

Estudio de la calidad del aceite de oliva virgen de Aragón

Por C. Pérez-Arquillué^{1*}, T. Juan², N. Valero², G. Estopañán², A. Ariño¹, P. Conchello¹ y A. Herrera¹

¹ Unidad de Bromatología, Facultad de Veterinaria (Universidad de Zaragoza),
C/. Miguel Servet, 177. 50013, Zaragoza.

Tfo. 976 761543, Fax 976 761612, E-mail: conperez@posta.unizar.es

² Instituto Tecnológico de Aragón, C/. María de Luna, 8. 50015, Zaragoza.

RESUMEN

Estudio de la calidad del aceite de oliva virgen de Aragón.

Se ha estudiado la composición química de 95 muestras de aceite de oliva virgen de Aragón procedente de dos campañas sucesivas (1997/98 y 1998/99) y su relación con la calidad y la estabilidad oxidativa. Las principales características fueron una acidez de 0,5 (% ácido oleico), índice de peróxidos 11,8 meq/kg, K232 1,92, K270 0,13, estabilidad a la oxidación 51,4 h (método Rancimat) y contenido en polifenoles antioxidantes 168,5 mg/kg (como ácido caféico). Del perfil de ácidos grasos, destaca el elevado contenido en linoleico (9,46%) y las bajas tasas de esteárico (2,10%) y aráquico (0,36%). Se analiza el efecto de la procedencia de las muestras (7 comarcas productoras de Aragón), de la variedad de la aceituna (Empeltre o Arbequina) y de las distintas fases del procesado del aceite. Se destaca la gran influencia sobre la calidad del aceite de la plaga de mosca sufrida durante la campaña de 1997/98.

PALABRAS-CLAVE: *Aceite de oliva virgen (caracterización) - Acidez - Ácidos grasos - Arbequina - Compuestos fenólicos - Empeltre - Estabilidad oxidativa - Índice de peróxidos - K232 - K270.*

SUMMARY

Study of the quality of virgin olive oil from Aragón (Spain).

The chemical composition of virgin olive oils (95 samples) from Aragón (Spain) from two successive crop seasons (1997/98 and 1998/99) and its relationship with quality and oxidative stability is examined. The main characteristics were: free acidity 0.5 (% oleic acid), peroxide value 11.8 meq/kg, K232 1.92, K270 0.13, oxidative stability 51.4 h (Rancimat method), and antioxidant phenolic substances 168.5 mg/kg (as caffeic acid). From the distribution of fatty acids, a high percentage of linoleic acid (9.46%) and a low level of stearic (2.10%) and arachidic (0.36%) acids, is worth noting. The effect of sample origin (7 productive regions from Aragón), olive variety (Empeltre and Arbequina), and the different steps through processing are also investigated. However, the major factor affecting results was the plague of olive flies during 1997/98 crop season.

KEY-WORDS: *Arbequina - Empeltre - Fatty acids - Free acidity - K232 - K270 - Oxidative stability - Peroxide value - Phenolic compounds - Virgin olive oil (characterization).*

1. INTRODUCCIÓN

Aragón dedica al cultivo del olivo una superficie aproximada de 59.000 Has, lo que representa apro-

ximadamente el 2'5% del total de la superficie española destinada al mismo, según datos del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1997). Repartido su cultivo en 26 de sus 33 comarcas, son las comarcas del Bajo Aragón y Matarraña en la provincia de Teruel las de más producción (Fig. 1). El aceite de oliva producido en Aragón goza de una calidad y aceptación excelentes entre los consumidores.

El nivel de tecnología de las almazaras existentes en Aragón es relativamente bajo. Según Espada (1999), de las 125 almazaras existentes en Aragón, sólo el 30% elaboran el aceite mediante sistema continuo y únicamente el 30% de la elaboración se lleva a cabo en almazaras que disponen de lavadora de aceituna, lo que incide negativamente en la homogeneidad del producto ofrecido. Además, la problemática comercial del aceite aragonés presentaría los siguientes handicaps: 1) Venta principalmente a granel, 2) Autoconsumo (50% de la producción), 3) Atomización del sector con tecnología deficiente.

Sin embargo, en la calidad del aceite, no sólo interviene la tecnología utilizada, sino también otros factores geográficos, agronómicos y climáticos que determinan gran variabilidad sensorial y bromatológica. Por ello hacemos seguidamente una breve descripción de las tres principales comarcas aragonesas productoras de aceite.

La comarca del Bajo Aragón turolense es coincidente con las cuencas de los ríos Martín, Guadalope y Matarraña, afluentes del Ebro. Presenta una gran diversidad física en su territorio contemplándose dos amplias unidades, los somontanos y las sierras. En cuanto a su climatología hay que destacar que la pluviometría de la comarca disminuye progresivamente de sur a norte (de 500-600 mm a 350-400 mm anuales) con temperaturas que varían en sentido contrario al de las precipitaciones (al sur una media anual de 13° C y al norte 14-15° C). Otro dato climático de interés son el riesgo de heladas que afecta a todo el conjunto siendo más frecuente en las montañas que en las tierras bajas. El olivar del Bajo Aragón turolense se extiende por unas 32.000 has, cubriendo zonas de los municipios de Alcañiz, Andorra, Calanda, Valderrobres y Valjunquera.



Figura 1

Mapa comarcal de Aragón con la localización de las comarcas productoras de aceite de oliva donde se realizó el muestreo.

El aceite de esta comarca cuenta con Reglamento de la Denominación de Origen "Aceite del Bajo Aragón" (Orden del 3 de febrero de 2000, del Departamento de Agricultura de la D.G.A.) y se obtiene de las variedades Empeltre, Arbequina y Royal, participando la primera en una proporción mínima del 80% y no superando el 20% la Arbequina y Royal. El producto es de color amarillo oro viejo y de gusto afrutado al principio de campaña, sin amargor, de matiz dulce y ligeramente picante.

Al este de la provincia de Huesca y limitando con Lérida se encuentra la comarca de La Litera. Desde el punto de vista litológico principalmente su mitad meridional cuenta con suelos profundos y ricos en materia orgánica de gran potencial agrario. Posee un clima mediterráneo continental con temperaturas medias anuales de 14° a 16° C, siendo la temperatura media del mes más frío por encima de los 4° C y del mes más cálido entre 23° y 25° C y precipitaciones del orden de 300 a 500 mm anuales, sólo superadas en los puntos más altos de la comarca.

La comarca de Caspe incluye las tierras más septentrionales del Bajo Aragón, por ello también recibe el nombre de Bajo Aragón zaragozano. Es de destacar su gran aridez ya que todo el territorio está dentro de la isoyeta anual de 350 mm, es decir, dentro del área menos lluviosa de Aragón. Las temperaturas alcanzan aquí un promedio anual de 15° C, con

unas medias de enero en torno a 5° C, y 25° C en el mes de julio; por tanto, la oscilación anual es relativamente importante. El periodo de heladas posibles es bastante amplio (desde noviembre a mediados de marzo), pudiendo llegar a -10° C. Es importante considerar la presencia del viento. El cierzo, cuya velocidad supera los 38 km/h explica la elevada evapotranspiración potencial que alcanza hasta 800 l/m².

El presente trabajo se centra en el estudio de calidad de muestras de aceite de oliva virgen, en su mayoría virgen extra de la variedad de aceituna Empeltre, recogidas de las principales comarcas productoras de Aragón, anteriormente descritas, pertenecientes a las campañas de 1997/98 y 1998/99. Se han determinado parámetros clásicos de calidad: grado de acidez, índice de peróxidos y absorción en el ultravioleta (K232 y K270), otros de importancia nutricional y tecnológica como el contenido en polifenoles totales y medida de la estabilidad a la oxidación, así como la determinación del perfil de ácidos grasos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Toma de muestras

Se han analizado un total de 95 muestras de aceite de oliva, 41 de ellas fueron recogidas de un total de 27 almazaras de las tres provincias aragonesas durante la campaña de 1997/98. En la campaña siguiente, se recogieron 54 muestras procedentes de 32 almazaras, la mayoría de éstas colaboradoras el año anterior. Es de señalar que en la campaña de 1997/98 hubo mucha mayor incidencia de mosca de la aceituna (*Bactrocera oleae*) que en la campaña siguiente.

Para los análisis y comparaciones estadísticas, las muestras se agruparon por sus comarcas de procedencia según la siguiente distribución (Figura 1): Bajo Aragón - Matarraña (37 muestras), Somontano de Barbastro - Cinca Medio (11 muestras), Zaragoza - Cinco Villas (6 muestras), Jalón Medio (17 muestras), Campo de Borja (7 muestras), Caspe (8 muestras) y Campo de Belchite (9 muestras). Atendiendo a las variedades de oliva utilizada para la fabricación del aceite, 60 muestras de aceite eran de variedad Empeltre, 18 Arbequina y en las 17 restantes había mezcla de variedades.

La toma de muestras se efectuó directamente de los tanques de almacenamiento, por duplicado. El aceite se depositó en botellas de vidrio color topacio de 250 mL de capacidad, dejando el mínimo espacio de cabeza posible, para protegerlo de la acción oxidante del oxígeno y de la luz. Al realizar la toma de muestras, el almazarero cumplimentó una encuesta estándar con los datos de producción, tipo de procesamiento y comercialización del aceite.

2.2. Métodos analíticos

2.2.1. *Parámetros de calidad (Acidez, peróxidos, K232 y K270)*

Para la determinación de los índices generales de la calidad del aceite de oliva virgen, se ha seguido la metodología descrita en el Reglamento 2568/91/CEE relativo a las características de los aceites de oliva y orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis, relacionado con el grado de acidez, índice de peróxidos y absorción espectrofotométrica en el ultravioleta. Los resultados de grado de acidez se expresan en porcentaje de ácido oleico, el índice de peróxidos en miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de aceite, y la absorción espectrofotométrica en el ultravioleta como coeficiente de extinción a 270 nm (K270) y a 232 nm (K232).

2.2.2. *Determinación de polifenoles totales*

Se ha seguido el método de Favati et al. (1994) llevando a cabo la disolución y extracción de los polifenoles por Extracción en Fase Sólida en cartuchos de C:18. La cuantificación se ha realizado mediante espectrofotometría con el reactivo de Folin-Ciocalteu según el método de Vázquez et al. (1973). Los resultados se expresan en mg de ácido caféico por kg de aceite.

2.2.3. *Estabilidad a la oxidación por el método Rancimat*

El método se basa en el registro de una curva de oxidación frente al tiempo, en relación al incremento de los compuestos volátiles de oxidación medidos conductimétricamente. La estabilidad se expresa como el tiempo de inducción (en horas), medido con el aparato Rancimat 679 (Metrohm), utilizando una muestra de aceite de 2,5 g calentada a 100°C, con un flujo de aire de 10 litros/h.

2.2.4. *Determinación del perfil de ácidos grasos*

Se ha seguido el método de ésteres metílicos expuesto en el Reglamento 2568/91/CEE, y se han analizado y cuantificado los siguientes ácidos grasos: palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), margárico (C17:0), margaroleico (C17:1), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2), linolénico (C18:3), aráquico (C20:0), gadoleico (C20:1) y behénico (C22:0).

Para la cuantificación se ha utilizado cromatografía de gases capilar con detector de ionización de llama (FID). La columna capilar utilizada ha sido HP-INNOVAX (30 m x 0,32 mm, 0,25 mm). Como gas portador se ha utilizado helio, con una velocidad lineal de 1 mL/min, siendo las condiciones de tempe-

ratura del horno las siguientes: 150°C/1 minuto, 15°C/min hasta 200°C, 2°C/min. hasta 240°C, 240°C/6 min. La técnica de inyección utilizada ha sido Split, ratio 50/1 y volumen 1 µL. Los resultados se expresan como porcentaje de cada ácido graso sobre el total de ácidos grasos.

2.2.5. *Análisis estadístico*

Se ha utilizado el test ANOVA (análisis de varianza) del programa StatView 5.0 (SAS Institute Inc., 1998). Las diferencias fueron consideradas estadísticamente significativas cuando la probabilidad fue mayor del 95% ($p < 0,05$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los índices de calidad de las 95 muestras comerciales de aceite de oliva virgen de Aragón (campañas 1997/98 y 1998/99) se muestran en las Tablas I a VII. En estas tablas se señala el número de muestras, los valores medios y desviaciones estándar. Los valores estadísticos del test ANOVA se indican en el texto. Los criterios de calidad y autenticidad para los diferentes tipos de aceite de oliva se han tomado del Reglamento 2568/91/CEE modificada posteriormente por el 656/95/CEE.

3.1. *Acidez, peróxidos, K232 y K270*

La Tabla I recoge los resultados de acidez, peróxidos, K232 y K270 para las muestras de aceite de las campañas de 1997/98 y 1998/99. La acidez libre, como porcentaje de ácido oleico, varió desde 0,1 hasta 2,5%, con un valor medio en las 95 muestras de 0,5%. Sólo un 10,5% de las muestras de aceite analizadas mostró una acidez superior al 1%, que es el límite máximo para la categoría "extra virgen", y sólo 3 muestras superaron el límite de acidez de 2% establecido para la categoría "virgen". Estos valores de acidez son muy similares a los encontrados en aceites andaluces de las variedades Hojiblanca y Picual por Gutiérrez et al. (2001), quienes señalan una media de acidez de 0,43% en 158 muestras, clasificando más del 80% como extra virgen o virgen.

Es sabido que el aumento de acidez libre se debe principalmente a la actividad enzimática causada por el daño tisular en la aceituna (Boskow, 1996). En nuestro caso, todas las muestras con acidez superior al 1% procedían de la campaña de 1997/98, que fue muy afectada por los ataques de mosca. En particular, la media de acidez de las 41 muestras analizadas en 1998 fue de 0,82%, valor que difiere importantemente del obtenido en las 54 muestras analizadas en 1999 (0,25%). Asimismo, destaca la mayor variabilidad encontrada en las cifras de acidez de las muestras analizadas en 1998, frente a la mayor homogeneidad de valores en las muestras de 1999. Del estudio por comarcas se deduce que las

Tabla I
Indices de calidad de 95 muestras comerciales de aceite de oliva virgen procedente de las distintas comarcas de Aragón (campañas de los años 1997/98 y 1998/99)

Comarca (s) de Procedencia (número de muestras)	Acidez (% a. oleico)		Peróxidos (meqO ₂ /Kg)		K270		K232	
	1997/98	1998/99	1997/98	1998/99	1997/98	1998/99	1997/98	1998/99
Bajo Aragón - Matarraña (n: 97/98 = 20 ; 98/99 = 17)	0,53 ± 0,24	0,14 ± 0,05	14,94 ± 4,73	9,03 ± 1,39	0,11 ± 0,03	0,12 ± 0,01	2,14 ± 0,21	1,87 ± 0,11
Somontano de Basbastro - Cinca Medio (n: 97/98 = 7 ; 98/99 = 4)	1,38 ± 0,70	0,48 ± 0,21	13,03 ± 3,13	12,01 ± 4,76	0,22 ± 0,15	0,14 ± 0,02	1,90 ± 0,30	1,79 ± 0,18
Zaragoza - Cinco Villas (n: 97/98 = 2 ; 98/99 = 4)	0,73 ± 0,26	0,14 ± 0,02	12,06 ± 3,54	9,29 ± 1,05	0,12 ± 0,04	0,12 ± 0,02	1,89 ± 0,20	1,80 ± 0,21
Jalón Medio (n: 97/98 = 5 ; 98/99 = 12)	0,95 ± 0,95	0,14 ± 0,03	10,38 ± 5,69	11,42 ± 2,57	0,15 ± 0,03	0,12 ± 0,01	1,83 ± 0,17	1,86 ± 0,19
Campo de Borja (n: 97/98 = 2 ; 98/99 = 5)	0,88 ± 0,63	0,14 ± 0,03	12,56 ± 0,40	8,65 ± 0,94	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	1,93 ± 0,07	1,82 ± 0,25
Caspe (n: 97/98 = 2 ; 98/99 = 6)	1,12 ± 0,77	0,24 ± 0,22	16,40 ± 4,14	9,37 ± 2,02	0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,02	2,07 ± 0,17	1,67 ± 0,15
Campo de Belchite (n: 97/98 = 3 ; 98/99 = 6)	1,04 ± 0,56	0,81 ± 0,26	10,74 ± 4,68	14,99 ± 1,63	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	1,76 ± 0,30	2,09 ± 0,09
Total (n: 97/98 = 41 ; 98/99 = 54)	0,82 ± 0,58	0,25 ± 0,25	13,57 ± 4,54	10,47 ± 2,81	0,13 ± 0,07	0,12 ± 0,02	2,01 ± 0,26	1,86 ± 0,19
MEDIA ± DESVIACION ESTANDAR GLOBAL (n = 95 muestras)	0,50 ± 0,51		11,8 ± 3,95		0,13 ± 0,05		1,92 ± 0,23	

mayores tasas de acidez se presentan en aceites procedentes de Somontano de Basbastro - Cinca Medio (provincia de Huesca) y de Campo de Belchite (provincia de Zaragoza).

El índice de peróxidos presentó un valor medio en las 95 muestras de 11,8 meq/kg, oscilando entre 6,2 y 24,1. Un 5% de las muestras presentó un índice de peróxidos superior a 20 meq/kg, el límite máximo establecido para la categoría de aceite "extra virgen", y todas ellas procedían de la campaña de 1997/98, mayoritariamente de la comarca de Caspe (provincia de Zaragoza). En el reciente trabajo de Gutiérrez et al. (2001), el valor medio de peróxidos en aceites andaluces fue de 8,0 meq/kg, indicando un menor grado de oxidación del aceite.

Con respecto a las características UV de nuestros aceites, la medias correspondientes de los valores K232 y K270 fueron de 1,92 y 0,13, respectivamente, similares a las cifras de 1,69 y 0,12 señaladas en aceites andaluces por Gutiérrez et al. (2001).

Tal como señala Cimato (1990), los procesos de extracción y conservación originan algunos procesos de degradación extra e intracelular, causantes de dos alteraciones importantes en el aceite de oliva: acidificación y enranciamiento. Estas alteraciones se pueden producir mediante hidrólisis con liberación de ácidos libres detectables como acidez y por otro lado mediante autooxidación enzimática dando lugar a peróxidos que derivan en productos de degradación muy reactivos. Alba et al. (1997) señalan diversos factores que pueden afectar al grado de acidez: terreno, variedad de la aceituna, tipo de recolección, mezcla de aceitunas de suelo y árbol, tipo y tiempo de almacenamiento de la aceituna, sistema y condiciones de elaboración.

Además, las aceitunas atacadas de mosca (*Bactrocera oleae*) producen aceite de elevada acidez, no por la larva en sí sino por diversos microorganismos alterantes que se desarrollan posteriormente al ataque de la mosca (Uceda et al., 1994). En este sentido, en nuestras muestras se detectaron claras diferencias significativas (ANOVA p<0,05) para la acidez e índice de peróxidos, que fueron más elevados y con mucha mayor variabilidad en los aceites de la campaña de 1997/98.

Atendiendo a la variedad de oliva utilizada como materia prima en la producción de los distintos aceites, las muestras analizadas procedían de la variedad Empeltre (60 muestras), Arbequina (18 muestras) y de mezcla de variedades Empeltre, Arbequina, Verdeña y Negral principalmente (17 muestras). El mayor incremento de acidez en las muestras procedentes de una mezcla de variedades, podría explicarse a que normalmente se tratan de plantaciones tradicionales envejecidas, con menos cuidados culturales que las plantaciones monovarietales de Empeltre y Arbequina.

Como se observa en la Tabla II, la acidez fue significativamente superior (ANOVA p<0,05) en aceites de la campaña de 1997/98 procedentes de mezcla de variedades (1,24 % ác. oleico), mientras que la acidez de muestras de Empeltre (0,65 % ác. oleico) y Arbequina (0,86 % ác. oleico), fue inferior. En la campaña de 1998/99 no se observaron diferencias significativas en las tasas de acidez, según la variedad de la oliva.

Considerando solamente las muestras de la campaña de 1998/99, que prácticamente no fue afectada por mosca, los datos medios de acidez encontrados (0,25 % ácido oleico) concuerdan totalmente con

Tabla II
Indices de calidad de 95 muestras comerciales de aceite de oliva virgen procedente de Aragón, clasificados por variedad de oliva

Variedad (nº muestras)	Acidez (% a. oleico)	Peróxidos (meqO ₂ /Kg)	K270	K232
<u>Campaña 97/98</u>				
Empeltre 25	0,65 ± 0,41	13,8 ± 4,10	0,11 ± 0,03	2,05 ± 0,21
Arbequina 7	0,86 ± 0,79	10,87 ± 4,74	0,15 ± 0,04	1,90 ± 0,22
Mezcla 9	1,24 ± 0,67	15,01 ± 5,18	0,19 ± 0,13	2,00 ± 0,38
<u>Campaña 98/99</u>				
Empeltre 35	0,27 ± 0,28	10,09 ± 2,68	0,12 ± 0,02	1,87 ± 0,19
Arbequina 11	0,14 ± 0,03	10,86 ± 2,66	0,12 ± 0,01	1,89 ± 0,15
Mezcla 8	0,31 ± 0,22	11,56 ± 3,55	0,13 ± 0,01	1,75 ± 0,21

otros señalados en Aragón para aceites de variedad Empeltre del Bajo Aragón (0,3 %) y Arbequina del Jalón Medio (0,2%) (Gracia, 1996). Nuestros resultados también coinciden con los hallados por Gracia (2001) para el aceite de oliva virgen variedad Empeltre del Bajo Aragón, quien observa una mejora en la calidad de los mismos en la campaña 1998/99 frente a la anterior.

3.2. Influencia de la tecnología de fabricación sobre los índices de calidad

En base a la tecnología empleada, se ha analizado la influencia sobre los parámetros analizados de los siguientes factores: tipo de molino (metálico o de piedras), tipo de prensado (capachos o decantador), número de fases (2 ó 3), tipo de decantado (con o sin centrifugación), filtrado y tipo de filtro (tierras o papel).

El tipo de molino no modificó significativamente ninguno de los índices de calidad analizados, al igual

que en el caso del tipo de prensado. Sin embargo, en el caso de realizar el prensado por sistema continuo, el número de fases (2 ó 3), ejerció una acción estadísticamente significativa (ANOVA $p < 0,05$) respecto a los valores de acidez, peróxidos y K270, siendo mayores los resultados de estos índices en los aceites procedentes de decantadores de 3 fases, tal y como se muestra en la Tabla III.

Según el tipo de decantación (tradicional, por centrifugación, o ambos), no se observaron diferencias significativas en ninguno de los parámetros analizados en nuestros aceites. Sin embargo, los aceites separados por el método tradicional de decantación natural tienden a presentar mayores valores de acidez que los separados en centrífugas verticales. En la separación de fases líquidas mediante la decantación natural, al permanecer largo tiempo el aceite en contacto con el alpechín se producen fermentaciones que alteran la calidad por el aumento de acidez y deficiencia organoléptica (Uceda et al., 1994).

Tabla III
Influencia del procesado de la aceituna en los índices de calidad de 95 muestras comerciales de aceite de oliva virgen procedente de Aragón

Fases (nº muestras)	Acidez (% a. oleico)	Peróxidos (meqO ₂ /Kg)	K270	K232
<u>Campaña 97/98</u>				
2 fases 16	0,55 ± 0,40	11,55 ± 4,14	0,11 ± 0,04	1,99 ± 0,24
3 fases 17	0,97 ± 0,64	16,08 ± 4,60	0,14 ± 0,03	2,09 ± 0,27
<u>Campaña 98/99</u>				
2 fases 24	0,17 ± 0,10	9,25 ± 1,61	0,13 ± 0,02	1,75 ± 0,20
3 fases 24	0,33 ± 0,33	11,66 ± 2,96	0,12 ± 0,01	1,96 ± 0,12

El filtrado, se reveló como una etapa que aumenta los valores de acidez e índice de peróxidos, ya que se obtuvieron valores más elevados en los aceites filtrados (1,12 % ác. oleico y 15,1 meqO₂/Kg) que en los no filtrados (0,6 % ác. oleico y 12,5 meqO₂/Kg). El tipo de filtro utilizado ejerció una acción distintiva respecto a los valores de acidez, que fueron significativamente superiores (ANOVA $p < 0,05$) en muestras en las que se utilizó filtro de tierras (1,4 % ác. oleico) que en aquellas en las que se utilizó filtro de papel (0,64 % ác. oleico).

3.3. Contenido total de polifenoles y estabilidad a la oxidación

Los resultados del contenido en polifenoles y estabilidad a la oxidación, según la variedad de aceituna utilizada, se ofrecen en la tabla IV. La estabilidad oxidativa de los aceites analizados osciló entre 15 y 122 horas, con una media global de 51,4 horas; la media alcanzó las 60 horas si consideramos solamente las muestras de la campaña de 1998/99. Estos valores están en el rango de las 61 h publicadas para aceite de Castilla-La Mancha (variedad Cornicabra) por Salvador et al. (2001), y ligeramente por debajo de las 64,32 h señaladas por Gutiérrez et al. (2001) en aceites andaluces (variedad Picual).

El aceite de oliva virgen contiene compuestos fenólicos que afectan a la estabilidad oxidativa y contribuyen al sabor característico. El contenido medio de polifenoles en las 95 muestras analizadas fue de $168,5 \pm 120,98$ mg/kg, con una gran variabilidad oscilando entre 48,5 y 631,3 mg/kg. Un 30% de las muestras mostró tasas de polifenoles superiores a 200 mg/kg, lo que sitúa a estos aceites entre los de mayor contenido en antioxidantes de todas las variedades españolas (Salvador et al., 2001), teniendo en cuenta que los aceites de la variedad Empeltre se

consideran normalmente de baja estabilidad oxidativa. En aceites andaluces, Gutiérrez et al. (2001) señalan un valor medio de polifenoles de 180,7 mg/kg, con una gran variabilidad (desv. estándar, 109,7 mg/kg) según el año y la variedad de aceituna utilizada. Es bien sabido que los polifenoles totales son muy variables según la zona de cultivo, condiciones de cultivo y, principalmente, características del año (Uceda et al., 1994; Tous et al., 1997).

El contenido de polifenoles totales en los aceites Arbequina de las zonas de Cataluña y Aragón oscila entre 150-350 mg/kg (Tous et al., 1997), los aceites Arbequina objeto de nuestro estudio contenían un valor medio de 131 mg/kg, que asciende a 159 mg/kg si sólo contamos los aceites de Arbequina de la campaña de 1998/99. Esta diferencia puede explicarse por la principal variable que afecta a estos compuestos que son las características del año, ya que como hemos comentado anteriormente, la campaña de 1997/98 sufrió muchos problemas de mosca. La composición química de los aceites de olivas infestadas por *Daucus oleae* están sujetos a modificaciones, las cuales juegan un efecto negativo en la calidad del aceite y puede influir en la estabilidad oxidativa del mismo (Evangelisti et al., 1994).

Los primeros ensayos publicados sobre la relación entre el contenido de polifenoles, expresado en mg/kg de ácido caféico y la estabilidad a la oxidación, en horas, de los aceites de oliva, mostraban una elevada correlación ($r=0,88$) entre ambos parámetros. (Vázquez et al., 1975). Gutiérrez et al. (1977) confirman la excelente correlación que existe entre el contenido en polifenoles totales y la estabilidad a la oxidación, obteniendo un coeficiente de correlación del orden de los anteriormente publicados ($r=0,80$), pero su fiabilidad es mucho mayor debido al mayor número de datos utilizados.

Tabla IV

Tasas de polifenoles y estabilidad oxidativa en 95 muestras de aceite de oliva virgen producido en Aragón

Variedad (nº muestras)	Polifenoles mg/kg	Estabilidad oxidativa Horas (a 100 °C)
<u>Campaña 97/98</u>		
Empeltre 25	86,22 ± 30,96	37,3 ± 15,7
Arbequina 7	87,41 ± 24,03	50,0 ± 18,2
Mezcla 9	79,05 ± 19,28	37,83 ± 23,9
Total 41	84,85 ± 27,31	39,6 ± 18,3
<u>Campaña 98/99</u>		
Empeltre 35	243,6 ± 140,66	58,7 ± 25,0
Arbequina 11	158,77 ± 56,78	55,2 ± 20,7
Mezcla 8	282,15 ± 86,35	74,6 ± 28,5
Total 54	232,05 ± 126,0	60,3 ± 25,0
Media ± Desv. estándar Global (n = 95)	168,52 ± 120,98	51,38 ± 24,53

En nuestros aceites de oliva de Aragón, hemos obtenido una buena relación entre la estabilidad a la oxidación y el contenido total de polifenoles, con un coeficiente de correlación $r=0,78$, en el rango de los encontrados en la bibliografía consultada. La estabilidad oxidativa está influenciada por diversos factores, entre los que destaca a variedad de aceituna utilizada. En el estudio por variedades de nuestros aceites, la correlación fue ligeramente superior en aceites de Empeltre ($r=0,81$), que en los de variedad Arbequina ($r=0,73$). Tous et al. (1997), en un estudio realizado sobre las características de los aceites de oliva "Arbequina", obtuvieron una correlación entre estabilidad y polifenoles muy elevada ($r=0,86$).

3.4. Influencia de la tecnología de procesado en el contenido total de polifenoles y estabilidad a la oxidación

Las aceitunas molturadas con molino de piedra produjeron un aceite menos estable frente a la oxidación (24,3 h) que, en general, los procedentes de molino metálico (39,6 h), dado que la pasta en el molino de piedra permanece durante más tiempo en contacto con el aire. Por otra parte, los aceites procedentes de molino metálico presentan mayor contenido en polifenoles totales (85 mg/kg) frente a los 71 mg/kg que presentan los aceites molturados con molino de piedra. La operación de molienda si se lleva a cabo con molino metálico debe evitar la incorporación de trazas metálicas que provocan alteraciones en el color y el sabor del aceite, así como futuras oxidaciones. El tiempo de contacto de la pasta con el aire también produce la oxidación y disminución consiguiente de la tasa de compuestos fenólicos (Uceda et al, 1994).

El sistema más generalizado actualmente para separar los sólidos de los líquidos de la pasta, formada en la molienda, es el de centrifugación. La centrifugación (sistema continuo) puede dar lugar a la disminución del contenido de polifenoles por el tiem-

po de batido y el empleo de agua caliente (Di Giovacchino, 1991). Contrastando los datos obtenidos se puede observar, efectivamente, un contenido ligeramente superior de polifenoles en los aceites obtenidos a partir de prensa con capachos (92 mg/kg), frente a los (83 mg/kg) de los aceites obtenidos mediante sistemas continuos, como también confirmaron Hidalgo et al. (1993).

Algunos autores (Jiménez et al., 1995; Ranelli y Angerosa, 1996) compararon cómo afectaban a las tasas totales de polifenoles del aceite de oliva, el sistema de centrifugación de "dos fases" y el de "tres fases". Los aceites obtenidos mediante el sistema de centrifugación de dos fases contenían una mayor concentración, debido en parte a que en el sistema de tres fases se adicionaba agua al decánter y estos compuestos fenólicos son solubles en esa agua y en el aceite y parte de éstos se perdían por el alpechín. El sistema de 2 fases no emplea cantidades importantes de agua en la inyección de masa al decánter, lo que origina ese aumento en la cantidad de polifenoles, en comparación con el sistema de 3 fases. En el sistema de 2 fases a fin de reducir la cantidad de agua, procedente de la centrifugación, se recicla el alpechín en el decánter efecto positivo en el rendimiento de extracción y en el contenido fenólico del aceite.

En los resultados obtenidos en nuestro trabajo (Tabla V) se comprueba como los aceites obtenidos mediante el sistema de extracción continua de dos fases tienen un contenido medio de polifenoles significativamente superior (ANOVA $p<0,05$) a los obtenidos por el sistema de 3 fases. La mayor cantidad de agua que se adiciona a la pasta en este último sistema, probablemente favorece que los compuestos polifenólicos de naturaleza hidrosoluble pasen a la fase acuosa y se pierdan con los alpechines (Hermoso et al., 1995, Di Giovacchino, 1996).

El filtrado, se reveló como una etapa que aumenta los valores globales de oxidación determinados por el método Rancimat. En concreto, la estabilidad

Tabla V
Influencia del procesado del aceite en el contenido de polifenoles y estabilidad a la oxidación

Fases (nº muestras)		Polifenoles (mg/kg)	Estabilidad oxidativa Horas (a 100°C)
<u>Campana 97/98</u>			
2 fases	16	87,93 ± 18,08	46,86 ± 19,99
3 fases	17	76'14 ± 33'65	34 30 ± 17 58
<u>Campana 98/99</u>			
2 fases	24	291,4 ± 151,94	74,34 ± 26,23
3 fases	24	181,88 ± 72,18	46,62 ± 16,46

Tabla VI
Distribución de ácidos grasos en 95 muestras comerciales de aceite de oliva virgen procedente de las distintas comarcas de Aragón

Comarca (s) de Procedencia	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
Bajo Aragón - Matarraña	11,05	0,58	0,12	0,24	2,05	74,07	9,98	0,64	0,35	0,31	0,75
Somontano de Basastro - Cinca Medio	11,93	0,71	0,10	0,21	2,21	74,71	8,14	0,61	0,36	0,29	0,10
Zaragoza - Cinco Villas	10,92	0,66	0,13	0,25	2,10	75,85	8,36	0,53	0,38	0,28	0,11
Jalón Medio	11,39	0,72	0,13	0,25	2,19	75,09	8,46	0,53	0,39	0,28	0,11
Campo de Borja	10,44	0,61	0,10	0,21	1,83	76,47	8,47	0,57	0,32	0,32	0,07
Caspe	10,94	0,48	0,17	0,27	2,55	71,94	11,52	0,78	0,42	0,33	0,11
Campo de Belchite	11,23	0,68	0,09	0,22	1,72	73,67	10,41	0,65	0,32	0,34	0,10
TOTAL	11,13	0,63	0,12	0,24	2,10	74,42	9,46	0,61	0,36	0,31	0,10

Tabla VII
Influencia de la variedad de aceituna y procesado sobre la distribución de ácidos grasos

Acido graso	Variedad		Número de fases	
	Empeltre n = 60	Arbequina n = 18	Dos fases n = 40	Tres fases n = 41
C16:0	10,93	11,68	11,37	10,99
C16:1	0,58	0,76	0,62	0,65
C17:0	0,12	0,13	0,13	0,12
C17:1	0,24	0,25	0,25	0,23
C18:0	2,05	2,13	2,14	2,01
C18:1	74,08	74,80	74,13	74,61
C18:2	10,06	8,54	9,49	9,50
C18:3	0,65	0,52	0,61	0,61
C20:0	0,35	0,39	0,37	0,36
C20:1	0,32	0,28	0,30	0,31
C22:0	0,42	0,11	0,10	0,57

oxidativa fue significativamente inferior (ANOVA $p < 0,05$) en los aceites filtrados (30,4 horas), menos estables, que en los no filtrados (45,2 horas). La estabilidad a la oxidación mostró valores significativamente inferiores (ANOVA $p < 0,05$), menos estables, en los aceites filtrados con tierras (32,8 horas), que en los filtrados con papel (43,1 horas).

3.5. Ácidos grasos

La distribución de ácidos grasos se muestra en la Tabla VI, y cubre los intervalos normales esperados para el aceite de oliva. Destaca quizás, el elevado contenido en linoleico (9,46%) y las bajas tasas de esteárico (2,10%) y aráquico (0,36%), lo que concuerda con los datos de Alonso y Aparicio (1993) sobre los perfiles característicos de ácidos grasos para

aceites de oliva españoles procedentes de varias regiones. En este sentido, destaca la gran diferencia en la relación oleico/linoleico observada en nuestras muestras (7,87) con la señalada por Gutiérrez et al. (2001) en aceites andaluces (14,98), indicando una característica distintiva del aceite de Aragón como es su elevada tasa de linoleico (C18:2).

Uno de los factores que más afecta a la distribución de ácidos grasos es la variedad de la aceituna y su grado de maduración (Ranelli et al., 1997). En nuestro estudio se observaron diferencias estadísticamente significativas en los porcentajes de algunos ácidos grasos entre las variedades Empeltre y Arbequina. Las tasas de C16:0, C16:1 y C20:0 fueron superiores en los aceites de variedad Arbequina, mientras que la variedad Empeltre mostró mayores valores de los insaturados C18:2, C18:3 y C20:1.

En relación a la procedencia, destacan las diferencias observadas en el aceite procedente de la comarca de Caspe, que presentó las menores tasas de palmitoleico (C16:1) y oleico (C18:1), y las mayores concentraciones de margárico (C17:0), margaroleico (C17:1), esteárico (C18:0), linoleico (C18:2), linoléico (C18:3) y aráquico (C20:0).

4. CONCLUSIONES

1. El 89,5% de los aceites de oliva analizados son de gran calidad, pudiéndose categorizar como de "oliva virgen extra".

2. Diversos factores tecnológicos, culturales y fitosanitarios han incidido directamente en los resultados analíticos obtenidos, ofreciendo una mejor calidad los aceites elaborados en la campaña 1998/99.

3. Los daños por la mosca del olivo (*Bactrocera oleae*) y la mezcla de variedades de aceituna, han sido factores determinantes en el incremento de los valores de acidez e índice de peróxidos de las muestras analizadas.

4. El procedimiento de decantación natural, el sistema de separación en continuo de tres fases y la utilización de filtro de tierras, son factores tecnológicos que incidieron negativamente en los índices de calidad del aceite (acidez, peróxidos, K270 y k232).

5. El empleo de molino de piedra, el sistema continuo de centrifugación y el sistema de separación de tres fases, dan lugar a aceites que tienen un menor contenido de polifenoles y menor estabilidad oxidativa.

6. El contenido de polifenoles totales ha presentado una gran variabilidad, debido a factores culturales (variedades de aceituna utilizadas) y fitosanitarios (ataque de la mosca del olivo, *Bactrocera oleae*).

7. Dentro del perfil de ácidos grasos, el aceite de oliva de Aragón destaca por su elevada tasa de ácido linoléico (C18:2). Las tasas de C16:0, C16:1 y C20:0 fueron superiores. En los aceites de variedad Arbequina, mientras que la variedad Empeltre mostró mayores valores de los insaturados C18:2, C18:3 y C20:1.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto DGA P27/97 "Análisis de polifenoles y medida de la estabilidad a la oxidación en aceite de oliva virgen de Aragón".

BIBLIOGRAFÍA

Alba, J., Izquierdo, J.R. y Gutiérrez, F. (1997). Aceite de oliva virgen. Análisis sensorial. Ed. Agrícola Española, S.A. Madrid.

Alonso, M^a.V. y Aparicio, R. (1993). Characterization of European Virgin Olive Oils Using Fatty Acids. *Grasas y Aceites* **44**, 18-24.

Anónimo. (1997). Superficies y producciones de grandes grupos de cultivos en las diferentes CC.AA., Año 1997. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

Boskow, D. (1996). Changes caused by enzymes and oxidation. En: Olive oil: Chemistry and technology (pp. 96-100), Boskow, D. Champaign, IL, EE.UU., AOCS Press.

Cimato, A. (1990). La calidad del aceite de oliva virgen y los factores agronómicos. *Olivae* **31**, 20-31.

Di Giovacchino, L. (1991) Extracción del aceite de las aceitunas por presión, centrifugación y precolación: efectos de las técnicas sobre los rendimientos en aceite. *Olivae* **36**, 14-41.

Espada (1999) La situación actual y perspectivas del cultivo del olivo. En La oliva y su aceite. Monográfico Num. 7. Centro de Estudios Comarcales del Bajo Aragón- Caspe. Institución Fernando El Católico. Caspe. 1999.

Evangelisti, F., Zunin, P., Calgano, C. y Tiscornia, E. (1994) Dacus oleae infestation and its consequences on the phenolic compounds of virgin olive oil. *La Rivista italiana delle sostanze grasse* vol LXXI, ottobre 507-512.

Favati, F., Caporale, G. y Bertuccioli, M. (1994). Rapid determination of phenol content in extra virgin olive oil. *Grasas y Aceites* **45** (1-2), 68-70.

Gracia, S. (1996). El olivar y su aceite en Aragón. Dossier Oleo 44-46.

Gracia, S. (2001). Composición química de distintas calidades de aceites de oliva virgen de la variedad "Empeltre" en el Bajo Aragón. *Grasas y Aceites* **52** (1): 52-58.

Gutiérrez, R., Janer del Valle, C., Janer del Valle, M.L., Gutiérrez, F. y Vazquez, A. (1977). Relación entre los polifenoles y la calidad y estabilidad del aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites* **28** (2), 101-106.

Gutiérrez, F., Arnaud, T. y Garrido, A. (2001). Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *J. Sci. Food Agric.* **81**, 1463-1470.

Hermoso, M., Uceda, M., González, J. y Morales, J. (1995) Industria de elaboración de aceite de oliva. Situación actual y perspectivas. *Agricultura* abril 1995, 809-811.

Hidalgo, F., Navas, M.A., Guinda, A., Ruiz, A., León, M., Lanzón, A., Maestro, R., Janer del Valle, M.L., Pérez, M.C., Cert, A., Alba, J., Gutiérrez, F., Dobarganes, M.C. y Graciani, E. (1993). La calidad del aceite de oliva virgen: Posibles nuevos criterios para su evaluación. *Grasas y Aceites* **44** (1), 10-17.

Jiménez, A., Hermoso, M. y Uceda, M. (1995). Elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistema continuo en dos fases. Influencia de diferentes variables del proceso en algunos parámetros relacionados con la calidad del aceite. *Grasas y Aceites* **46** (4-5), 299-303.

Ranelli, A. y Angerosa, F. (1996) Integral centrifuges for Olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **73** (4), 417-422.

Ranelli, A., De Mattia, G., Ferrante, M.L. y Giansante, L. (1997). Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of the oil. Note 1. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, LXXIV, 501-508.

Reglamento (CEE) N° 2568/91 de la Comisión de 11 de julio de 1991 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis, y posteriores modificaciones. (DOCE núm. L 248 de 5 de septiembre de 1991).

Salvador, M.D., Aranda, F., Gómez-Alonso, S. y Fregapane, G. (2001). Cornicabra virgin olive oil: a

- study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. *Food Chemistry* **74**, 267-274.
- Tous, J., Romero, A., Plana, J., Guerrero, L., Díaz, I. y Hermosos, J.F. (1997). Chemical and sensory characteristics of Arbequina olive oil obtained in different growing areas of Spain. *Grasas y Aceites* **48** (6), 415-424
- Uceda, M., Hermoso, M. y Frías, L. (1994) Factores que influyen en la calidad del aceite de oliva. I Simposio Científico-técnico Expooliva (Jaén).
- Vázquez Roncero, A., Janer Del Valle, C. y Janer Del Valle, M^a.L. (1973). Determinación de los polifenoles totales del aceite de oliva. *Grasas y Aceites* **24** (6), 350-357.
- Vázquez Roncero, A., Janer Del Valle, C. y Janer Del Valle, M^a.L. (1975). Polifenoles naturales y estabilidad del aceite de oliva. *Grasas y Aceites* **26** (1), 14-18.

Recibido: Abril 2002
Aceptado: Diciembre 2002