ácido isovalérico, el 4-propil-benzaldehído, el 3-hidroxilo-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato, el ácido n-decanoico y el ácido dodecanoico fueron compuestos clave en la diferenciación. El butirato de isoamilo y el 3-hidroxilo-2,4,4-trimetilpentilo 2-metilpropanoato mostraron una mayor área relativa en las muestras de vinagre de vino tradicional. Por otro lado, el resto de los compuestos mencionados estuvieron, en promedio, más presentes en los vinagres de vino elaborados industrialmente.

#### **4.6 Bibliografía**

- Agapakis, C. M., & Tolaas, S. (2012). Smelling in multiple dimensions. *Current Opinion in Chemical Biology*, 16(5–6), 569–575. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2012.10.035>
- Al-Dalali, S., Zheng, F., Sun, B., Rahman, T., & Chen, F. (2022). Tracking volatile flavor changes during two years of aging of Chinese vinegar by HS-SPME-GC-MS and

- GC-O. *Journal of Food Composition and Analysis*, 106(November 2021), 104295.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104295>
- Anschau, A., Aragão, V. C., Porciuncula, B. D. A., Kalil, S. J., Burkert, C. A. V., & Burkert, J. F. M. (2011). Enzymatic synthesis optimization of isoamyl butyrate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(11), 2148–2156.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001100018>
- Arce, M. M., Ortiz, M. C., & Sanllorente, S. (2022). Univariate data analysis versus multivariate approach in liquid chromatography. An application for melamine migration from food contact materials. *Microchemical Journal*, 181(March), 107648. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107648>
- Baccolo, G., Quintanilla-Casas, B., Vichi, S., Augustijn, D., & Bro, R. (2021). From untargeted chemical profiling to peak tables – A fully automated AI driven approach to untargeted GC-MS. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 145, 116451. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116451>
- Callejón, R. M., Tesfaye, W., Torija, M. J., Mas, A., Troncoso, A. M., & Morales, M. L. (2009). Volatile compounds in red wine vinegars obtained by submerged and surface acetification in different woods. *Food Chemistry*, 113(4), 1252–1259. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.027>
- Callejón, Raquel M., Morales, M. L., Silva Ferreira, A. C., & Troncoso, A. M. (2008). Defining the typical aroma of Sherry vinegar: Sensory and chemical approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(17), 8086–8095. <https://doi.org/10.1021/jf800903n>
- Callejón, Raquel M., Morales, M. L., Troncoso, A. M., & Ferreira Silva, A. C. (2008). Targeting key aromatic substances on the typical aroma of Sherry vinegar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(15), 6631–6639. <https://doi.org/10.1021/jf703636e>
- Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., & Barbe, J. C. (2017). 2-Methylbutyl acetate in wines: Enantiomeric distribution and sensory impact on red wine fruity aroma. *Food Chemistry*, 237, 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.093>

- Castro Mejías, R., Natera Marín, R., García Moreno, M. D. V., & García Barroso, C. (2003). Optimisation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile phenols in wine. *Journal of Chromatography A*, 995(1–2), 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00541-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00541-7)
- Cejudo-Bastante, C., Durán-Guerrero, E., García-Barroso, C., & Castro-Mejías, R. (2018). Comparative study of submerged and surface culture acetification process for orange vinegar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(3), 1052–1060. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8554>
- Chinnici, F., Guerrero, E. D., Sonni, F., Natali, N., Marín, R. N., & Riponi, C. (2009). Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) characterization of volatile compounds in quality vinegars with protected European geographical indication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(11), 4784–4792. <https://doi.org/10.1021/jf804005w>
- Cocchi, M., Durante, C., Grandi, M., Manzini, D., & Marchetti, A. (2008). Three-way principal component analysis of the volatile fraction by HS-SPME/GC of aceto balsamico tradizionale of modena. *Talanta*, 74(4), 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.06.016>
- CODEX. (2002). Capítulo xiii - Bebidas fermentadas. In *Código Alimentario Argentino*.
- De Ory, I., Romero, L. E., & Cantero, D. (2002). Optimum starting-up protocol of a pilot plant scale acetifier for vinegar production. *Journal of Food Engineering*, 52(1), 31–37. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00082-6)
- Etschmann, M., Bluemke, W., Sell, D., & Schrader, J. (2002). Biotechnological production of 2-phenylethanol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-0992-x>
- Giuffrè, A. M. (2021). N-alkanes and n-alkenes in virgin olive oil from calabria (South Italy): The effects of cultivar and harvest date. *Foods*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/foods10020290>
- Johnsen, L. G., Skou, P. B., Khakimov, B., & Bro, R. (2017). Gas chromatography – mass spectrometry data processing made easy. *Journal of Chromatography A*, 1503, 57–

64. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.04.052>

- Kadiroglu, P. (2018). FTIR spectroscopy for prediction of quality parameters and antimicrobial activity of commercial vinegars with chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(11), 4121–4127. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8929>
- Lastra-Mejías, M., González-Flores, E., Izquierdo, M., Cancilla, J. C., & Torrecilla, J. S. (2020). Cognitive chaos on spectrofluorometric data to quantitatively unmask adulterations of a PDO vinegar. *Food Control*, 108(June 2019), 106860. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106860>
- Li, S., Li, P., Feng, F., & Luo, L. X. (2015). Microbial diversity and their roles in the vinegar fermentation process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(12), 4997–5024. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6659-1>
- Li, S., Li, P., Liu, X., Luo, L., & Lin, W. (2016). Bacterial dynamics and metabolite changes in solid-state acetic acid fermentation of Shanxi aged vinegar. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(10), 4395–4411. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7284-3>
- Li, T., Wang, X., Li, C., Fu, Q., Xu, X., Sun, J., Wang, C., Du, J., Wang, B., & Shi, X. (2023). Investigation of microbial succession and volatile compounds dynamics during the fermentation of traditional cereal vinegar in Xinjiang. *Lwt*, 186(August), 115258. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115258>
- Liu, R. C., Li, R., Wang, Y., & Jiang, Z. T. (2022). Analysis of volatile odor compounds and aroma properties of European vinegar by the ultra-fast gas chromatographic electronic nose. *Journal of Food Composition and Analysis*, 112(May), 104673. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104673>
- Mahieu, B., Qannari, E. M., & Jaillais, B. (2023). Extension and significance testing of Variable Importance in Projection (VIP) indices in Partial Least Squares regression and Principal Components Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 242(September), 104986. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.104986>
- Marrufo-Curtido, A., Cejudo-Bastante, M. J., Durán-Guerrero, E., Castro-Mejías, R.,

- Natera-Marín, R., Chinnici, F., & García-Barroso, C. (2012). Characterization and differentiation of high quality vinegars by stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (SBSE-GC-MS). *LWT - Food Science and Technology*, *47*(2), 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.01.028>
- Mehmood, T., Liland, K. H., Snipen, L., & Sæbø, S. (2012). A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *118*, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2012.07.010>
- Palacios, V., Valcárcel, M., Caro, I., & Pérez, L. (2002). Chemical and biochemical transformations during the industrial process of sherry vinegar aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(15), 4221–4225. <https://doi.org/10.1021/jf020093z>
- Pellacani, S., Durante, C., Celli, S., Mariani, M., Marchetti, A., Cocchi, M., & Strani, L. (2023). Optimization of an analytical method based on SPME-Arrow and chemometrics for the characterization of the aroma profile of commercial bread. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *241*(August), 104940. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.104940>
- Petropulos, V. I., Bogeva, E., Stafilov, T., Stefova, M., Siegmund, B., Pabi, N., & Lankmayr, E. (2014). Study of the influence of maceration time and oenological practices on the aroma profile of Vranec wines. *Food Chemistry*, *165*, 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.144>
- Ríos-Reina, Rocío, Aparicio-Ruiz, R., Morales, M. T., & García-González, D. L. (2022). Contribution of specific volatile markers to green and ripe fruity attributes in extra virgin olive oils studied with three analytical methods. *Food Chemistry*, *399*(August 2022). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133942>
- Ríos-Reina, Rocío, Azcarate, S. M., Camiña, J. M., & Callejón, R. M. (2020). Sensory and spectroscopic characterization of Argentinean wine and balsamic vinegars: A comparative study with European vinegars. *Food Chemistry*, *323*, 126791. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126791>
- Ríos-Reina, Rocío, Elcoroaristizabal, S., Ocaña-González, J. A., García-González, D. L., Amigo, J. M., & Callejón, R. M. (2017). Characterization and authentication of

- Spanish PDO wine vinegars using multidimensional fluorescence and chemometrics. *Food Chemistry*, 230, 108–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.118>
- Ríos-Reina, Rocío, Morales, M. L., García-González, D. L., Amigo, J. M., & Callejón, R. M. (2018). Sampling methods for the study of volatile profile of PDO wine vinegars. A comparison using multivariate data analysis. *Food Research International*, 105(October 2017), 880–896.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.001>
- Ríos-Reina, Rocío, Segura-Borrego, M. P., García-González, D. L., Morales, M. L., & Callejón, R. M. (2019). A comparative study of the volatile profile of wine vinegars with protected designation of origin by headspace stir bar sorptive extraction. *Food Research International*, 123(May), 298–310.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.071>
- Ríos-Reina, Rocío, Segura-Borrego, M. P., Morales, M. L., & Callejón, R. M. (2020). Characterization of the aroma profile and key odorants of the Spanish PDO wine vinegars. *Food Chemistry*, 311(December 2019), 126012.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126012>
- Rocha, S. M., Rodrigues, F., Coutinho, P., Delgadillo, I., & Coimbra, M. A. (2004). Volatile composition of Baga red wine: Assessment of the identification of the would-be impact odourants. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 257–262.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.009>
- Rodríguez-hernández, P., Cardador, M. J., Ríos-reina, R., Sánchez-carvajal, J. M., & Galán-relaño, Á. (2023). *Detection of Mycobacterium tuberculosis complex field infections in cattle using fecal volatile organic compound analysis through gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics*. 0(0).
- Rubio-Sánchez, R., Ríos-Reina, R., & Ubeda, C. (2023). Identification of volatile biomarkers of *Trichomonas vaginalis* infection in vaginal discharge and urine. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 107(9), 3057–3069.  
<https://doi.org/10.1007/s00253-023-12484-6>
- Sengun, I. Y., & Karabiyikli, S. (2011). Importance of acetic acid bacteria in food

- industry. *Food Control*, 22(5), 647–656.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.11.008>
- Teoh, A. L., Heard, G., & Cox, J. (2004). Yeast ecology of Kombucha fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 95(2), 119–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2003.12.020>
- Tesfaye, W., Morales, M. L., Garcia-Parrilla, M. C., & Troncoso, A. M. (2009). Improvement of wine vinegar elaboration and quality analysis: Instrumental and human sensory evaluation. *Food Reviews International*, 25(2), 142–156.  
<https://doi.org/10.1080/87559120802682748>
- Ubeda, C., Callejón, R. M., Hidalgo, C., Torija, M. J., Mas, A., Troncoso, A. M., & Morales, M. L. (2011). Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography-mass spectrometry method. *Food Research International*, 44(1), 259–268.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.025>
- Úbeda, C., del Barrio-Galán, R., Peña-Neira, Á., Medel-Marabolí, M., & Durán-Guerrero, E. (2017). Location effects on the aromatic composition of monovarietal cv. Carignan wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 68(3), 390–399.  
<https://doi.org/10.5344/ajev.2017.16086>
- Ubeda, Cristina, Cortejosa, D., Morales, M. L., Callejón, R. M., & Ríos-Reina, R. (2023). Determination of volatile compounds for the differentiation of PDO fortified wines with different ageing methods as a tool for controlling their authenticity. *Food Research International*, 173(July). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113320>
- Ubeda, Cristina, Ríos-Reina, R., Segura-Borrego, M. del P., Callejón, R., & Morales, M. L. (2019). Vinegar Aroma Profile and Analysis. In *Advances in Vinegar Production* (pp. 1–339). [https://doi.org/DOI: 10.1201/9781351208475-17](https://doi.org/DOI:10.1201/9781351208475-17)
- Ubeda, Cristina, San-Juan, F., Concejero, B., Callejón, R. M., Troncoso, A. M., Morales, M. L., Ferreira, V., & Hernández, P. (2012). Glycosidically Bound Aroma Compounds and Impact Odorants of. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 6095–6102.

- Ugliano, M., Squillante, E., Genovese, A., & Moio, L. (2003). Investigation on aroma compounds of Modena balsamic vinegars. *Flavour Research at the Dawn of the Twenty-First Century (Proc. 10th Weurman Flavour Research Symposium)*, April, 733–736. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1306.5769>
- Valverde-Som, L., Herrero, A., Reguera, C., Sarabia, L. A., Ortiz, M. C., & Sánchez, M. S. (2024). Model inversion and three-way decompositions in the analytical quality by design strategy for the determination of phthalates BY HS-SPME-GC-MS. *Talanta*, 267(July 2023). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125265>
- Wagner, M., Heredia, J. Z., Montemerlo, A., Ortiz, D., Camiña, J. M., Garrido, M., & Azcarate, S. M. (2023). Multiparametric analysis and authentication of Argentinian vinegars from spectral sources. *Journal of Food Composition and Analysis*, 105801. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105801>
- Zhang, L., Qin, Z., Zhang, L., Jiang, Y., & Zhu, J. (2023). Dynamic changes of quality and flavor characterization of Zhejiang rosy vinegar during fermentation and aging based on untargeted metabolomics. *Food Chemistry*, 404(PB), 134702. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134702>

# **CAPÍTULO 5**

**EVALUACIÓN COMPARATIVA DE  
DISPOSITIVOS NIR PORTÁTIL Y DE  
MESADA PARA EL CONTROL DE  
CALIDAD Y CLASIFICACIÓN DE  
MUESTRAS LÍQUIDAS DE ALIMENTOS**

## **5.1 Objetivo**

El objetivo de este estudio fue comparar el desempeño de un espectrofotómetro NIR portátil (NIR-P) y uno de mesada (NIR-M) en el análisis y clasificación de muestras alimentarias en estado líquido, mediante la evaluación de su aplicabilidad en el control de calidad junto con técnicas quimiométricas. Para ello, se desarrollaron y validaron modelos predictivos y de clasificación utilizando PLS para la calibración y PLS-DA para la clasificación, con el fin de determinar la viabilidad del uso de dispositivos NIR-P para análisis rápidos y eficientes en la industria alimentaria.

## 5.2 Introducción

La creciente preocupación por la calidad y seguridad de los productos alimenticios ha hecho que sea esencial desarrollar métodos analíticos con mayor exactitud para garantizar la calidad de los alimentos (Qu et al., 2015). Como se mencionó en la sección 1.3.1.1, a diferencia de los métodos tradicionales de química húmeda utilizados para la medición rutinaria de parámetros fisicoquímicos, la espectroscopía NIR ofrece ventajas significativas (Czaja & Engelsen, 2025; Gullifa et al., 2023).

Por otra parte, los datos analíticos proporcionados por los espectros NIR son complejos y a menudo no se pueden utilizar directamente para el análisis. Esta complejidad proviene de la naturaleza de las señales NIR, que corresponden a sobretonos y combinaciones de bandas fundamentales del infrarrojo medio (Beć et al., 2021; Ma et al., 2019). Por esta razón, el análisis quimiométrico de los datos espectroscópicos es esencial para obtener información analítica útil, ya que permite identificar cambios en el espectro de una muestra debido a alteraciones en el contenido de los analitos o las propiedades de la muestra (Pasquini, 2018).

La tecnología NIR ha experimentado una transformación notable debido a los avances en miniaturización, que han ayudado a superar las limitaciones iniciales de tamaño y costo de los espectrómetros tradicionales (Pu et al., 2021). Los espectrómetros NIR portátiles ofrecen la ventaja de ser más económicos y estar mejor adaptados para aplicaciones *in situ*, lo que permite realizar análisis sin necesidad de instalaciones costosas de laboratorio (Crocombe, 2018).

El objetivo de este estudio fue comparar el desempeño de un espectrofotómetro NIR portátil (NIR-P) con uno de mesada (NIR-M), mediante la evaluación de los parámetros analíticos asociados a la determinación de diferentes propiedades fisicoquímicas en alimentos líquidos. Se analizó la capacidad de ambos tipos de instrumento (NIR-P y NIR-M) para llevar a cabo el control de calidad rutinario en la industria alimentaria, y se consideraron sus fortalezas y limitaciones tanto para la construcción de modelos de calibración como de clasificación. Para esta comparación, se seleccionaron tres tipos de muestras de alimentos líquidos de productos de consumo masivo producidos en Argentina: vinos tintos, cervezas y vinagres (vinagre de vino y vinagre balsámico). Los parámetros fisicoquímicos analizados en todas las muestras fueron acidez total, pH y contenido total de polifenoles. Además, en las muestras de cerveza se evaluaron el contenido alcohólico y amargor, mientras que en los vinagres y vinagres balsámicos

también se determinó la acidez volátil. La calibración se realizó utilizando PLS, con ajustes específicos para optimizar los modelos predictivos de cada dispositivo. Los objetivos de clasificación fueron dirigidos a cada tipo de muestra. Para los vinos tintos, el objetivo fue clasificarlos según la variedad de uva y el origen geográfico. Para las cervezas, la clasificación se basó en el contenido alcohólico, mientras que, para las cervezas y los vinagres de vino, el enfoque estuvo en diferenciar entre los métodos de producción industrial y artesanal. Los modelos de clasificación se desarrollaron mediante PLS-DA para evaluar la capacidad de cada dispositivo para discriminar y clasificar con precisión diferentes tipos de muestras.

### **5.3 Materiales y métodos**

#### *5.3.1 Recolección y Preparación de Muestras*

Se seleccionaron un total de 90 muestras de vino, incluyendo 28 variedades de Cabernet Franc y 62 de Malbec de cosechas de 2020 y 2021. Estas muestras fueron obtenidas de las regiones de Casa de Piedra (RCDP) y Alto Valle (RAV), ubicadas en el sudoeste de la Provincia de La Pampa, Argentina. Algunas fueron producidas en el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) en 25 de Mayo utilizando los métodos descritos por Varela et al., (2024), mientras que otras fueron adquiridas en tiendas y bodegas de la provincia de La Pampa, Argentina. Se seleccionaron un total de 63 muestras de cerveza, de las cuales fueron 8 cervezas sin alcohol, 55 cervezas con alcohol. Asimismo, de estas muestras, 37 correspondieron a cervezas industriales y 26 a cervezas artesanales. Las muestras de cerveza fueron seleccionadas de acuerdo a sus valores de color según la Convención Europea de Cervecerías (EBC), que van desde amarillo pálido a dorado (entre 2 y 16 EBC). Además, se recolectaron 133 muestras de vinagres de vino y balsámico, de marcas comerciales y procedentes de diferentes bodegas. Estas incluyeron 51 vinagres de vino industriales, 20 vinagres de vino tradicionales y 62 vinagres balsámicos.

Previo al análisis, las muestras de cerveza fueron desgasificadas utilizando un baño ultrasónico durante 20 minutos a temperatura ambiente, mientras que todas las demás muestras fueron analizadas directamente después de abrirlas.

#### *5.3.2 Determinación de los parámetros de control de calidad mediante métodos estándar*

Se determinaron la acidez total (AT), el pH y el contenido total de polifenoles (CPT) para todas las muestras. Además, para las muestras de cerveza, se evaluaron el contenido

alcohólico (CA) y el amargor (A), mientras que para los vinagres también se determinó la acidez volátil (AV).

La AT (expresada como % v/v de ácido láctico) y la AV se determinaron mediante una titulación ácido-base, el pH de las muestras se midió por potenciometría utilizando un electrodo de vidrio y la determinación de CPT se llevó a cabo utilizando el método adaptado de microescala de Folin-Ciocalteu, como se describió en la sección 3.3.2.

Para la determinación de CA, se destilaron 250 mL de muestras de cerveza desgasificadas con un equipo de destilación simple. La destilación se realizó con la llama en la configuración mínima hasta recolectar el 75% del volumen inicial. Luego, se determinó el contenido de alcohol mediante el uso de un alcoholímetro Alla France™ a una temperatura de 20 °C (Método de Análisis ASBC, 2019).

Las unidades de A se determinaron mediante el método internacional propuesto por la Sociedad Americana de Químicos Cerveceros (ASBC) (*ASBC Method of Analysis*, 2018). Se transfirieron 5 mL de muestra de cerveza en un tubo de centrifuga de 50 mL y se acidificaron con 0,5 mL de HCl 3 mol L<sup>-1</sup> (Cicarelli). Se añadieron 10 mL de isooctano (Anedra), se agitó tres veces y luego se colocó en un agitador mecánico durante 15 minutos. Posteriormente, la mezcla se centrifugó durante 10 minutos para facilitar la separación de fases. La capa clara de isooctano fue transferida a una cubeta y su absorbancia fue medida a 275 nm con un espectrofotómetro UV-Vis Ocean Optics Chem USB 4000/CC (Orlando, FL) contra un blanco de isooctano. La absorbancia registrada se multiplicó por 50 para obtener los valores de unidades internacionales de amargor (IBU) en mg L<sup>-1</sup>.

### 5.3.3 Adquisición de datos con dispositivos NIR

Los espectros NIR-M se recopilieron como se describió en la sección 3.3.3. Por otro lado, también se utilizó un espectrofotómetro NIR-P Ocean Optics Chem USB (Dunedin, EE. UU.) con un detector de carga acoplada (CCD). La absorbancia se midió en función de la longitud de onda, con una resolución de  $6 \pm 0.2$  nm en el rango de 944 a 1670 nm. Para la adquisición espectral y la exportación de datos, el NIR-P se conectó a una computadora equipada con el software OceanView Spectroscopy, versión 1.6.7, 2013. Las mediciones espectrales se realizaron a una temperatura de 25 °C. Las muestras se analizaron por duplicado o triplicado, dependiendo del tipo de muestra.

#### 5.3.4 Análisis de datos multivariados

El análisis de datos se realizó en el entorno de MATLAB (R2015b, The MathWorks, Natick, MA). Los modelos de cuantificación se desarrollaron utilizando la interfaz gráfica MVC1 (Chiappini et al., 2020). Para el desarrollo de modelos de clasificación, se empleó la interfaz gráfica Classification Toolbox para MATLAB (Ballabio & Consonni, 2013).

##### 5.3.4.1 Pretratamientos espectrales

Dado que diversos factores, como la dispersión de la luz, la deriva instrumental y los desplazamientos de la línea de base influyen en los datos espectroscópicos, no es posible analizarlos sin un procesamiento previo. Para identificar el enfoque más eficaz para cada conjunto de datos y cada tipo de muestra, se realizaron evaluaciones sistemáticas de diferentes técnicas de pretratamiento en los espectros NIR adquiridos. Estos métodos incluyeron MC (Mean Centering) (Iacobucci et al., 2016), D (Detrend) (Barnes et al., 1989), MSC (Multiplicative Scatter Correction) (MacDougall et al., 1985), SNV (Standard Normal Variate) (Barnes et al., 1989) y las primera y segunda derivadas (Owen, 1995). Además, se exploró la posibilidad de combinar dos o más métodos de preprocesamiento, tal como se describió en la sección 3.3.5.

Para la validación externa, se empleó el algoritmo KS (Galvão et al., 2005) para dividir cada conjunto de datos NIR (NIR-P y NIR-M) en conjuntos de calibración y de prueba, en una proporción de 75/25, respectivamente. Junto con la validación externa de los modelos, se realizó una validación interna mediante validación cruzada.

##### 5.3.4.2 Modelos de calibración

Las propiedades químicas de los alimentos líquidos fueron predichas mediante PLS aplicado a la matriz de datos preprocesados. Antes de la calibración, se utilizó como método de selección de variables, el algoritmo i-PLS para optimizar los resultados de calibración para cada parámetro (de Araújo Gomes et al., 2022). De este modo, se seleccionaron como intervalos espectrales óptimos aquellos que presentaron el menor error relativo de predicción (REP). Así, para cada parámetro se generó un modelo de calibración en el que el bloque X estaba constituido por los espectros preprocesados y seleccionados a partir del algoritmo i-PLS y para el bloque Y los valores determinados experimentalmente para cada muestra mediante los métodos estándar.

La validación interna de los modelos se realizó mediante validación cruzada LOO-CV (Hernández-Ochoa et al., 2024) como se describió en la sección 3.3.5.1.

El desempeño de los modelos de calibración multivariante se evaluó mediante los coeficientes de determinación  $R^2$  pred, RMSEP y el REP. Para evaluar la linealidad de los modelos, se comparó la varianza de falta de ajuste con la varianza del error puro, y se realizó una prueba F para evaluar la adecuación de cada modelo.

#### *5.3.4.3 Modelos de clasificación*

Para desarrollar modelos de clasificación individuales, se aplicó PLS-DA siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.5.2. Para la validación del modelo, la matriz de datos se dividió en conjuntos de calibración y prueba en una proporción de 75/25, respectivamente. Además, se realizó una validación cruzada LOO-CV. El modelo de clasificación que alcanzó el mayor porcentaje de muestras correctamente clasificadas en el conjunto de prueba se seleccionó como el modelo óptimo. Este porcentaje, conocido como exactitud, fue la métrica principal utilizada para la selección del modelo.

Sin embargo, además de la exactitud, se consideraron otros índices de clasificación, como la sensibilidad y la especificidad, a fin de proporcionar una evaluación más completa del desempeño de cada modelo. Para evaluar y comparar más detalladamente los modelos generados, se obtuvieron las curvas ROC (Receiver Operating Characteristic). La curva ROC es una representación gráfica que ilustra la relación entre la sensibilidad (tasa de verdaderos positivos) y la especificidad (1 - tasa de falsos positivos) en diferentes umbrales. Su objetivo principal es visualizar el desempeño de los modelos y determinar el equilibrio óptimo entre sensibilidad y especificidad. Al comparar las curvas ROC de ambos modelos, es posible evaluar cuál logra mejores resultados generales en la clasificación (Yu et al., 2014).

## **5.4 Resultados y discusión**

### *5.4.1 Modelos de calibración*

La determinación de parámetros como pH, AT y CPT es fundamental para evaluar la calidad y seguridad alimentaria de productos como vinos, cervezas y vinagres. El pH es un indicador clave del equilibrio ácido-base que influye directamente en la estabilidad microbiológica, el sabor y las características sensoriales del producto. Por ejemplo, en vinos y vinagres, el pH afecta tanto la conservación como la percepción organoléptica,

mientras que en cervezas es crucial para garantizar la estabilidad química y prevenir alteraciones microbiológicas (Ranaweera et al., 2021).

La AT, a su vez, caracteriza la frescura y la capacidad de conservación de estos productos. En el caso de los vinagres, la acidez está principalmente relacionada con la concentración de ácidos orgánicos como acético, tartárico y láctico, los cuales son determinantes tanto de la calidad sensorial como de la estabilidad del producto (Chen et al., 2012). En los vinos, la acidez contribuye al control de los procesos de vinificación y define su perfil organoléptico, mientras que en las cervezas influye en la frescura y la percepción sensorial (Lachenmeier, 2007). Una medición exacta de la AT garantiza el cumplimiento de los estándares de calidad y mejora la competitividad del producto en el mercado.

El pH y la AT están relacionados con las bandas de absorción de compuestos iónicos y ácidos, generalmente ubicadas en la región de 1200 a 1700 nm (Ferrara et al., 2022). En los espectros obtenidos con ambos dispositivos, NIR-M y NIR-P, se identificaron picos relevantes dentro de esta zona del espectro para todas las muestras analizadas. Sin embargo, se observaron diferencias en la intensidad y definición de las bandas, probablemente debido a variaciones en la sensibilidad del sensor o la resolución espectral. El dispositivo NIR-M mostró una mejor definición de las bandas, especialmente en la región asociada a los ácidos orgánicos como el acético, tartárico y láctico.

El CPT desempeña un papel crucial en la conservación de estos productos debido a sus propiedades antioxidantes, que previenen la oxidación y prolongan su vida útil. Además, los polifenoles contribuyen significativamente a las características organolépticas, como el color, cuerpo y astringencia en vinos y cervezas, así como a la complejidad aromática y frescura en vinagres (Ruiz-Ruiz et al., 2020; Temerdashev et al., 2024). Estos compuestos también son reconocidos por sus beneficios para la salud, ya que previenen enfermedades crónicas y producen mejoras en la función inmunológica (Lastra-Mejías et al., 2020). El CPT, caracterizado por la presencia de anillos aromáticos y grupos hidroxilo, está relacionado con bandas intensas en la zona del espectro entre 1500 y 1900 nm (Wagner et al., 2023). Se observaron bandas significativas en esta región para ambos dispositivos. Sin embargo, fueron evidentes las diferencias en la amplitud de las bandas, siendo más pronunciadas en los espectros NIR-M. Esto podría deberse a su

mayor resolución y sensibilidad, lo que le permitiría detectar variaciones más sutiles en la composición polifenólica.

La evaluación combinada de estos parámetros permite una caracterización integral que garantiza tanto la calidad organoléptica como la seguridad del producto final. Su determinación mediante métodos como la espectroscopia NIR, en combinación con herramientas quimiométricas como PLS, permite realizar análisis rápidos, no destructivos y altamente confiables (Jakubíková et al., 2022).

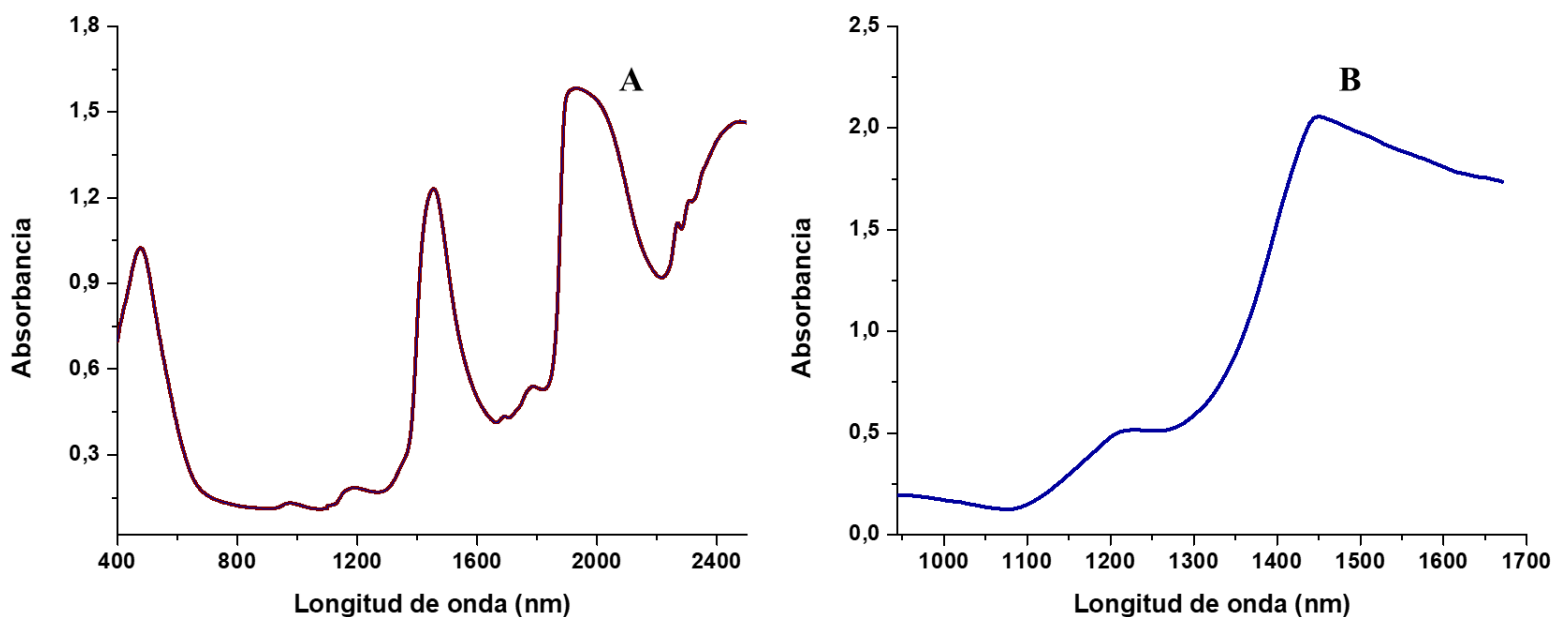
Tras analizar las muestras mediante métodos convencionales y obtener sus respectivos espectros NIR, se construyeron modelos PLS de calibración para cada parámetro de forma individual.

#### *5.4.1.1 Vinos*

El pH de las muestras de vino osciló entre 2,66 y 4,47, lo que destaca las diferencias en su equilibrio ácido-base. En cuanto a la AT, las muestras mostraron valores entre 0,26 % y 0,54 %, lo que indica variaciones en la frescura y la capacidad de conservación de los vinos, aspectos esenciales de su calidad. Por otro lado, el CPT mostró un amplio rango, con valores que oscilaron entre 13,4 mg L<sup>-1</sup> y 5511 mg L<sup>-1</sup> (expresados como equivalentes de ácido gálico). Estos resultados destacan la heterogeneidad de las muestras en cuanto a su composición química, lo que influye directamente en sus propiedades organolépticas y su potencial de conservación.

Los espectros promedio de todas las muestras analizadas de ambos dispositivos NIR-M y NIR-P se muestran en la Figura 5.1. De esta manera se proporciona una visión comparativa de las características espectrales obtenidas con cada dispositivo.

Para la calibración de cada parámetro individual, se determinaron las condiciones óptimas para obtener el mejor modelo de calibración PLS posible. Se aplicaron diversas técnicas de preprocesamiento de datos, adaptadas a las características de cada tipo de espectrofotómetro. Entre estas técnicas, la que dio los mejores resultados fue el MC, ya que pudo mejorar la calidad de los modelos de calibración al eliminar sesgos sistemáticos, mejorar la interpretación de los datos y reducir la multicolinealidad, lo que generó mejores resultados de predicción. Otros métodos de preprocesamiento pueden ser útiles en diferentes contextos, pero el MC es generalmente un paso inicial fundamental para obtener datos más fáciles de modelar.



**Figura 5.1.** Espectros promedio de las muestras de vino con A) NIR-M y B) NIR-P.

Las técnicas de preprocesamiento aplicadas y los sensores seleccionados para cada parámetro se detallan en la Tabla 5.1. Para el pH y la AT, se utilizó el espectro completo en ambas calibraciones. Para el CPT, se implementó el espectro completo para NIR-P en todas las muestras, mientras que con el NIR-M se empleó un intervalo de 1250 a 2400 nm para muestras con bajo CPT, utilizando menos información espectral en estos casos. Sin embargo, para las muestras con alto CPT, se utilizó el espectro completo para ambas calibraciones.

Para establecer los modelos de calibración más adecuados, se calcularon las cifras de mérito obtenidas con cada uno de los modelos, haciendo hincapié particularmente en el %REP, LOD, LOQ y  $R^2$ . Los valores correspondientes a estos indicadores para cada uno de los parámetros analizados se presentan en la Tabla 5.1. Para la determinación de la AT, el % REP fue inferior al 6.2 % tanto para NIR-M como NIR-P, lo que indica un desempeño similar para ambos dispositivos. Por otro lado, para el pH, NIR-P logró un % REP de 3.6 %, lo que refleja un mejor desempeño que NIR-M, que presentó un % REP de 6.6 %. Sin embargo, en lo que respecta a la calibración del CPT, se observó que en ambos casos los errores de predicción superaron el 20 %. El alto porcentaje de error puede atribuirse a la amplia variabilidad en la concentración de polifenoles que mostró valores con diferencias de hasta 400 veces entre las distintas muestras. Esta variabilidad aumenta la complejidad de la calibración y reduce la exactitud de la predicción. Por este motivo, debido a los resultados insatisfactorios obtenidos en la calibración del CPT, el conjunto

de muestras se dividió en dos grupos según el contenido de polifenoles. Por un lado, se realizó una calibración PLS utilizando las muestras con bajo CPT (menos de 2000 mg L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico) y, por otro lado, se llevó a cabo una calibración con las muestras de alto CPT (más de 2000 mg L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico). En el caso de las muestras con bajo CPT, los resultados se mantuvieron subóptimos, con un error de predicción que varió entre el 15 % y el 22 % para ambos tipos de datos espectrales. El mal desempeño de la calibración para las muestras con bajo CPT se debe a la considerable dispersión dentro de este grupo. Aunque el umbral de división se estableció en 2000 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico, persistió una variabilidad significativa, con grandes diferencias entre los valores más bajos y más altos en este rango. Sin embargo, la calibración realizada con las muestras de alto CPT fue mucho más prometedora, logrando modelos de calibración con errores por debajo del 10 % en ambos casos. Entre estos, la calibración basada en el espectrómetro NIR-P mostró los mejores resultados, con el REP más bajo.

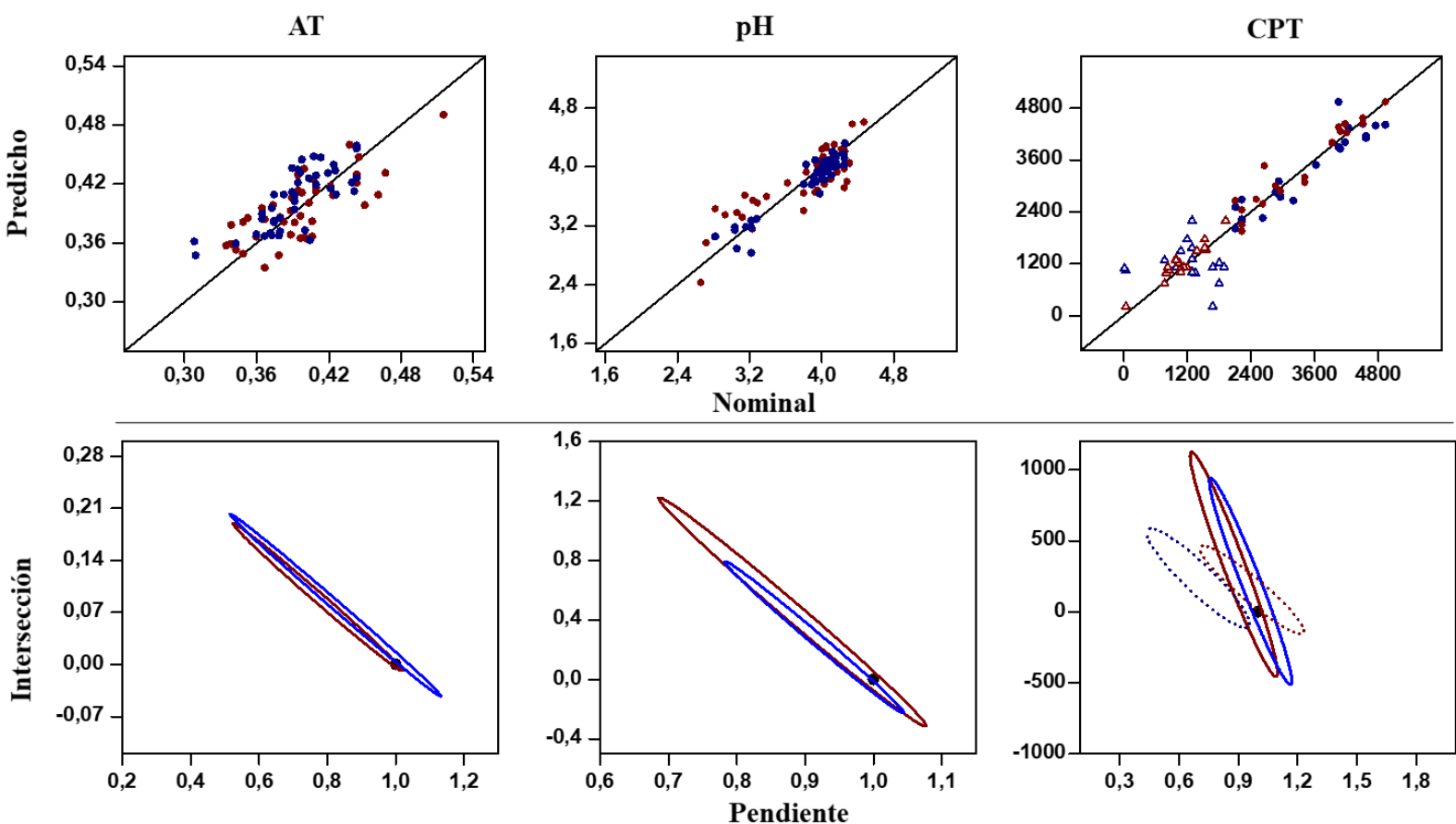
En la Figura 5.2, se muestran los gráficos de valores nominales frente a valores predichos derivados de los modelos de regresión utilizados para estimar los parámetros evaluados en los vinos. Además, se presentan los gráficos de las elipses generadas por la prueba EJCR. En los gráficos, el punto (1,0) está resaltado en negro, y las elipses correspondientes a los datos NIR-M y NIR-P están representadas en color bordó y azul, respectivamente.

Para AT, la prueba revela que ambos dispositivos lograron resultados buenos sin sesgo sistemático, pero mostrando una mejor precisión para el NIR-M, ya que se obtiene una elipse más pequeña. Resultados similares se obtuvieron para las predicciones de pH, pero en este caso, el NIR-P fue más preciso, ya que la elipse es más pequeña. En cuanto al CPT, ambas técnicas demostraron una precisión similar tanto para el contenido bajo como alto de polifenoles. Sin embargo, el NIR-P mostró un sesgo sistemático para la determinación de CPT bajo, mientras que el modelo NIR-M demostró ser exacto independientemente del contenido de polifenoles. Considerando estos tres parámetros evaluados en las muestras de vino, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los resultados obtenidos de los espectrómetros NIR-P y NIR-M, excepto para el CPT bajo. Esto indica que el NIR-P solo podría aplicarse para cuantificar CPT superiores a 2000 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico.

**Tabla 5.1.** Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción para predecir pH, acidez total y contenido total de polifenoles en vino con NIR-M y NIR-P.

	Número de intervalos	Sensores	Preprocesamientos	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
<b>NIR-M</b>							
pH	1	1-4200	MC	0,849	6,59	0,079	0,238
AT	1	1-4200	MC-D	0,772	6,13	0,066	0,215
CPT	10	1-1600 2000-3000 3300-4200	MC	0,931	26,1	0,422	1,26
TPC (bajo)	7	1-1350 1660-4113	MC	0,946	15,6	260	779
TPC (alto)	1	1-4200	MC	0,935	9,46	574	1724
<b>NIR-P</b>							
pH	1	1-128	MC-MSD	0,949	3,61	0,526	1,603
AT	1	1-128	MC-MSD	0,753	6,18	0,115	0,344
CPT	6	1-80 125-128	MC	0,942	19,9	1729	5186
TPC (bajo)	1	1-128	MC	0,905	22,5	895	2687
TPC (alto)	1	1-128	MC	0,956	7,47	965	2896

\* R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de la predicción; REP%: Error Relativo de la predicción; LOD: Límite de detección (AT: %; CPT: mg L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico); LOQ: Límite de cuantificación (AT: %; CPT: mg L<sup>-1</sup> equivalente de ácido gálico).



**Figura 5.2.** Gráficos “Nominal vs. Predicho” (arriba) y EJCR (abajo) para las muestras de vino. Los puntos color bordó representan los datos de NIR-M, mientras que los puntos azules corresponden a los datos de NIR-P. Elipses bordó: resultados de NIR-M; Elipses azules: resultados de NIR-P. Elipses sólidas: CPT alto; Elipses discontinuas: CPT bajo. AT (%); CPT (mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico).

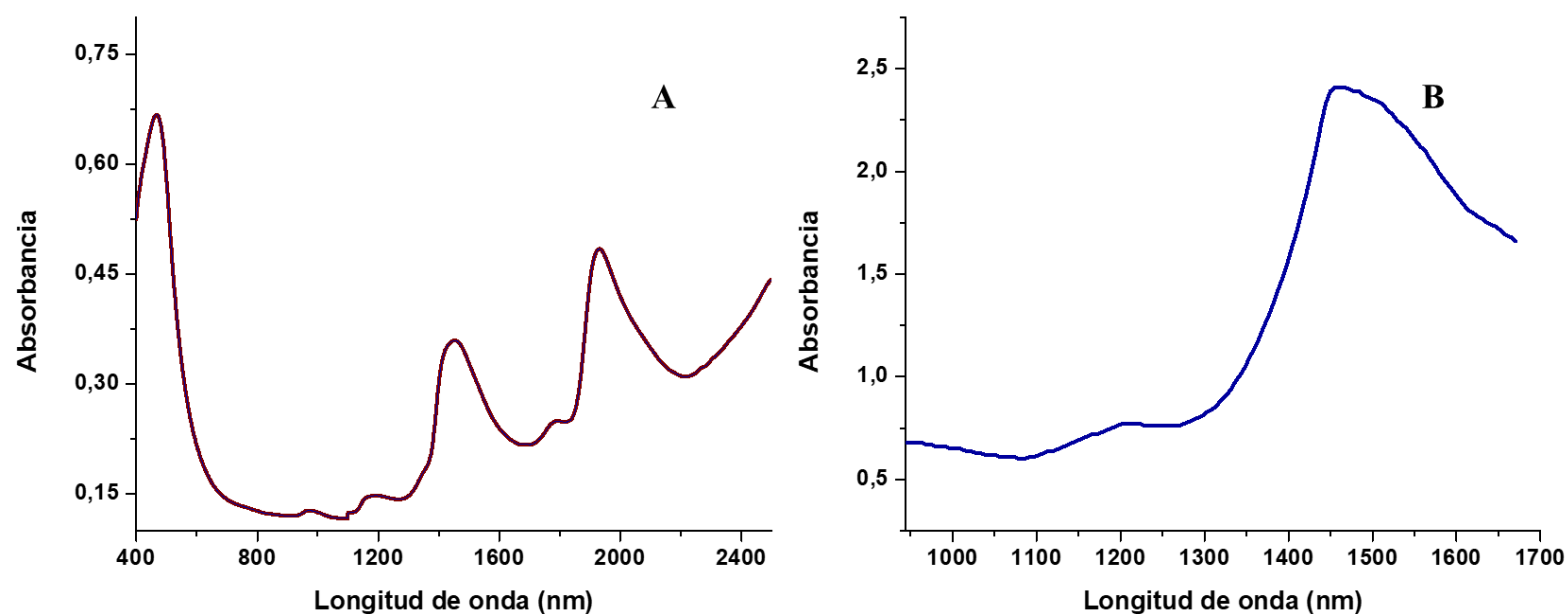
#### 5.4.1.2 Cervezas

Se evaluaron parámetros clave como pH, AT, A, CPT y CA en las cervezas rubias. Además de los parámetros descritos en secciones anteriores, el etanol es el principal producto generado durante la fermentación alcohólica, un proceso en el cual las levaduras convierten en alcohol los azúcares del mosto. El etanol determina el contenido alcohólico de la cerveza y tiene una influencia significativa en su perfil sensorial, tanto en el sabor como en el aroma (Cretin et al., 2018). Así, el etanol desempeña un papel crucial en la configuración de las características organolépticas que definen cada cerveza (Cretin et al., 2018). En cuanto al A, es un parámetro clave que influye significativamente en la calidad y el atractivo sensorial del producto final. Este sabor característico se atribuye principalmente a los  $\alpha$ -isoácidos, que se forman a través de la isomerización de los  $\alpha$ -ácidos. Debido a su alta solubilidad y su bajo umbral de detección, los  $\alpha$ -isoácidos son perceptibles incluso en pequeñas cantidades, por lo que es fundamental lograr un equilibrio adecuado entre el amargor y otros sabores para ofrecer una experiencia sensorial satisfactoria para los consumidores (Hughes & Baxter, 2001).

Los parámetros analizados en las muestras de cerveza revelaron una notable variabilidad en sus características fisicoquímicas: AT varió entre 0,14 % y 0,45 %, CA entre 4 % y 7,5 %, y A entre 8 y 50 IBU, lo que refleja diversidad en frescura, estilo y equilibrio sensorial. El pH osciló entre 3,51 y 5,63, indicando un rango de equilibrio ácido-base que influye en la estabilidad microbiológica y la aceptación sensorial del producto. Finalmente, el CPT varió entre 78 y 1514 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico, lo cual influye en las propiedades antioxidantes, el color y la estabilidad del producto.

Los espectros promedio de todas las cervezas analizadas se muestran en la Figura 5.3. Se evaluaron 63 muestras por duplicado, y los espectros tenían 4200 y 128 variables para los conjuntos de datos NIR-M y NIR-P, respectivamente. Los espectros se dividieron aleatoriamente, asignándose 47 muestras al conjunto de calibración y 16 muestras al conjunto de validación.

La Tabla 5.2 presenta los parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción para todos los parámetros evaluados en las cervezas. Para A, se emplearon diferentes rangos espectrales según el equipo utilizado. En el caso de NIR-M, se utilizó el espectro completo para cervezas suaves, mientras que para los datos de NIR-P se utilizó un rango más restringido, de 950 a 1600 nm.



**Figura 5.3.** Espectros promedio de las muestras de cervezas con A) NIR-M y B) NIR-P.

Para cervezas intensas, en NIR-M se trabajó con un intervalo de 2000 a 2400 nm, mientras que NIR-P utilizó el intervalo de 944 a 1600 nm. En cuanto a los polifenoles, con NIR-M se empleó el espectro completo, mientras que para NIR-P se utilizaron los rangos de 1200 a 1500 nm para cervezas con bajo CPT y de 1100 a 1300 nm para cervezas con alto CPT. Esto demuestra que, en general, los rangos espectrales utilizados fueron distintos entre ambos instrumentos, con variabilidad en los rangos dependiendo del parámetro analizado (Gullifa et al., 2023).

En cuanto a las determinaciones de AT, pH y CA, las predicciones obtenidas para los modelos reportaron valores de %REP inferiores al 15 % para todos ellos en los datos adquiridos con ambos dispositivos. Sin embargo, al analizar los gráficos de valores nominales vs. predichos y las elipses generadas por la prueba EJCRC (Figura 5.4), se observó que el desempeño de los modelos fue insatisfactorio y sus predicciones resultaron inexactas. Esta situación suele ocurrir cuando el intervalo de concentración del analito en las muestras es muy reducido, lo que plantea varios desafíos en la calibración multivariante. En primer lugar, la baja variabilidad en los datos dificulta la identificación de patrones claros y precisos relacionados con las concentraciones, lo que puede reducir la sensibilidad del modelo. Además, el modelo puede sobreajustarse a los datos de calibración, aprendiendo características específicas de las muestras que no se generalizan bien a nuevas muestras, lo cual afecta su capacidad predictiva. Asimismo, un rango de concentración limitado puede reducir la discriminación entre niveles de concentración

cercanos, y así se dificulta la construcción de un modelo robusto. Todo esto contribuye a la limitada capacidad del modelo para realizar predicciones exactas fuera del rango de calibración, y se compromete su desempeño general.

**Tabla 5.2.** Parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción para la estimación de acidez total, amargor, pH, contenido de alcohol y contenido total de polifenoles en cervezas mediante NIR-M y NIR-P.

	Número de intervalos	Sensores	Preprocesamientos	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
<b>NIR-M</b>							
AT	5	1-1900 3400-4200	D	0,766	15,2	0,072	0,216
A	1	1-4200	MC	0,752	24,5	5,4	16,2
A (suave)	1	1-4200	MC	0,646	13,7	5,01	15,1
A (intenso)	4	3200-4100	MC	0,806	11,3	10,9	32,7
pH	1	1-4200	MC	0,583	4,13	1,38	4,13
CA	4	1000-2000 300-4200	MC	0,502	7,82	1,84	5,53
CPT	1	1-4200	-	0,602	34,8	231	694
CPT (bajo)	1	1-4200	-	0,934	13	149	447
CPT (alto)	1	1-4200	-	0,550	12,6	310	930
<b>NIR-P</b>							
AT	6	1-20 44-128	MC-D-SNV	0,715	14,4	0,09	0,272
A	1	1-128	MC	0,631	22,5	8,04	24
A (suave)	4	8-103	MC	0,538	13,9	5,35	16,1
A (intenso)	5	1-104	MC	0,733	13,2	11,6	34,7
pH	6	20-63 85-128	MC	0,403	4,83	1,48	4,43
CA	1	1-128	MSC-SNV	0,665	5,41	1,43	4,28
CPT	6	20-128	-	0,716	25,9	284	717
CPT (bajo)	4	46-113	-	0,715	23,1	183	292
CPT (alto)	5	30-66	-	0,386	13,3	435	567

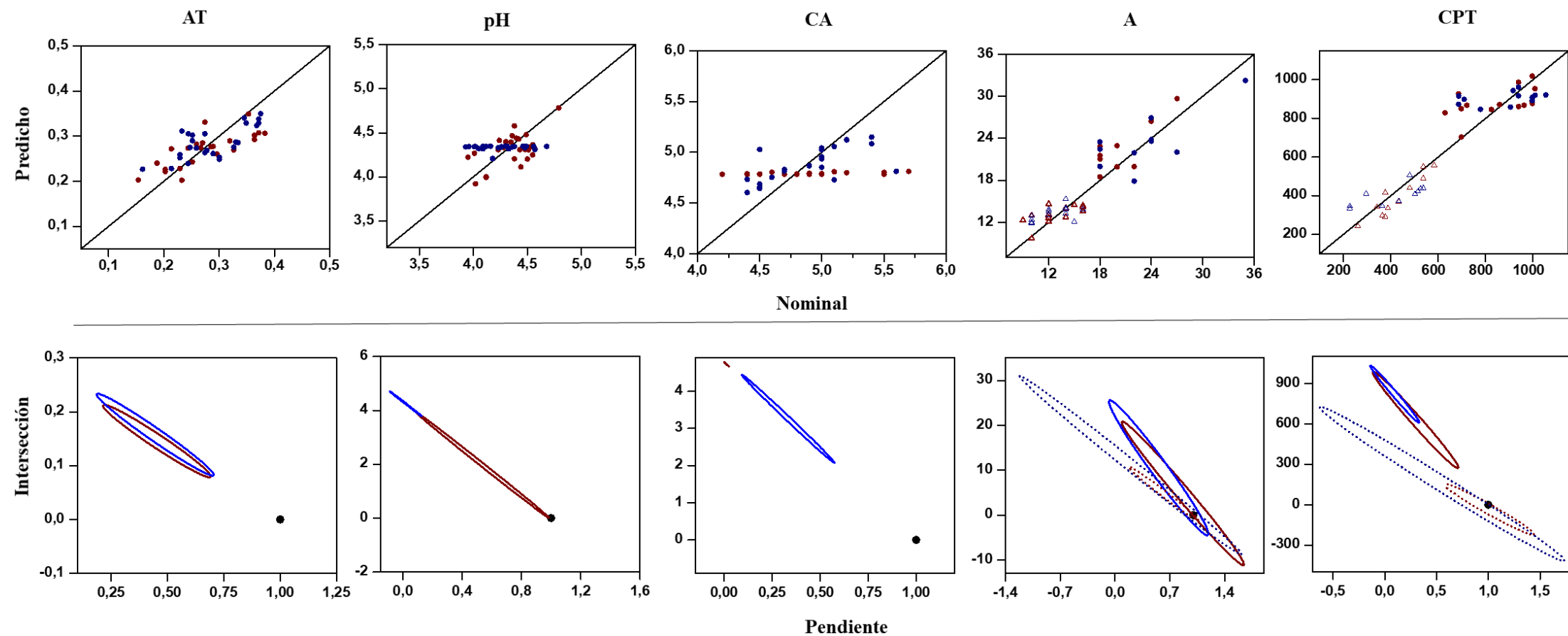
\* R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de la predicción; REP%: Error Relativo de Predicción; LOD: Límite de detección; LOQ: Límite de cuantificación (ambos expresados en porcentaje para AT y CA, en IBU para A y en mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico para CPT)

En cuanto a la calibración de CA, aunque la diferencia entre los valores extremos supera los 2 puntos, el rango de concentración sigue siendo relativamente estrecho desde una perspectiva espectroscópica. En contraste, los modelos de calibración presentados por Fulgêncio et al., (2023) lograron un mejor desempeño, ya que utilizaron rangos de concentración más amplios. El bajo desempeño observado en la calibración del pH podría deberse a su naturaleza logarítmica, lo que sugiere una posible relación no lineal entre los espectros y el pH, en concordancia con los modelos obtenidos por Fulgêncio et al., (2023). Además, al igual que en el caso de CA, un rango de valores limitado podría dificultar aún más la identificación de patrones espectrales relevantes, lo cual afecta el desempeño del modelo. De manera similar, esta problemática podría estar relacionada con los resultados obtenidos para AT, ya que ambos parámetros comparten una estrecha relación química y

pueden exhibir un comportamiento no lineal en sus respuestas espectrales. Asimismo, posibles interferencias espectrales y superposiciones entre señales de diferentes compuestos ácidos podrían contribuir a la baja capacidad predictiva del modelo.

Para abordar esta limitación, se evaluó la aplicación de modelos no lineales, como redes neuronales artificiales (ANN) y técnicas basadas en *support vector machine* (SVM). Sin embargo, estos métodos tampoco mejoraron la exactitud de las predicciones. Esto sugiere que la restricción en el rango de concentración de los analitos representa una limitación inherente del sistema, lo que dificulta la construcción de modelos predictivos confiables en estas condiciones.

Por otro lado, se lograron mejores desempeños para los parámetros A y CPT. Al analizar el conjunto completo de muestras, los valores de %REP para A fueron del 24 % y 22 %, y para CPT del 34 % y 25 %, para NIR-M y NIR-P, respectivamente, lo que muestra un desempeño similar entre ambos dispositivos. Dado que el error de predicción superó el 20 % en ambos casos, se adoptó un enfoque similar al utilizado para el análisis de vinos. Así, para la calibración del parámetro A, las muestras de cerveza se dividieron en dos grupos: cervezas suaves (< 17 IBU) y cervezas intensas (> 17 IBU). La división de las muestras según el amargor mejoró las calibraciones, ya que los errores de predicción disminuyeron a menos del 14 % en ambos dispositivos. Esta mejora puede atribuirse a la considerable dispersión entre los valores de 8 y 50 IBU en las muestras, lo que dificultaba una buena calibración en un solo grupo. Luego, en la prueba EJCR se puede apreciar que este enfoque generó modelos exactos sin la presencia de sesgo sistemático en los datos proporcionados por ambos dispositivos. Por otro lado, la calibración de los polifenoles también mostró resultados insatisfactorios, por ello, las muestras se dividieron en cervezas con bajo (menos de 600 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico) y alto (más de 600 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico) CPT. La muestra con la mayor concentración de polifenoles contenía aproximadamente 20 veces más que la muestra con la menor concentración, lo que creó una dispersión significativa en los datos. Las calibraciones individuales realizadas para estos grupos mostraron una mejora considerable, con errores de predicción cercanos al 13 % en todos los casos, excepto para las muestras de bajo amargor cuando se utilizaron datos de NIR-P.



**Figura 5.4.** Gráficos “Nominal vs. Predicho” (arriba) y EJCR (abajo) para las muestras de cervezas. Los puntos color bordó representan los datos de NIR-M, mientras que los puntos azules corresponden a los datos de NIR-P. Elipses bordó: resultados de NIR-M; Elipses azules: resultados de NIR-P. Elipses sólidas: CPT alto y cervezas intensas; Elipses discontinuas: CPT bajo y cervezas suaves. AT (%); CA (%); A (IBU); CPT (mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico).

En cuanto a los polifenoles, los resultados obtenidos mediante la prueba EJCR mostraron que ambos dispositivos (NIR-M y NIR-P) presentaron un desempeño similar. Si bien los modelos fueron capaces de generar predicciones exactas para las muestras con bajo contenido de polifenoles, las predicciones para las muestras con alto contenido fueron inexactas debido al sesgo significativo observado en ambos casos. Este sesgo sugiere que los modelos no lograron ajustarse correctamente a las concentraciones más altas de polifenoles, lo que podría deberse a limitaciones inherentes de los métodos espectroscópicos o a la dispersión de los datos en concentraciones elevadas. Dado que ambos dispositivos mostraron resultados similares para las muestras de alto contenido, no se observó una ventaja clara para ninguno de ellos, lo que indica que ambos enfrentan desafíos similares para predecir con exactitud los polifenoles en estas condiciones.

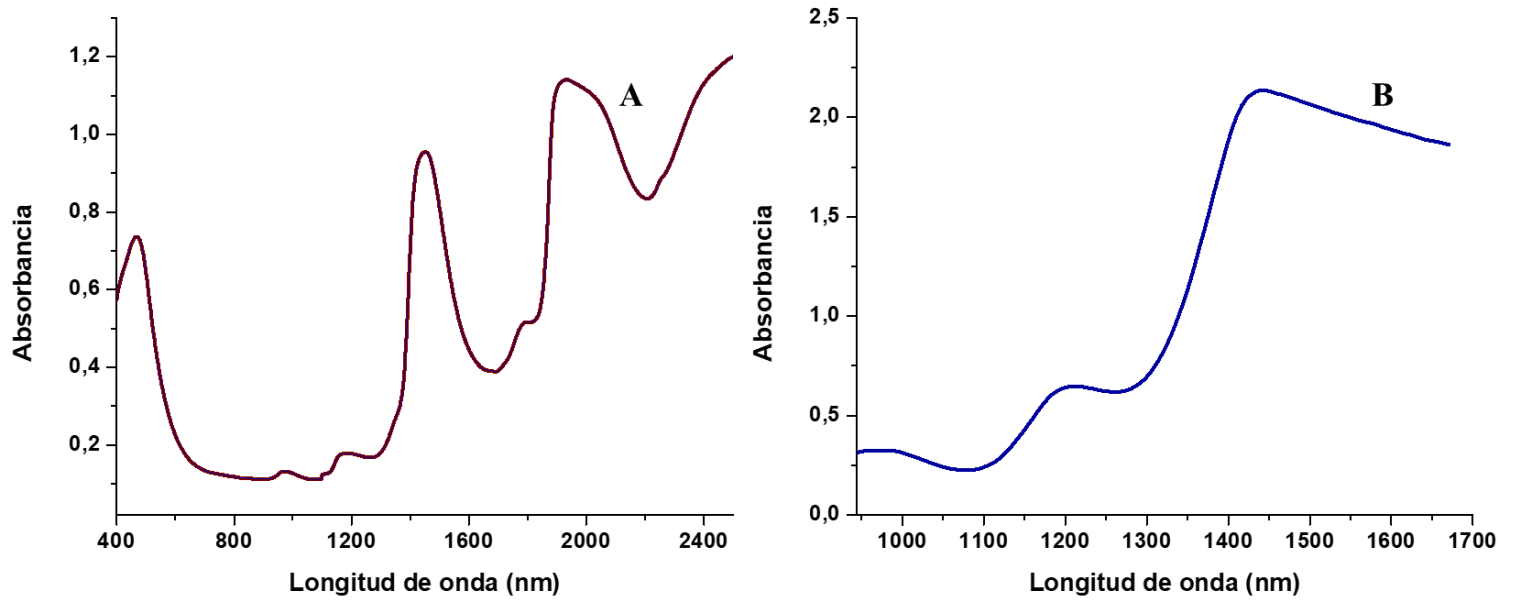
#### *5.4.1.3 Vinagres de vino y acetos balsámicos*

El análisis de los vinagres de vino y acetos balsámicos se centró en parámetros esenciales como AT, AV, pH y CPT, fundamentales para la caracterización sensorial y la estabilidad del producto. Los parámetros fisicoquímicos mostraron una variabilidad significativa, que ya fue descrita en el Capítulo 3. Estos parámetros no solo son esenciales para la caracterización del producto, sino que también sirven como indicadores fundamentales de calidad y estabilidad.

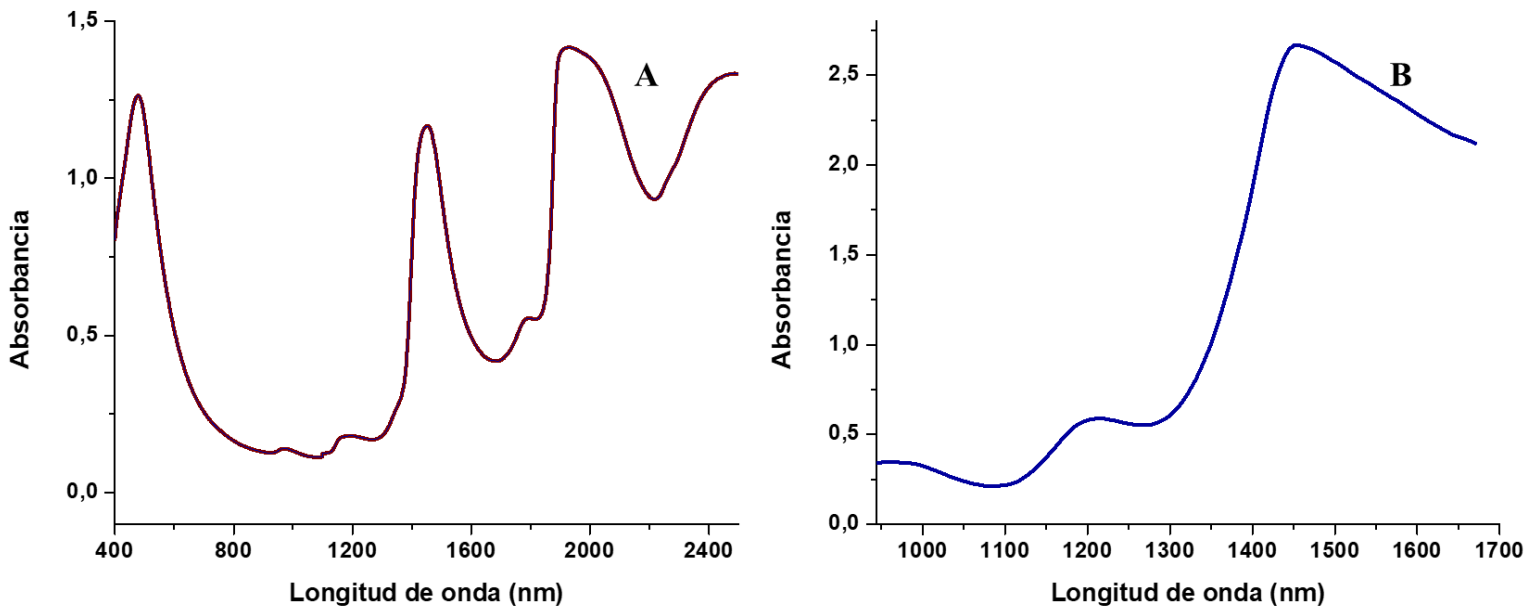
Los espectros promedio para los vinagres de vino y balsámicos se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6, respectivamente. Se evaluaron 71 muestras de vinagres de vino y 62 de vinagres balsámicos, analizadas por triplicado. En el caso de los vinagres de vino, se asignaron 162 muestras al conjunto de calibración y 51 al conjunto de validación. Para los vinagres balsámicos, se asignaron 141 muestras al conjunto de calibración y 45 al conjunto de validación. En cuanto a las matrices espectrales, las matrices para los vinagres de vino consistieron en 71 muestras con 4200 variables (NIR-M) y 128 variables (NIR-P). Para los vinagres balsámicos, las matrices incluyeron 62 muestras con la misma distribución de variables.

La Tabla 5.3 resume los resultados de la calibración para vinagres de vino, mientras que la Tabla 5.4 detalla esta información para vinagres balsámicos. Las calibraciones realizadas con el NIR-M están detalladas en el Capítulo III y se utilizaron para la comparación con las calibraciones realizadas con los datos obtenidos mediante el NIR-P. Para los vinagres de vino, para los datos de NIR-P, se utilizó el espectro completo (944-1670 nm) para todos los parámetros (AT, AV, pH y CPT). En contraste, con el NIR-M,

se emplearon rangos más específicos para cada parámetro. Para AT, se utilizaron los intervalos de 400-500 nm, 700-800 nm y 3150-3550 nm. Para AV, se usaron los intervalos de 400-1765 nm y 1950-2350 nm. Para pH, se utilizó el espectro completo de 400-2500 nm, mientras que para CPT se emplearon los rangos de 400-548 nm y 2000-2170 nm.



**Figura 5.5.** Espectros promedio de las muestras de vinagres de vino con A) NIR-M y B) NIR-P



**Figura 5.6.** Espectros promedio de las muestras de vinagres balsámicos con A) NIR-M y B) NIR-P

Estas diferencias en los rangos espectrales entre los instrumentos pueden explicarse por las características específicas y la sensibilidad de cada uno, que optimizan el uso de ciertos rangos espectrales para lograr una mejor calibración (Gullifa et al., 2023). Para los vinagres balsámicos, tanto para AT como para pH, se utilizó el espectro completo en ambos instrumentos. En cuanto a CPT, el espectro completo (944-1670 nm) se empleó para el NIR-P, mientras que para el NIR-M, se usó el rango de 500 a 2345 nm, que incluye el intervalo utilizado por el NIR-P.

Para los vinagres de vino, los valores de % REP para AT fueron inferiores al 8 % para ambos espectrómetros, lo que indica un buen desempeño según los criterios establecidos. De manera similar, para AV, los valores de % REP también fueron inferiores al 8 %, lo que destaca la capacidad de ambos dispositivos para modelar los datos adquiridos según estos parámetros. En cuanto a pH, los errores de predicción fueron notablemente bajos, por debajo del 3 % en ambos casos, lo que refleja la alta calidad de las calibraciones. Para CPT, el NIR-M superó al portátil, con valores de % REP de 10 % y 23 %, respectivamente.

Para los vinagres balsámicos, los resultados revelaron diferencias entre los dos dispositivos. En el caso de AT, el % REP fue aproximadamente del 5 % para el NIR-M, lo que indica un mejor desempeño que el NIR-P, que alcanzó un 14 %, aunque aún dentro de un rango aceptable. AV mostró un % REP de 7 % para el NIR-M y 12 % para el NIR-P, dentro del rango aceptable, aunque más alto. Al igual que con los vinagres de vino, pH presentó un error por debajo del 4 % en ambos dispositivos, y CPT presentó un % REP inferior al 10 % para ambos espectrómetros, lo que destaca el buen desempeño de ambos dispositivos. Asimismo, la evaluación del desempeño de los modelos de calibración se complementó con el análisis de los valores de LOD, LOQ y R<sup>2</sup>.

La calibración para polifenoles utilizando el NIR-P arrojó resultados insatisfactorios, con un error de predicción del 23 %. Siguiendo el enfoque utilizado para muestras de vino y cerveza, los vinagres fueron divididos en dos grupos según el contenido de polifenoles: bajo (< 1100 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico) y alto (> 1100 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico). Esto mejoró las calibraciones, ya que se redujeron los errores de predicción a menos del 9 %. En contraste, la calibración con los datos de NIR-M no requirió esta división, ya que resultó más adecuada para calibrar el conjunto completo de muestras de vinagre, como se describió en el Capítulo 3.

**Tabla 5.3.** Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción para la acidez total, la acidez volátil, el pH y el contenido total de polifenoles en vinagres de vino con NIR-M y NIR-P.

	Número de intervalos	Sensores	Preprocesamientos	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
<b>NIR-M</b>							
AT	10	1-210 630-2730 3150-3570	MC	0,951	3,19	0,667	2,02
AV	10	1-2730 3150-3990	MC-D	0,928	3,61	0,631	1,772
pH	1	1-4200	D	0,848	1,58	0,575	1,73
CPT	12	1-297 3325-3675	-	0,974	9,62	99,4	298,1
<b>NIR-P</b>							
AT	1	1-128	MC-D	0,719	7,42	2,25	6,75
AV	1	1-128	MC-MSD-D	0,693	7,01	2,01	6,04
pH	1	1-128	MC-MSD-D	0,748	2,46	0,743	2,23
CPT	5	1-20 50-128	MC	0,732	22,9	723	2170
CPT (bajo)	1	1-128	MC	0,974	8,25	472	1416
CPT (alto)	1	1-128	MC	0,825	6,7	646	1939

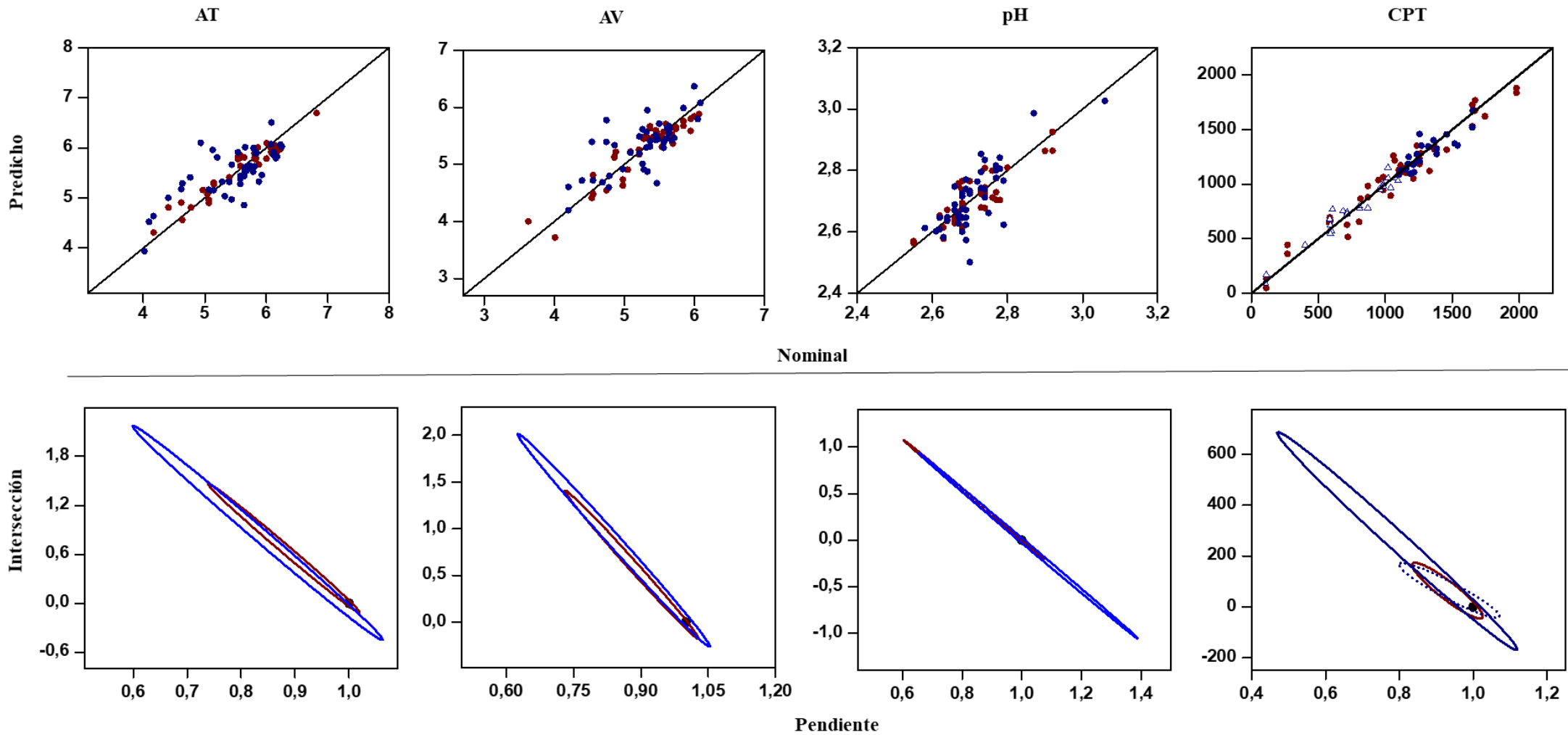
\*R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de la predicción; REP%: Error Relativo de la predicción; LOD: Límite de detección y LOQ: Límite de cuantificación (ambos expresados en porcentaje para AT y AV y en mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico para CPT)

En cuanto a los vinagres balsámicos, ambos dispositivos lograron buenas calibraciones para los polifenoles. Esta diferencia en el desempeño puede atribuirse a la menor dispersión en las concentraciones de polifenoles en los vinagres balsámicos. Mientras que la muestra con la concentración más alta tenía solo cuatro veces más polifenoles que la de concentración más baja, en los vinagres esta relación era significativamente mayor, con diferencias de hasta 17 veces entre las muestras extremas.

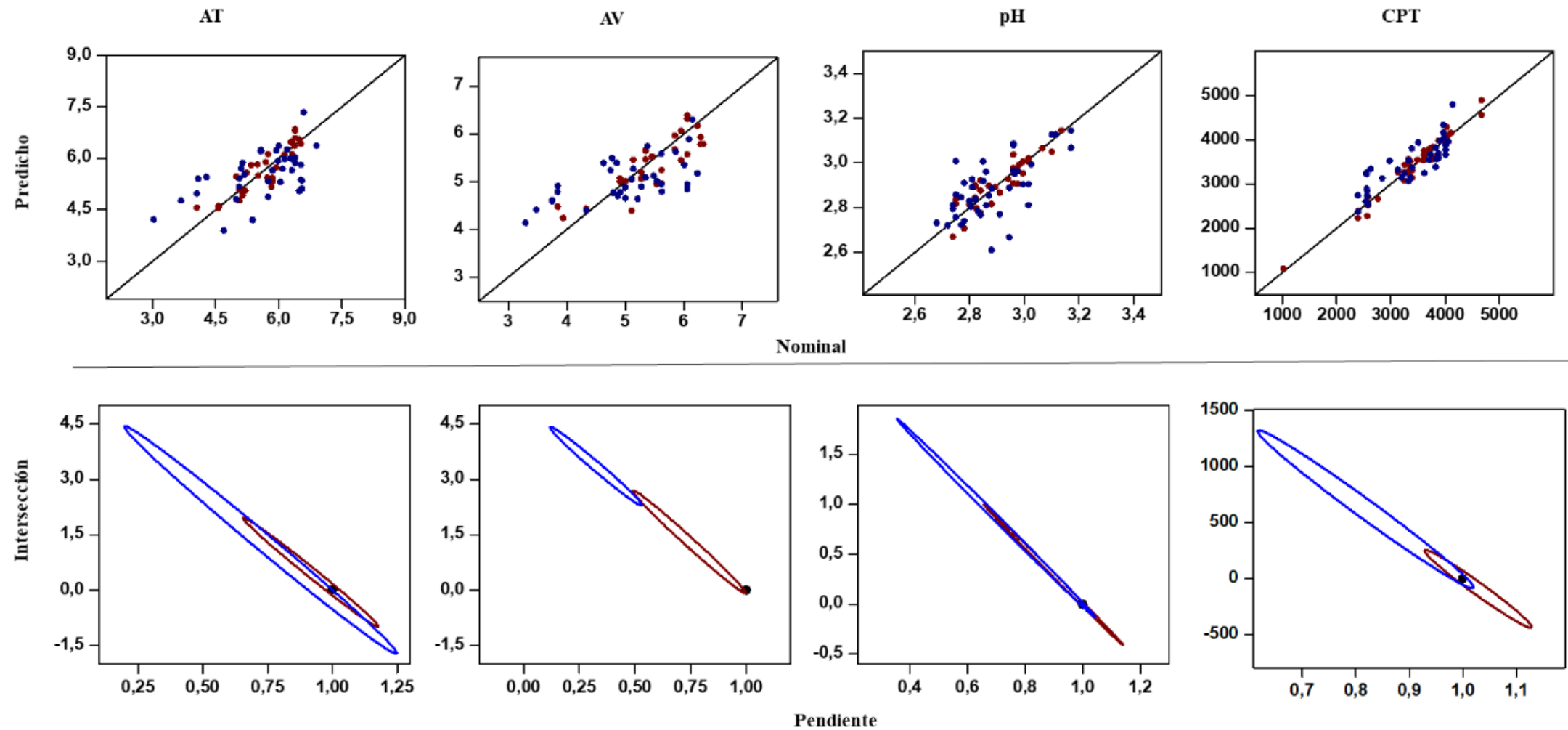
**Tabla 5.4.** Parámetros estadísticos obtenidos de las etapas de calibración y predicción para predecir la acidez total, la acidez volátil, el pH y el contenido total de polifenoles en vinagres balsámicos con NIR-M y NIR-P.

	Número de intervalos	Sensores	Preprocesamientos	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
<b>NIR-M</b>							
AT	1	1-4200	MC	0,886	5,82	0,913	2,74
AV	1	1-4200	MC-D	0,859	7,1	0,969	2,909
pH	1	1-4200	MC-D	0,891	1,86	0,292	0,878
CPT	10	120-3990	-	0,981	4,13	266	798
<b>NIR-P</b>							
AT	1	1-128	MC	0,562	14,8	1,43	4,29
AV	5	60-80	MC	0,581	12,4	1,72	5,17
pH	1	1-128	MC	0,659	3,56	0,975	2,93
CPT	1	1-128	MC	0,834	9,79	1,74	5,23

\*R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de la predicción; REP%: Error Relativo de la predicción; LOD: Límite de detección y LOQ: Límite de cuantificación (ambos expresados en porcentaje para AT y AV y en mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico para CPT)



**Figura 5.7.** Gráficos “Nominal vs. Predicho” (arriba) y EJCRC (abajo) para las muestras de vinagres de vino. Los puntos color bordó representan los datos de NIR-M, mientras que los puntos azules corresponden a los datos de NIR-P. Elipses bordó: resultados de NIR-M; Elipses azules: resultados de NIR-P. Elipses sólidas: CPT alto; Elipses discontinuas: CPT bajo. AT (%); AV: (%); CPT ( $\text{mg L}^{-1}$  equivalentes a ácido gálico).



**Figura 5.8.** Gráficos “Nominal vs. Predicho” (arriba) y EJCR (abajo) para las muestras de vinagres balsámicos. Los puntos color bordó representan los datos de NIR-M, mientras que los puntos azules corresponden a los datos de NIR-P. Elipses bordó: resultados de NIR-M; Elipses azules: resultados de NIR-P. Elipses sólidas: CPT alto; Elipses discontinuas: CPT bajo. AT (%); AV: (%); CPT ( $\text{mg L}^{-1}$  equivalentes de ácido gálico).

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran los resultados de calibración obtenidos para cada parámetro evaluado en los vinagres de vino y acetos balsámicos, respectivamente. En el caso de los vinagres de vino, al analizar las gráficas de valores nominales frente a predichos y las elipses generadas a partir de la prueba EJCRC, se observó que para los cuatro parámetros estudiados se obtuvieron buenos modelos a partir de los datos de NIR-M y NIR-P. Además, se logró una mayor precisión en los modelos obtenidos a partir de los datos de NIR-M. Los rangos adicionales seleccionados para estos espectros evidentemente aportan información clave que mejora el desempeño de los modelos.

Para los vinagres balsámicos, se observaron resultados similares para AT, pH y CPT, con la excepción de AV, donde se obtuvieron predicciones inexactas a partir de los modelos calibrados con los datos proporcionados por ambos dispositivos. La falta de un modelo confiable para este parámetro en los vinagres balsámicos podría estar relacionada con dificultades en el método de análisis de referencia. La presencia de caramelo residual tras sucesivas evaporaciones podría afectar la exactitud de la titulación, lo que podría generar errores en los valores de referencia y así, limitaría la calidad del modelo.

#### *5.4.2. Modelos PLS-DA basados en espectroscopías NIR portátil y de mesada*

La clasificación de alimentos y bebidas mediante técnicas espectroscópicas y quimiométricas es una herramienta clave en el control de calidad y la autenticidad de los productos. En este estudio, se aplicó PLS-DA a datos obtenidos con NIR-P y NIR-M para clasificar muestras de vino, cerveza y vinagre según diferentes criterios, como el origen geográfico, el método de elaboración y el contenido de alcohol. Este enfoque permite garantizar la trazabilidad, detectar fraudes y optimizar los procesos de producción, y de esta manera contribuyen a la mejora de la calidad y seguridad de estos productos.

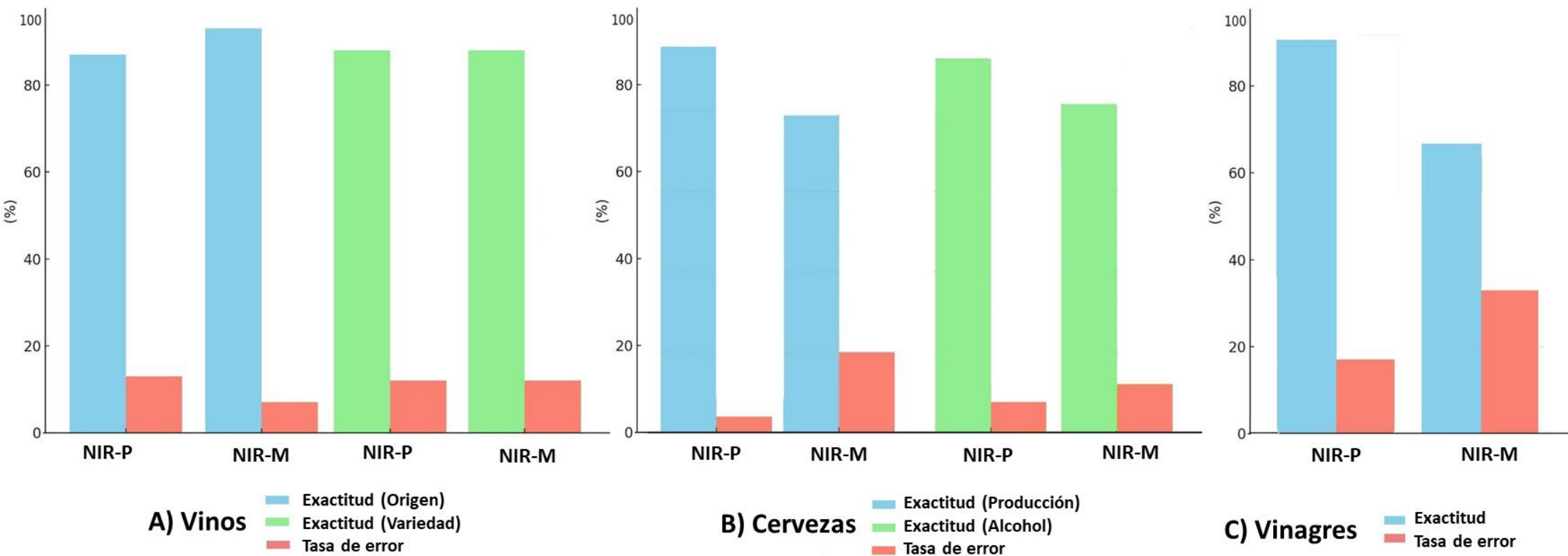
##### *5.4.2.1. Vinos: discriminación según el origen y la variedad de uva*

El número óptimo de LVs se seleccionó para discriminar el origen de las muestras de vino. Se determinaron 7 para el modelo del NIR-P y 6 para el modelo NIR-M. La Figura 5.9 muestra el desempeño general de los modelos, al considerar todas las clases y muestras, e ilustra las tasas de precisión y error para ambos espectrómetros en la clasificación por origen y variedad. Para el NIR-P, el desempeño general fue del 87%, mientras que para el NIR-M fue del 93%. En la clasificación por origen utilizando el espectrómetro NIR-M, los valores de sensibilidad/especificidad para las clases CDP y AV fueron balanceados, con valores de 0,94/0,88 y 0,88/0,94, respectivamente. Esto quiere decir que no hay una diferencia marcada entre ambos valores dentro de cada clase,

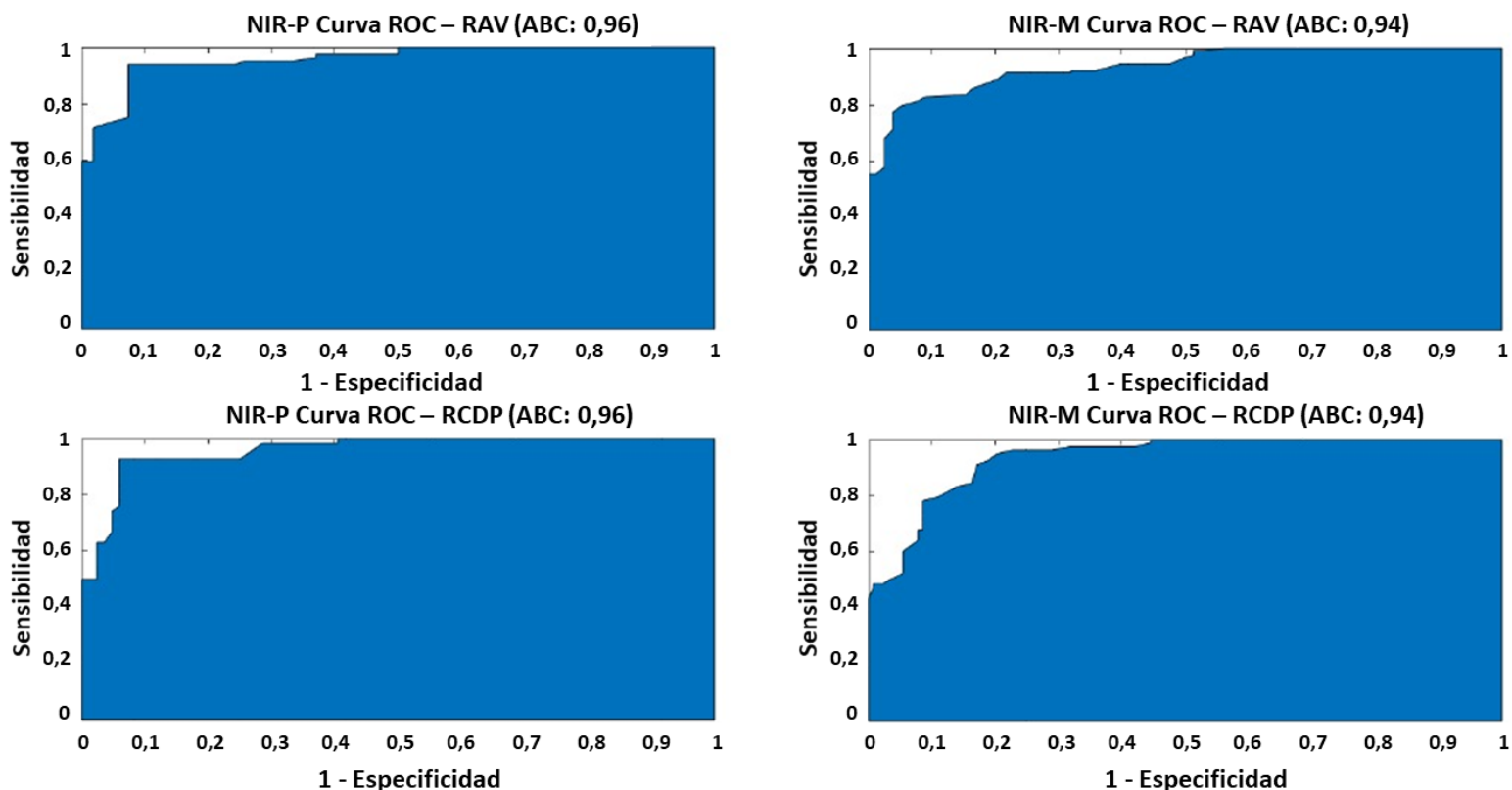
lo que indica un desempeño balanceado en la clasificación: detecta correctamente las muestras pertenecientes a cada categoría sin generar demasiados falsos positivos. En contraste, el espectrómetro NIR-P mostró valores de sensibilidad y especificidad para muestras de validación de 0,78/0,91 para AV y 0,91/0,78 para CDP. Esta diferencia en el desempeño puede atribuirse a las características técnicas de los espectrómetros utilizados.

Mientras que el modelo portátil presenta una sensibilidad superior para la clase AV, exhibe una sensibilidad notablemente menor para CDP. El espectrómetro NIR-P presenta un mejor desempeño en la detección de señales espectrales específicas relacionadas con la composición del vino. Su rango espectral más estrecho reduce el ruido y mejora la especificidad de la señal, lo cual facilita la clasificación por origen. Por otro lado, el espectrómetro NIR-M, con un rango espectral más amplio, puede incluir señales adicionales que enmascaren características clave, lo que dificulta la discriminación precisa entre clases. Sin embargo, el modelo calibrado con el conjunto de datos NIR-M presenta un mejor balance entre sensibilidad y especificidad, lo que lo hace más confiable para aplicaciones que requieren una clasificación precisa y consistente. Dependiendo de los requisitos específicos de la aplicación, un modelo puede ser preferido sobre el otro. El modelo portátil puede ser más apropiado en situaciones que demanden mayor sensibilidad para ciertas clases, como AV. No obstante, el modelo NIR-M sigue siendo la opción más confiable en general, especialmente cuando se incluyen muestras externas o cuando se requiere un desempeño balanceado en todas las clases. En conclusión, si bien ambos modelos son eficaces para discriminar el origen del vino, el espectrómetro NIR-M ofrece un desempeño más consistente y balanceado, por lo que se puede considerar la mejor opción para la clasificación por origen en este estudio.

Se compararon las curvas ROC (Figura 5.10) para la clasificación por origen geográfico de ambos dispositivos. El área bajo la curva (ABC) para el espectrómetro NIR-P fue de 0,96, mientras que para el NIR-M fue de 0,94, lo que indica un excelente desempeño de ambos modelos. Aunque el modelo portátil presentó un ABC ligeramente superior, se puede confirmar que ambos espectrómetros son altamente efectivos para la clasificación del origen del vino. Además, al analizar la sensibilidad y la especificidad para cada clase, se observó que ambos modelos presentan valores elevados para estos parámetros. La alta selectividad de los modelos sugiere que la probabilidad de clasificar incorrectamente muestras de un origen como pertenecientes a otro es baja, lo que reafirma su capacidad para discriminar con éxito entre los diferentes orígenes geográficos del vino.

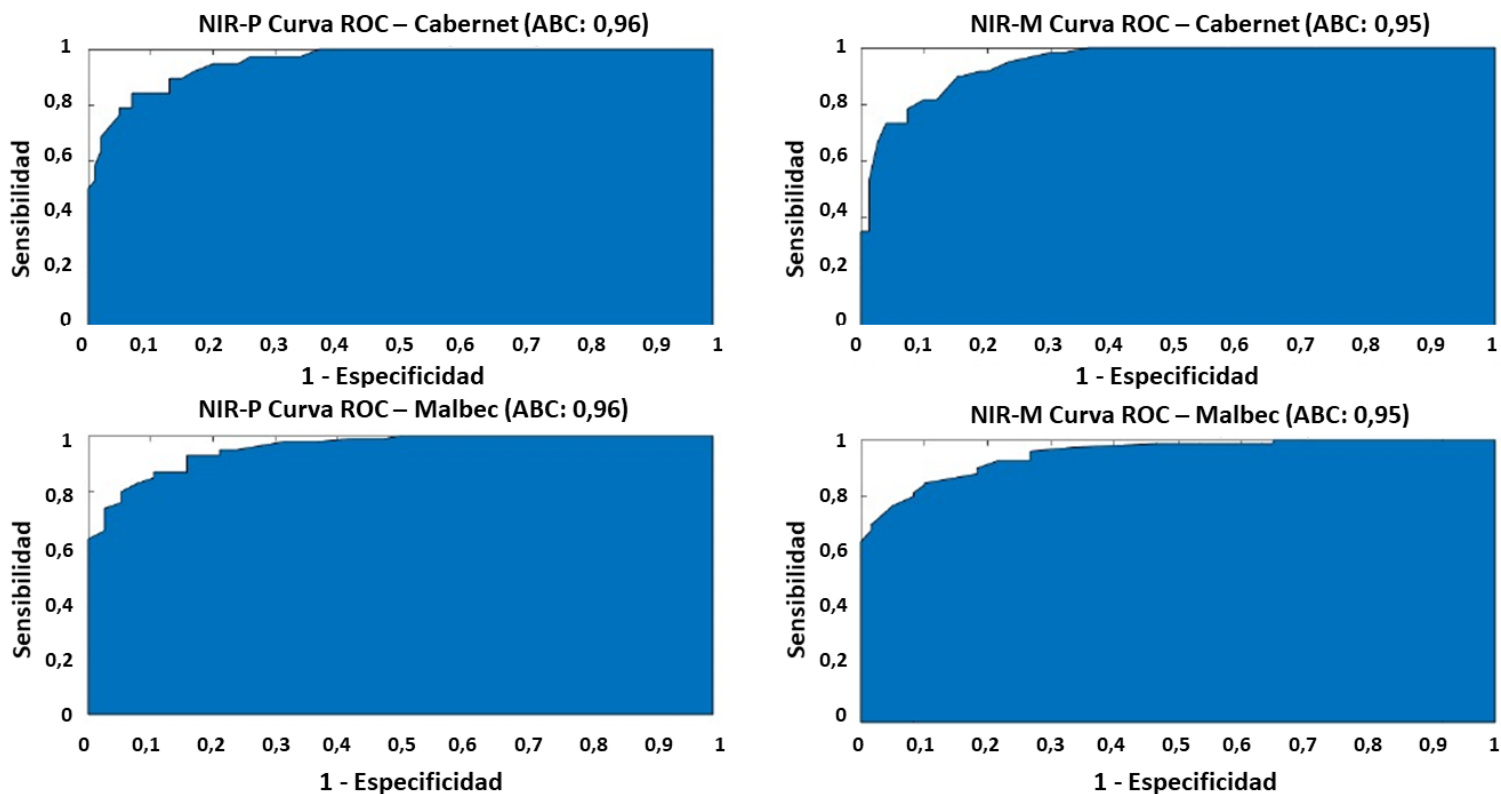


**Figura 5.9.** Comparación de los resultados de las clasificaciones en términos de los valores de exactitud y las tasas de error de (A) vinos, (B) cervezas y (C) vinagres utilizando espectrómetros portátiles (NIR-P) y de mesada (NIR-M).



**Figura 5.10** Curvas ROC para la clasificación del vino según su origen geográfico.

Para la clasificación de las muestras de vino según su variedad, se determinó que el número óptimo de LVs fue 9 para ambos modelos. El análisis de las curvas ROC (Figura 5.11) mostró un área bajo la curva (ABC) de 0,96 para el NIR-P y de 0,95 para el NIR-M, lo que indica un excelente desempeño en ambos casos. Sin embargo, al evaluar la sensibilidad y especificidad de cada modelo, se observó que el NIR-M, con un desempeño general del 87 %, presentó valores de 0,96/0,83 para Cabernet Franc y 0,83/0,96 para Malbec, lo que demuestra un desempeño sólido y balanceado en ambas clases. En contraste, el NIR-P, a pesar de su ABC ligeramente superior y un desempeño general del 88 %, mostró valores de sensibilidad y especificidad de 0,88/0,71 para Cabernet Franc y 0,71/0,88 para Malbec, lo que indica una menor capacidad de discriminación, especialmente en términos de especificidad. Estos resultados sugieren que, aunque ambos dispositivos permiten una clasificación confiable de las variedades de vino, el modelo NIR-M ofrece una mayor consistencia en la discriminación de las muestras, especialmente cuando se consideran datos externos.

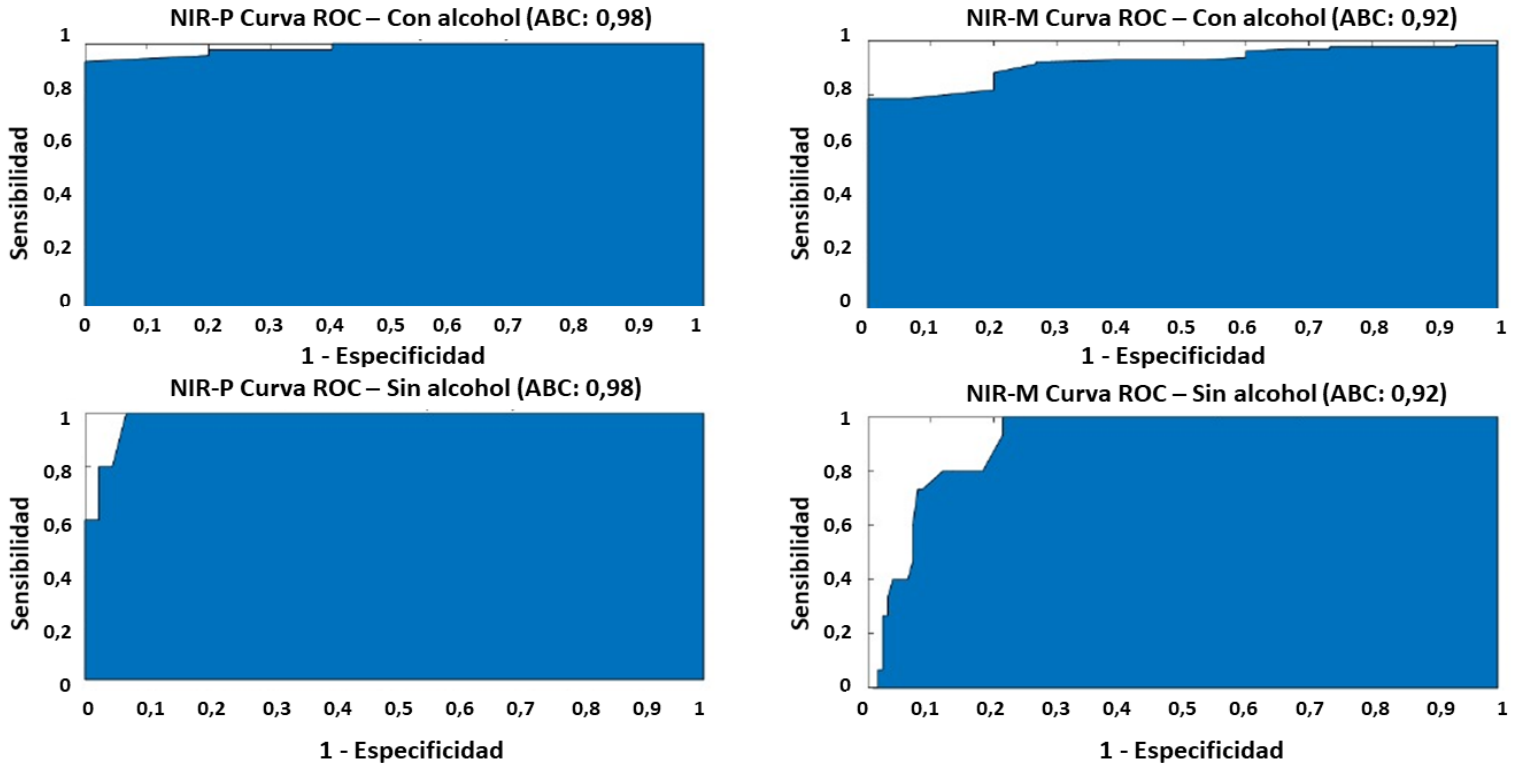


**Figura 5.11** Curvas ROC para la clasificación del vino según su variedad.

#### 5.4.2.2. Cervezas: discriminación según el contenido de alcohol y los métodos de producción

El modelo de clasificación se diseñó para discriminar cervezas según su contenido de alcohol, donde CCA se refiere a cervezas con alcohol y CSA a cervezas sin alcohol. Se determinó que el número óptimo de LVs fue 7 para el modelo NIR-P y 11 para el modelo NIR-M. El análisis de las curvas ROC (Figura 5.12) mostró un ABC de 0,98 para el NIR-P y de 0,92 para el NIR-M, lo que indica una buena capacidad de discriminación en ambos casos, aunque con un desempeño superior del modelo portátil. Este resultado se refleja en la capacidad de predicción de muestras externas, donde el modelo desarrollado con el espectrómetro NIR-M alcanzó un desempeño general del 82 %, con valores de sensibilidad y especificidad de 0,82/0,44 para la clase CCA y 0,44/0,82 para la clase CSA, lo cual evidencia limitaciones en la correcta clasificación de ambas clases. En contraste, el modelo basado en el espectrómetro NIR-P, que mostró un desempeño general del 93 % en la etapa de entrenamiento, logró una notable mejora al predecir muestras externas, con valores de sensibilidad y especificidad de 0,95/1,00 para CCA y 1,00/0,95 para CSA, lo que confirma su mayor capacidad discriminatoria. Este mejor desempeño del NIR-P se atribuye a su rango espectral más estrecho, que optimiza la detección de señales específicas, como las del grupo OH- en el alcohol, lo cual genera una reducción del ruido y una mejora en la especificidad. En contraste, el rango espectral

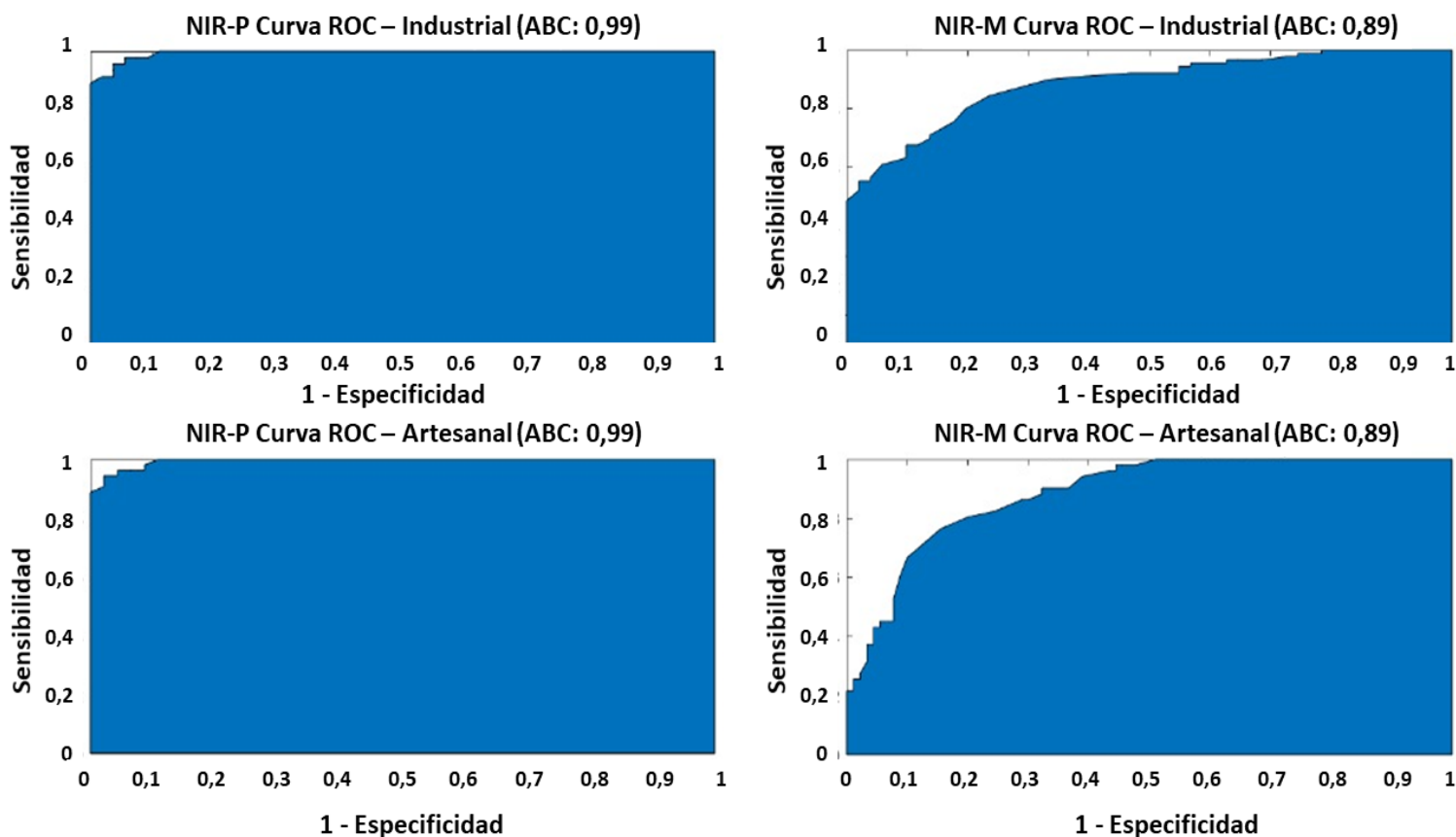
más amplio del NIR-M, aunque versátil, incorpora señales adicionales que pueden enmascarar características clave, y hacer que sea más difícil la discriminación precisa de las clases. Estos resultados sugieren que, si bien ambos dispositivos son adecuados para la clasificación, el modelo NIR-P ofrece un desempeño superior en tareas que requieren alta especificidad, como la diferenciación basada en el contenido de alcohol.



**Figura 5.12** Curvas ROC para la clasificación de cervezas según su contenido de alcohol.

Por otra parte, se evaluó la capacidad de los espectrómetros NIR-P y NIR-M para clasificar cervezas según su método de producción (industrial o artesanal). El análisis de las curvas ROC (Figura 5.13) mostró un ABC de 0,99 para el NIR-P y de 0,89 para el NIR-M, lo que indica que ambos modelos son capaces de discriminar entre los diferentes métodos de producción de cerveza, aunque con un desempeño superior del NIR-P. Este resultado se refleja en la exactitud general de los modelos, donde el NIR-P (7 LVs) alcanzó un 96 %, superando al NIR-M (12 LVs), que obtuvo un 79 % (Figura 5.9B). Sin embargo, al predecir muestras externas, ambos modelos presentaron limitaciones en la clasificación. El NIR-M mostró una mayor sensibilidad para la cerveza artesanal (54 % vs. 40 %), mientras que ambos sistemas tuvieron valores similares para la cerveza industrial (46 % vs. 50 %). A pesar de la ventaja del NIR-M en la detección de cervezas artesanales, el desempeño general de ambos modelos es insuficiente para una clasificación confiable, lo que sugiere que los datos obtenidos no contienen suficiente

información para diferenciar adecuadamente los métodos de producción. Esta limitación podría atribuirse al mayor número de variables en el NIR-M (4200) en comparación con el NIR-P (128), lo que podría generar ruido y afectar la discriminación de las muestras. En consecuencia, aunque el NIR-P mostró un mejor desempeño global, ambos modelos presentan dificultades en la clasificación precisa de cervezas industriales y artesanales.

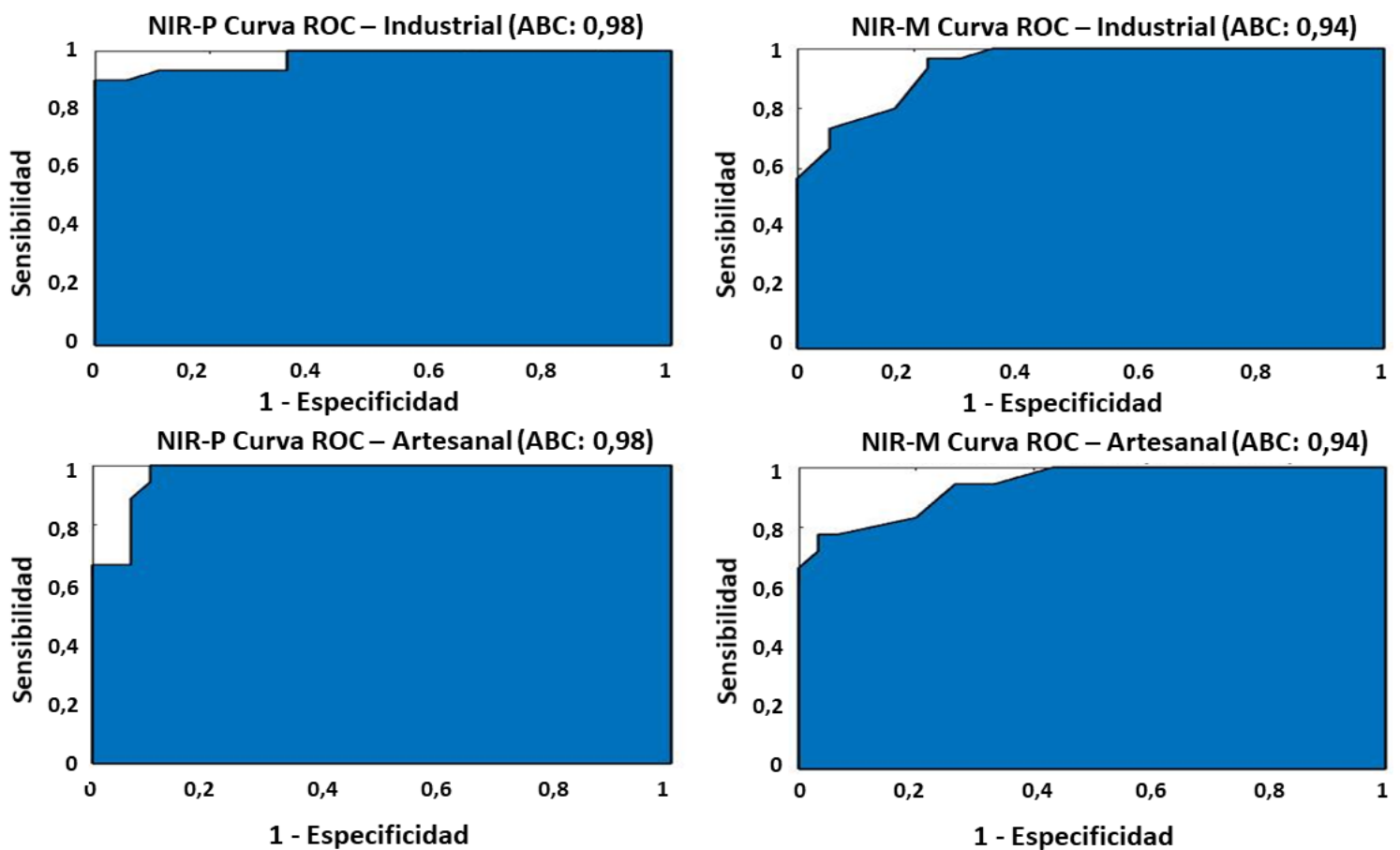


**Figura 5.13** Curvas ROC para la clasificación de cervezas según su método de producción.

#### 5.4.2.3. Vinagres de vino: discriminación según el método de producción

Se evaluó la capacidad de los espectrómetros NIR-P y NIR-M para clasificar muestras de vinagre de vino según su método de producción (industrial o artesanal). El análisis de las curvas ROC (Figura 5.14) mostró un ABC de 0,98 para el NIR-P y de 0,94 para el NIR-M, lo que indica una buena capacidad discriminatoria en ambos casos. Este resultado se refleja en la exactitud general de los modelos, donde el NIR-P alcanzó un 92 % (Figura 5.9C), superando ampliamente al NIR-M, con un 67 %. En términos de sensibilidad y especificidad, el NIR-P mostró valores de 1,00/0,67 para los vinagres industriales y 0,67/1,00 para los artesanales, mientras que el NIR-M presentó valores uniformes de 0,67 en ambas métricas para ambas clases. Esta diferencia de desempeño puede atribuirse a la menor complejidad del modelo portátil (3 LVs vs. 6), lo que facilita

una mejor generalización de las señales y mejora la predicción de muestras externas. En este contexto, si el objetivo es lograr una clasificación confiable de muestras desconocidas, el dispositivo NIR-P resulta más adecuado, y se destaca la importancia de la simplicidad del modelo y la representatividad de los datos en aplicaciones prácticas. No obstante, ambos espectrómetros presentan fortalezas complementarias que pueden ser aprovechadas según los requerimientos de cada aplicación. Mientras que los dispositivos portátiles se destacan por su facilidad de uso, lo que los hace ideales para análisis rápidos y en campo, los espectrómetros de mesada ofrecen una mayor estabilidad y un desempeño más balanceado, lo que asegura una precisión consistente en condiciones controladas de laboratorio. La elección del equipo más adecuado dependerá de diversos factores, como la disponibilidad de recursos, la necesidad de movilidad, el nivel de precisión requerido y la naturaleza de las muestras a analizar. En aplicaciones donde la portabilidad y la rapidez en la obtención de resultados sean prioritarias, el NIR-P se presenta como la mejor opción, mientras que para estudios que demanden una mayor reproducibilidad y un control más riguroso de las condiciones experimentales, el NIR-M podría ser más conveniente.



**Figura 5.14** Curvas ROC para la clasificación de vinagres de vino según su método de producción.

## 5.5 Conclusión

Este estudio resalta el potencial de la espectroscopía NIR como una herramienta analítica avanzada para la evaluación de parámetros fisicoquímicos en alimentos líquidos. La comparación entre un espectrofotómetro NIR portátil y un dispositivo de laboratorio tradicional permitió identificar las fortalezas y limitaciones de cada uno, y se demostró que la tecnología portátil, inicialmente diseñada como una solución más accesible y económica, ofrece fiabilidad para aplicaciones específicas de control de calidad.

La integración de técnicas quimiométricas fue fundamental para maximizar las capacidades analíticas de los dispositivos NIR, y permitió extraer información relevante a partir de datos espectrales complejos. Tanto en el desarrollo de modelos predictivos como en la clasificación de muestras. La combinación de la tecnología NIR con métodos como PLS y PLS-DA confirmó la capacidad de este enfoque para proporcionar resultados rápidos y precisos.

Los resultados obtenidos en la caracterización de vinos, cervezas y vinagres demostraron la versatilidad de la tecnología NIR para medir parámetros clave como acidez, pH, contenido de polifenoles y otros indicadores específicos, como el contenido de alcohol y el amargor en cervezas, y la acidez volátil en vinagres. Estos hallazgos evidenciaron un desempeño similar para ambos dispositivos, dependiendo principalmente del tipo de muestra y del parámetro evaluado, lo que respalda el potencial de los dispositivos portátiles como una opción práctica y confiable para este tipo de análisis. Además, la capacidad de los modelos de clasificación para diferenciar variedades de vino, origen y métodos de producción refuerza la aplicabilidad de estas herramientas en el sector alimentario.

Finalmente, este trabajo demostró que los espectrofotómetros NIR-P representan una solución prometedora para democratizar el acceso a tecnología avanzada en la industria alimentaria, ya que permite análisis *in situ* y reduce la dependencia de laboratorios especializados. Sin embargo, su implementación a gran escala requiere una evaluación cuidadosa de los requisitos específicos de cada aplicación, la exactitud necesaria y las limitaciones inherentes del rango espectral y la resolución de los dispositivos portátiles. Este enfoque proporciona una base sólida para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas e impulsa la innovación hacia sistemas más eficientes, sostenibles y accesibles para garantizar la calidad y seguridad alimentaria.

## 5.6. Bibliografia

- Ballabio, D., & Consonni, V. (2013). Classification tools in chemistry. Part 1: Linear models. PLS-DA. *Analytical Methods*, 5(16), 3790–3798. <https://doi.org/10.1039/c3ay40582f>
- Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., & Lister, S. J. (1989). Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, 43(5), 772–777. <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>
- Beć, K. B., Grabska, J., & Huck, C. W. (2021). Principles and Applications of Miniaturized Near-Infrared (NIR) Spectrometers. *Chemistry - A European Journal*, 27(5), 1514–1532. <https://doi.org/10.1002/chem.202002838>
- Beć, K. B., Grabska, J., & Huck, C. W. (2022). In silico NIR spectroscopy – A review. Molecular fingerprint, interpretation of calibration models, understanding of matrix effects and instrumental difference. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 279(May). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121438>
- Boonsupa, W. (2019). Chemical properties, antioxidant activities and sensory evaluation of berry vinegar. *Walailak Journal of Science and Technology*, 16(11), 887–896. <https://doi.org/10.48048/wjst.2019.4562>
- Chen, Q., Ding, J., Cai, J., & Zhao, J. (2012). Rapid measurement of total acid content (TAC) in vinegar using near infrared spectroscopy based on efficient variables selection algorithm and nonlinear regression tools. *Food Chemistry*, 135(2), 590–595. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.011>
- Chiappini, F. A., Goicoechea, H. C., & Olivieri, A. C. (2020). MVC1\_GUI: A MATLAB graphical user interface for first-order multivariate calibration. An upgrade including artificial neural networks modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 206(May). <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104162>
- Cretin, B. N., Dubourdieu, D., & Marchal, A. (2018). Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines. *Lwt*, 87, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.075>
- Crocombe, R. A. (2018). Portable Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 72(12), 1701–1751. <https://doi.org/10.1177/0003702818809719>

- Czaja, T. P., & Engelsen, S. B. (2025). Why nothing beats NIRS technology: The green analytical choice for the future sustainable food production. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 325(April 2024). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125028>
- de Araújo Gomes, A., Azcarate, S. M., Diniz, P. H. G. D., de Sousa Fernandes, D. D., & Veras, G. (2022). Variable selection in the chemometric treatment of food data: A tutorial review. *Food Chemistry*, 370(March 2021), 131072. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131072>
- Ferrara, G., Melle, A., Marcotuli, V., Botturi, D., Fawole, O. A., & Mazzeo, A. (2022). The prediction of ripening parameters in Primitivo wine grape cultivar using a portable NIR device. *Journal of Food Composition and Analysis*, 114(August), 104836. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104836>
- Fulgêncio, A. C. da C., Resende, G. A. P., Teixeira, M. C. F., Botelho, B. G., & Sena, M. M. (2023). Combining portable NIR spectroscopy and multivariate calibration for the determination of ethanol in fermented alcoholic beverages by a multi-product model. *Talanta Open*, 7(September 2022). <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100180>
- Galvão, R. K. H., Araujo, M. C. U., José, G. E., Pontes, M. J. C., Silva, E. C., & Saldanha, T. C. B. (2005). A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta*, 67(4), 736–740. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2005.03.025>
- Gullifa, G., Barone, L., Papa, E., Giuffrida, A., Materazzi, S., & Risoluti, R. (2023). Portable NIR spectroscopy: the route to green analytical chemistry. *Frontiers in Chemistry*, 11(September), 1–19. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1214825>
- Huang, T., Lu, Z. M., Peng, M. Y., Liu, Z. F., Chai, L. J., Zhang, X. J., Shi, J. S., Li, Q., & Xu, Z. H. (2022). Combined effects of fermentation starters and environmental factors on the microbial community assembly and flavor formation of Zhenjiang aromatic vinegar. *Food Research International*, 152(December 2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110900>
- Hughes, P. S., & Baxter, D. (2001). *Beer: Quality, Safety and Nutritional Aspects*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. ISBN 0-85404-588-0.
- Iacobucci, D., Schneider, M. J., Popovich, D. L., & Bakamitsos, G. A. (2016). Mean

- centering helps alleviate “micro” but not “macro” multicollinearity. *Behavior Research Methods*, 48(4), 1308–1317. <https://doi.org/10.3758/s13428-015-0624-x>
- Jakubíková, M., Sádecká, J., & Hroboňová, K. (2022). Determination of total phenolic content and selected phenolic compounds in sweet wines by fluorescence spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*, 181(May). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107834>
- Lachenmeier, D. W. (2007). Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry*, 101(2), 825–832. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.032>
- Lastra-Mejías, M., González-Flores, E., Izquierdo, M., Cancilla, J. C., & Torrecilla, J. S. (2020). Cognitive chaos on spectrofluorometric data to quantitatively unmask adulterations of a PDO vinegar. *Food Control*, 108(August 2019), 106860. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106860>
- Liu, H. Y., Wadood, S. A., Xia, Y., Liu, Y., Guo, H., Guo, B. L., & Gan, R. Y. (2021). Wheat authentication : An overview on different techniques and chemometric methods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(1), 33–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1942783>
- Ma, L., Peng, Y., Pei, Y., Zeng, J., Shen, H., Cao, J., Qiao, Y., & Wu, Z. (2019). Systematic discovery about NIR spectral assignment from chemical structural property to natural chemical compounds. *Scientific Reports*, 9(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45945-y>
- MacDougall, D., Martens, H., & Geladi, P. (1985). Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. *Applied Spectroscopy*, 39(3), 491–500.
- Owen, A. J. (1995). Uses of derivative spectroscopy. *UV-Visible Spectroscopy, Agilent Technologies*, 71.
- Pasquini, C. (2018). Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1026, 8–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.004>
- Pu, Y., Pérez-Marín, D., O’shea, N., & Garrido-Varo, A. (2021). Recent advances in

- portable and handheld NIR spectrometers and applications in milk, cheese and dairy powders. *Foods*, *10*(10). <https://doi.org/10.3390/foods10102377>
- Qu, J. H., Liu, D., Cheng, J. H., Sun, D. W., Ma, J., Pu, H., & Zeng, X. A. (2015). Applications of Near-infrared Spectroscopy in Food Safety Evaluation and Control: A Review of Recent Research Advances. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *55*(13), 1939–1954. <https://doi.org/https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10408398.2013.871693>
- Ranaweera, R. K. R., Gilmore, A. M., Capone, D. L., Bastian, S. E. P., & Jeffery, D. W. (2021). Authentication of the geographical origin of Australian Cabernet Sauvignon wines using spectrofluorometric and multi-element analyses with multivariate statistical modelling. *Food Chemistry*, *335*(April 2020), 127592. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127592>
- Ríos-Reina, Rocío, Azcarate, S. M., Camiña, J. M., & Callejón, R. M. (2020). Sensory and spectroscopic characterization of Argentinean wine and balsamic vinegars: A comparative study with European vinegars. *Food Chemistry*, *323*, 126791. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126791>
- Ríos-Reina, Rocío, Camiña, J. M., Callejón, R. M., & Azcarate, S. M. (2021). Spectralprint techniques for wine and vinegar characterization, authentication and quality control: Advances and projections. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *134*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116121>
- Ruiz-Ruiz, J. C., Esapadas, G. del C., Aldana, A. I. C. C., & Segura-Campos, M. R. (2020). Antioxidant Activity of Polyphenols Extracted From Hop Used in Craft Beer. In A. M. H. Alexandru Mihai Grumezescu (Ed.), *Biotechnological Progress and Beverage Consumption* (pp. 283–310). Academic Press.
- Temerdashev, A., Atapattu, S. N., & Pamunuwa, G. K. (2024). Determination and identification of polyphenols in wine samples using mass spectrometry techniques. *Journal of Chromatography Open*, *6*(September), 100175. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2024.100175>
- Varela, A. C., Wagner, M., Masseroni, M. L., Sartor, P. D., Zaldarriaga Heredia, J., Jofré, F. C., Sari, S. E., Catania, A. A., Prieto, J. A., Savio, M., Camiña, J. M., Azcarate, S. M., & Fanzone, M. L. (2024). Assessing chemical composition variations on

vintage, vineyard location and grape ripeness: A regional study of red wines produced in the colorado river middle basin, La Pampa (Argentina). *Journal of Food Composition and Analysis*, 134(March). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106496>

Wagner, M., Heredia, J. Z., Montemerlo, A., Ortiz, D., Camiña, J. M., Garrido, M., & Azcarate, S. M. (2023). Multiparametric analysis and authentication of Argentinian vinegars from spectral sources. *Journal of Food Composition and Analysis*, 105801. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105801>

Yu, W. B., Chang, Y. chin I., & Park, E. (2014). A modified area under the ROC curve and its application to marker selection and classification. *Journal of the Korean Statistical Society*, 43(2), 161–175. <https://doi.org/10.1016/j.jkss.2013.05.003>

# **CAPÍTULO 6**

**METODOLOGÍA SOSTENIBLE PARA EL  
CONTROL DE CALIDAD DE CERVEZAS  
RUBIAS BASADA EN IMÁGENES  
DIGITALES Y ANÁLISIS  
QUIMIOMÉTRICO**

## **6.1 Objetivo**

El objetivo de este trabajo fue desarrollar una metodología simple, económica y confiable, basada en imágenes digitales capturadas con un teléfono inteligente, para la determinación del contenido de alcohol, pH, acidez total, contenido total de polifenoles y amargor en cervezas rubias. Para ello, se empleó PLS para crear modelos de calibración multivariados utilizando como datos analíticos los histogramas de color en escala de grises, canales RGB (rojo-verde-azul) y HSI (tono-saturación-intensidad), extraídos de las imágenes. Además, debido a la falta actual de un método analítico capaz de diferenciar de forma estándar entre productos artesanales e industriales en el sector cervecero, la matriz obtenida se procesó mediante PLS-DA para desarrollar un modelo de clasificación multivariado para discriminar las muestras de cerveza según su método de producción (industrial o artesanal), así como según su contenido de alcohol (con o sin alcohol).

## 6.2 Introducción

En los últimos años, el notable crecimiento de la producción de cerveza artesanal en Argentina ha ganado una considerable popularidad, estableciéndose no solo como una alternativa atractiva, sino también como un símbolo de innovación y calidad frente a las cervezas industriales tradicionales. Este auge puede atribuirse en gran medida a los procesos de elaboración meticulosos y naturales que caracterizan a la cerveza artesanal, los cuales se destacan por evitar el uso de aditivos y conservantes que son comúnmente empleados en la producción industrial (Fang et al., 2022). Uno de los aspectos más importantes de la elaboración artesanal es el proceso de fermentación. A diferencia de la producción industrial, donde se utilizan aditivos como enzimas exógenas (por ejemplo,  $\alpha$ -amilasa o glucoamilasa) para acelerar la conversión de azúcares en alcohol, en la elaboración artesanal se respeta rigurosamente el tiempo necesario para que la levadura realice esta transformación de forma completamente natural. Este enfoque garantiza un perfil de sabor más auténtico y robusto, ya que se permite que la fermentación se desarrolle a su propio ritmo, sin la intervención de aceleradores artificiales. Además, en lugar de recurrir a conservantes para prolongar la vida útil del producto, los cerveceros artesanales confían en la frescura, el almacenamiento adecuado y el manejo cuidadoso de sus cervezas para garantizar que lleguen al consumidor en óptimas condiciones. Estos productores ponen énfasis en mantener una cadena de suministro más corta y en asegurar la calidad del producto desde la producción hasta el consumo (K. Medina et al., 2023).

Por estas razones, la cerveza artesanal no solo ofrece una bebida de alta calidad, sino que también se distingue por sus características únicas, tales como el uso exclusivo de ingredientes naturales, recetas personalizadas que permiten experimentar con distintos sabores y estilos, y procesos de filtración que realzan aromas y sabores distintivos. (Fang et al., 2022).

Además, la cerveza sin alcohol ha experimentado un notable aumento en popularidad en los últimos años, y se consolidó como una opción de consumo cada vez más apreciada por aquellos que buscan alternativas más saludables sin sacrificar la experiencia sensorial de una cerveza tradicional. Uno de los principales atractivos de esta variante es su bajo contenido calórico, lo que la convierte en una opción preferida por consumidores preocupados por el control de su ingesta calórica, pero que aún desean disfrutar del sabor característico de la cerveza (Wagner et al., 2025). A nivel mundial, esta bebida ha sido objeto de numerosos estudios científicos, que se han centrado

principalmente en determinar y evaluar su composición química. Estos estudios son clave para mejorar tanto la calidad del producto como su estabilidad química y microbiológica, aspectos fundamentales para garantizar una mayor durabilidad y seguridad del producto durante su almacenamiento y distribución. Además, dichas investigaciones también se han dirigido a optimizar la aceptación sensorial por parte de los consumidores, asegurando que la experiencia gustativa y olfativa sea lo más cercana posible a la de una cerveza con alcohol (K. Medina et al., 2023; Popescu et al., 2013).

Un elemento visual fundamental en la percepción de la cerveza es su color, el cual no solo influye en la primera impresión que el consumidor tiene del producto, sino que también forma parte del atractivo sensorial global (Fulgêncio et al., 2020).

En consonancia con lo mencionado anteriormente, el desarrollo de nuevos métodos analíticos y la capacidad de evaluar resultados de manera rápida para el control de calidad se han convertido en herramientas esenciales para optimizar y perfeccionar las técnicas de producción de cerveza. Estos avances permiten no solo mejorar la eficiencia de los procesos productivos, sino también garantizar que el producto final cumpla con los estándares de calidad requeridos. En este sentido, simplificar los procedimientos analíticos sin comprometer la fiabilidad de los resultados emerge como una prioridad en el campo de la investigación cervecera, ya que la rapidez y accesibilidad de las técnicas son cruciales en entornos industriales donde se valoran la velocidad y la reducción de costos (Lachenmeier, 2007).

Actualmente, la mayoría de los métodos analíticos utilizados rutinariamente en el análisis de cervezas permiten obtener una "huella química" detallada de la muestra, que es fundamental para la evaluación integral de su composición química y sus propiedades organolépticas. Esta capacidad de análisis profundo y detallado facilita la identificación de cualquier variación en los componentes clave de la cerveza, y asegura así que se mantenga la consistencia y la calidad del producto final en cada etapa de la producción (S. Medina et al., 2019).

Para la caracterización fisicoquímica de las cervezas, el contenido de alcohol, la densidad, el amargor, el contenido de polifenoles, el color, el pH y la acidez son parámetros importantes a analizar, ya que pueden mejorar la calidad, la estabilidad química y microbiológica, y la aceptación sensorial (K. Medina et al., 2023; Popescu et al., 2013). El amargor es un parámetro crucial en la producción de cerveza, ya que no solo

afecta la calidad del producto, sino que también influye en la adhesión a los estilos tradicionales, la satisfacción del consumidor y, en última instancia, el éxito comercial de la bebida en el mercado (Petrón et al., 2021). Los  $\alpha$ -isoácidos, que son compuestos resultantes de la isomerización de los ácidos  $\alpha$ , son los principales responsables del amargor en la cerveza. Esto se debe a su alta solubilidad y su bajo umbral de detección, lo que significa que pueden ser percibidos por los consumidores incluso en concentraciones relativamente bajas (Hughes & Baxter, 2001). Esta característica los convierte en un componente fundamental en la formulación de cervezas, ya que el equilibrio adecuado entre el amargor y otros sabores es esencial para lograr una experiencia sensorial agradable. Además, los polifenoles desempeñan un papel importante en la cerveza, ya que no solo contribuyen al amargor, al color, al cuerpo y a la astringencia de la bebida, sino que también actúan como antioxidantes. De esta manera, ayudan a prevenir la degradación oxidativa que puede afectar la calidad del producto. Estas propiedades antioxidantes son fundamentales para prolongar la vida útil de la cerveza y mantener su frescura y sabor a lo largo del tiempo (Ruiz-Ruiz et al., 2020). El etanol, por otro lado, es el principal producto de la fermentación alcohólica que ocurre durante la producción de cerveza. Este compuesto es el resultado de la conversión de azúcares por parte de las levaduras, un proceso fundamental que no solo define el contenido alcohólico de la bebida, sino que también influye en su perfil de sabor y aroma (Cretin et al., 2018).

El Codex Alimentarius, desarrollado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2024) y la Organización Mundial de la Salud, aborda la seguridad y calidad alimentaria a nivel internacional. Sin embargo, es importante señalar que este documento no establece valores límite específicos para los parámetros analizados en este estudio, ya que dichos valores son determinados de manera independiente por cada país, según sus propias normativas y regulaciones. En el caso de Argentina, algunos valores de referencia, como el pH y la acidez, están claramente establecidos en el Código Alimentario Argentino, lo que proporciona un marco normativo para garantizar la calidad y seguridad de los productos alimenticios en el país (CAA, 2002). Las técnicas analíticas aplicadas a la caracterización de la cerveza abarcan una variedad de métodos avanzados, se incluyen resonancia magnética nuclear (Kuballa et al., 2018), espectroscopia infrarroja (Chapman et al., 2019), lengua electrónica (Toko & Tahara, 2016), cromatografía líquida de alta resolución (Esteki et al., 2019),

cromatografía gaseosa (Stefanuto et al., 2017) y espectroscopia de fluorescencia (Calado et al., 2019). Estas técnicas permiten obtener información detallada sobre la composición química y las propiedades sensoriales de la cerveza. Si bien la mayoría de estos métodos ofrecen resultados excelentes y son muy efectivos para la caracterización de la bebida, generalmente requieren equipos analíticos costosos y personal altamente capacitado, lo que puede representar un desafío para su implementación en ciertas cervecerías, especialmente las de menor tamaño (Vyviurska et al., 2023).

Las mediciones basadas en imágenes digitales han introducido avances significativos en los procedimientos analíticos, especialmente en aspectos como la practicidad, la simplicidad, el uso de instrumentación de bajo costo y la generación mínima de desechos. Estas innovaciones han facilitado la implementación de técnicas analíticas más accesibles y sostenibles, lo que es particularmente relevante en el sector alimentario (Gonçalves Dias Diniz, 2020). La colorimetría digital basada en imágenes de teléfonos inteligentes se ha utilizado de manera extensiva para diversas aplicaciones analíticas, abarcando un amplio rango de bebidas. Entre estas, se incluyen el aguardiente de caña de azúcar y el vodka (Marinho et al., 2019), así como la cerveza (Fulgêncio et al., 2020), y el vino (Vyviurska et al., 2023), lo que destaca su versatilidad en la industria de las bebidas alcohólicas. Además, esta técnica se ha aplicado con éxito en la evaluación de agua de coco, y en jugos de manzana, naranja, piña y maracuyá (Teixeira & Santos, 2022), lo que demuestra su utilidad en el análisis de productos no alcohólicos. Esta aplicación tiene como objetivo simplificar y agilizar los procedimientos analíticos, lo que puede resultar en un aumento significativo de la eficiencia en los laboratorios y en el campo. A menudo, esto se realiza con la meta de facilitar el análisis rutinario y las mediciones *in situ*, y permite a los técnicos y a los investigadores obtener resultados de manera más rápida y accesible (Soares et al., 2023).

Como se detalló en la sección 1.3.3, los diferentes tonos de color presentes en una imagen digital pueden estar asociados con la composición de la matriz de la muestra, lo que convierte el histograma de color en una huella única y distintiva que puede ser utilizada para caracterizar y diferenciar entre diversas muestras analizadas. Esta representación espectral es especialmente útil en diversas aplicaciones, ya que permite realizar análisis más profundos y precisos, y puede ser utilizada para desarrollar modelos quimiométricos que faciliten la interpretación y predicción de datos en distintos contextos (Botelho et al., 2014; Gonçalves Dias Diniz, 2020). La literatura científica ha informado

sobre el uso de imágenes digitales para la calibración de diversas propiedades de los alimentos, lo cual destaca su importancia en el análisis de calidad. La mayoría de los estudios publicados se han centrado en aplicaciones que buscan predecir aspectos tecnológicos y sensoriales, mediante el uso de diversas herramientas de regresión. Entre estas, los mínimos cuadrados parciales (PLS) se han destacado como uno de los métodos más utilizados para este tipo de análisis (Araújo et al., 2018; Botelho et al., 2014; Helfer et al., 2018; Silva Fernandes et al., 2023). Estos métodos se han utilizado de manera efectiva para modelar las relaciones entre la información contenida en las imágenes digitales y las propiedades específicas bajo investigación. Además, las imágenes RGB, convertidas en colorgramas, ofrecen una representación más simplificada y comprensible de los datos. Estos colorgramas se han utilizado posteriormente para construir modelos de clasificación mediante análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) (Araújo et al., 2018; Fulgêncio et al., 2020; Silva Fernandes et al., 2023). También se ha empleado el modelado independiente suave de analogía de clases (SIMCA) como herramienta para este tipo de análisis (Onça et al., 2024; Souza de Almeida Duarte et al., 2022).

El objetivo de este trabajo fue desarrollar una metodología basada en imágenes digitales capturadas con un teléfono inteligente para la cuantificación de diversas características en cervezas rubias, incluyendo el contenido de alcohol (CA), pH, acidez total (AT), contenido total de polifenoles (CPT) y amargor (A). Para su cuantificación se empleó la regresión PLS como herramienta analítica. Esta técnica se utilizó para crear modelos de calibración multivariada basados en los histogramas de color en escala de grises, en los canales RGB (rojo-verde-azul) y HSV (tono-saturación-intensidad), así como en sus combinaciones. Además, dada la actual ausencia de un método analítico que permita diferenciar de manera estandarizada entre productos artesanales e industriales en el sector cervecero, se llevó a cabo un procesamiento de la matriz obtenida utilizando la técnica de PLS-DA. De manera complementaria, se aplicó PLS-DA para diferenciar entre cervezas con y sin alcohol. Esta última distinción es particularmente relevante en el contexto actual, donde tanto los consumidores como las empresas muestran una creciente preferencia por las cervezas sin alcohol, en un entorno marcado por un aumento de la conciencia sobre la importancia del consumo moderado de alcohol.

## 6.3 Materiales y métodos

### 6.3.1 Muestras

Se adquirieron un total de 60 muestras de cervezas de diferentes marcas en mercados locales y bodegas. Las cervezas fueron seleccionadas según su valor de color del European Beer Convention (EBC). Los valores de EBC seleccionados variaron de 2 a 16, cubriendo colores desde el amarillo claro hasta el dorado. Esta selección aseguró una representación diversa de colores dentro del espectro conocido como cervezas rubias. Antes de realizar los diversos análisis, se desgasificaron 300 mL de cada muestra, para lo cual se utilizó un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 20 minutos. Posteriormente, las muestras se almacenaron a 4 °C hasta su análisis.

### 6.3.2 Análisis fisicoquímicos

Mediante la aplicación de métodos convencionales, se llevó a cabo la determinación de cinco parámetros que normalmente se implementan para el control de calidad de estos productos: CA, pH, AT, CPT y A.

Las determinaciones de CA y A, se realizaron mediante los métodos descritos en la sección 5.3.2, mientras que el CPT se determinó con el método detallado en la sección 3.3.2.

En la muestra desgasificada a 20 °C, el pH fue medido por potenciometría usando un medidor de pH Horiba F5 (Kyoto, Japón) después de la calibración con estándares de pH 4.0 y 7.0. La AT (% ácido láctico v/v) se determinó mediante titulación ácido-base donde se titularon 10,00 mL de muestra con NaOH 0,1012 mol L<sup>-1</sup> (Merck), previamente estandarizado con ftalato ácido de potasio 0,1023 mol L<sup>-1</sup>, utilizando fenolftaleína en un medio hidroalcohólico (Biopack) como indicador. La titulación se realizó por triplicado.

### 6.3.3 Adquisición de datos de imágenes digitales

Se diseñó una caja de cartón blanco para adquirir imágenes digitales bajo condiciones controladas. Se siguió la estructura desarrollada por (Vyviurska et al., 2023). Se utilizó un smartphone iPhone 14 Pro Max (Apple, California, EE. UU.), el cual se colocó a 10 cm de la muestra, en un ángulo de 180° con respecto a la muestra. Las imágenes digitales adquiridas fueron obtenidas con una resolución de 4032 × 3024 píxeles (12 MB) en formato “.jpg”. La conversión de las imágenes a histogramas se realizó en el entorno de MATLAB mediante la extracción de las características de escala de grises, rojo-verde-azul (RGB) y tono-saturación-valor de intensidad (HSV) usando la interfaz

ImageGUI (Douglas De Sousa Fernandes et al., 2016). Se seleccionó un área circular correspondiente a una región de interés (ROI) y se utilizó para la extracción del histograma. La muestra se escaneó por duplicado, y cada escaneo se utilizó como una muestra individual para construir modelos PLS. Posteriormente, el conjunto de datos se organizó en una matriz de  $120 \times 479$ , donde cada fila de la matriz corresponde a una muestra de cerveza y cada columna representa un nivel de intensidad de color.

#### 6.3.4 Análisis de datos

Se utilizó el algoritmo de Kennard-Stone (KS) (Kennard & Stone, 1969) para dividir la matriz en un 75% para el set de calibración y un 25% para el conjunto de prueba. Además, se realizó una validación interna mediante validación cruzada *leave-one-out*.

##### 6.3.4.1 Modelos de calibración

La predicción de las propiedades químicas de la cerveza a partir de datos de imágenes digitales se realizó aplicando PLS a la matriz de datos preprocesados.

Se realizó una validación interna de los modelos utilizando un método de validación cruzada de *leave-one-out*. El número óptimo de LVs se determinó evaluando los errores de calibración y de validación cruzada en función de las LVs, seleccionando el número que minimizara el error de validación cruzada. Posteriormente, se realizó la validación externa con la utilización del conjunto de predicción.

El desempeño y la capacidad predictiva de los modelos de calibración multivariados se evaluaron mediante los coeficientes  $R^2$ , RMSEP, %REP. Para evaluar la linealidad, se comparó la varianza de falta de ajuste con la varianza de error puro, y se utilizó una prueba F para evaluar la adecuación de cada modelo.

##### 6.3.4.2 Modelos de clasificación

Se desarrollaron modelos PLS-DA para evaluar si los datos obtenidos de las imágenes digitales proporcionaban la información necesaria para diferenciar las muestras según el tipo de producción (artesanal o industrial) y el contenido de alcohol (con o sin alcohol). Para ello, el vector de clase (matriz de referencia Y) se construyó con un código binario para ambas clasificaciones. Para la clasificación por tipo de producción, se utilizaron 1 = muestra de cerveza industrial y 0 = muestra de cerveza artesanal. Por otra parte, para la clasificación por contenido de alcohol, se utilizó 1 = muestra de cerveza con alcohol y 0 = muestra de cerveza sin alcohol.

Para validar los modelos de clasificación, la matriz de datos se dividió mediante la utilización del algoritmo KS en un conjunto de calibración y un conjunto de prueba, en una proporción de 80/20, respectivamente. Para mantener el equilibrio en la representación de las muestras y preservar las réplicas en el mismo conjunto, la división se realizó manteniendo la misma proporción de muestras en cada clase que en el conjunto original.

#### *6.3.5 Software*

El análisis de datos se realizó utilizando el software MATLAB (R2015b, The Mathworks, Natick, MA). Los modelos de calibración se desarrollaron utilizando la interfaz gráfica MVC1 (Chiappini et al., 2020), mientras que se utilizaron códigos MATLAB internos para el preprocesamiento de datos. Para generar los modelos de clasificación, se utilizó la interfaz gráfica Classification Toolbox para MATLAB (Ballabio & Consonni, 2013)

### **6.4 Resultados y discusión**

#### *6.4.1 Evaluación de parámetros de calidad*

En la caracterización fisicoquímica de las cervezas, analizar parámetros como pH, acidez, amargor, contenido de polifenoles y contenido de alcohol es crucial, ya que contribuyen a mejorar la calidad, estabilidad química y microbiológica, y aceptación sensorial de las cervezas (Lachenmeier, 2007).

Un factor crucial que afecta la estabilidad de la cerveza es el pH. Desde el punto de vista sensorial, cuando el pH de la cerveza cae por debajo de 4,0, se intensifican los sabores ácidos y amargos (Schmidt et al., 2014). En este estudio, las muestras presentaron valores de pH que variaron de 3,51 a 4,68 para cervezas con alcohol y de 3,98 a 5,63 para cervezas sin alcohol. La acidez de las muestras varió de 0,14% a 0,45% de ácido láctico v/v para cervezas con alcohol y de 0,16% a 0,38% de ácido láctico v/v para cervezas sin alcohol.

El amargor, en particular, es un parámetro de calidad altamente importante en la producción de cerveza (Petrón et al., 2021). La percepción del sabor de la cerveza es compleja. El amargor puede realzar o contrarrestar otros sabores presentes, como notas afrutadas, florales o especiadas (Dietz et al., 2022). Las muestras analizadas mostraron un rango de 8 a 50 IBU para cervezas con alcohol y de 12 a 24 IBU para cervezas sin

alcohol. Las mediciones de este parámetro implican determinar el contenido total de  $\alpha$ -isoácidos.

Por otro lado, los polifenoles contribuyen al amargor, color, cuerpo y astringencia de la cerveza (Ruiz-Ruiz et al., 2020). Las muestras de cerveza arrojaron valores en el rango de 80 a 1510 mg L<sup>-1</sup> equivalentes a ácido gálico para cervezas alcohólicas y de 296 a 940 mg L<sup>-1</sup> equivalentes a ácido gálico para cervezas no alcohólicas.

El contenido de alcohol en las muestras analizadas varió de 0% a 7,5% v/v. Este parámetro determina la clasificación de las cervezas: de 0,0 a 0,5% v/v para cervezas sin alcohol y de 3% a 7,5% v/v para cervezas alcohólicas (Wachelko et al., 2021). La Tabla 6.1 resume los rangos obtenidos para cada parámetro en los diferentes tipos de cervezas analizadas.

**Tabla 6.1.** Rangos obtenidos para cada parámetro en los diferentes tipos de cervezas.

<b>Muestra</b>		<b>pH</b>	<b>AT</b>	<b>CA</b>	<b>A</b>	<b>CPT</b>
<b>Con alcohol</b>	Industrial	3,90-4,60	0,14-0,38	3,0-5,6	8-35	78-1515
	Artesanal	3,93-4,68	0,24-0,45	3,2-7,5	10-50	227-1469
<b>Sin alcohol</b>	Industrial	3,51-4,46	0,20-0,38	0-0,2	10-18	388-940
	Artesanal	3,98-5,63	0,16-0,19	0-0	14-24	296-940

\*AT: Acidez total (% ácido láctico v/v); CA: Contenido de alcohol (%); A: Amargor (IBU); CPT: Contenido de polifenoles totales (mg L<sup>-1</sup> equivalentes de ácido gálico)

Los valores de pH, A y CPT fueron similares a los determinados en cervezas comerciales no alcohólicas del mercado de la Unión Europea (Ramsey et al., 2021). El CPT promedio de todas las muestras (660 mg L<sup>-1</sup> eq. ácido gálico) fue mayor que el obtenido en cervezas artesanales *Blond Ale* e *Indian Pale Ale* (310 mg L<sup>-1</sup> eq. ácido gálico). Alrededor del 70-80% del CPT de la cerveza proviene de la malta y el 20-30% restante de lúpulo (Quifer-Rada et al., 2015), lo que indica que la diferencia en estos compuestos se debe principalmente a las materias primas utilizadas en su producción. El resto de los parámetros, como pH, A, AT y CA, coincidieron con los reportados en este trabajo (K. Medina et al., 2023).

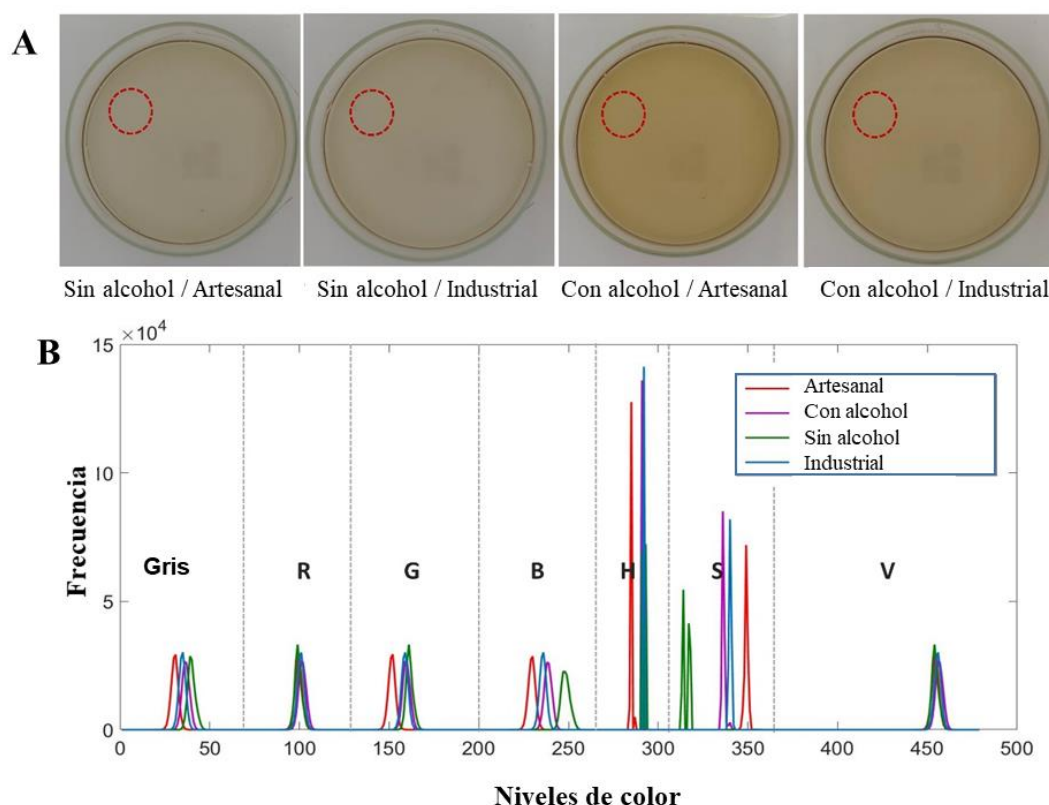
El Codex Alimentarius, no establece valores límite para los parámetros determinados en este estudio. Los límites para cada parámetro son establecidos de forma independiente por cada país. Aunque el Código Alimentario Argentino (CAA, 2002) no regula estrictamente todos los parámetros que se pueden determinar en las cervezas, incluye valores de referencia para el pH y AT. Para el pH Indica que los valores deben estar entre 4 y 5, permitiendo un máximo de 5,5 para cervezas sin alcohol, y que la acidez

total expresada como ácido láctico no debe exceder el 3% (CODEX, 2002). Las muestras analizadas en este estudio cumplieron con el requisito del valor máximo de acidez, pero no con el pH, ya que hubo muestras tanto por debajo como por encima del valor requerido. Estas diferencias podrían deberse a cambios post-producción previos al envasado, como por ejemplo reacciones de oxidación, o a las condiciones de almacenamiento de las muestras en los comercios (François et al., 2006). El resto de los parámetros determinados, como el amargor, el contenido de alcohol y el contenido total de polifenoles no están regulados en el Código Alimentario Argentino.

#### *6.4.2 Imágenes digitales y modelos PLS para la predicción de parámetros de calidad*

La Figura 6.1A muestra una imagen digital de una muestra de cerveza y el área circular corresponde a la ROI utilizada para la extracción del histograma. Por otro lado, la Figura 6.1B representa un histograma de color que incluye los canales de escala de grises, RGB y HSV para: 1) muestra de cerveza industrial con alcohol, 2) muestra de cerveza industrial sin alcohol, 3) muestra de cerveza artesanal con alcohol y 4) muestra de cerveza artesanal sin alcohol. El histograma muestra picos estrechos en la escala de grises, así como en los canales R y G, y en el rango de valores de intensidad (V). Sin embargo, el canal B y los canales de tono y saturación exhiben dispersión, con valores distintos de cero para la mayoría de los niveles de color. Como se mencionó en la sección 4.3.3, se consideraron los niveles de color en escala de grises, RGB y HSV para el procesamiento de datos, que luego se utilizaron para construir modelos de calibración.

Se construyeron modelos de calibración mediante el uso de PLS-1 (es decir, una sola variable dependiente) para examinar el potencial del uso de imágenes digitales para predecir parámetros químicos. Así, se calibró un modelo PLS para cada uno de los cinco parámetros de calidad: pH, AT, CA, A y CPT.



**Figura 6.1.** (A) Imágenes digitales y regiones de interés (ROI) de muestras de cerveza industrial con y sin alcohol y cerveza artesanal con y sin alcohol, (B) histogramas promedios de las muestras de cerveza artesanal (rojo), cerveza industrial (azul), cerveza con alcohol (violeta) y sin alcohol (verde).

Las muestras se asignaron aleatoriamente a conjuntos de calibración y validación, con 90 muestras formando parte del conjunto de calibración y 30 muestras en el conjunto de validación.

Para realizar calibraciones utilizando PLS, se empleó el enfoque de *Interval* PLS (i-PLS) para seleccionar el mejor conjunto de variables que permitió obtener los mejores resultados de calibración posibles para cada parámetro. i-PLS es una estrategia básica para la selección de variables que define "ventanas" o "intervalos" de los datos mientras mantiene la continuidad en el dominio original de la variable. De esta manera, los datos se subdividen en secciones no superpuestas, cada una de las cuales se somete a un modelado PLS independiente para determinar el rango de variables más útil (Xiaobo et al., 2010).

La Tabla 6.2 muestra los valores estadísticos obtenidos durante las etapas de calibración y predicción para cada parámetro químico. REP% fue inferior al 13% para AT y pH, indicando una variación aceptable y satisfactoria. Sin embargo, para CA, A y CPT fue considerablemente más alto. Los valores de R<sup>2</sup> variaron de 0,34 para CA a 0,83

para AT. Además, los valores de RMSEP también fueron variables, oscilando entre 0,04 para AT y 95,82 para CPT.

**Tabla 6.2.** Parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción para estimar el pH, AT, CA, el A y CPT en cervezas.

Parámetro	Número de intervalos	Canales	LV	RMSEP	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
pH	10	Gris - RGB - HSV	6	0,168	0,343	3,89	1,37	4,10
AT	8	Gris - RGB - HSV	4	0,034	0,825	12,6	0,080	0,240
CA	10	Gris - RGB	2	0,919	0,340	22,6	1,99	5,97
A	8	Gris - RGB - HSV	6	4,23	0,469	24,2	7,15	21,4
CPT	8	Gris - RGB	7	95,8	0,760	11,9	268	806

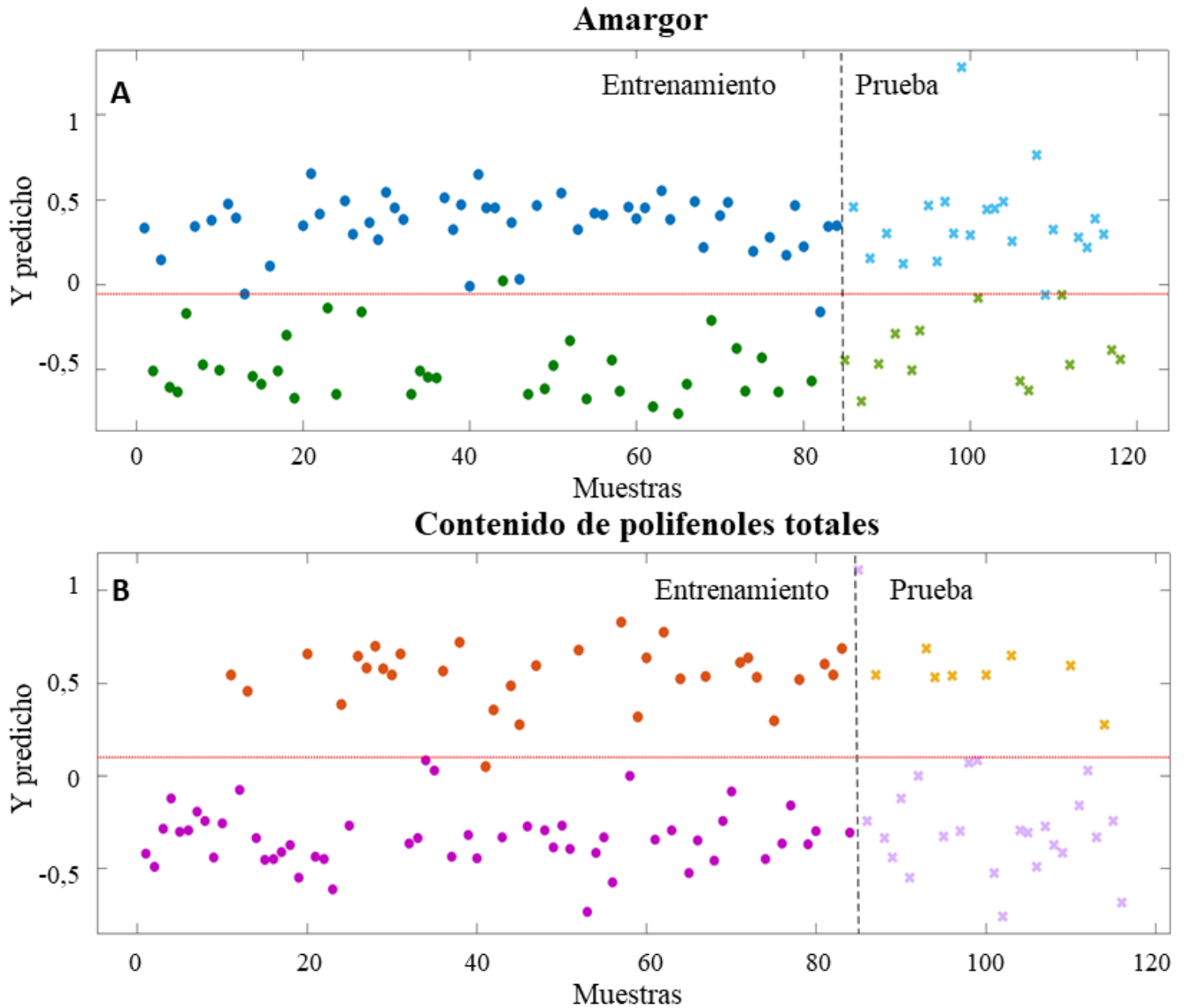
\* LV: Variables latentes; RMSEP: Error cuadrático medio de predicción; R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de predicción; REP%: Error relativo de predicción; LOD: Límite de detección; LOQ: Límite de cuantificación

Dado que los modelos PLS globales desarrollados para la predicción del A y CPT mostraron errores significativos al estimar muestras con valores extremos (muy bajo contenido de polifenoles y muy alto amargor), se implementó una estrategia de calibración alternativa. En primer lugar, las muestras fueron categorizadas en dos grupos para cada parámetro: bajo y alto contenido de polifenoles y amargor suave o intenso. En consecuencia, se desarrollaron dos modelos PLS para cada parámetro. Luego, se construyó un modelo PLS-DA para diferenciar las muestras, para cada uno de los parámetros. Los modelos de clasificación y calibración se utilizan de manera conjunta. Primero, los modelos PLS-DA clasifican cada muestra en una de las dos categorías predefinidas (bajo o alto contenido de polifenoles, amargor suave o intenso). Luego, en función de esta clasificación, se selecciona y aplica el modelo PLS de calibración correspondiente a cada grupo. Estos modelos consistieron en 50 muestras de cerveza intensa (amargor superior a 20 IBU) y 70 muestras de cerveza suave (amargor inferior a 20 IBU). Para los modelos de CPT, hubo 44 muestras con alto contenido (superior a 800 mg L<sup>-1</sup> eq de ácido gálico) y 76 muestras con bajo contenido (inferior a 800 mg L<sup>-1</sup> eq de ácido gálico). El número óptimo de (LVs) se determinó a través de una validación cruzada de persianas venecianas (en inglés, *venetian Blinds*), para seleccionar el modelo con el menor error de clasificación en la validación cruzada.

Para el amargor, el mejor modelo PLS-DA se construyó con 16 (LVs), explicando el 85% de la varianza. Este modelo mostró una tasa de clasificación correcta del 96%, para el conjunto de entrenamiento, y del 98% para el conjunto de prueba. En cuanto al CPT, el modelo óptimo utilizó 18 LVs, explicando el 88% de la varianza. Se obtuvo una clasificación correcta del 96% para el conjunto de entrenamiento, mientras que, para el

conjunto de prueba, la clasificación correcta fue del 94%. Las Figuras 9A y 9B representan los gráficos de clasificación mostrando los valores Y predichos (para los conjuntos de entrenamiento y prueba) para A y CPT, respectivamente. Cabe destacar que la mayoría de las muestras fueron clasificadas correctamente para ambos parámetros. En concordancia con los resultados alcanzados con el análisis discriminante, se construyeron cuatro modelos PLS individuales para muestras de cerveza con alto CPT, bajo CPT, cervezas intensas y cervezas suaves. Estos modelos PLS mostraron resultados más satisfactorios que los realizados con el conjunto de datos completo. En el caso del A, se logró disminuir el REP de 24,2% con el modelo global a 5,96% y 10,9% para los modelos individuales de muestras intensas y suaves, respectivamente. Por otra parte, en el caso del CPT el REP disminuyó desde 11,9% en el modelo global, a 4,82% y 4,23% para los modelos de calibración de cervezas con alto y bajo contenido de polifenoles, respectivamente.

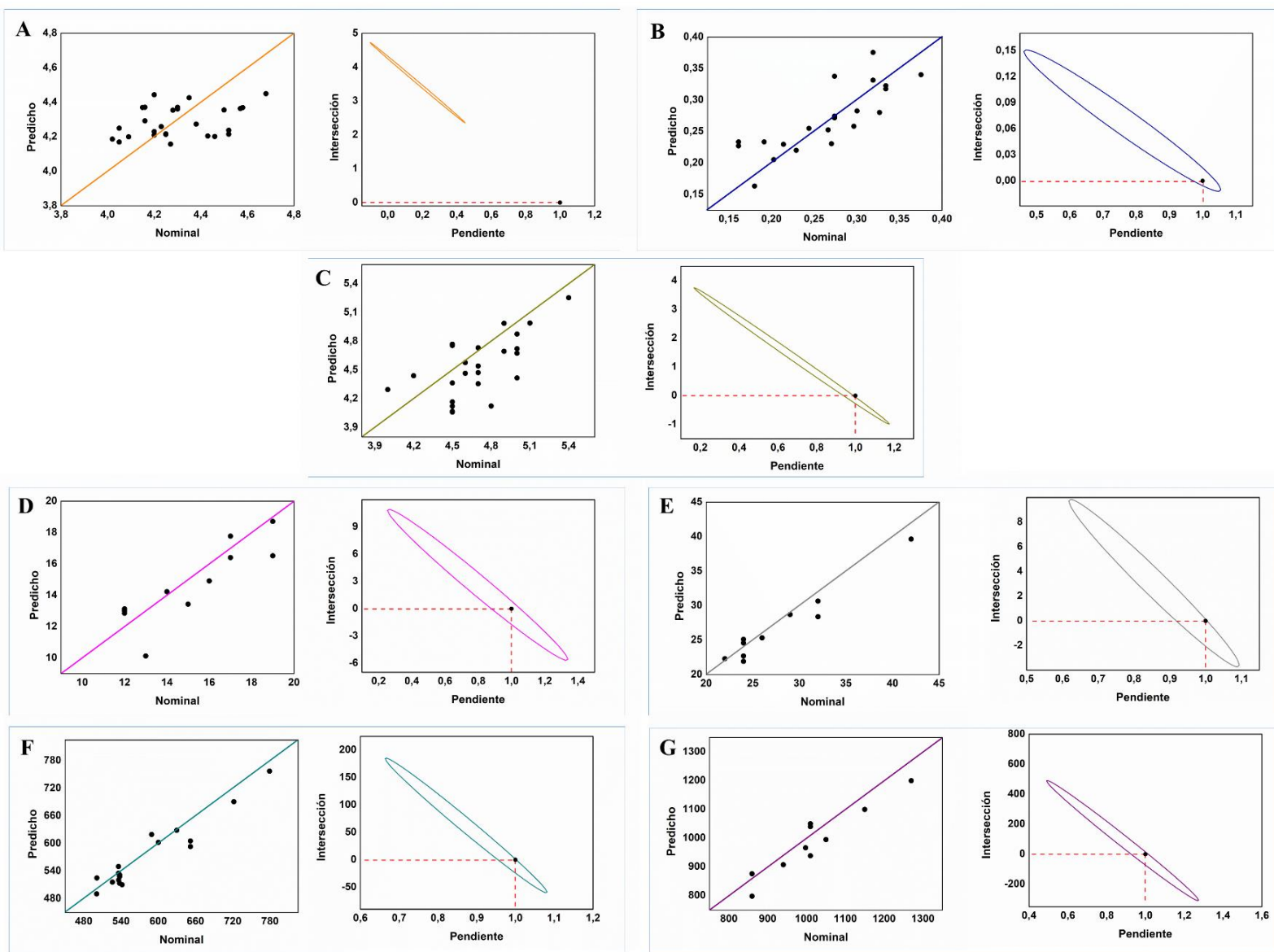
Por otro lado, la calibración utilizando PLS para el contenido de alcohol, empleando todas las muestras, también mostró resultados insatisfactorios para predecir muestras sin alcohol. En la Figura 6.1B, los histogramas de las muestras con y sin alcohol muestran diferencias en los canales gris, G, B, H y S. Por lo tanto, se decidió realizar PLS-DA para discriminar las muestras con alcohol de aquellas sin alcohol. La clasificación de las muestras según su contenido de alcohol requirió tres LVs para describir el modelo. En el conjunto de prueba, compuesto por 24 muestras, todas aquellas con un contenido de alcohol del 0 % fueron identificadas correctamente, mientras que solo una muestra con alcohol fue asignada a la categoría incorrecta. Después de realizar PLS-DA, se construyó un modelo PLS utilizando solo las muestras clasificadas como "con alcohol" (>0,5%), utilizando ahora una matriz de datos de  $106 \times 479$ . El nuevo modelo de calibración obtenido para las muestras de cerveza que contienen alcohol arrojó resultados considerablemente mejores, ya que el REP% disminuyó de 22,65 a 6,51. Los parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción para las cervezas que contienen alcohol se muestran en la Tabla 6.3.



**Figura 6.2.** Valores de Y predichos para el modelo PLS-DA construido para discriminar muestras: A) con amargor suave o intenso y B) con contenido alto o bajo de polifenoles totales. La línea horizontal indica el umbral, y la línea vertical indica la separación entre las muestras de entrenamiento y prueba. Las muestras con amargor intenso se representan en verde y las de amargor suave en azul. Las muestras con alto CPT se representan en naranja y las de bajo TPC en violeta.

La Figura 6.3 A-G muestra gráficos de valores nominales vs. predichos generados a partir de los modelos de regresión obtenidos para predecir los parámetros investigados en muestras de cerveza. El eje X muestra los valores medidos para cada parámetro obtenidos mediante el método convencional para las muestras que conforman el set de predicción. El eje Y presenta los valores predichos por los modelos de calibración para cada parámetro. Cada punto en el gráfico corresponde a una muestra individual. Además, se muestra una línea recta con ordenada al origen = 0 y pendiente = 1. La cercanía de los puntos a esta línea refleja la precisión de las predicciones del modelo. Para evaluar la precisión y exactitud de los valores nominales versus predichos de los modelos

calibrados, se utilizó la prueba EJCR. En esta prueba, se espera que el punto (1,0) caiga dentro de la elipse (González et al., 1999).



**Figura 6.3.** Para cada subfigura, a la izquierda, se presentan gráficos de valores nominales frente a predichos construidos con el mejor modelo de regresión obtenido para: A) pH, B) AT (acidez total), C) CA (contenido de alcohol), D) suave (A), E) intenso (A), F) bajo CPT (contenido de polifenoles totales) y G) alto CPT. A la derecha se muestran las correspondientes Regiones Elípticas de Confianza Conjunta (EJCR).

En este sentido, la Figura 6.3 A-G ilustra los gráficos EJCR para cada parámetro calibrado, representando el punto (1,0) en negro. Se puede observar que las elipses contienen el punto (1,0) para todos los parámetros, excepto para la determinación del pH y CA. El bajo desempeño observado en la calibración del pH podría deberse a su naturaleza logarítmica, lo que sugiere una posible relación no lineal entre los histogramas

y el pH, consistente con los modelos obtenidos en otro trabajo publicado (Da Costa Fulgencio et al., 2023).

**Tabla 6.3.** Parámetros estadísticos obtenidos en las etapas de calibración y predicción para estimar amargor intenso y suave; contenido alto y bajo de polifenoles; y cervezas únicamente con alcohol.

Parámetro	Clase	Número de intervalos	Canales	LV	RMSEP	R <sup>2</sup>	REP%	LOD	LOQ
A	Intensa	10	Gris - RGB - HSV	11	1,69	0,975	5,96	5,35	16,0
	Suave	10	Gris - RGB - HSV	4	1,42	0,856	10,9	4,28	12,8
CPT	Alto	10	Gris - RGB - HSV	17	49,8	0,941	4,82	84,2	252
	Bajo	10	Gris - RGB - HSV	11	25,2	0,958	4,23	124	373
CA	Con alcohol	10	Gris - RGB - HSV	3	0,305	0,643	6,51	1,45	4,35

\* LV: Variables latentes; RMSEP: Error cuadrático medio de predicción; R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación de predicción; REP%: Error relativo de predicción; LOD: Límite de detección; LOQ: Límite de cuantificación

#### 6.4.3 Clasificación de cervezas usando imágenes digitales

A partir de la información derivada de imágenes digitales se evaluó la viabilidad de realizar clasificaciones de las muestras de cerveza bajo estudio. Para el modelado, se usaron histogramas de escala de grises, RGB y HSV de las imágenes, empleando el algoritmo PLS-DA. El objetivo fue clasificar las muestras según su contenido de alcohol, distinguiendo entre cervezas con y sin alcohol, así como clasificarlas de acuerdo con su método de producción, ya sea artesanal o industrial. Para ambas clasificaciones, las muestras se dividieron en una proporción de 80/20. Como resultado, los conjuntos de entrenamiento y prueba consistieron en 96 y 24 muestras, respectivamente.

La tarea de clasificar muestras de cerveza se abordó desarrollando modelos PLS-DA según el objetivo de clasificación. El autoescalado fue el único método de preprocesamiento de datos utilizado, y se ajustaron modelos PLS-DA para cada una de las clasificaciones de interés.

La discriminación de las muestras según el contenido de alcohol requirió 3 LVs para explicar el modelo. De las 24 muestras del conjunto de prueba, todas aquellas con contenido de alcohol de 0% se clasificaron correctamente, mientras que una de las muestras con alcohol fue clasificada incorrectamente, como se observa en la Figura 6.4A. De manera similar, se logró una clasificación exitosa de las muestras según su proceso de producción. El modelo se ajustó utilizando 10 LVs y, como se muestra en la Figura 6.4B, solo dos muestras del total, una de cada tipo, se clasificaron incorrectamente.

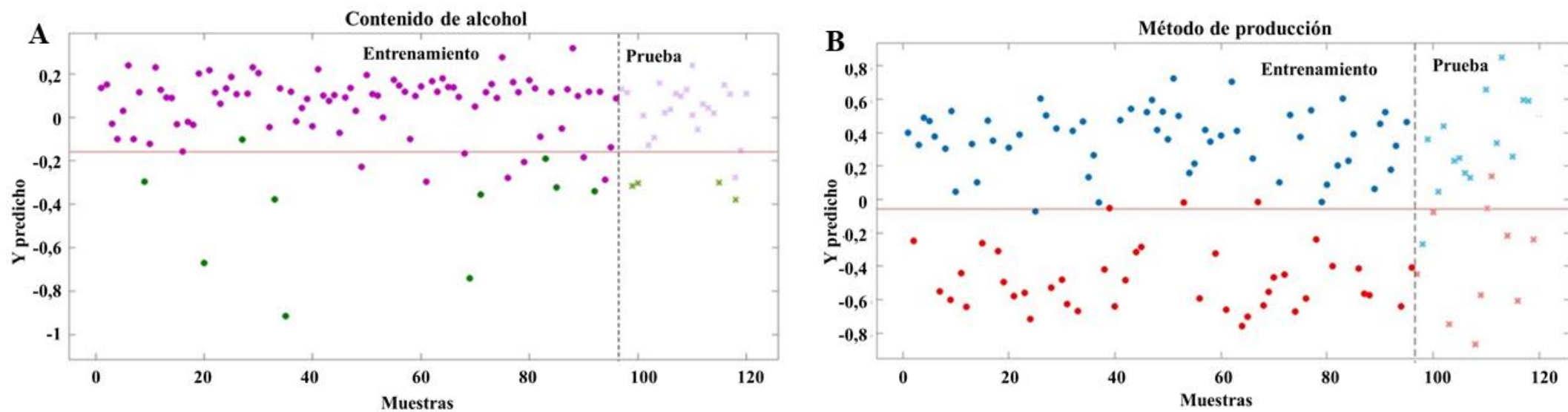
El desempeño del modelo PLS-DA se evaluó utilizando sensibilidad, especificidad, precisión, eficiencia y el coeficiente de correlación de Matthews (MCC). La Tabla 6.4 presenta las principales métricas para ambos modelos, incluidos los resultados de los conjuntos de entrenamiento y prueba. La similitud en los parámetros entre los conjuntos de entrenamiento y prueba sugiere que no se produjo sobreajuste, lo que destaca confiabilidad de los modelos PLS-DA. La precisión del modelo se midió como la proporción de muestras correctamente clasificadas, mientras que la eficiencia se evaluó en función del equilibrio entre sensibilidad y especificidad. Una alta sensibilidad puede llevar a más falsos positivos, mientras que una alta especificidad podría resultar en más falsos negativos. La sensibilidad del modelo en la etapa de validación, dada por el número de muestras correctamente clasificadas en una clase dividido por el número total de muestras en esa clase, fue de 95% y 93% para las clasificaciones según el contenido de alcohol y el proceso de producción, respectivamente.

El coeficiente de correlación de Matthews también proporciona una medida única del desempeño de la clasificación. Los valores del coeficiente de correlación de Matthews para el conjunto de prueba fueron de 0,84 y 0,82 para ambas clasificaciones, lo que sugiere un desempeño adecuado de la metodología para lograr los objetivos planteados. Adicionalmente, los bajos errores encontrados en las predicciones indican la viabilidad de emplear una metodología muy simple, como la toma de imágenes digitales junto con el modelado quimiométrico de los datos, para clasificar exitosamente las muestras de acuerdo con los objetivos establecidos.

**Tabla 6.4.** Parámetros de clasificación obtenidos mediante PLS-DA

	<b>Contenido de alcohol</b>		<b>Método de producción</b>	
	Entrenamiento	Prueba	Entrenamiento	Prueba
Tasa de error	0,09	0,02	0,05	0,09
Sensibilidad (%)	92	95	98	93
Exactitud	0,92	0,96	0,96	0,92
MCC*	--	0,82	--	0,84

\*MCC: Coeficiente de correlación de Matthew



**Figura 6.4.** Valores de Y predichos para el modelo PLS-DA construido para clasificar muestras según: A) contenido de alcohol y B) método de producción. La línea horizontal indica el umbral, y la línea vertical señala la separación entre las muestras de entrenamiento y prueba. Las muestras sin alcohol se representan en verde, y las muestras con alcohol, en violeta. Las muestras artesanales se representan en rojo y las industriales, en azul.

La clasificación de cervezas ha sido abordada en diversos estudios bibliográficos utilizando distintas técnicas para la adquisición de datos. A lo largo de los años, las técnicas basadas en datos espectroscópicos han sido las más empleadas para la clasificación de cervezas (Di Egidio et al., 2011; Fang et al., 2022; Tan et al., 2015). Algunos autores han utilizado datos cromatográficos para este objetivo (Ristivojević & Morlock, 2018). Además, ciertos informes sugieren la combinación de diferentes datos instrumentales para clasificar varios tipos de cervezas (Pérez-Ràfols et al., 2022; Tan et al., 2015). La metodología propuesta en este trabajo presenta métricas analíticas, como especificidad y selectividad, comparables a las reportadas previamente por los autores citados. En todos los estudios, estos parámetros resultan en una tasa muy baja de falsos positivos, permitiendo una identificación precisa de diferentes clases de cervezas con base a los perfiles obtenidos. Sin embargo, en comparación con la metodología propuesta en este trabajo, todas las técnicas muestran una mayor complejidad instrumental y requieren el uso de varios tipos de reactivos, lo que genera diversos residuos.

## **6.5 Conclusión**

Se desarrollaron y validaron métodos de calibración multivariada basados en histogramas en escala de grises, RGB y HSV de imágenes digitales aplicados al control de calidad de cervezas rubias. Estos métodos permitieron determinar parámetros claves en el control de calidad del producto final, como el contenido de alcohol, la acidez total, el contenido de polifenoles y el nivel de amargor. La metodología propuesta presenta numerosas ventajas en comparación con los métodos de análisis tradicionales: permite un análisis rápido, que se realiza en cuestión de segundos sin necesidad de un tratamiento previo de la muestra, y su costo de equipamiento es considerablemente bajo.

Además de estas ventajas, el análisis de imágenes digitales facilitó la clasificación de las cervezas en función de su tipo de producción (artesanal o industrial) y su contenido de alcohol (con o sin alcohol). Este enfoque basado en imágenes digitales podría implementarse en la industria cervecera para garantizar la calidad del producto final y satisfacer de manera eficiente las crecientes demandas del mercado, en particular en lo referente a la segmentación y caracterización de productos.

Aunque los métodos analíticos convencionales continúan siendo ampliamente utilizados en la industria cervecera, se observa un crecimiento notable en la adopción de técnicas más sostenibles, rápidas y rentables. La metodología desarrollada en esta investigación no solo representa un sistema innovador y prometedor para el análisis de cervezas, sino que también

marca una tendencia hacia la adopción de técnicas más simples, económicas y eficientes. Esto va en línea con los principios de la química verde, ya que el uso de imágenes digitales elimina la necesidad de reactivos y evita la generación de residuos, lo que la convierte en una opción respetuosa con el medio ambiente. En conjunto, esta tecnología ofrece un enfoque accesible y versátil, con el potencial de ser aplicado en el control de calidad de otros alimentos.

## 6.6. Bibliografía

- Andreou, V., Strati, I. F., Fotakis, C., Liouni, M., Zoumpoulakis, P., & Sinanoglou, V. J. (2018). Herbal distillates: A new era of grape marc distillates with enriched antioxidant profile. *Analytica Chimica Acta*, *185*, 1–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.162>
- Araújo, A., Marinho, W., & de Araújo Gomes, A. (2018). A Fast and Inexpensive Chemometric-Assisted Method to Identify Adulteration in Acai (*Euterpe oleracea*) Using Digital Images. *Food Analytical Methods*, *11*(7), 1920–1926.  
<https://doi.org/10.1007/s12161-017-1127-4>
- ASBC Method of Analysis. (2018).  
<https://www.asbcnet.org/Methods/BeerMethods/Pages/Beer-23-MasterMethod.aspx>
- Ballabio, D., & Consonni, V. (2013). Classification tools in chemistry. Part 1: Linear models. PLS-DA. *Analytical Methods*, *5*(16), 3790–3798.  
<https://doi.org/10.1039/c3ay40582f>
- Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., & Lister, S. J. (1989). Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, *43*(5), 772–777. <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>
- Botelho, B. G., De Assis, L. P., & Sena, M. M. (2014). Development and analytical validation of a simple multivariate calibration method using digital scanner images for sunset yellow determination in soft beverages. *Food Chemistry*, *159*, 175–180.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.048>
- CAA. (2002). Capítulo xiii - Bebidas fermentadas. In *Código Alimentario Argentino*.
- Calado, L. S., Lacerda, A. L. F., Fiaux, S. B., Sphaier, L. A., Silva, V. N. H., & Peixoto, F. C. (2019). Low-cost fluorescence-based method for beer bitterness measurement. *Journal of Food Engineering*, *262*(December 2018), 9–12.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.05.015>

- Chapman, J., Gangadoo, S., Truong, V. K., & Cozzolino, D. (2019). Spectroscopic approaches for rapid beer and wine analysis. *Current Opinion in Food Science*, 28, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.09.001>
- Chiappini, F. A., Goicoechea, H. C., & Olivieri, A. C. (2020). MVC1\_GUI: A MATLAB graphical user interface for first-order multivariate calibration. An upgrade including artificial neural networks modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 206(May). <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104162>
- Cretin, B. N., Dubourdieu, D., & Marchal, A. (2018). Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines. *Lwt*, 87, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.075>
- Da Costa Fulgencio, A. C., Alex, G., Resende, P., Claret, M., Teixeira, F., Gonçalves, B., & Martins, M. (2023). *Combining portable NIR spectroscopy and multivariate calibration for the determination of ethanol in fermented alcoholic beverages by a multi-product model*. 7(November 2022). <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100180>
- Di Egidio, V., Oliveri, P., Woodcock, T., & Downey, G. (2011). Confirmation of brand identity in foods by near infrared transreflectance spectroscopy using classification and class-modelling chemometric techniques - The example of a Belgian beer. *Food Research International*, 44(2), 544–549. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.11.021>
- Dietz, C., Cook, D., Yang, Q., Wilson, C., & Ford, R. (2022). A TCATA by modality approach to study the multisensory temporal profile of hop bitter and flavour products applied in lager. *Food Quality and Preference*, 97(July 2021), 104470. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2021.104470>
- Douglas De Sousa Fernandes, D., Almeida, V. E., Pinto, L., Vêras, G., Harrop Galvão, R. K., Gomes, A. A., & Ugulino Araújo, M. C. (2016). The successive projections algorithm for interval selection in partial least squares discriminant analysis. *Analytical Methods*, 8(41), 7522–7530. <https://doi.org/10.1039/c6ay01840h>
- Esteki, M., Shahsavari, Z., & Simal-Gandara, J. (2019). Food identification by high performance liquid chromatography fingerprinting and mathematical processing. *Food Research International*, 122(April), 303–317. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.025>
- Fang, H., Wu, H. L., Wang, T., Chen, Y., Chang, Y. Y., Ding, Y. J., & Yu, R. Q. (2022).

- Authentication of craft and industrial beers by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and chemometrics. *Microchemical Journal*, 181(May), 107650.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107650>
- FAO. (2024). <https://www.fao.org/home/en/> (Accessed March 5, 2024)
- Fernandes, G. M., Silva, W. R., Barreto, D. N., Lamarca, R. S., Lima Gomes, P. C. F., Flávio da S Petrucí, J., & Batista, A. D. (2020). Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1135, 187–203. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.030>
- François, N., Guyot-Declerck, C., Hug, B., Callemien, D., Govaerts, B., & Collin, S. (2006). Beer astringency assessed by time-intensity and quantitative descriptive analysis: Influence of pH and accelerated aging. *Food Quality and Preference*, 17(6), 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2005.05.008>
- Fulgêncio, A. C. C., Araújo, V. P. T., Pereira, H. V., Botelho, B. G., & Sena, M. M. (2020). Development of a Simple and Rapid Method for Color Determination in Beers Using Digital Images. *Food Analytical Methods*, 13(1), 303–312. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01634-0>
- Gałaszka, A., Migaszewski, Z. M., Konieczka, P., & Namieśnik, J. (2012). Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 37, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013>
- Gonçalves Dias Diniz, P. H. (2020). Chemometrics-assisted color histogram-based analytical systems. *Journal of Chemometrics*, 34(12), 1–27. <https://doi.org/10.1002/cem.3242>
- González, A. G., Herrador, M. A., & Asuero, A. G. (1999). Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta*, 48(3), 729–736. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00271-9)
- Helfer, G. A., Tischer, B., Filoda, P. F., Parckert, A. B., dos Santos, R. B., Vinciguerra, L. L., Ferrão, M. F., Barin, J. S., & da Costa, A. Ben. (2018). A New Tool for Interpretation of Thermal Stability of Raw Milk by Means of the Alizarol Test Using a PLS Model on a Mobile Device. *Food Analytical Methods*, 11(7), 2022–2028. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1190-5>

- Hughes, P. S., & Baxter, D. (2001). *Beer: Quality, Safety and Nutritional Aspects*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. ISBN 0-85404-588-0.
- Iacobucci, D., Schneider, M. J., Popovich, D. L., & Bakamitsos, G. A. (2016). Mean centering helps alleviate “micro” but not “macro” multicollinearity. *Behavior Research Methods*, *48*(4), 1308–1317. <https://doi.org/10.3758/s13428-015-0624-x>
- Kennard, R. W., & Stone, L. A. (1969). Computer Aided Design of Experiments. *Technometrics*, *11*(1), 137–148. <https://doi.org/10.1080/00401706.1969.10490666>
- Kuballa, T., Brunner, T. S., Thongpanchang, T., Walch, S. G., & Lachenmeier, D. W. (2018). Application of NMR for authentication of honey, beer and spices. *Current Opinion in Food Science*, *19*, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.01.007>
- Lachenmeier, D. W. (2007). Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry*, *101*(2), 825–832. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.032>
- MacDougall, D., Martens, H., & Geladi, P. (1985). Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. *Applied Spectroscopy*, *39*(3), 491–500.
- Marinho, O. R., Lima, M. J. A., Rocha, F. R. P., Reis, B. F., & Kamogawa, M. Y. (2019). A greener, fast, and cost-effective smartphone-based digital image procedure for quantification of ethanol in distilled beverages. *Microchemical Journal*, *147*(March), 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.054>
- Medina, K., Giannone, N., Dellacassa, E., Schinca, C., Carrau, F., & Boido, E. (2023). Commercial craft beers produced in Uruguay: Volatile profile and physicochemical composition. *Food Research International*, *164*(December 2022), 112349. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112349>
- Medina, S., Pereira, J. A., Silva, P., Perestrelo, R., & Câmara, J. S. (2019). Food fingerprints – A valuable tool to monitor food authenticity and safety. *Food Chemistry*, *278*, 144–162. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2018.11.046>
- Onça, L., Koljančić, N., Furdíková, K., Khvalbota, L., Špánik, I., & Gomes Araujo, A. (2024). A digital image smartphone-based approach to Slovak Tokaj wine authentication chemometric assisted. *Food Chemistry, Volume 456*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140075>

- Owen, A. J. (1995). Uses of derivative spectroscopy. *UV-Visible Spectroscopy, Agilent Technologies*, 71.
- Pérez-Ràfols, C., Serrano, N., & Díaz-Cruz, J. M. (2022). A hybrid sensing system combining simultaneous optical and electrochemical measurements: Application to beer discrimination. *Talanta*, 241(December 2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123273>
- Petrón, M. J., Andrés, A. I., Esteban, G., & Timón, M. L. (2021). Study of antioxidant activity and phenolic compounds of extracts obtained from different craft beer by-products. *Journal of Cereal Science*, 98(September 2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103162>
- Popescu, V., Soceanu, A., Dobrinas, S., & Stanciu, G. (2013). A study of beer bitterness loss during the various stages of the Romanian beer production process. *Journal of the Institute of Brewing*, 119(3), 111–115. <https://doi.org/10.1002/jib.82>
- Quifer-Rada, P., Vallverdú-Queralt, A., Martínez-Huélamo, M., Chiva-Blanch, G., Jáuregui, O., Estruch, R., & Lamuela-Raventós, R. (2015). A comprehensive characterisation of beer polyphenols by high resolution mass spectrometry (LC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS). *Food Chemistry*, 169, 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.154>
- Ramsey, I., Yang, Q., Fisk, I., & Ford, R. (2021). Understanding the sensory and physicochemical differences between commercially produced non-alcoholic lagers, and their influence on consumer liking. *Food Chemistry: X*, 9(September 2020), 100114.  
<https://doi.org/10.1016/j.fochx.2021.100114>
- Ristivojević, P. M., & Morlock, G. E. (2018). Effect-directed classification of biological, biochemical and chemical profiles of 50 German beers. *Food Chemistry*, 260(November 2017), 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.127>
- Ruiz-Ruiz, J. C., Esapadas, G. del C., Aldana, A. I. C. C., & Segura-Campos, M. R. (2020). Antioxidant Activity of Polyphenols Extracted From Hop Used in Craft Beer. In A. M. H. Alexandru Mihai Grumezescu (Ed.), *Biotechnological Progress and Beverage Consumption* (pp. 283–310). Academic Press.
- Schmidt, C., Lagemann, A., Stephan, A., & Stettner, G. (2014). LC-MS/MS Studies on the Influence of the pH Value on the Formation of Iso- $\alpha$ -Acid Degradation Products in Beer. In *Flavour Science*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-398549->

1.00111-2

- Silva Fernandes, J., de Sousa Fernandes, D. D., Pistonesi, M. F., & Gonçalves Dias Diniz, P. H. (2023). Tea authentication and determination of chemical constituents using digital image-based fingerprint signatures and chemometrics. *Food Chemistry*, 421(November 2022). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136164>
- Soares, S., Fernandes, G. M., & Rocha, F. R. P. (2023). Smartphone-based digital images in analytical chemistry: Why, when, and how to use. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 168(September). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117284>
- Souza de Almeida Duarte, E., de Almeida, V. E., da Costa, G. B., de Araújo, M. C. U., Vêras, G., Diniz, P. H. G. D., & Fernandes, D. D. de S. (2022). Feasibility study on quantification and authentication of the cassava starch content in wheat flour for bread-making using NIR spectroscopy and digital images. *Food Chemistry*, 368(July 2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130843>
- Stefanuto, P. H., Perrault, K. A., Dubois, L. M., L'Homme, B., Allen, C., Loughnane, C., Ochiai, N., & Focant, J. F. (2017). Advanced method optimization for volatile aroma profiling of beer using two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1507, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.064>
- Tan, J., Li, R., & Jiang, Z. T. (2015). Chemometric classification of Chinese lager beers according to manufacturer based on data fusion of fluorescence, UV and visible spectroscopies. *Food Chemistry*, 184, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.085>
- Teixeira, G. G., & Santos, P. M. (2022). Simple and cost-effective approaches for quantification of reducing sugar exploiting digital image analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*, 113(April), 104719. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104719>
- Toko, K., & Tahara, Y. (2016). Beer Analysis Using an Electronic Tongue. *Electronic Noses and Tongues in Food Science*, 161–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800243-8.00016-0>
- Vyviurska, O., Khvalbota, L., Koljančić, N., Špánik, I., & Gomes, A. A. (2023). Wine age prediction using digital images and multivariate calibration. *Microchemical Journal*,

190(December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108738>

Wachelko, O., Szpot, P., & Zawadzki, M. (2021). The application of headspace gas chromatographic method for the determination of ethyl alcohol in craft beers, wines and soft drinks. *Food Chemistry*, 346(December 2020).

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128924>

Wagner, M., Zaldarriaga Heredia, J., Montemerlo, A., Camiña, J. M., Garrido, M., & Azcarate, S. M. (2025). Digital images-based chemometrics-assisted methodology as a sustainable strategy for blond beers quality control. *Food Control*, 168(July 2024).

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110911>

Xiaobo, Z., Jiewen, Z., Povey, M. J. W., Holmes, M., & Hanpin, M. (2010). Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 667(1–2), 14–32.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.048>

# **CAPÍTULO 7**

## **CONCLUSIONES**

Las conclusiones más relevantes derivadas del trabajo desarrollado en esta Tesis son las siguientes:

- Los métodos espectroscópicos UV-Vis y NIR combinados con análisis quimiométricos (PLS y SO-PLS-LDA) demostraron ser una alternativa eficaz y eficiente en comparación con los métodos químicos tradicionales para estimar parámetros de calidad de vinagres de vino y balsámicos.
- La predicción de parámetros como el pH, acidez total, acidez volátil, acidez fija y contenido de polifenoles en vinagres de vino y balsámicos se realizó con buenos resultados mediante los métodos espectroscópicos.
- La fusión de datos UV-Vis y NIR, junto con la clasificación SO-PLS-LDA, logró una buena clasificación de los vinagres de vino según su proceso de acetificación, lo que permite evaluar la autenticidad de los productos.
- Se demostró que la fusión de datos espectrales puede ser beneficiosa en ciertos casos, como en la clasificación de vinagres, pero no siempre es necesaria. El éxito de la fusión depende del objetivo del estudio y del tipo de datos disponibles.
- El estudio de la huella volátil de los vinagres de vino argentinos permitió discriminar entre vinagres industriales y tradicionales, e identificar compuestos clave como ésteres, ácidos y alcoholes que podrían servir como indicadores de calidad.
- La técnica de microextracción en fase sólida, combinada con GC-MS y quimiometría, demostró ser efectiva para analizar compuestos volátiles, ya que proporciona una herramienta útil para la autenticación de productos en la industria alimentaria.
- La integración de técnicas como PLS y PLS-DA con datos espectroscópicos permitió desarrollar un sistema de control de calidad accesible, rápido y económico para la evaluación de vinos, cervezas y vinagres.
- Los espectrómetros NIR portátiles demostraron ser una herramienta poderosa para realizar análisis en tiempo real, lo que permite reducir la dependencia de laboratorios especializados y realizar análisis *in situ* de manera eficiente.
- La espectroscopía NIR, combinada con quimiometría, permitió clasificar variedades de vino, su origen y el proceso de producción, resaltando el potencial de esta tecnología en el control de calidad y trazabilidad en la industria alimentaria.
- Aunque la espectroscopía NIR tiene un gran potencial, su implementación a gran escala debe considerar las limitaciones del dispositivo portátil, como el rango espectral y la resolución, para asegurar la fiabilidad de los resultados

- Los métodos basados en imágenes digitales y calibración multivariada ofrecieron una opción rápida, económica y no destructiva para evaluar la calidad de cervezas, superando las limitaciones de los métodos convencionales.
- El análisis de imágenes digitales facilitó la estimación de parámetros clave como el contenido de alcohol, pH, acidez, polifenoles y amargor en cervezas, además de permitir la clasificación según el tipo de producción (artesanal o industrial) y contenido alcohólico.
- La metodología propuesta para la industria cervecera puede ser extendida a otras matrices analizadas en este trabajo, como vinagres de vino, acetos balsámicos y vinos.
- Los enfoques desarrollados en esta tesis representan una innovación tecnológica en el control de calidad de productos alimenticios líquidos, y ofrece soluciones más rápidas, económicas y sostenibles frente a los métodos tradicionales.

# **APÉNDICE 1**

## **PRODUCTIVIDAD**

### Artículos publicados:

- “Multiparametric analysis and authentication of Argentinian vinegars from spectral sources”. Marcelo Wagner, Jorgelina Zaldarriaga Heredia, Antonella Montemerlo, Daniela Ortiz, José M. Camiña, Mariano Garrido, Silvana M. Azcarate (2024). *Journal of Food Composition and Analysis*. Volume 125, 105801, ISSN 0889-1575, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105801>.  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157523006750>)
- “Identification of potential volatile markers for authentication Argentine wine vinegars based on their production process”. Marcelo Wagner, Jorgelina Zaldarriaga Heredia, Rocío Ríos-Reina, M. Pilar Segura-Borrego, M. Lourdes Morales, José M. Camiña, Silvana M. Azcarate, Raquel M. Callejón (2024). *Talanta Open*. Volume 10, 100370, ISSN 2666-8319, <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100370>.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666831924000845>)
- “Digital images-based chemometrics-assisted methodology as a sustainable strategy for blond beers quality control”. Marcelo Wagner, Jorgelina Zaldarriaga Heredia, Antonella Montemerlo, José M. Camiña, Mariano Garrido, Silvana M. Azcarate (2025). *Food Control*. Volume 168, 110911, ISSN 0956-7135  
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110911>.  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713524006285>)
- “Advancements in NIR spectroscopy: a comparative evaluation of portable and benchtop NIR devices for analyzing and classifying liquid food samples”. Marcelo Wagner, Jorgelina Zaldarriaga Heredia, Antonella Montemerlo, Daniela Ortiz, José M. Camiña, Mariano Garrido, Silvana M. Azcarate (2025). *Food Chemistry*.  
Estado: Aceptado con correcciones

### Trabajos presentados en congresos:

- “Determinación multielemental en combinación con quimiometría para evaluar componentes funcionales en vinagres de vino elaborados a partir de diferentes procesos de acetificación”. Wagner Marcelo, Mariel Cina, Diego Much, Marianela Savio, Azcarate Silvana, Camiña José.  
Evento: XI Congreso Argentino de Química Analítica  
Institución organizadora: Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura, Conicet, Facultad de Ciencias Agrarias, Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, Asociación Argentina de Química Analítica  
Fecha: 30/11/2021 al 03/12/2021 - Modo de participación: Presentación de póster
- “Aplicación de técnicas spectralprint y análisis de datos multi- bloques para la determinación multi-paramétrica en vinagres de vino y acetos tipo balsámico”. Wagner Marcelo, Zaldarriaga Heredia Jorgelina, Azcarate Silvana, Camiña José.  
Evento: XI Congreso Argentino de Química Analítica  
Institución organizadora: Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura, Facultad de Ciencias Agrarias, Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, Asociación Argentina de Química Analítica.  
Fecha: 30/11/2021 al 03/12/2021 - Modo de participación: Presentación de póster
- “Quality attributes analysis and authentication of argentinean wine vinegars based on multiple spectral source fusion strategies”. M. Wagner, D. Ortiz, J. Zaldarriaga Heredia, A. Montemerlo, S. Azcarate, J. Camiña  
Evento: 20 Encontro Nacional de Química Analítica - 8 Congreso Ibero-americano de Química Analítica  
Institución organizadora: Sociedade Brasileira de Quimica  
Fecha: 25/09/2022 al 28/09/2022 - Modo de participación: Presentación de póster
- “Búsqueda de marcadores volátiles potenciales para la autentificación de vinagres de vinos argentinos según su proceso de elaboración”. M. Wagner, R. Ríos-Reina, M. P. Segura-Borrego, M. L. Morales, J. M. Camiña, R. M. Callejón, S. M. Azcarate  
Evento: XII Congreso Argentino de Química Analítica  
Institución organizadora: Universidad Nacional de San Juan - Asociación Argentina de Química Analítica  
Fecha: 12/09/2023 - 15/09/2023 - Modo de participación: Presentación de póster

- “Aplicación de espectroscopias UV-vis y NIR de onda corta para el control multiparamétrico y caracterización de cervezas rubias”. J. Zaldarriaga Heredia, M. Wagner, J. Camiña, S. Azcarate, H. Goicoechea  
Evento: XII Congreso Argentino de Química Analítica  
Institución organizadora: Universidad Nacional de San Juan - Asociación Argentina de Química Analítica  
Fecha: 12/09/2023 - 15/09/2023 - Modo de participación: Presentación de póster
- “Digital images as a sustainable strategy for quality control of blonde beers”  
Wagner Marcelo, Zaldarriaga Heredia Jorgelina, Garrido Mariano, Azcarate Silvana, Camiña José M.  
Evento: IX Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos  
Institución organizadora: CEPROCOR, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Gobierno de Córdoba  
Fecha: 16/10/2024 - 18/10/2024 - Modo de participación: Presentación de póster.