

Estudio del contenido en ácidos grasos de aceites monovarietales elaborados a partir de aceitunas producidas en la región extremeña

Por Jacinto J. Sánchez Casas *, Emilio Osorio Bueno, Alfonso M. Montaña García y Manuel Martínez Cano

Instituto Tecnológico Agroalimentario. Dirección General de Comercio.
Junta de Extremadura. Carretera de Cáceres s/n. 06007 Badajoz. España.
E-mail: jjsanchez@eic.juntaex.es

RESUMEN

Estudio del contenido en ácidos grasos de aceites monovarietales elaborados a partir de aceitunas producidas en la región extremeña.

Se ha analizado el contenido de ácidos grasos en 483 muestras de aceite de oliva virgen procedente de aceitunas de las variedades Extremeñas: Carrasqueña, Cacereña, Cornezuelo, Corniche, Morisca, Picual y Verdial de Badajoz. Cuantificados los ácidos grasos mayoritarios, se ha estudiado la variabilidad en el contenido de éstos y sus índices, atendiendo a la variedad y estado de maduración. El análisis discriminante, realizado tomando como variable de agrupación la variedad, ha permitido explicar más del 79,7 % de la varianza con las dos primeras funciones y el modelo permite clasificar correctamente el 87,5 % de las 399 muestras utilizadas. El método validado con el resto de muestras analizadas, mejora la clasificación hasta el 89,3 %.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de oliva virgen – Aceites monovarietales – Ácidos Grasos – Análisis discriminante – Extremadura..

SUMMARY

Study of fatty acid contents in monovariety oils elaborated from olives produced in Extremadura (Spain).

Fatty acid composition of 483 samples of virgin olive oils from olives of the Extremadura varieties: Carrasqueña, Cacereña, Cornezuelo, Corniche, Morisca, Picual and Verdial de Badajoz, were analysed. After the quantitative analysis of main fatty acids, the variability according to the variety and state of ripening was studied. The discriminant analysis, taking the variety like grouping variable, explains more than 79,7 % of the variance with the two first functions and the model allows correctly classified 87,7 % of the 399 observations. The method, validated with the rest of analysed samples, improves the classification up to 89,3 %.

KEY-WORDS: Discriminant analysis – Extremadura – Fatty acids – Monovariety oils - Virgin olive oil.

1. INTRODUCTION

El mecanismo de biosíntesis de los ácidos grasos en las plantas es conocido que se realiza a través de secuencias de complejos procesos bioquímicos, iniciados con la síntesis de la cadena grasa saturada,

hasta llegar a ácido palmítico, a expensas de ion acetato y CoA. A continuación esta cadena es alargada y desaturada para suministrar los distintos ácidos grasos saturados e insaturados (Mancha, 1976). El doble destino de estos ácidos es igualmente conocido; por un lado para sintetizar lipoproteínas y formación y funcionamiento de membranas biológicas y por otro lado para la síntesis de triglicéridos, acumulados en forma de gotas grasas de reserva en frutos y semillas oleaginosas, representando la gran totalidad de la composición ácida.

Los múltiples estudio realizados sobre la composición en ácidos grasos de aceites elaborados a partir de aceitunas, muestran amplios márgenes y variabilidad de ésta, lo que se considera relacionado con factores genéticos y ambientales en el desarrollo de estos frutos (Kiritsakis, 1992). Otros autores indican igualmente al estudiar la composición ácida del aceite de oliva procedente de diferentes campañas, épocas de recolección y variedades, que el contenido graso tiene una fuerte componente varietal, atribuyendo a este factor más del 70 % de la variabilidad encontrada, en especial si se tienen en cuenta las variaciones porcentuales del contenido en ácido palmítico, esteárico, oleico y linoleico (Uceda et al, 1998).

Aún teniendo en cuenta el gran tamaño que presentan los rangos de variabilidad de los diferentes ácidos grasos en el aceite de oliva, se pueden considerar éstos como un índice analítico que permite apreciar cualidades positivas en la evaluación de su calidad, ya sea en el sentido de controlar sus posibles alteraciones, en las que los ácidos grasos, especialmente poliinsaturados, tienen una clara intervención o para conocer su pureza teniendo en cuenta el nivel de referidos ácidos (Dobarganes, 1993). En esta línea, dada su composición, los aceites de oliva aseguran una cantidad suficiente de insaturados, especialmente monoinsaturados (oleico), con todas sus connotaciones beneficiosas para corregir riesgo de enfermedades cardiovasculares; además, presentan una insaturación idónea en la elaboración de alimentos a alta temperatura sin deteriorarse (Hidalgo, 1993).

El estudio del perfil de ácidos grasos es un parámetro que se ha utilizado en múltiples ocasiones para caracterizar aceites de oliva monovarietales, tipificando no solo en función de la variedad de aceituna (Salvador et al, 1998), sino también en función del sistema empleado en molturarla (Alba et al, 1997), grado de acidez (Barceló et al, 1986) ó localización geográfica de la zona de producción (Poiana et al, 1997; Alessandri et al, 1999; Motilva et al, 2001). En estos últimos años nuevos programas estadísticos informáticos facilitan y complementan aplicaciones como las que al principio de los años 90 utilizaron sistemas matemáticos expertos (Aparicio et al, 1988; Aparicio et al 1990), para esta caracterización.

Por todo esto, se ha creído conveniente, dentro del trabajo general de caracterización del aceite de oliva obtenido de diferentes variedades de aceitunas producidas en Extremadura, el cual se desarrolla bajo los auspicios de un convenio de colaboración firmado entre el Sector Oleícola y la Junta de Extremadura, realizar un estudio del perfil de ácidos grasos que presentan estos aceites con distinto origen varietal y recogidos en tres diferentes estados de maduración, verde, envero y maduro. Así mismo, a partir del completo número de datos obtenidos, se aplica un análisis estadístico discriminante con el fin de determinar unas funciones de clasificación de los aceites monovarietales elaborados, con miras a su completa caracterización conjuntamente con otros parámetros.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Muestras

Para el desarrollo del presente trabajo, se han utilizado un total de 483 muestras de aceite, procedentes de aceitunas recogidas en cultivares distri-

buidos en diversas comarcas extremeñas y pertenecientes a las variedades Carrasqueña (59), Cacereña (66), Cornezuelo (75), Corniche (62), Morisca (70), Picual (83) y Verdial de Badajoz (68), a lo largo de las campañas 1997-98, 1998-99, 1999-00 y 2000-01. El peso total de cada muestra de aceituna recogida fue de 6 Kg. en cada uno de los estados de maduración, verde (193) (Ind. Maduración <2), envero (179) (Ind. Maduración 2-3,5) y maduro (111) (Ind. Maduración > 3,5).

2.2. Elaboración de los aceites

La extracción del aceite de cada una de las variedades de aceituna se realiza a partir de los 6 kg muestreados, de forma similar para todas ellas por el sistema de centrifugación de pasta "Abencor", basado en una primera fase de trituración mecánica, seguida de un batido de la pasta durante 30 minutos a 28 °C, con adición de agua caliente y talco inerte, terminando con una centrifugación final. Las muestras de aceite elaboradas son almacenadas en frigorífico a 4 °C hasta su posterior análisis.

2.3. Análisis de Ácidos Grasos

La metodología de análisis utilizada es la establecida en el Reglamento CEE 2568/91 a partir del desarrollo cromatográfico gas-líquido de los ésteres metílicos de los ácidos grasos extraídos con hexano.

Se parte de una muestra de aceite, en duplicado, de 0,3 g y utilizando para la separación de los ésteres una columna capilar tipo BPX-70 de 50 metros de longitud y helio como gas portador. El equipo utilizado es un modelo HP 6890, equipado con detector FID y programa Chemstation HP para identificación y cuantificación de los diversos ésteres de ácidos grasos. En la figura 1 se muestra un cromatograma

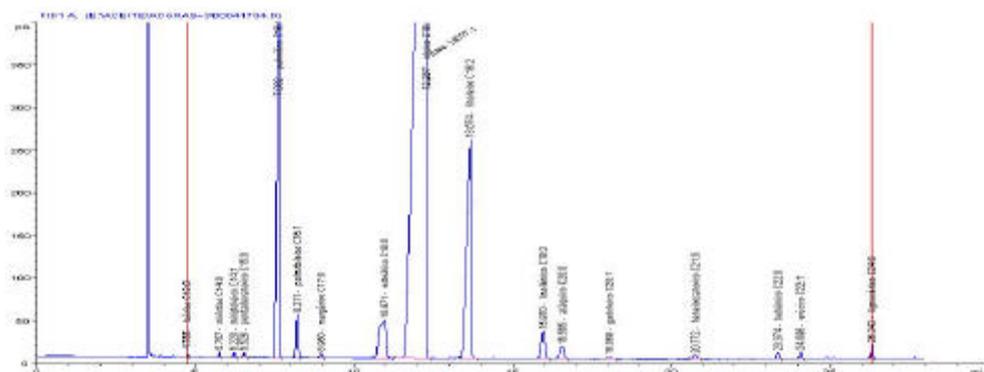


Figura 1
Cromatograma de una mezcla patrón de ésteres de ácidos grasos, utilizando GC, columna capilar y con detector FID.

Tabla I
Contenido medio en ácidos grasos (%)

VARIEDAD	ESTADO DE MADURACION	N	PALMÍTICO	PALMITOLEICO	MARGÁRICO	ESTEARICO	OLEICO	LINOLEICO	LINOLÉNICO	ARÁQUICO	GADOLEICO	BEHÉNICO	LIGNOCÉRICO
CARRASQUEÑA	Media	59	13.02 c	1.27 d	0.16 c	3.30 cd	75.26 c	5.12 b	0.70 a	0.47 c	0.22 c	0.14 d	0.07 c
CACEREÑA	Media	66	12.18 b	1.06 cd	0.04 a	1.72 a	79.77 d	3.50 a	0.69 a	0.33 a	0.30 f	0.12 b	0.06 b
CORNEZUELO	Media	75	13.30 c	0.90 cd	0.05 b	3.18 c	67.80 b	12.91 c	0.85 c	0.45 bc	0.21 bc	0.14 d	0.06 b
CORNICHE	Media	62	11.29 a	0.88 b	0.05 b	3.69 e	78.34 d	3.88 ab	0.78 b	0.57 e	0.24 d	0.17 f	0.07 c
MORISCA	Media	70	14.34 d	1.06 cd	0.05 b	3.30 cd	64.30 a	15.09 d	0.88 c	0.44 b	0.19 a	0.13 c	0.06 b
PICUAL	Media	83	11.85 b	1.07 d	0.04 a	2.66 b	79.31 d	3.48 a	0.73 a	0.34 a	0.20 ab	0.11 a	0.05 a
VERDIAL BADAJOZ	Media	68	12.96 c	0.60 a	0.06 b	3.53 de	62.71 a	18.15 e	0.78 b	0.53 d	0.26 e	0.15 e	0.07 c
	Verde	199	13.69 a	0.99 ab	0.07 b	2.86 a	72.12 a	8.27 a	0.81 c	0.45 b	0.23 a	0.14 c	0.07 c
MADURACION	Verano	179	12.51 b	1.00 b	0.05 a	3.11 b	72.03 a	9.48 b	0.77 b	0.44 a	0.23 a	0.13 b	0.06 b
	Maduro	111	11.32 c	0.90 a	0.05 a	3.23 b	73.71 b	9.08 b	0.72 a	0.43 a	0.23 a	0.13 a	0.05 a

en el que se identifican los distintos esteres de ácidos grasos incluidos como patrón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ácidos grasos

A partir del total de datos obtenidos para los diferentes ácidos grasos en las muestras recogidas (483), se ha realizado un análisis de varianza con la aplicación del paquete estadístico SPSS. Base 10.0, tomando como factores de variación VARIEDAD y MADURACIÓN. En la Tabla I se indican los resultados medios obtenidos para los diferentes ácidos grasos encontrados para cada variedad, así como las diferencias significativas encontradas respecto a los factores mencionados.

La variabilidad que presentan los resultados está dentro de los rangos expresados para aceites de oliva virgen, con alto contenido en ácido oleico y niveles inferiores para el ácido linoleico. Atendiendo a los criterios de calidad establecidos en el Reglamento (CE n° 2568/91), se observa que los ácidos linolénico, aráquico, gadoleico, behénico y lignocérico, presentan unos niveles muy inferiores a los especificados como límites máximos para los aceites de oliva virgen.

El contenido medio de los ácidos grasos mayoritarios como son palmítico (12,71 %), palmitoleico (0,97 %), esteárico (3,04 %), oleico (72,45 %), linoleico (8,90 %) y linolénico (0,78 %), representan alrededor del 99 % del total y están muy próximos a los referidos por diversos autores (Tous, 1993) (Sánchez Casas, 1999). Existen claras diferencias varietales en la proporción de cada uno de ellos, tal como se puede observar en el oleico cuyo nivel medio os-

cila entre el 79,77 % que presenta la variedad Cacerreña y el 62,71 % que presenta la variedad Verdial de Badajoz. En esta misma línea, el nivel de linoleico presenta igualmente importantes oscilaciones que van desde los niveles de la variedad Verdial de Badajoz con el 18,15 %, frente al que presenta la variedad Picual con el 3,48 %. Al margen de las diferencias significativas señaladas para las diferentes variedades, se aprecia un primer grupo con alto contenido en oleico y bajo en linoleico como son Carrasqueña, Cacerreña, Corniche y Picual, frente a un segundo grupo constituido por las variedades Cornezuelo, Morisca y Verdial de Badajoz que presentan bajo nivel de oleico y alto en linoleico. En este segundo grupo, aunque a menor escala también se aprecia un ligero aumento del nivel de ácido palmítico y esteárico frente al primero.

Analizados los datos teniendo en cuenta el estado de maduración de la aceituna, se aprecia una clara variabilidad en los diferentes ácidos de los aceites procedentes de aceitunas verdes frente a los obtenidos de maduras. En este sentido se observa un ligero aumento en los niveles de ácido oleico, esteárico y linoleico, así como ligeras disminuciones de ácido palmítico.

3.2. Índice de Ácidos Grasos

Con el fin de profundizar en el estudio sobre caracterización de los aceites a partir de los ácidos grasos, se han utilizado unas relaciones entre ellos, calificadas como índices y que simplifican y mejoran en algunos casos posibles comparaciones entre los aceites en cuanto a su sensibilidad a la oxidación y enranciamiento como puede ser la relación insaturados/saturados ó en cuanto a sus implicaciones en la

Tabla II
Índice de ácidos grasos

VARIEDAD	N	SATURADOS	INSATURADOS	MONOINSAT.	POLINSATURADOS	INSATURADOS / SATURADOS	MONOINSAT. / POLINSAT.	PALMÍTICO / LINOLEICO
CARRASQUEÑA	59	17,16	82,57	76,75	5,82	4,83	13,79	2,67
CACEREÑA	66	14,45	85,32	81,12	4,20	5,95	20,49	3,79
CORNEZUELO	75	17,18	82,66	68,91	13,76	4,85	5,97	1,20
CORNICHE	62	15,83	84,12	79,46	4,66	5,38	17,33	3,02
MORISCA	70	18,33	81,52	65,55	15,96	4,47	4,44	1,00
PICUAL	83	15,05	84,78	80,57	4,21	5,67	20,05	3,61
VERDIAL DE BADAJOZ	68	17,30	82,51	63,58	18,93	4,80	3,58	0,74

salud relacionadas con los trastornos cardiovasculares como es la relación monoinsaturados/poliinsaturados. En definitiva, índices tales como la simple relación palmítico/linoleico que dicen mucho sobre el equilibrio de un aceite (Tous et al, 1993).

En la tabla II se muestran las relaciones indicadas en las que comparativamente se observa que los niveles medios de ácidos insaturados son superiores en el grupo de aceites elaborados a partir de las variedades Cacereña, Corniche y Picual (rango: 84,1 % - 85,3 %) respecto al grupo formado por los que proceden de las variedades Carrasqueña, Cornezuelo, Morisca y Verdial de Badajoz (rango: 81,5 % - 82,6 %); a su vez, los niveles medios de ácidos saturados son ligeramente inferiores en el primer grupo (rango: 14,4 % - 15,8 %) respecto al segundo (rango: 17,1 % - 18,3 %). A consecuencia de esto, la relación insat./sat. presenta unos índices ligeramente superiores en el primer grupo de aceites (rango: 5,3 % - 5,9 %) frente a los que presentan el grupo segundo (rango: 4,4 % - 4,8 %).

Estas diferencias son apreciables más claramente si observamos las oscilaciones que se obtienen en los niveles medios de monoinsaturados, 81,1 % en la variedad Cacereña frente a 63,5 % en la Verdial de Badajoz, y más aún entre los niveles medios de poliinsaturados, con 4,2 % en la Cacereña frente a 18,6 % en la Verdial de Badajoz. Estas oscilaciones son igualmente destacadas en la relación monoinsat./poliinsat., observando que la similitud de los índices calculados, reúnen a las variedades en dos grupos bien diferenciados, estando por una parte Cornezuelo, Morisca y Verdial de Badajoz (rango: 3,5-5,9) y por otro Carrasqueña, Cacereña, Corniche y Picual (rango 13,7-20,4). Es destacable que en el agrupamiento de variedades en función de este índice, monoinsat./poliinsat., la variedad Carrasqueña se presenta más afín al grupo segundo, al contrario que en el agrupamiento realizado con la relación insat./sat., sin duda debido al alto nivel de monoinsaturados que esta variedad presenta.

La relación palmítico/linoleico que se muestra en esta misma tabla II permite apreciar para los aceites de las variedades Cornezuelo, Morisca y Verdial de Badajoz unos niveles iguales o inferiores a la unidad, mostrando un buen equilibrio en los contenidos en palmítico y linoleico que presentan.

3.3. Análisis Discriminante

Sobre el total de 399 muestras analizadas y con el fin de establecer un modelo de tipificación de los aceites monovarietales elaborados, se ha aplicado un análisis discriminante utilizando el paquete estadístico SPSS. Base 10,0, tomando como variable de agrupación la variedad y como variables independientes los diferentes ácidos grasos determinados.

Inicialmente, con el fin de no incluir en el modelo información redundante, se han buscado las posibles correlaciones existentes entre las distintas variables (ácidos grasos). Los coeficientes calculados, muestran una correlación significativa entre los ácidos oleico y linoleico (-0,9659), aráquico y estearico (0,7974) y behénico y aráquico (0,8887), por lo que decidimos no considerar en el modelo discriminante tanto el ácido oleico como aráquico.

En la tabla III se muestran los coeficientes estandarizados de las seis funciones discriminantes canónicas obtenidas, que incluyen los ácidos palmítico, palmitoléico, margárico, esteárico, linoleico, linoléico, gadoléico, behénico y lignocérico, destacando la importancia que los contenidos de los ácidos linoleico, margárico y behénico tienen especialmente sobre la primera función así como el peso de los ácidos margárico, linoleico y linoléico en la segunda. Con ambas funciones se llega a explicar el 79,7 % de la varianza, como se indica en la tabla de autovalores que se muestra en esta misma tabla.

Los resultados de la clasificación de las distintas muestras con estas funciones, tal como se muestran en la Tabla IV, presentan unos niveles superando el

Tabla III
Coeficientes estandarizados de las funciones discriminantes

	Función					
	1	2	3	4	5	6
Palmitico	0,565	0,273	-0,606	-0,592	1,787	0,617
Palmitoleico	-0,498	0,077	0,413	0,703	-0,086	0,569
Margarico	-0,641	0,737	0,007	-0,205	0,13	-0,253
Esteárico	0,353	0,299	0,402	0,278	-0,024	0,844
Linoleico	0,852	0,671	-0,14	-0,162	-0,709	-0,13
Linolélico	-0,104	-0,659	0,852	-0,266	0,221	-0,355
Gadoleico	0,525	0,496	-0,946	0,2	0,653	0,339
Behénico	0,633	0,184	0,213	0,682	1,307	-0,517
Lignocérico	-0,373	0,24	0,035	0,257	-2,36	0,578

AUTOVALORES

Función	Autovalor (a)	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	10,68	46,8	46,8	0,956
2	7,496	32,9	79,7	0,939
3	2,556	11,2	90,9	0,848
4	1,435	6,3	97,2	0,768
5	0,581	2,5	99,8	0,606
6	0,054	0,2	100	0,227

a Se han empleado las 6 primeras funciones discriminantes

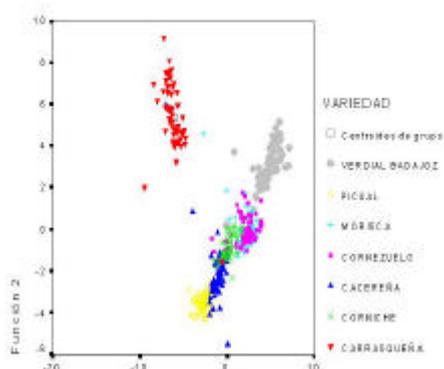


Figura 2
Representación de los aceites analizados en el plano de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

95 % de aciertos para las variedades Carrasqueña, Cacereña, Corniche y Picual. De otro lado, las variedades Conezuelo y Morisca no llegan a superar el 70 % de aciertos. Como media de todas las variedades se clasifican correctamente el 87,5 %.

Con el fin de validar el método, con estas mismas funciones se clasifican 84 muestras de aceites procedentes de las distintas variedades estudiadas y en dife-

rentes estados de maduración, a partir del perfil de ácidos grasos que presentan. La clasificación es correcta para el 100 % de los casos en las distintas variedades, indicativo de la idoneidad del discriminante planteado, con la excepción de la variedad Morisca, que muestra un bajo nivel de clasificación correcto (35 %). La clasificación mejora hasta un nivel del 89,3 %.

En la Figura 2 se observan gráficamente los distintos grupos de aceites clasificados teniendo en cuenta las dos primeras funciones del modelo propuesto y que confirman los porcentajes de acierto ya indicados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a AFAVEX y UNEX-CA la colaboración recibida en el marco del Convenio suscrito entre estas entidades y la JUNTA DE EXTREMADURA. Igualmente, desean agradecer a J. Hernández Carretero y J. M. García Ballesteros su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Alba Mendoza, J.; Hidalgo Casado, F.; Ruiz Gómez, M^a.A.; Martínez Román, F.; Moyano Perez, M^a. J.; Cert Ventulá, A.; Pérez Camino, M^a. C. Y Ruiz Mendez, M^a. V. (1996). Características de los Aceites de Oliva de primera y segunda centrifugación. *Grasas y Aceites*, **47**, 163-181.
- Alessandri, S.; Cimato, A.; Modi, G.; Creucenzi, A.; Caselli, S.; Tracchi, S. (1999). Multivariate models to classify

- Tuscan virgin olive oils by zone. *Grasas y Aceites*, **50**, 369-378.
- Aparicio, R.; Albi, T.; Cert, A.; Lanzon, A. (1988). Sistema experto SEXIA: ecuaciones canónicas para caracterizar aceites de oliva españoles por variedades. *Grasas y Aceites*, **39**, 219-228.
- Aparicio, R.; Albi, T.; Cert, A.; Lanzon, A. (1990). Caracterización de aceites de oliva vírgenes andaluces. *Grasas y Aceites*, **41**, 23-39.
- Barceló, I.; Barceló, F. (1986). Análisis de la composición lipídica del aceite de oliva virgen de Mallorca. *Grasas y Aceites*, **36**, 269-273.
- Dobarganes, M.C. (1993). Evaluación de la Calidad del Aceite de Oliva Virgen. *Olivicultura*. 97-104. Fundación La Caixa - Agrolatino. S.L. Barcelona.
- Hidalgo, F.; Navas, M.A.; Guinda, A.; Ruiz, A.; Leon, M.; Lanzon, A.; Maestro, R.; Janer del Valle, M.L.; Perez, M.C.; Cert, A.; Alba, J.; Gutierrez, F.; Dobagarnes, C.; Graciani, E. (1993). La Calidad del Aceite de Oliva Virgen: Posibles Nuevos Criterios para su Evaluación. *Grasas y Aceites*, **44**, 10-17.
- Kiristsakis, A. K. (1992). El Aceite de Oliva. A. Madrid Vicente, Ediciones. Madrid.
- Mancha, M. (1976). Biosíntesis de los ácidos grasos en Plantas. *Grasas y Aceites*, **27**, 33-39.
- Motilva, M.J.; Ramo, T.; Romero, M.P. (2001). Caracterización geográfica de los aceites de oliva vírgenes de la Denominación de Origen protegida "Les Garriges" por su perfil de ácidos grasos. *Grasas y Aceites*, **52**, 26-32.
- Poiana, M.; Giuffre, A.M.; Giuffre, F.; Modafferi, V.; Neri, A.; Mincione, B.; Taccone, P.L. (1997). Ricerche sugli oli di oliva monovarietali. Nota IV. Contributo alla caratterizzazione dell'olio estrato da olive della cv. Nocellara messinese. *Revista Italiana delle Sostanze Grasse*, **74**, 59-71.
- Salvador, M.D.; Aranda, F.; Fregapane, G. (1998). Chemical composition of comercial Cornicabra virgin olive oil from 1995/96 and 1996/97 crops. *JAOCs*, **75**, 1305-1311.
- Sánchez Casas, J.; De Miguel Gordillo, C.; Marín Expósito, J. (1999). La calidad del Aceite de Oliva procedente de las variedades cultivadas en Extremadura en relación con la composición y maduración de la aceituna. *OLIVAE*, **75**, 31-36.
- Tous Marti, J.; Romero Aroca, A. (1993). Variedades del olivo. Fundación La Caixa. Barcelona.
- Uceda, M.; Hermoso, M. (1997). La Calidad del Aceite de Oliva. *El Cultivo del Olivo*. 2ª Edición. p. 547-572.
- Barranco, D.; Fernandez Escobar, R.; Rallo, L. Junta de Andalucía.

Recibido: Mayo 2002
Aceptado: Febrero 2003