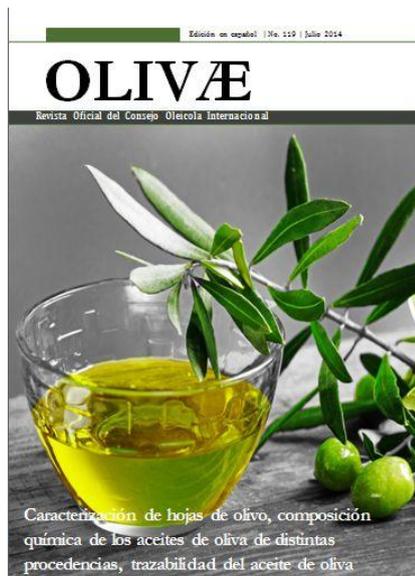


OLIVÆ

Revista Oficial del Consejo Oleícola Internacional



Caracterización de hojas de olivo, composición química de los aceites de oliva de distintas procedencias, trazabilidad del aceite de oliva



Resumen

OLIVÆ No. 119 Julio 2014

Estudio del contenido de elementos mayoritarios y traza en hojas de olivo

R. Alcázar Román, J. A. Amorós, C. Pérez de los Reyes, F. J. García Navarro y S. Bravo

pág. 1

Contribución al estudio de la tipicidad de los aceites de oliva vírgenes producidos en la región de Sais (Marruecos)

M. Essiari, R. Zouhair y H. Chimi

pág. 8

Caracterización fisicoquímica y estabilidad oxidativa de los aceites de oliva de las variedades 'Picholine marocaine', 'Haouzia', 'Koroneiki' y 'Arbequina' de la región oleícola central de Marruecos (Chauía-Uardiga)

M. Haddam, H. Chimi, A. El-Antari, M. Zahouily, Rokaya Mohibi, A. Zaz, M. Ibrahimy y A. Amine

pág. 24

Composición de ácidos grasos y triglicéridos de aceites de oliva vírgenes de 34 variedades y 8 denominaciones de origen francesas, y de 2 variedades extranjeras implantadas en Francia: elaboración de un banco de datos (Parte I)

D. Ollivier, C. Pinatel, V. Ollivier y J. Artaud

pág. 37

Nuevo enfoque para la determinación del origen de los aceites de oliva: morfogramas y morfotipos (Parte II)

C. Pinatel, D. Ollivier, V. Ollivier y J. Artaud

pág. 50

OLIVÆ

Revista Oficial del Consejo Oleícola Internacional

Publicado en: árabe, español, francés, inglés e italiano.

Príncipe de Vergara, 154
28002 Madrid, España

Tel.: 34-915 903 638

Fax: 34-915 631 263

E-mail: iooc@internationaloliveoil.org

Web: www.internationaloliveoil.org

ISSN: 0255-996X

Depósito legal: M-37830-1983

Las denominaciones empleadas en esta publicación y la forma en que aparecen presentados los datos que contiene no implican, de parte de la Secretaría Ejecutiva del COI, juicio alguno sobre la condición jurídica de países, territorios, ciudades o zonas, o de sus autoridades, ni respecto de la delimitación de sus fronteras o límites.

El contenido de los artículos publicados en esta revista no refleja necesariamente el punto de vista de la secretaría del COI en la materia.

Se autoriza la reproducción total o parcial de los artículos publicados en OLIVÆ con la mención expresa de su origen.

Estudio del contenido de elementos mayoritarios y traza en hojas de olivo

R. Alcázar Román, J. A. Amorós, C. Pérez de los Reyes, F. J. García Navarro y S. Bravo

Escuela de Ingenieros Agrónomos. Universidad de Castilla-La Mancha. Ronda de Calatrava, 7. 13071 Ciudad Real (España).

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es el análisis del contenido de elementos mayoritarios y traza en hoja de olivo. También se estudia la evolución de la concentración de dichos elementos en hojas de distinta edad. Los datos obtenidos se comparan con los de otro cultivo leñoso, la viña. La principal novedad de este artículo son los datos aportados sobre contenido en elementos traza en hoja de olivo, teniendo en cuenta las escasas referencias que en este aspecto se presentan a nivel mundial.

Palabras clave: hoja de olivo, concentración, elementos traza

1. INTRODUCCIÓN

El olivar en España ocupa una superficie de casi 3 millones de hectáreas con más de 300 millones de árboles (MAAMA, 2010), siendo Castilla-La Mancha la segunda comunidad en España en cuanto a producción total y superficie, después de Andalucía. La investigación sobre el olivo es, pues, de gran importancia dada la relevancia agronómica y económica del cultivo.

Gran parte de los elementos químicos conocidos son esenciales para las plantas, dividiéndose entre aquellos que se necesitan en cantidades relativamente grandes (elementos mayoritarios o macronutrientes) y aquellos que se requieren en cantidades muy pequeñas (micronutrientes y elementos traza), sobre los que ha surgido un gran interés en los últimos años ya que algunos de ellos son esenciales como micronutrientes para las plantas. Los elementos mayoritarios nos informan sobre el contenido total del suelo en componentes estructurales y nutritivos (Wild, 1992, Lanyon *et al.*, 2004 White, 2.009).

Los elementos traza son componentes químicos que aparecen en los suelos en concentraciones menores al 0,1 % (1000 mg/kg) y aportan información acerca del origen geoquímico del suelo (García *et al.*, 2009) y posibles toxicidades (Conde *et al.*, 2009). Estos elementos son principalmente heredados de la roca madre pero su distribución dentro de los perfiles del suelo está condicionada por diversos procesos edafogénicos. Por otro lado, la composición del suelo queda reflejada en la planta así como en sus productos, aunque hay que tener en cuenta que cada sistema suelo-planta puede presentar grandes diferencias en cuanto al metabolismo de los elementos traza se refiere. Estos elementos intervienen en procesos metabólicos claves, tales como la respiración, la fotosíntesis y la fijación, y en la asimilación de algunos nutrientes mayoritarios (por ejemplo, N y S).

Las raíces constituyen la principal vía de absorción de elementos traza, aunque se ha observado que otros tejidos también pueden tener capacidad para absorber algunos nutrientes y elementos traza. En general, la absorción de los elementos traza en las plantas se ve afectada, además de por la capacidad específica de la planta, por los factores del suelo, siendo los más significativos el pH, el potencial redox, el régimen hídrico, el contenido en arcilla, el contenido en materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico, el balance de nutrientes y la concentración de otros elementos traza y mayoritarios. Además, las condiciones climáticas también pueden influir en la tasa de absorción de metales traza; por lo general, un incremento de la

temperatura ambiente conlleva a una mayor absorción de estos elementos.

La biodisponibilidad de los elementos traza desde fuentes aéreas a través de las hojas puede tener un impacto significativo en la contaminación de la planta (Hg, Cd,...) y también es de gran importancia en las aplicaciones foliares de fertilizantes, especialmente de elementos como Fe, Mn, Zn y Cu. Los elementos traza absorbidos por las hojas pueden ser transportados a los tejidos de la planta, incluyendo las raíces, donde parecen almacenarse los excesos de algunos metales.

La velocidad de movimiento de los elementos traza entre los tejidos varía mucho, dependiendo del órgano de la planta, de su edad y del elemento implicado. En el caso de la hoja, la morfología de la superficie de las hojas es un factor importante que determina la absorción foliar de los elementos traza. En el estudio del contenido de elementos mayoritarios en hojas de olivo hay referencias clásicas, como los datos aportados por Freeman *et al.* (1994) o Barranco *et al.* (2008).

Sin embargo, hay pocos estudios específicos sobre contenido de elementos traza en hoja de olivo: Barranco *et al.* (2008) muestran la evolución del contenido de elementos traza y la interpretación de los niveles de algunos de dichos elementos y los autores de este trabajo han comenzado el estudio de estos elementos en olivos de zonas afectadas por la actividad minera (Higueras *et al.*, 2012), aunque sin diferenciar la edad de la hoja de olivo estudiada.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la variación de la concentración de los elementos mayoritarios y traza en hojas de olivo en zonas que pueden estar afectadas por una actividad minera anterior, diferenciando la edad de la hoja del cultivo. Así mismo se compararán los contenidos en elementos mayoritarios y traza de las hojas de olivo con los determinados anteriormente en hojas de vid, cultivo leñoso de importancia destacada en la misma zona.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio y toma de muestras.

Las tomas de muestras se llevaron a cabo en siete zonas distintas de la provincia de Ciudad Real (situada en el centro de España), dentro de un radio de 70 km, tomando como punto de referencia la mina de mercurio de Almadén (ver **Tabla 1**). Los datos forman parte de un estudio más detallado sobre el contenido en mercurio y su posible toxicidad (Higueras *et al.*, 2012).

Los suelos presentaban las siguientes características generales: suelos ácidos, sin problemas de salinidad, con textura

predominantemente franco-arenosa, contenidos bajos en carbonatos y en caliza activa y valores variables de materia orgánica.

Tabla 1. Localización de las zonas de muestreo en la provincia de Ciudad Real (España) y distancia de cada zona a la mina de Almadén

Zona	Descripción	Coordenadas	Distancia (km)
1	Almadén, Avenida de la Libertad	X: 340.054 Y: 4.293.486	0.433
2	Almadén, Carril del Norte	X: 340.075 Y: 4.293.871	0.380
3	Chillón, Polígono 1 Parcel 614	X: 337.813 Y: 4.294.755	2.052
4	Almadenejos, Calle Carretas	X: 351.507 Y: 4.289.240	12.628
5	Fontanosas (Abenojar) Polígono 37, Parcel 243	X: 366.656 Y: 4.291.811	27.012
6	Almodóvar del Campo, Polígono 71, Parcel 739	X: 390.909 Y: 4.285.415	51.870
7	Picón, Polígono 9, Parcel 69	X: 407.999 Y: 4.324.209	74.769

De cada una de estas zonas se tomaron muestras de hoja de 4 olivos diferentes durante la segunda semana de mayo de 2010 para poder aprovechar los nuevos brotes del olivo y así facilitar la toma de muestras de hojas de primer año. Se seleccionaron entre 30-35 brotes alrededor de cada olivo, a una altura de 1,20 m intentando que hubiera suficientes hojas representativas de cada año a estudiar. De esta forma se obtuvieron hojas de distintos años de antigüedad, del presente año (año 0), las de un año desde su formación (año 1) y las de dos años desde su formación (año 2).

Una vez recogidas las muestras en campo, se llevaron al laboratorio donde se conservaron en

frío hasta que se procedió a la separación de las hojas por años de antigüedad (**Figura 1**). Para ello fue necesario distinguir de cada brote los distintos años de las hojas: como hojas del año 0 se cogieron aquellas situadas en el extremo del brote, de color verde claro y de pequeño tamaño, características propias e inequívocas de las hojas recién brotadas. Las del año 1 fueron aquellas que habían crecido en la parte central del brote, de color verde más oscuro que las del año 0 y de tamaño medio. Por último, las hojas del año 2 fueron aquellas que se habían desarrollado en la parte más distante a la punta del brote, de mayor tamaño y color verde más oscuro que las del resto de la muestra.



Figura 1. Hojas de distintos años de antigüedad: a) Hojas año 0, b) Hojas año 1, c) Hojas año 2.

2.2. Método analítico

Se introdujeron todas las muestras en una estufa, a una temperatura constante de 36°C, durante un periodo de 10 días hasta conseguir la pérdida total de humedad. Se trituraron con la ayuda de una picadora, obteniendo una muestra de polvo fino y homogéneo.

Este polvo fue utilizado para determinar la concentración de elementos mayoritarios y traza mediante pérdidas por calcinación y por el método de fluorescencia de rayos X. La calcinación de la muestra se llevó a cabo en una mufla a 1.100°C, durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Las pérdidas por calcinación proporcionan el porcentaje en peso de elementos volátiles que debe ser tenido en cuenta a la hora de determinar las proporciones de elementos mayoritarios y traza obtenidos en fluorescencia. Para el método de fluorescencia de rayos X se empleó un espectrómetro comercial (Philips modelo Magix Pro con ánodo de Rodio en el tubo de rayos X) que puede trabajar con una potencia máxima de 4kW. El control de calidad se evaluó mediante el análisis por duplicado de muestras certificadas de referencia (BCR-62).

Finalmente, para el tratamiento estadístico y los gráficos se utilizó el programa Microsoft Office Excel 2007.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Elementos mayoritarios

Los contenidos medios de elementos mayoritarios en hoja aparecen reflejados en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Media del contenido de elementos mayoritarios en hoja (g/kg)

Elemento	$\bar{X}_{año0}$	$\bar{X}_{año1}$	$\bar{X}_{año2}$	\bar{X}_{hoja}
Na	0,030	0,034	0,013	0,026
Mg	1,503	2,489	2,346	2,112
Al	0,546	0,449	0,444	0,480
Si	1,149	1,313	1,133	1,198
P	3,594	2,406	2,123	2,708
S	3,827	4,213	4,191	4,077
K	11,781	7,521	7,724	9,009
Ca	10,180	23,850	23,843	19,291
Mn	0,007	0,029	0,039	0,025
Fe	0,110	0,160	0,166	0,145
Cl	0,947	0,367	0,299	0,538

Comparando los valores obtenidos con los hallados en diversas fuentes bibliográficas (Freeman, *et al.*, 1994; Barranco, *et al.*, 2008), la mayoría de los macronutrientes se encontraban en cantidades adecuadas.

Para tener una perspectiva general del significado de los niveles de concentración de estos elementos en hoja de olivo, es interesante comparar los valores medios obtenidos con los hallados en bibliografía para hoja de otros cultivos leñosos, como la viña (Amorós, *et al.*, 2011). Dichos valores se muestran en la **Tabla 3**.

Se puede observar que los niveles de Na, Mg, Si, Ca, Mn y Fe en viña (0,075 g/kg, 4,420 g/kg, 8,200 g/kg, 27,502 g/kg, 0,102 g/kg y 7,336 g/kg, respectivamente) son mayores que en el olivo. Sin embargo, los valores medios de P, S y K en viña (1,793 g/kg, 2,215 g/kg y 0,555 g/kg, respectivamente) son inferiores al del olivo. El Al se encuentra en contenidos similares tanto en la viña como en el olivo.

Tabla 3. Valor medio de los elementos mayoritarios y traza en hoja de viña (Amorós *et al.*, 2011)

Elemento Mayoritario	\bar{X}_{hoja} (g/kg)	Elemento traza	\bar{X}_{hoja} (mg/kg)
Na	0.075	V	6.933
Mg	4.420	Cr	5.183
Al	0.553	Co	2.783
Si	8.200	Ni	2.050
P	1.793	Zn	15.617
S	2.215	Rb	3.917
K	0.555	Sr	133.550
Ca	27.502	Nb	4.250
Mn	0.102	Cs	5.450
Fe	7.336	Ba	39.483
		Ce	10.767
		Pb	3.550
		Nd	4.300

Los valores obtenidos en la acumulación de los elementos mayoritarios en hoja por año (**Figura 2**) presentan un comportamiento similar al hallado en bibliografía especializada (Barranco *et al.*, 2008). Se puede observar una mayor concentración de Cl, P y K en las hojas más jóvenes debido a que estos elementos son móviles y se desplazan a los puntos de mayor intensidad metabólica; aunque el Mg se trate también de un elemento móvil presenta una mayor concentración en hojas viejas.

A pesar de que el Mn, Fe, Ca y S son elementos poco móviles (salvo este último cuya movilidad es variable) se comportan de la misma manera que el magnesio, siendo el calcio esencial en la formación

de la pared celular. La concentración para el resto de elementos permanece prácticamente constante en las hojas de distintas edades.

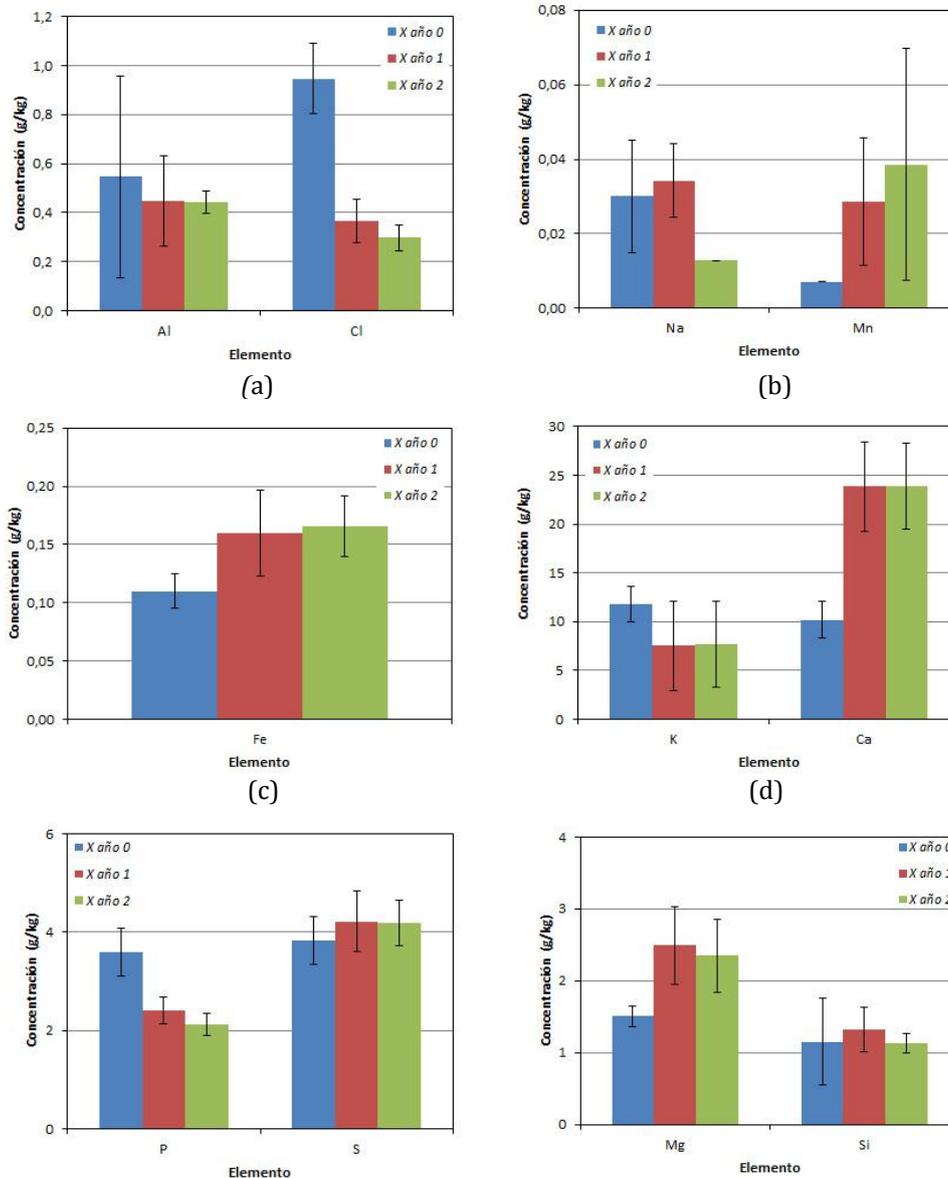


Figura 2. Contenido en elementos mayoritarios, expresados en g/kg, para hojas de 0, 1 y 2 años para: a) Al y Cl, b) Na y Mn, c) Fe, d) K y Ca, e) P y S, f) Mg y Si.

3.2.Elementos traza

Los contenidos medios de elementos traza en hoja aparecen reflejados en la Tabla 4, excepto los de Sc, Zr, W, Hf, Ga, Y, U y Hg que se encuentran fuera de los límites de detección de la técnica utilizada.

Debido a la escasa bibliografía existente acerca de la concentración de dichos elementos en hoja de olivo se ha realizado la comparación de los resultados obtenidos con los contenidos de elementos traza en hoja de vid (Tabla 3). Se puede observar que los niveles de V, Cr, Nb y Ba en viña

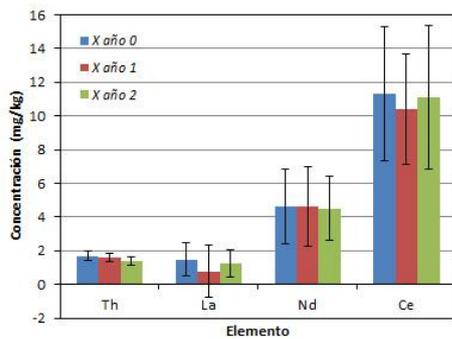
(6,933 mg/kg, 5,183 mg/kg, 4,250 mg/kg y 39,483 mg/kg, respectivamente) son mayores que en el olivo; en el caso del Sr el contenido bastante superior (133,550 mg/kg) al obtenido en hoja de olivo (48,014 mg/kg). Sin embargo, los valores medios de Ni y Zn en viña (2,050 mg/kg y 15,617 mg/kg, respectivamente) son inferiores al del olivo (3,205 mg/kg y 22,657 mg/kg, respectivamente). El resto de elementos se encuentran en contenidos similares en ambos cultivos.

Tabla 4. Media del contenido de elementos traza en hoja (mg/kg)

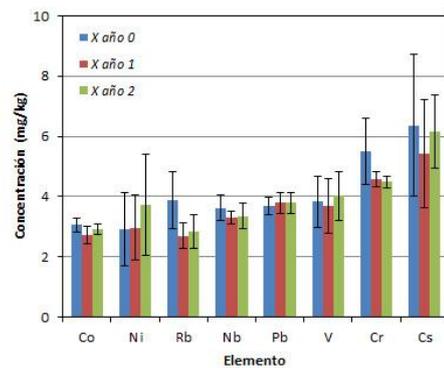
Elemento	\bar{X} año 0	\bar{X} año 1	\bar{X} año 2	\bar{X} hoja
V	3.829	3.686	4.029	3.848
Cr	5.514	4.571	4.486	4.857
Co	3.057	2.729	2.914	2.900
Ni	2.929	2.971	3.714	3.205
Cu	19.400	18.571	22.914	20.295
Zn	26.400	21.157	20.414	22.657
Rb	3.886	2.700	2.843	3.143
Sr	31.086	56.700	56.257	48.014
Nb	3.629	3.300	3.357	3.429
Cs	6.371	5.414	6.157	5.981
Ba	32.000	42.443	41.357	38.600
La	1.486	0.757	1.214	1.152
Ce	11.314	10.386	11.086	10.929
Pb	3.686	3.800	3.800	3.762
Th	1.700	1.614	1.414	1.576
Nd	4.600	4.629	4.500	4.576

En la **Figura 3** se muestran los resultados obtenidos para elementos traza (mg/kg) según la edad de la hoja de olivo así como la desviación típica, excepto en el caso del Cu, en el que dicho parámetro no aparece reflejado debido a la gran variación que presenta como consecuencia de los tratamientos fitosanitarios que se realizan en el cultivo del olivo.

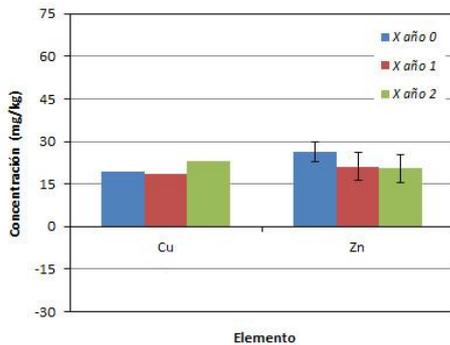
Según los resultados obtenidos se puede observar una mayor concentración de Cr, Zn, Rb, y Th en hojas jóvenes, por lo que se puede deducir que dichos elementos están relacionados con el metabolismo de la planta. En cuanto al Ni, Cu, Sr y Ba la concentración es mayor en hojas viejas debido a que se tratan de elementos difíciles de excretar para la planta. El La y Ce presentan una movilidad variable en la hoja, siendo el comportamiento del resto de los elementos prácticamente constante a lo largo de los tres años.



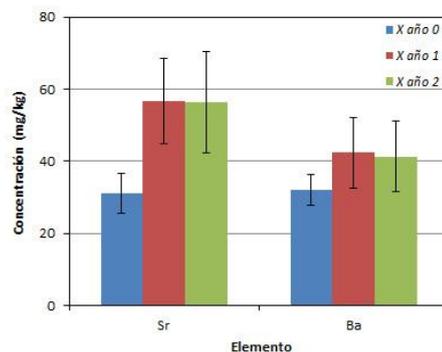
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. Contenido en elementos traza, expresados en mg/kg, para hojas de 0, 1 y 2 años para: a) Th, La, Nd y Ce, b) Co, Ni, Rb, Nb, Pb, V, Cr y Cs, c) Cu y Zn, d) Sr y Ba.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que la mayoría de los elementos mayoritarios se encuentran en contenidos normales en hojas de olivos en las siete zonas analizadas, independientemente de la edad de la hoja, observándose una elevada cantidad de Ca y K. Los elementos más móviles (Cl, P y K) se concentran en hojas más jóvenes, excepto el Mn que se concentra en hojas de mayor edad al igual que los elementos con menor movilidad (Mn, Fe, Ca y S).

Cuando se comparan las cantidades medias de estos elementos con los de viña se comprueba que los niveles de Na, Mg, Si, Ca, Mn y Fe son mayores en este último cultivo que en el olivo. Sin embargo, los valores medios de P, S y K en viña son inferiores, encontrándose el Al en cantidades similares en ambos cultivos.

Respecto a los elementos traza, la evolución de la concentración de dichos elementos a lo largo del tiempo indica que los contenidos de Ni, Cu, Sr y Ba aumentan con este parámetro y para el Cr, Zn, Rb, Zr, Hf y Th disminuyen. Comparando los contenidos medios de los elementos traza en hojas de olivo y vid se concluye que el Sr, Ba, V, Cr y Nb se encuentran en cantidades superiores en hojas de vid frente a hojas de olivo. Sin embargo, los valores de Ni y Zn en vid son inferiores. El resto de elementos se encuentran en contenidos similares en ambos cultivos.

En el futuro se debe profundizar en el conocimiento de los contenidos de estos elementos en cultivos representativos, como el del olivo, con el objeto de comprender su dinámica y su posible uso como huella geoquímica del terreno en los aceites de oliva comercializados, garantizando de esa manera su autenticidad.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Amorós, J.A., García Navarro F.J., Pérez de los Reyes C., Campos Gallego J.A., Bravo Martín-Consuegra S., Jiménez Ballesta R., García Moreno R. (2012) "Geochemical influence of soil on leaf and grape (*Vitis vinifera* L. 'Cencibel') composition in La Mancha region (Spain)". *Vitis* 51(3) 111-118.
- Barranco, D., Fernández-Escobar, R., Rallo L. (2008) "El cultivo del olivo", 6a ed., Editorial Mundi-prensa, Madrid.
- Conde, P., Martín, J., De la Horra, J., Jiménez-Ballesta, R. (2009) "Trace elements contents in different soils of a semiarid mediterranean environment: Castilla-La Mancha, Spain", *Fresenius Environmental Bulletin*, 18 (5), 858-867.
- Freeman, M., Uriu, K., Hartmann, H.T. (1994) "Olive Production Manual: Diagnosing and correcting nutrient problems", 2ª ed., University of California.
- García, F.J., Amorós, J.A., Sánchez, C., Jiménez-Ballesta, R. (2009) "Red soil geochemistry in a semiarid Mediterranean environment and its suitability for vineyards", *Actas VII Congreso Ibérico de Geoquímica*, 315-324.
- Higueras, P., Amorós J.A., Esbrí J.M., García-Navarro F.J., Pérez de los Reyes C., Moreno G. (2012). "Time and space variations in mercury and other trace element contents in olive tree leaves from the Almadén Hg-mining district". *Journal of Geochemical Exploration* 123, 143-151.
- Lanyon, D., Cass, A., Hansen, D. (2004) "The Effect of Soil Properties on Vine Performance", CSIRO Land and Water Technical Report, 34/04.
- MAAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). El olivar español., Agencia para el Aceite de Oliva. Dirección web: http://aplicaciones.mapa.es/pwAgenciaAO/OliverEspañol.aao?opcion_seleccionada=2100&idioma=ESP&numPagina=2101
- White, R.E. (2009) "Understanding Vineyard Soils", Editorial Oxford University Press, Reino Unido, 230.
- Wild, A. (1992) "Condiciones del Suelo y el Desarrollo de las Plantas según Russel", Editorial Mundi-prensa, Londres.

Contribución al estudio de la tipicidad de los aceites de oliva vírgenes producidos en la región de Sais (Marruecos)

M. Essiari¹, R. Zouhair¹ y H. Chimi²

¹ Département de Biologie, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail – Meknès;

² Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat

RESUMEN

El presente estudio tiene por objetivo analizar los efectos de la zona de cultivo sobre la calidad del aceite de oliva procedente de cuatro variedades ('Picholine marocaine', 'Arbequina', 'Haouzia' y 'Menara') cultivadas en dos zonas edafoclimáticas diferentes. Las variables objeto de estudio son las características carpométricas, el índice de madurez y las características fisicoquímicas (contenido de aceite, acidez libre, índice de peróxidos, absorbancia en el ultravioleta, ácidos grasos y esteroides).

Los resultados obtenidos indican que la zona de cultivo influye sobre la fecha de la cosecha y sobre la cantidad y la calidad del aceite. Los aceites analizados se clasifican en la categoría «virgen extra». El peso de las aceitunas de las cuatro variedades de la zona 1 (**Ain Taoujdate, en la provincia de El Hajeb**) es superior al registrado en la zona 2 (**Ait Oualal, en la provincia de Mequinez**). Además, las características carpométricas se ven afectadas por la variedad y la zona de cultivo.

Las variedades 'Menara' y 'Haouzia' son las que presentaron concentraciones de aceite más elevadas en las campañas **2010/11 y 2011/12**, respectivamente.

Por lo que respecta al porcentaje de acidez, en la campaña 2010/11 se observó una ligera diferencia entre los aceites procedentes de la zona 2 y los procedentes de la zona 1. La misma tendencia se notó en la campaña 2011/12, con excepción de la variedad 'Arbequina'.

El índice de peróxidos nos informa sobre el estado de oxidación de los aceites. Este índice es más elevado en los aceites de las variedades 'Arbequina' y 'Haouzia' de la zona 1 que en las mismas variedades de la zona 2, al contrario de lo que ocurre en las variedades 'Picholine marocaine' y 'Menara'.

Los resultados de la absorbancia en el ultravioleta muestran que los aceites de ambas campañas respetan los valores recomendados en la norma del COI.

Por otra parte, la composición de ácidos grasos de los aceites de oliva sometidos a ensayo es variable y se ve muy influida por la variedad de aceituna. Durante las dos campañas, el porcentaje de ácido oleico fue bajo para 'Arbequina', ligeramente alto para 'Picholine marocaine' e intermedio para 'Haouzia' y 'Menara'.

Al comparar el contenido en esteroides de los aceites procedentes de ambas zonas con los valores indicados por el COI se observó una concentración ligeramente mayor de campesterol en la variedad 'Arbequina'.

A nivel global, la caracterización geográfica se puede utilizar para seleccionar aceites de buena calidad que cumplan las normas de los mercados nacional e internacional.

Palabras clave: Características carpométricas, parámetros fisicoquímicos, zonas edafoclimáticas.

1. INTRODUCCIÓN

El olivar es la principal explotación frutícola de Marruecos, con una superficie de 920 000 ha. Esta actividad económica ocupa más del 57% de la superficie arborícola nacional y se extiende, con la salvedad de la franja costera atlántica, por todo el territorio nacional debido a su capacidad de adaptación a todos los pisos bioclimáticos.

La producción nacional de aceitunas durante las campañas 2008/09 y 2009/10 ascendió a 1 500 000 y 1 200 000 t/año, respectivamente. Hasta un 65% de dicha producción se destinó a la molturación. El resto (35%) se destinó a la elaboración de aceitunas de mesa y al autoconsumo.

El sector oleícola consta de unidades modernas, unidades semimodernas y molinos tradicionales conocidos como «Maâsra». La mitad de estas unidades se concentra en las regiones de Fez, Mequínez y Marrakech. La producción media de aceite durante el periodo 2004-2008 fue de unas 65 000 t frente a 160 000 t en 2009 y 2010.

El aceite de oliva, que se destina principalmente al mercado nacional, representa cerca del 75% de la producción y contribuye a recortar el déficit del país en materia de aceites alimentarios en un 17%. Las exportaciones de aceite siguen siendo bajas por razones cuantitativas y cualitativas. Además, la inestabilidad de la producción en el país no permite cerrar contratos duraderos con clientes extranjeros, que buscan unas cantidades y unas calidades estables y regulares a lo largo del tiempo. Con la puesta en marcha del plan Marruecos Verde, el sector oleícola ha experimentado un rápido desarrollo tanto en las primeras fases del proceso (producción) como en las fases posteriores (puesta en valor).

En este contexto, el Plan Agrícola Regional de Mequínez-Tafilalet, que tiene en cuenta las condiciones edafoclimáticas y la disponibilidad de almazaras en la región de Sais, ha desempeñado un papel importante en la extensión de las superficies y la puesta en valor del aceite de oliva. Incluso en estas condiciones y con diversificación varietal, la producción de aceitunas y aceites difiere de una zona a otra en función de los microclimas, los tipos de suelo (Çavusoglu *et al.*, 1994) y la altitud (Mouawad, 2005).

Las variedades elegidas para este estudio son las siguientes: 'Picholine marocaine', 'Haouzia', 'Menara' y 'Arbequina'. Estas variedades constituyen un porcentaje importante de los olivares de Sais y son muy demandadas por los olivicultores.

La calidad desempeña un papel esencial en la comercialización de los aceites de oliva vírgenes.

Esta calidad se ve influida por distintos factores y, en particular, por la variedad (Fontanazza, 1988; Nurhayat, 1989), unas buenas prácticas agrícolas, la fecha de la cosecha (Rahmani *et al.*, 1997), la zona de cultivo (Ranalli *et al.*, 1999), la calidad de las aceitunas molturadas, el método de extracción (Di Giovacchino, 1996; Rahmani, 1996; Chimi, 2006) y el almacenamiento de los aceites (Montedoro, 1989; Cimato, 1990; Rahmani, 1993; Inclese, 1994; Koutsfaiks, 2000; Chimi, 2006).

Dentro de este contexto, procedemos a evaluar en el presente trabajo las características fisicoquímicas y la tipicidad de los aceites de cuatro variedades de aceitunas cultivadas en dos zonas diferentes de la región de Sais (provincias de Mequínez y El Hajeb), a saber: Ain Taoujdate y Ait Ouallal. Esta región es una zona olivícola de más de 30 000 ha, de las cuales el 40% se cultiva en régimen de regadío. El sector se caracteriza por su capital productivo y el rápido desarrollo de sus infraestructuras agroindustriales. El objetivo del Plan Agrícola Regional (PAR) es precisamente la ampliación de la superficie olivícola.

Los parámetros de calidad estudiados son el grado de acidez, el índice de peróxidos, las extinciones específicas, los ácidos grasos y los esteroides. Estos parámetros varían de una campaña a otra en cada variedad estudiada en función de las zonas geográficas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se llevó a cabo durante las campañas agrícolas **2010/11** y **2011/12** en la región de Sais (Marruecos), conocida por su diversificado e importante patrimonio olivícola.

El material vegetal utilizado en nuestro estudio comprende tres variedades marroquíes, 'Picholine marocaine' (**variedad 1**), 'Haouzia' (**variedad 3**) y 'Menara' (**variedad 4**); así como una variedad extranjera, 'Arbequina' (**variedad 2**). Con la puesta en marcha del plan Marruecos Verde, estas variedades han experimentado un rápido desarrollo tanto en lo relativo a la producción como en lo referente a las fases posteriores

2.1. Muestras

Muestras de aceitunas

Para la evaluación del índice de madurez y las características carpométricas, la recogida de muestras se llevó a cabo con una periodicidad semanal entre el **10 de noviembre** y el **12 de enero** (campañas 2010/11 y 2011/12). Las zonas elegidas fueron los olivares de Ain Taoujdate, en la provincia de El Hajeb (**zona 1**), y los olivares de Ait Ouallal, en la provincia de Mequínez (**zona 2**).

Las tomas de muestras se realizaron sobre aceitunas situadas al alcance de la mano por toda la copa del árbol, y cada muestra estuvo formada por 1 kg de aceitunas aproximadamente.

Muestras de aceite de oliva

Al objeto de determinar las características fisicoquímicas de los aceites obtenidos de aceitunas procedentes de los olivares de las zonas de estudio citadas, se realizaron tomas de muestras de los mismos durante el mismo periodo en que se llevaron a cabo las tomas de muestras de aceitunas. Dichas muestras se tomaron en almazaras de dos fases instaladas en las zonas mencionadas.

2.2. Análisis de las aceitunas

Índice de madurez de las aceitunas (IM)

Se trata de un método desarrollado por el Instituto Nacional de Investigación Agronómica de Marruecos (INRA) y la Estación de Jaén (España), y se basa en la apreciación de la coloración de 100 aceitunas seleccionadas al azar en una muestra de 1 kg. Estas aceitunas se dividen en 8 clases, desde las aceitunas con epidermis de color verde intenso hasta las aceitunas con epidermis negra y pulpa completamente violeta.

El índice se calcula con la siguiente fórmula:

$IM = (0xA + 1xB + 2xC + 3xD + 4xE + 5xF + 6xG + 7xH) / 100$ donde A, B, C, D, E, F, G y H corresponden al número de aceitunas que pertenecen a las clases 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8.

Las características de cada clase son las siguientes:

A: epidermis verde intensa ;

B: epidermis verde amarillenta;

C: epidermis verde con manchas rojizas en menos de la mitad del fruto (principio del envero);

D: epidermis rojiza o violeta en más de la mitad del fruto (final del envero);

E: epidermis negra y pulpa blanca;

F: epidermis negra y pulpa violeta en menos de la mitad del fruto;

G: epidermis negra y pulpa violeta sin alcanzar el hueso;

H: epidermis negra y pulpa completamente violeta.

Características carpométricas de las aceitunas

Por medio de una balanza de precisión, determinamos el peso del fruto, del hueso y de la pulpa en una muestra de 100 frutos (B. Y. Atouati, 1991; H. Chimi y Atouati, 1993).

Contenido de aceite de las aceitunas

Durante las dos campañas estudiadas y en el periodo citado comprendido entre el 10 de noviembre y el 12 de enero, se tomaron, con carácter semanal, muestras de aceite de oliva procedentes de almazaras (sistemas de dos fases) ubicadas en las dos zonas.

2.3. Análisis del aceite de oliva

Acidez libre

La acidez se expresa como porcentaje de ácido oleico en el aceite de oliva. Se trata de un medio sencillo y eficaz para la evaluación cualitativa y la clasificación de los aceites de oliva por categoría comercial. Este parámetro se determina según la norma ISO 660 2009. El método se basa en la disolución de una cantidad conocida de materia grasa en etanol caliente para, a continuación, realizar la titulación de los ácidos grasos libres presentes por medio de una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g de materia grasa.

Índice de peróxidos

El índice de peróxidos se expresa en miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de aceite. Este índice sirve para evaluar el estado de conservación de una materia grasa durante el almacenamiento, y no debe superar los 20 meq O₂/kg en ninguna categoría de aceite de oliva.

La cantidad de peróxidos presentes en una muestra es el número de miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de producto y se calculó oxidando el yoduro de potasio con liberación de yodo en las condiciones establecidas en el método ISO 3960:2007.

El principio de este método consiste en el tratamiento de una muestra disuelta en una mezcla de ácido acético e isooctano, a la que se añade una solución de yoduro de potasio. Se determina visualmente el yodo liberado por los peróxidos con ayuda de un indicador de almidón y una solución estándar de tiosulfato de sodio.

Absorbancia en el ultravioleta

La estabilidad oxidativa es un parámetro importante para la evaluación de la calidad del aceite de oliva. Se define como el tiempo necesario para que el aceite de oliva comience a presentar síntomas de rancidez tras la oxidación acelerada de los ácidos grasos insaturados.

La absorbancia se determinó según la norma ISO 3656, basada en la medición espectrométrica de la absorbancia de una solución de la muestra en un rango determinado de longitud de onda en el ultravioleta. El cálculo de la absorbancia se realiza con una concentración de 1 g por 100 ml en una cubeta de 10 mm de espesor.

Ácidos grasos (AG)

Los ácidos grasos presentes en el aceite se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases, basándose en el tiempo de retención de cada ácido graso en las muestras de referencia, según el método del COI (COI/T.20/Doc. No 24).

Esteroles

Se determina la composición de la fracción esterólica de la materia grasa de origen animal y vegetal por medio de cromatografía de gases con columna capilar.

El método se basa en la saponificación de una muestra, la extracción de las sustancias insaponificables y el aislamiento de los esteroides mediante cromatografía en capa fina, seguidos de análisis de los esteroides aislados o de los derivados preparados a partir de los mismos mediante cromatografía de gases (COI/T.20/Doc. No 30).

2.4. Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos medidos se realizó por medio de análisis estadísticos descriptivos, utilizando la versión 10.0 del software Statistica. El objetivo es resumir toda la información y los resultados en curvas estandarizadas para facilitar la interpretación y la visualización de las grandes diferencias entre las distintas variables cualitativas y cuantitativas estudiadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Índice de madurez

La madurez de las aceitunas es mayor cuanto más tardía sea la fecha de toma de muestras y varía de una zona a otra en función de las condiciones

edafoclimáticas (H. Chimi; H. Ouaouich, 2007). Las **Figuras 1 y 2** muestran la evolución del índice de madurez de las cuatro variedades en las dos zonas diferentes durante las campañas 2010/11 y 2011/12.

Como se puede desprender de los resultados, todas las variedades estudiadas son más precoces en la zona 1 que en la zona 2.

Durante la campaña 2010/11, el índice de madurez pasa de 2,68 a 5,35 en la zona 1, y de 2,25 a 5,25 en la zona 2. Durante la campaña 2011/12, este índice pasa de 2,78 a 5,38 en la zona 1 y de 1,95 a 5,30 en la zona 2.

Desde el punto de vista varietal, 'Arbequina' es la variedad más precoz en ambas zonas y en las dos campañas.

Si se tienen en cuenta las dos zonas y las dos campañas, la clasificación de las variedades estudiadas según su madurez sería la siguiente:

Campaña 2010/11:

- Clasificación de las variedades según su madurez en la zona 1: 'Arbequina', 'Menara', 'Haouzia' y 'Picholine marocaine'
- Clasificación de las variedades según su madurez en la zona 2: 'Arbequina', 'Menara', 'Picholine marocaine' y 'Haouzia'

Campaña 2011/12:

- Clasificación de las variedades según su madurez en las zonas 1 y 2: 'Arbequina', 'Picholine marocaine', 'Haouzia' y 'Menara'

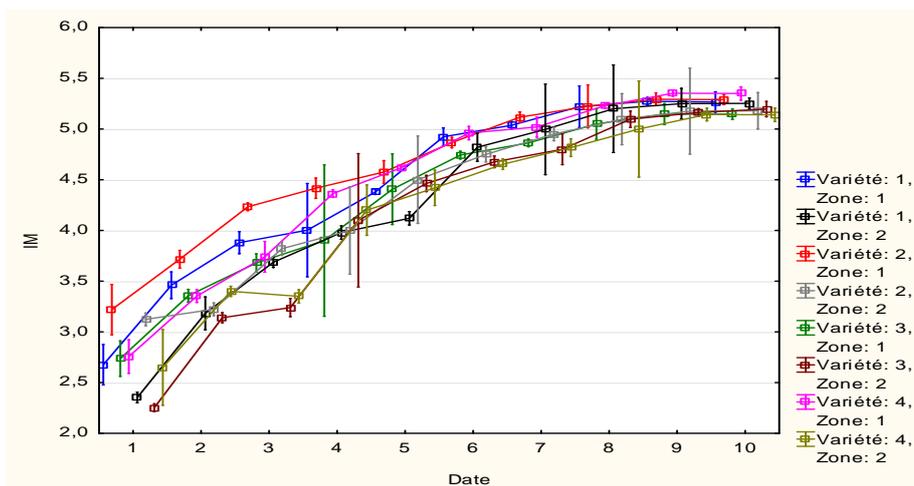


Figura 1. Evolución del índice de madurez de las aceitunas de cuatro variedades de olivo cultivadas en dos zonas de la región marroquí de Sais (zona 1: Ain Taoujdate y zona 2: Ait Ouallal) (campaña 2010/11).

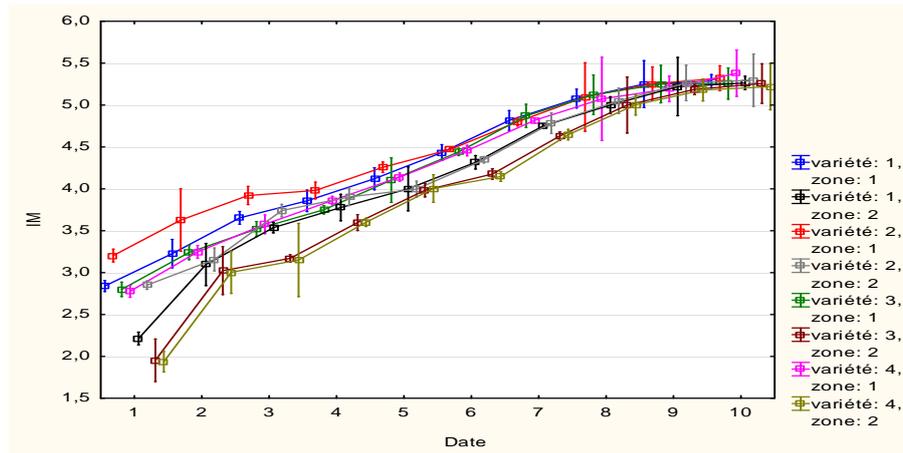


Figura 2. Evolución del índice de madurez de las aceitunas de cuatro variedades de olivo cultivadas en dos zonas de la región marroquí de Sais (zona 1: Ain Taoujdate y zona 2: Ait Ouallal) (campaña 2011/12).

3.2. Características carpométricas

Los datos consignados en la figura 3 (a, b, c, d, e, f) muestran la evolución de las características carpométricas de cuatro variedades ('Picholine marocaine', 'Arbequina', 'Haouzia' y 'Menara').

Los resultados indican que el peso fresco de las aceitunas aumenta a lo largo de la maduración, hasta alcanzar su peso máximo con la madurez completa. Esta tendencia también ha sido descrita por Atouati (1991). Los valores observados para el peso fresco de los frutos, la pulpa y los huesos en la zona 2 son ligeramente superiores a los registrados en la zona 1.

Desde el punto de vista varietal, en las dos zonas y durante las dos campañas (2010/11 y 2011/12) las aceitunas de la variedad 'Picholine marocaine' presentan, respectivamente, el peso fresco más elevado (4,23 g y 4,36 g, 4,26 g y 4,43 g), seguidas por las aceitunas de la variedad 'Haouzia' (2,83 g y 3,42 g, 2,59 g y 2,653 g), 'Menara' (2,56 g y 2,57 g, 2,59 g y 2,65 g) y 'Arbequina' (1,85 g y 1,85 g, 1,85 g y 1,94 g). Los mismos resultados han sido descritos por Sweeney (2005) para 'Arbequina'.

Los mismos resultados se obtienen para la pulpa: el fruto de 'Picholine marocaine' parece ser el más rico en pulpa, mientras que el fruto de 'Arbequina' es el menos carnoso. Las otras variedades presentan un porcentaje intermedio de pulpa, acercándose el peso de la misma al de la variedad 'Picholine marocaine'.

Según el estudio realizado por Lachir y Sidi Baba (1994), tras un estado de madurez avanzado (IM > 5), se asiste a una disminución del peso de los frutos y de la pulpa en base a una muestra de 100 aceitunas. Esta disminución se debe a una pérdida importante de agua en los frutos. Esta tendencia no se ha podido observar en nuestro caso durante las

dos campañas estudiadas. Cabe explicar esta diferencia por el hecho de que los olivares objeto de estudio se encuentran en régimen de riego (goteo) y por las condiciones climáticas favorables, que habrían disminuido la intensidad de transpiración.

Según las categorías definidas por Del Río y Caballero (1994) (muy bajo: < 0,2; bajo: 0,2 - 0,4; medio: 0,4 - 0,6; alto: 0,6 - 0,8; muy alto: > 0,8), el peso fresco del hueso es bajo para 'Arbequina', 'Haouzia' y 'Menara', y medio para 'Picholine marocaine'. Durante los dos años de estudio y en ambas zonas, las cuatro variedades presentan una relación pulpa/hueso media comprendida entre 4,08 y 7,93. En relación con este criterio, Del Río y Caballero (1994) establecieron las siguientes categorías: 1) baja (< 5,0), 2) media (5,0 - 7,5), 3) alta (7,5 - 10,0) y 4) muy alta (> 10,0). La relación pulpa/hueso es baja para 'Arbequina', media para 'Picholine marocaine' y 'Menara', y alta para 'Haouzia'.

Los frutos de 'Picholine marocaine' presentan un peso elevado, un tamaño más o menos grande y una pulpa que se separa fácilmente del hueso (Castañeda *et al.*, 2000), las variedades 'Haouzia' y 'Menara' son variedades seleccionadas a partir de 'Picholine' y se caracterizan por tamaños medios, por lo que son variedades de doble uso (aceite y aceitunas de mesa), mientras que la variedad 'Arbequina' es una aceituna para aceite. Se trata de una variedad rústica por su resistencia al frío y su tolerancia a la salinidad, aunque puede verse afectada por clorosis férrica en suelos calcáreos. Además, se caracteriza por una elevada capacidad rizogénica y por una entrada en producción precoz. Su época de floración es intermedia y es autocompatible. Esta variedad es particularmente

apreciada por su producción elevada y constante (Consejo Oleícola Internacional, 2000). En términos generales, la olivicultura siempre se ha interesado por diversos caracteres agronómicos

y tecnológicos. Los cultivares preferidos son los que presentan frutos grandes, y los destinados al aderezo deben presentar una elevada relación pulpa/hueso (Hannachi et al., 2006).

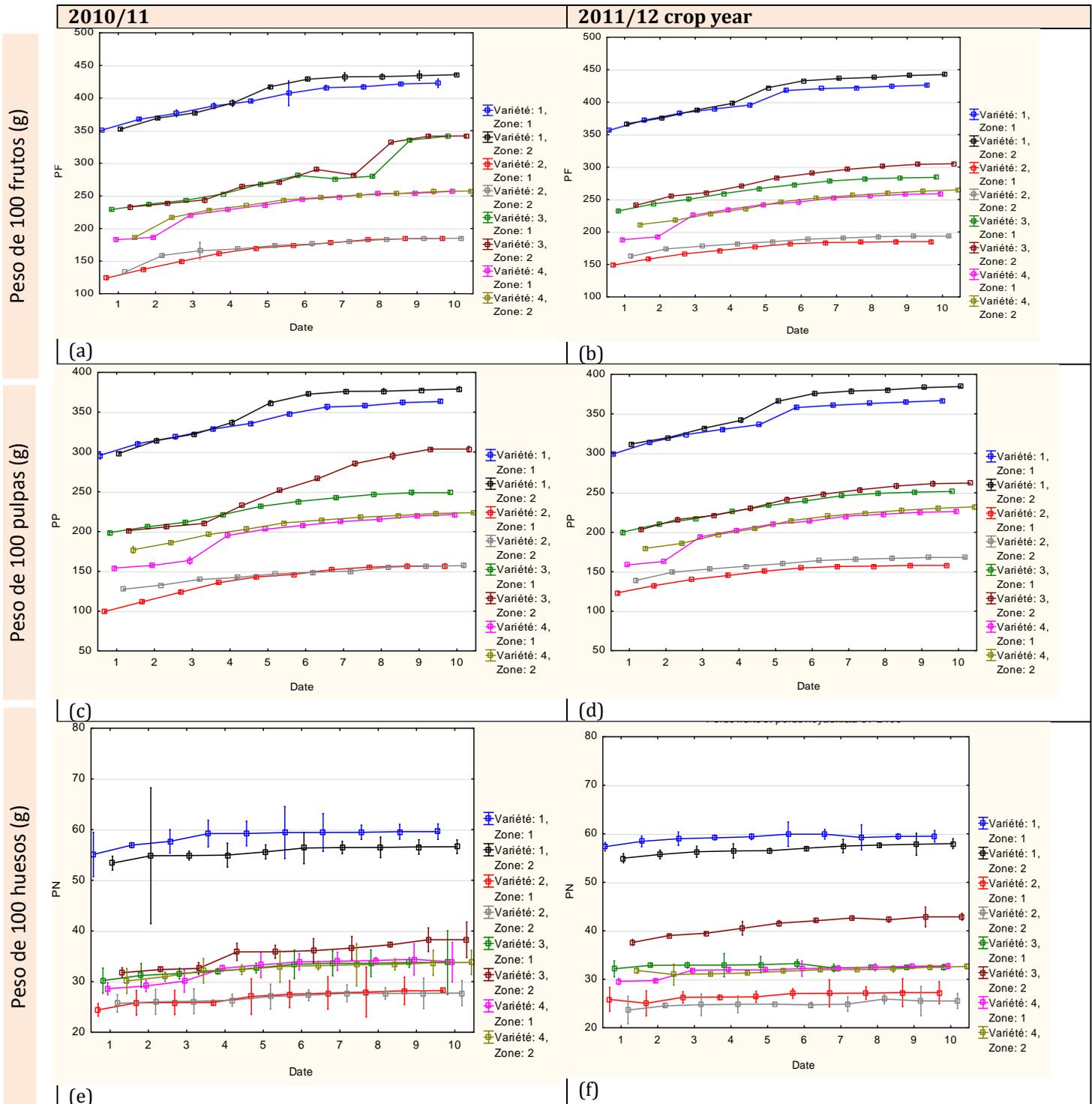


Figura 3 (a, b, c, d, e, f). Evolución de las características carpométricas de las aceitunas de cuatro variedades cultivadas en la región de Sais (Marruecos).

Contenido de aceite

El contenido de aceite de las aceitunas varía en función de la variedad, la fecha de recolección y la zona de cultivo. Este parámetro no constituye un criterio para la determinación de la calidad del aceite, sino un criterio que permite determinar la fecha óptima de recolección.

Desde el punto de vista varietal, en ambas zonas el contenido máximo de aceite no presenta una gran diferencia entre las variedades marroquíes, ya que oscila entre el 20,10% y el 21,20%, mientras que en la variedad 'Arbequina' varía entre el 17,56% y el 18,75%.

En relación con la fecha de recolección, los resultados demuestran que los rendimientos máximos se observaron a partir del 1 de diciembre en la zona 1 (Ain Taoujdate) y a partir del 7 de diciembre en la zona 2 (Ait Ouallal) durante las dos campañas de estudio (figuras 4 y 5), fechas en las que el índice de madurez de todas las variedades está en torno a 4. Esto confirma los resultados ya obtenidos por autores anteriores, que notaron una diferencia en el contenido de aceite entre las fechas de las tomas de muestras para cinco clones de 'Picholine marocaine' (Walali *et al.*, 1984). El Antari (2006) también refirió esta diferencia entre 'Menara' y 'Haouzia' en las fechas de toma de muestras de los meses de octubre y noviembre. La

biosíntesis del aceite se produce rápidamente entre el estado de pigmentación verde de las aceitunas y el momento en que adquieren un color totalmente negro, momento al que sigue una fase de estabilización del contenido de aceite (Uceda *et al.*, 1975; Suárez, 1984; y Civantos, 1999) e incluso una pequeña disminución del mismo en los estados más avanzados de madurez (Lachir *et al.*, 1994; El Cadi *et al.*, 1998; y Faqih *et al.*, 1999). Esta disminución del contenido de aceite puede atribuirse a la acumulación de la materia seca en las aceitunas en fase de madurez avanzada, pero también a las lipasas endógenas (activas en el estado de pigmentación negra), que hidrolizan los triglicéridos y los ácidos grasos (Harrar, 2007).

Estos cambios en la evolución permiten detectar el periodo en que el rendimiento de aceite es máximo y, por tanto, se puede determinar la fecha óptima de recolección.

Por lo que respecta a la zona de cultivo, los resultados obtenidos muestran que las variedades estudiadas en la zona 2 presentan un contenido de aceite superior al encontrado en la zona 1 en las dos campañas estudiadas (Figuras 4 y 5). Civantos (1999) atribuye este hecho a la intensidad de la lipogénesis, que es un carácter genético, pero también dependiente de las condiciones edafoclimáticas y del manejo del olivar.

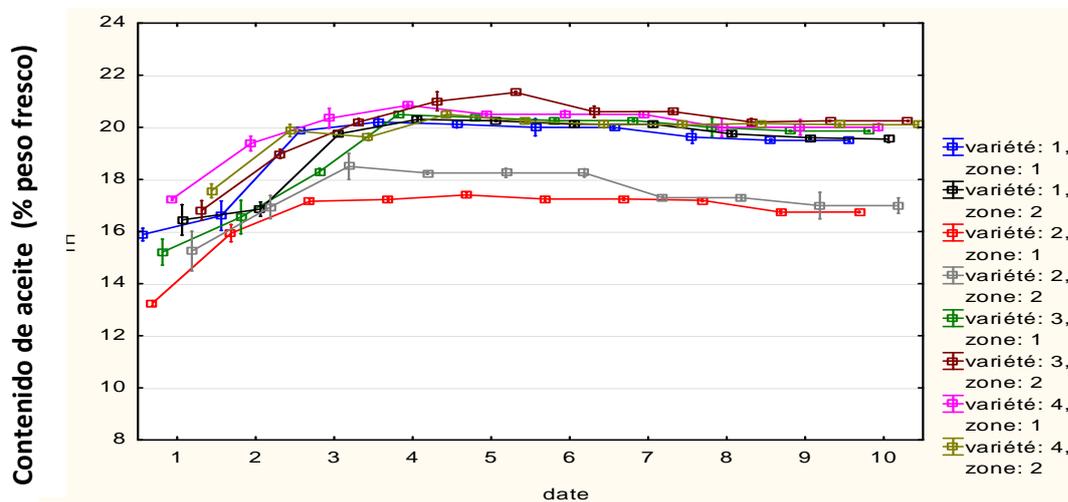


Figura 4. Evolución del contenido de aceite de las aceitunas de cuatro variedades de olivo cultivadas en dos zonas de la región marroquí de Sais (campaña 2010/11).

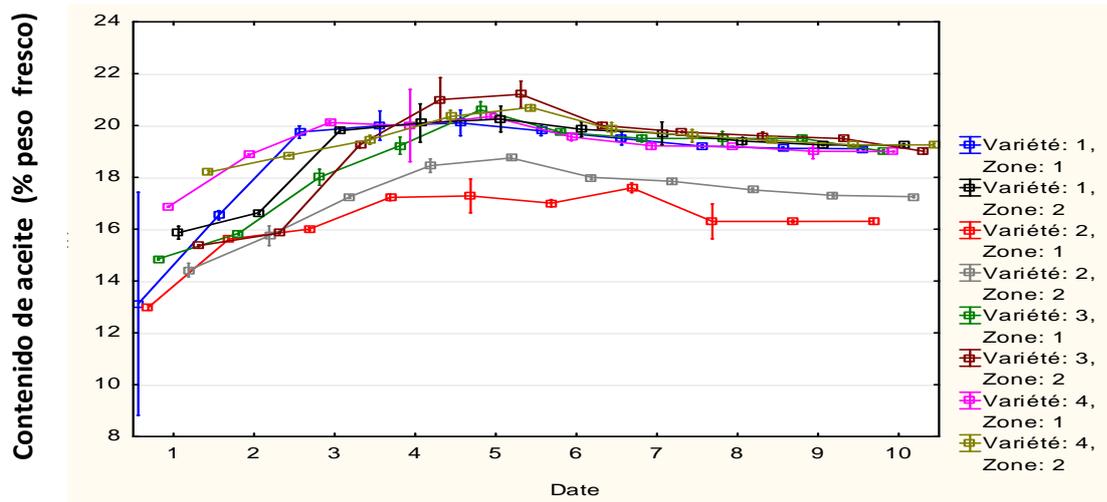


Figura 5. Evolución del contenido de aceite de las aceitunas de cuatro variedades de olivo cultivadas en dos zonas de la región marroquí de Sais (campaña 2011/12).

3.4. Acidez libre

Las figuras 6 y 7 representan la acidez (expresada en porcentaje de ácido oleico) de las muestras de aceite de oliva procedentes de las cuatro variedades estudiadas en el estado de madurez. Todos los aceites analizados, independientemente de la zona de procedencia, se clasifican en la categoría «aceite de oliva virgen», ya que el contenido de ácidos grasos libres de las muestras analizadas no superó el 0,8%.

Durante la campaña 2010/11, las muestras analizadas demostraron una ligera diferencia entre los aceites procedentes de las variedades de la zona 2 y los de la zona 1 en el sentido de que la acidez de los aceites de la zona 1 es superior a la de los aceites de la zona 2. La misma tendencia se registró en la campaña 2011/12, con excepción de la variedad 'Arbequina'. En esta última se observó un porcentaje de acidez bastante elevado en la zona de Ait Ouallal frente a la zona de Ain Taoujdate. Esto puede atribuirse a la tecnología de molturación empleada y al tiempo de espera de las aceitunas antes de la misma.

Los resultados también muestran que la acidez de los aceites 'Arbequina' es elevada durante las dos

campañas y en ambas zonas. Además, esta acidez es más elevada en los aceites de la zona 1 (Ain Taoujdate) que en los aceites de la zona 2 (Ait Ouallal).

El papel que desempeña la variedad es bastante importante, puesto que afecta a los niveles de polifenoles y de tocoferoles de los aceites (Alessandri, 1997). Estos compuestos determinan la estabilidad del aceite, su resistencia a la oxidación y, en consecuencia, su conservación (Çavusoglu *et al.*, 1994).

La influencia del suelo en la calidad del aceite de oliva es un fenómeno bastante complejo. Varios factores, como la naturaleza del terreno, el pH y la composición química, entran en juego y pueden influir en la calidad del aceite (El Murr, 2005).

En general, los suelos fértiles producen aceites menos aromáticos que los suelos con menos nutrientes y árboles menos productivos (Çavusoglu *et al.*, 1994). Además, los aceites procedentes de olivares situados en suelos calcáreos presentan una menor acidez que los procedentes de olivares cultivados en suelos arcillosos.

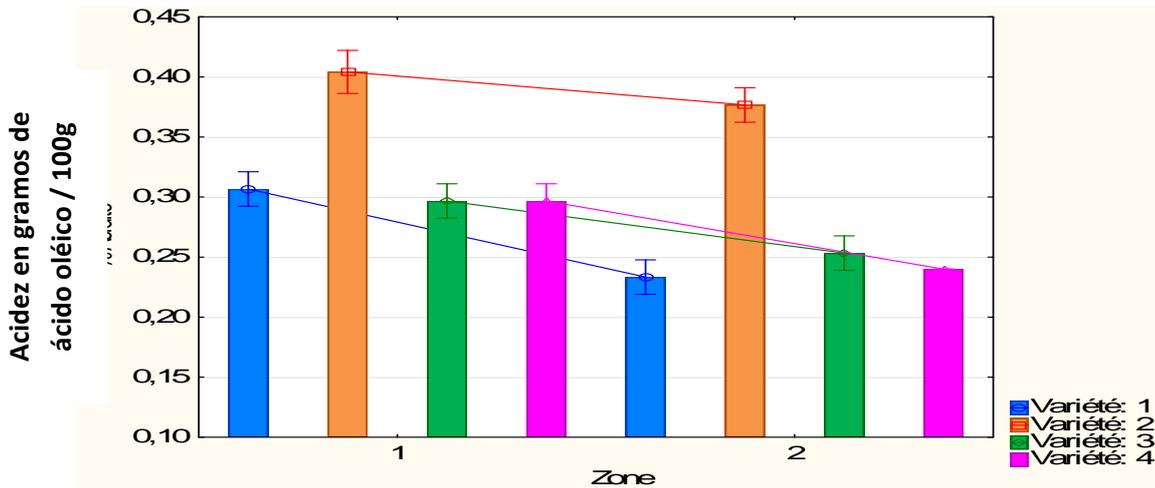


Figura 6. Variación de los niveles de acidez del aceite de oliva de cuatro variedades cultivadas en dos zonas diferentes (campaña 2010/11).

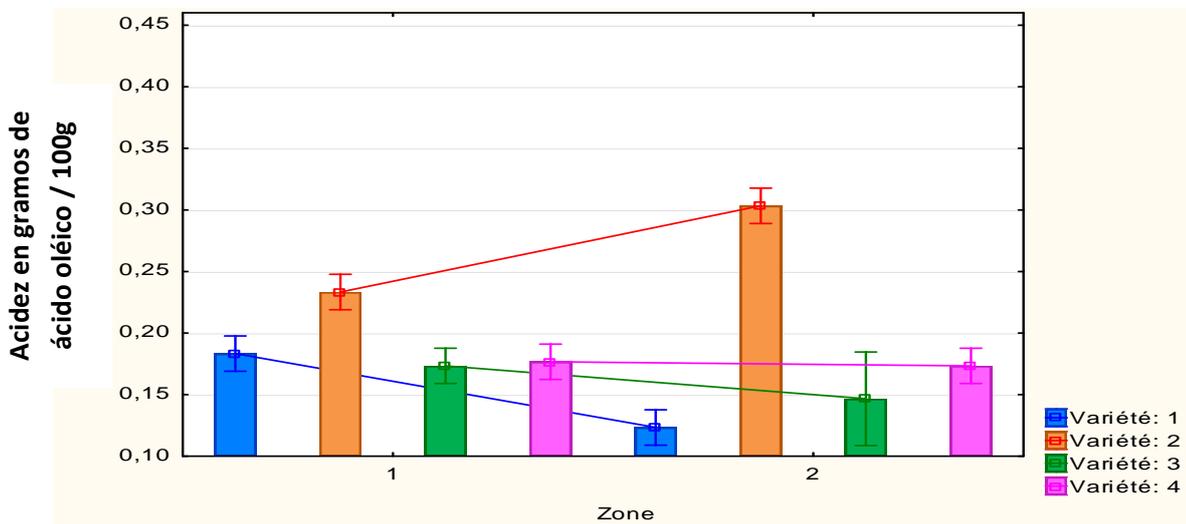


Figura 7. Variación de los niveles de acidez del aceite de oliva de cuatro variedades cultivadas en dos zonas diferentes (campaña 2011/12).

3.5. Índice de peróxidos (IP)

El índice de peróxidos es el número de hidroperóxidos formados en una materia grasa durante su conservación e informa sobre su oxidación.

Los resultados de los análisis incluidos en las Figuras 8 y 9 muestran que los contenidos de peróxidos oscilan entre 4,29 y 6,06 meq O₂/kg de aceite en las cuatro variedades dentro de las dos zonas de estudio. Si se comparan estos valores con los de la norma comercial del COI, se constata además que todas las muestras analizadas cumplen con la norma, lo cual permite clasificar estos aceites en la categoría «virgen extra» (IP ≤

20). Estos valores indican que el aceite se extrajo rápidamente de las aceitunas tras su cosecha.

Atendiendo a criterios geográficos, los resultados obtenidos para la campaña 2010/11 muestran que los aceites de las variedades 'Arbequina' y 'Haouzia' de la zona 1 presentan unos índices de peróxidos superiores a los de las mismas variedades en la zona 2, mientras que ocurre lo contrario en las variedades 'Picholine marocaine' y 'Menara'. En la campaña 2011/12, los aceites de las cuatro variedades estudiadas en la zona 1 presentan unos índices de peróxidos ligeramente superiores a los de las mismas variedades estudiadas procedentes de la zona 2.

En general, los resultados muestran que los IP de los aceites de las cuatro variedades son más elevados en la campaña 2010/2011 que en la campaña 2011/2012, lo cual se debe a la existencia de compuestos peroxidados, ya que la oxidación del aceite de oliva comienza tras la recogida de las

aceitunas del árbol y continúa durante su almacenamiento y posterior extracción (Bouhadjra, 2011). Tanouti *et al.* (2011) atribuyen esta mejora a la eficacia de la orientación técnica dada a los olivicultores y unas buenas prácticas oleícolas.

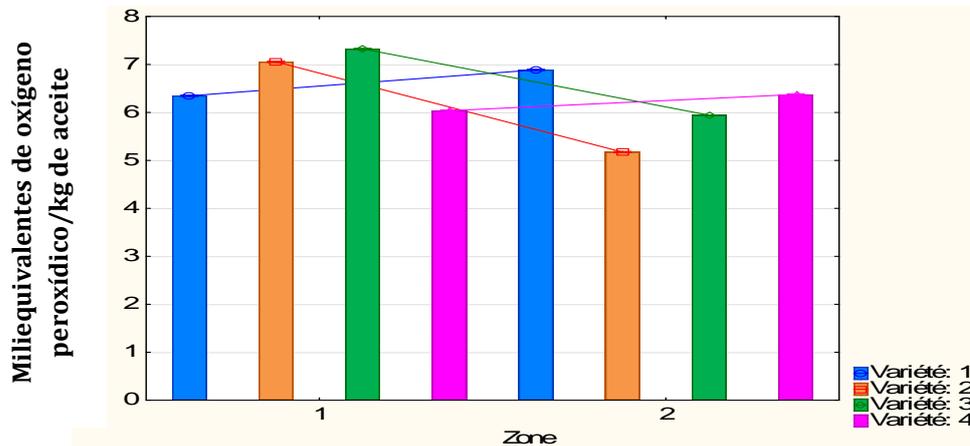


Figura 8. Índice de peróxidos del aceite de oliva de cuatro variedades cultivadas en dos zonas diferentes (2010/11).

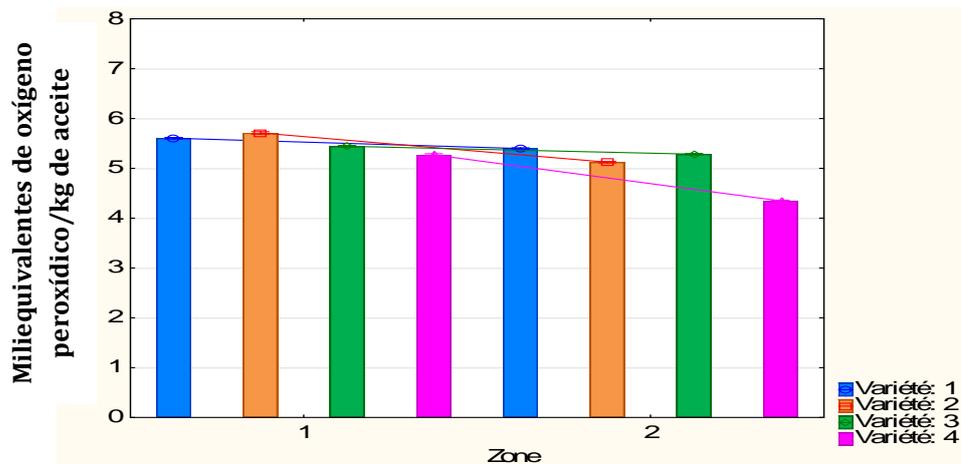


Figura 9. Índice de peróxidos del aceite de oliva de cuatro variedades cultivadas en dos zonas diferentes (2011/12).

3.6. Absorbancia en el ultravioleta

Unos valores de IP ≤ 20 meq O₂/kg de aceite no siempre significan ausencia de oxidación. La determinación de los coeficientes de absorbancia (K₂₃₂, K₂₇₀) en el ultravioleta informa de la presencia o la ausencia de productos de oxidación secundaria en el aceite. Los hidroperóxidos de los primeros estadios de la oxidación absorben a 232 nm, mientras que los productos de la oxidación secundaria, como las cetonas insaturadas y dicetonas absorben a unos 270 nm (Ollé, 2002; Jeantet *et al.*, 2006).

La absorbancia en el ultravioleta sirve para evaluar el estado de conservación del aceite. Sirve también

como indicador de la sensibilidad del método de extracción y de la oxidación por sobreexposición del aceite al aire durante la molturación. Cuanto menor sea la temperatura de extracción ($< 28^\circ$) y menor contacto con el aire se produzca durante la extracción, menores serán los valores de los coeficientes K₂₃₂ y K₂₇₀.

Los resultados obtenidos (Figura 10) demuestran que las muestras de aceite de oliva de las campañas 2010/11 y 2011/12 presentan unas absorbancias en el ultravioleta que respetan los valores recomendados por la norma del COI (COI/T.15/NC n° 3/Rev.5/2010): K₂₃₂ $\leq 2,5$; K₂₇₀ $\leq 0,25$ y $\Delta K \leq 0,01$. Los valores de la absorbancia K₂₃₂ y K₂₇₀ cumplen con los límites establecidos en la

norma del COI para clasificar los aceites en la categoría «aceite de oliva virgen extra».

La comparación de los valores medios de las absorbancias en el ultravioleta en las dos campañas oleícolas (**Figura 10**) y en ambas zonas no revela ninguna diferencia entre las zonas. Ranalli *et al.* (1996), y Kiritsakis (1998) señalaron que el origen geográfico no tiene ninguna influencia significativa sobre estos parámetros

analíticos, que fundamentalmente se ven afectados por factores que producen daños en los frutos, como la mosca del olivo, el material elegido para la recolección y el transporte y el almacenamiento de las aceitunas.

Desde el punto de vista varietal, los valores de la absorbancia K_{232} y K_{270} para la variedad 'Arbequina' son superiores a los de las demás variedades.

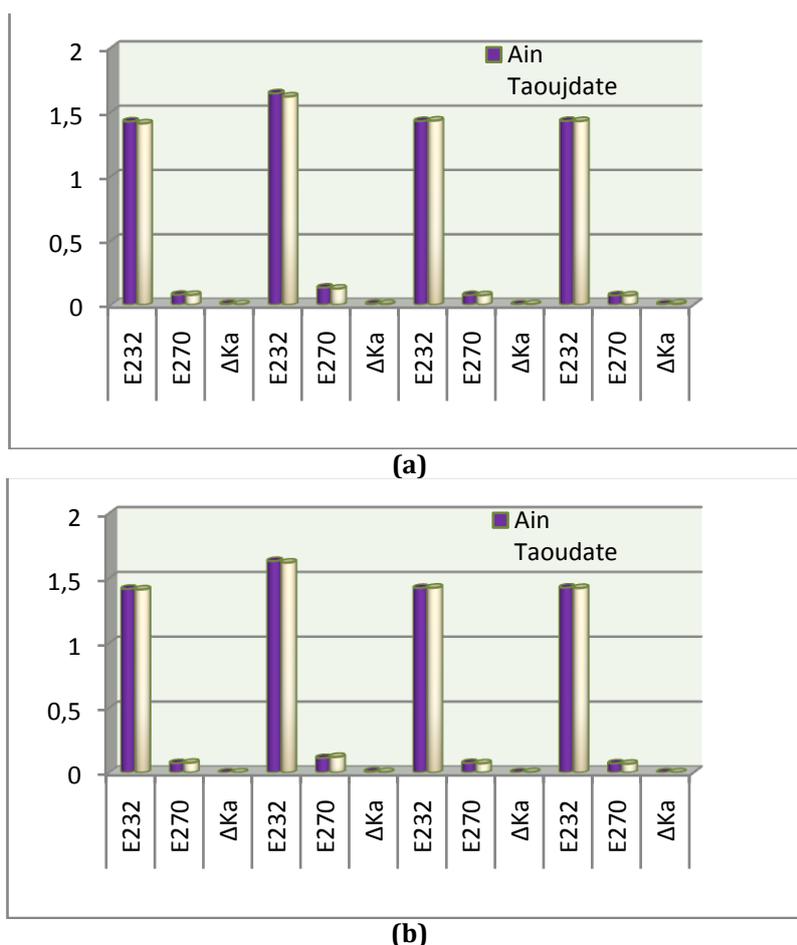


Figura 10 (a, b). Valores medios de la absorbancia en el ultravioleta K_{232} , K_{270} y ΔK de los aceites de oliva de cuatro variedades durante dos campañas (a: campaña 2011/2012, b: campaña 2010/2011).

3.7. Composición de ácidos grasos

La composición de triglicéridos del aceite de oliva varía en función del porcentaje de los distintos tipos de ácidos grasos en cada cultivar. El ácido graso principal es el ácido oleico, que constituye el ácido graso predominante en el aceite de oliva, seguido en grado de importancia por el ácido linoleico y, a continuación, por el ácido palmítico. Estos ácidos grasos constituyen un parámetro importante para la determinación de la calidad y la autenticidad del aceite de oliva.

Del examen de las **Tablas 1 y 2** se desprende que la composición de ácidos grasos de los aceites de oliva sometidos a ensayo es variable y se ve muy influenciada por la variedad de aceituna.

Diversos factores, como el grado de madurez de las aceitunas, el clima y la variedad, afectan al perfil de la composición de ácidos grasos del aceite de oliva (Bruni *et al.*, 1994; García *et al.*, 1996; Ollé, 2002; Judde, 2004). Algunos autores han utilizado este perfil como parámetro de clasificación de los aceites de oliva según su origen (Ranalli *et al.*, 1997), mientras que otros han observado

variaciones mínimas en el porcentaje del ácido graso principal (C18:1) en la misma variedad de olivo, inclusive cuando se cultiva en lugares diferentes (USAID/Marruecos, 2006).

Los resultados de los análisis de los aceites en las dos zonas de estudio y durante las dos campañas (2010/11 y 2011/12) muestran que el porcentaje de ácido oleico, principal ácido graso del aceite de oliva, es menor para 'Arbequina': (64,37% y 63,58%; 65,48% y 62,42%), ligeramente elevado en 'Picholine marocaine' (76,80% y 76,71%; 76,80% y 76,62%) e intermedio en 'Haouzia' y 'Menara'.

Durante las dos campañas y en las dos zonas de estudio, los porcentajes más elevados de ácido linoleico y ácido palmítico se observan en 'Arbequina'.

El contenido de ácidos grasos saturados (AGS) varía en las dos campañas y oscila entre el 12,27% ('Haouzia') y el 19,21% ('Arbequina') durante la campaña 2010/2011, y entre el 12,27% ('Menara') y el 18,85% ('Arbequina') durante la campaña 2011/2012. De igual modo, el porcentaje de ácidos grasos insaturados (AGI) varía ligeramente en función de la variedad. En la variedad 'Arbequina' oscila entre el 80,4% y el 82,8% durante la campaña 2010/11, y entre el 80,68% y el 81,34% durante la campaña 2011/12, siendo ligeramente superior en la zona 2. Las variedades que presentan un mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados (AGI) son 'Picholine marocaine', 'Haouzia' y 'Menara'. Este porcentaje oscila entre el 85,53% y el 88,76% en ambas zonas y durante las dos campañas de estudio.

Tabla 1. Composición de ácidos grasos de los aceites de las cuatro variedades de olivo estudiadas (porcentaje de ácidos grasos totales [AGT]) (norma del COI [1998]) (campaña 2010/11)

Variedades estudiadas	Nombre																					
	C16-0		C16-1		C17-0		C17-1		C18-0		C18-1		C18-2		C18-3		C20-0		C20-1		C22-0	
	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2
'P.M.'	10.7	11.56	0.69	1.27	0.1	0.02	0.1	0.1	2.2	2.2	76.8	76.71	9.4	9.4	0.88	0.88	0.3	0.3	0.4	0.4	0	0
'Arbeq.'	16.2	17.21	1.69	2.1	0.09	0.1	0.2	0.2	1.6	1.7	64.37	63.58	13.12	15.9	0.72	0.72	0.2	0.2	0.3	0.3	0	0
'Haou.'	9.82	10.69	0.87	0.66	0.06	0.03	0.04	0.08	2.1	2.31	75.5	75.25	10.6	9.41	0.82	0.8	0.29	0.21	0.35	0.35	0	0
'Mena.'	9.85	11.26	0.86	0.75	0.05	0.04	0.04	0.09	2.1	2.32	74.66	75.2	10.62	9.42	0.81	0.79	0.29	0.21	0.34	0.36	0	0
	7.5 - 20		0.3 - 3.5		≤ 0.3		< 0.3		0.5 - 5		55 - 83		3.5 - 21		< 1		≤ 0.6		≤ 0.3		≤ 0.2	
	Límites para el total de ácidos grasos																					

Tabla 2. Composición de ácidos grasos de los aceites de las cuatro variedades de olivo estudiadas (porcentaje de ácidos grasos totales [AGT]) (norma del COI [1998]) (campaña 2011/12)

Variedades estudiadas	Nombre																					
	C16-0		C16-1		C17-0		C17-1		C18-0		C18-1		C18-2		C18-3		C20-0		C20-1		C22-0	
	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2	Area 1	Area 2
'P.M.'	10.88	9.37	0.71	0.7	0.1	0.02	0.1	0.1	2.18	2.24	76.8	76.62	9.38	9.4	0.91	0.88	0.32	0.3	0.29	0.4	0	0
'Arbeq.'	16.22	16.79	1.54	2.1	0.1	0.1	0.22	0.2	1.63	1.76	65.48	62.42	12.38	15.6	0.75	0.72	0.2	0.2	0.31	0.3	0	0
'Haou.'	10.25	10.15	0.89	0.66	0.06	0.03	0.05	0.09	2.12	2.31	75.77	75.2	10.75	9.41	0.86	0.8	0.32	0.21	0.36	0.36	0	0
'Mena.'	9.85	9.7	0.86	0.65	0.05	0.04	0.04	0.1	2.16	2.32	74.83	74.2	10.62	9.42	0.81	0.79	0.29	0.21	0.34	0.37	0	0
	7.5 - 20		0.3 - 3.5		≤ 0.3		< 0.3		0.5 - 5		55 - 83		3.5 - 21		< 1		≤ 0.6		≤ 0.3		≤ 0.2	
	Límites para el total de ácidos grasos																					

3.8. Contenido de esteroides

Los resultados del análisis muestran que los contenidos de esteroides de las cuatro variedades estudiadas durante las dos campañas de estudio se encuentran dentro de los valores de las normas del COI (2011).

En las **Tablas 3 y 4** se puede observar la prevalencia, en todas las variedades estudiadas, del β-sitosterol, cuyos porcentajes varían entre el 78,82% y el 85,56% durante la campaña 2010/11, y entre el 79,12% y el 87,6% durante la campaña 2011/12. El porcentaje inferior se observa en la variedad 'Arbequina'. Sin embargo, cabe señalar que el aceite de oliva es el único aceite que

contiene una cantidad especialmente alta de β -sitosterol, sustancia que dificulta la absorción intestinal del colesterol (ONH, 2009).

En lo referente al colesterol, se constata que la variedad 'Arbequina' registró un valor inferior (de 0,02 a 0,03) al de las otras variedades estudiadas. El valor más alto de este componente se encuentra en el cultivar 'Haouzia'. Los valores de los cultivares 'Picholine marocaine' y 'Menara' son intermedios.

El valor más elevado de campesterol se observó para el aceite de 'Arbequina', en ambas zonas y en las dos campañas. El porcentaje de campesterol siempre es superior al de estigmasterol. El

contenido total de esteroides y la composición esteróica se encuentran dentro de los intervalos indicados por el COI (2011) y la CE (2002).

El estigmasterol se encuentra en todos los aceites de las variedades estudiadas, con contenidos conformes con los valores indicados en la última versión de la norma del COI (COI/T.15/NC nº 3). En ambas campañas, este componente presenta unos niveles más elevados en la variedad 'Arbequina'.

En el caso del Δ -5-avenasterol, el Δ -7-estigmasterol y el Δ -7-avenasterol, a pesar de las variedades interregionales, sus valores se encuentran dentro de los límites previstos por el COI (2009).

Tabla 3. Contenido de esteroides de los aceites de cuatro variedades de olivo (campaña 2010/11)

Variedades estudiadas	Ácido													
	Colesterol		Campesterol		Estigmasterol		β -sitosterol		Δ -5-avenasterol		Δ -7-estigmasterol		Δ -7-avenasterol	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
P. mar.	0,1	0,09	2,8	2,7	0,6	0,6	85,01	84,86	6,97	6,95	0,3	0,29	0,3	0,27
Arbeq.	0,02	0,02	3,7	3,6	1	0,97	79,12	78,82	6,56	6,54	0,36	0,37	0,4	0,36
'Haouzia'	0,2	0,08	2,6	2,45	0,76	0,58	85,5	85,46	5,88	5,87	0,2	0,18	0,36	0,34
'Menara'	0,08	0,09	3,13	3,22	0,62	0,6	85,56	85,41	5,74	5,8	0,2	0,17	0,36	0,33
	$\leq 0,5$		≤ 4		≤ 4		80 - 90				$\leq 0,5$			
	Límites establecidos en la norma COI													

Tabla 4: Contenido de esteroides de los aceites de cuatro variedades de olivo (campaña 2011/12)

Variedades estudiadas	Ácido													
	Colesterol		Campesterol		Estigmasterol		β -sitosterol		Δ -5-avenasterol		Δ -7-estigmasterol		Δ -7-avenasterol	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
P. mar.	0,1	0,08	3	3	0,6	0,6	85,01	86,58	6,97	7,76	0,3	0,3	0,3	0,3
Arbeq.	0,02	0,03	3,9	3,72	0,9	0,9	79,12	81,45	6,56	6,32	0,36	0,39	0,4	0,4
'Haouzia'	0,08	0,09	3,2	3,3	0,62	0,59	85,5	86,85	5,88	5,98	0,2	0,3	0,36	0,3
'Menara'	0,08	0,09	3,03	3,4	0,65	0,74	85,5	87,6	5,88	5,62	0,2	0,36	0,36	0,34
	$\leq 0,5$		≤ 4		≤ 4		80 - 90				$\leq 0,5$			
	Límites establecidos en la norma COI													

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en nuestras condiciones experimentales se observa que el peso fresco de las aceitunas aumenta a lo largo de la maduración hasta alcanzar su peso máximo con la

madurez completa. Este peso es superior en la variedad 'Picholine marocaine'.

Los rendimientos de aceite máximos de las cuatro variedades estudiadas se registraron a partir del 1

de diciembre en la **zona 1 (Ain Taoujdate [El Hajeb])** y a partir del 7 de diciembre en la **zona 2 (Ait Ouallal [Mequínez])**, fechas en las que el índice de madurez de todas las variedades está en torno a 4.

Por lo que se refiere a la acidez, los valores observados en la campaña 2010/11 en los aceites procedentes de las variedades de la zona 2 eran ligeramente inferiores a los de las mismas variedades en la zona 1. La misma tendencia se observó en la campaña 2011/12, con excepción de la variedad 'Arbequina'.

En relación con el contenido de peróxidos, los resultados demuestran que el IP de los aceites de las cuatro variedades es, en general, más elevado en la campaña 2010/2011 que en la campaña 2011/2012. Este índice oscila entre 4,29 y 6,06 meq O₂/kg. Se trata de valores conformes con la norma del COI (IP ≤ 20).

Al comparar los valores medios de las absorbancias en el ultravioleta de los aceites de las cuatro variedades estudiadas en las dos zonas y durante las dos campañas no se desprende ninguna diferencia entre ambas zonas.

Durante las dos campañas y en las dos zonas de estudio, la composición de ácidos grasos de los aceites de oliva sometidos a ensayo es variable y se

ve muy influida por la variedad de aceituna. Los porcentajes más elevados de ácidos linoleico y palmítico se observan en 'Arbequina' cuyo contenido de ácido oleico es inferior si se compara con las demás variedades estudiadas.

El aceite de oliva es el único aceite que contiene una cantidad especialmente alta de β-sitosterol, sustancia que dificulta la absorción intestinal del colesterol (ONH, 2009). El cultivar 'Arbequina' se caracteriza por un porcentaje bajo de este esteroide mientras que tiene un nivel alto de campesterol. Estos resultados se observaron en las dos zonas y durante las dos campañas de estudio.

En el caso del Δ-5-avenasterol, el Δ-7-estigmasterol y el Δ-7-avenasterol, a pesar de las variedades interregionales, sus valores se encuentran dentro de los límites previstos por el COI (2009).

En su conjunto, los parámetros cualitativos y cuantitativos varían de una campaña a otra en cada variedad estudiada en función de las zonas geográficas.

En términos generales, las características fisicoquímicas de los aceites analizados permiten su clasificación en la categoría «aceite de oliva virgen», independientemente de la zona de cultivo.

5. BIBLIOGRAFIA

- Aguilera M.P., Beltrán G., Ortega D., Fernández A., Jiménez A., Uceda M., 2005. Characterization of virgin olive oil of Italian olive cultivars: "Frantoio" and "Leccino", grown in Andalusia. *Food Chem.* 89, 387-391
- Association Française Interprofessionnelle de l'Olive. Comité Économique Agricole de l'Olivier, 2003. Les Bonnes Pratiques d'Hygiène pour la fabrication d'Huile d'Olive Vierge. Version indice 7.
- Atouati B.Y., 1991 « Évolution des caractéristiques carpométriques et de la fraction phénolique totale avec le stade de maturité des olives », Mémoire de 3ème cycle Agronomie Option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- Bouhadjra K., 2011. Étude de l'effet des antioxydants naturels et des synthèses sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge, Mémoire de Magistère.
- Bruni U., Cortesi N., Fiorino P. 1994. Influence of agricultural techniques, cultivar and area of origin on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components. *Olivæ*, 53, 28-33.
- Chimi H., Atouati B.Y., 1994. Détermination du stade optimal des olives de la Picholine marocaine par le suivi de l'évolution des polyphénols totaux, *Olivæ* n° 54, p 56-60.
- Chimi H., 2006. Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité. Transfert de technologie en agriculture, bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA., 141, 1-4.
- Chimi H., Ouaouich H., 2007. Guide du producteur de l'huile d'olive (Projet de développement du petit entrepreneariat agro-industriel dans les zones périurbaines et rurales des régions prioritaires avec un accent sur les femmes au Maroc), UNIDO, pp 1-29.
- Cimato A., 1990. « La qualité de l'huile d'olive vierge et les facteurs agronomiques ». *Olivæ* n° 31, pp 20 - 31.
- Civantos L., 1999. Obtención del aceite de oliva virgen. 2nd Edición. Editorial Agrícola Española, Madrid, Spain.
- Conseil oléicole international, 2000. "Catalogue mondial des variétés d'olivier", p.191-95-223.

- Conseil oléicole international. COI/T. 15/NC n° 3/Rév. 6 (2011). Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et huiles de grignons d'olive.
- Çavusoglu A., Oktar A., 1994. Les effets des facteurs agronomiques et des conditions de stockage avant la mouture sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivæ*, n° 52, p 18-24,
- Del Río C., Caballero J., 1994. Caracterización agronómica preliminar de las variedades introducidas en el banco de germoplasma de olivo de Córdoba en 1987. *Revista Fruticultura Profesional*, 62: 9-15.
- Di Giovaccino L., 1996. L'influence des systèmes d'extraction sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivæ*, 63, pp : 52-62.
- El Antari, 2006. Étude de la qualité de l'huile des variétés d'olivier sélectionnées par l'INRA-Maroc. In Hadiddou A., Mrabet R., Oukabli A. (eds), La recherche agronomique et la profession, ensemble pour un développement durable de l'oléiculture nationale, Actes de Journée Olivier Meknès, INRA Procceeding, le 26 Décembre, pp. 66-77.
- El Cadi H., Jamaï M.A., 1998., « Contribution à l'étude de l'amélioration de la qualité de la production oléicole dans la zone d'action de l'ORMVA du Tadla », Mémoire de 3^e cycle Agronomie Option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- El Murr M., 2005. Application des méthodes chimométriques pour la caractérisation des huiles d'olive libanaises en fonction des biotopes.
- Faqih H., Hmama M., 1999. « Contribution à l'amélioration de la qualité de production oléicole dans la zone d'action de l'ORMVA du Tadla », Mémoire de 3^e cycle Agronomie Option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- Fontanazza G., 1988 « Comment cultiver en vue de la qualité de l'huile ». *Olivæ* n°24, pp 36-43.
- Fontozzi P., Montedero G., 1978. « Dosage des composés phénoliques dans les drupes des olives récoltées à différents stades de maturation ». IAA, 1335-1339.
- 'Frantoio' and 'Leccino' grown in Andalusia ; *Food Chemistry*, Vol. 89, 3, February 2005, pp 387-391.
- García J.M., Sellar S., Pérez-Camino M.C., 1996. Influence of Fruit Ripening on Olive Oil Quality , *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44 (11), pp 3516-3520.
- Gutiérrez F, Arnaud T., Garrido A. 2001. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *Journal. Sciences. Food Agriculture*. 81, 1-8.
- Hannachi H., Msallem M., Ben Elhadj S., El Gazzah M., 2006. Influence du site géographique sur les potentialités agronomiques et technologiques de l'olivier (*Olea europaea* L.) en Tunisie. *Comptes Rendus Biologies*, Volume 330, Issue 2, p 135-142.
- Harrar, 2007. Contribution à l'amélioration de la qualité de la production oléicole dans la zone d'action de la DPA de Khénifra. Mémoire de 3^e cycle pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Industries Agricoles et Alimentaires, IAV Hassan II, Rabat.
- Jeanet R., Croguennec T., Schuck P., Brulé G., 2006. *Science des aliments*. Ed. TEC & DOC Lavoisier, Paris. Vol.1, ISBN. 2-7430-0833- 4. p:197-223.
- Judde A., 2004. Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanisme, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelle application ? *OCL- Vol. 11- N. 6*, p: 414-418.
- Kiritsakis A.K., 1998. Composition of olive oil. *In Olive Oil from the tree to the table*. Second Edition. Food and Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, 006611, USA. pp. 113-154.
- Lachir B., Sidi Baba A., 1994. « Diagnostic du secteur oléicole au Maroc, cas de la région de Fès », Mémoire de 3^e cycle d'agronomie, option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- Méthodes ISO citées dans le texte.
- Montedero, G., 1989. Huile: variétés et technologies influencent la qualité. *Olivæ* 29, pp28-30.
- Mouawad M., 2005. Effet de l'altitude, sol et pressoir sur la qualité d'huile d'olive, mémoire de master en biochimie, Usek, pp.1, 7-14, 23-28, Liban.
- Nurhayat, C. 1989. Les facteurs ayant une incidence sur la formation des bourgeons à fleurs chez l'olivier. *Olivæ* N° 27, juin, p 25-27.
- Ollé M., 2002. Analyse des corps gras DGCCRF, Laboratoire interrégional de Montpellier France, Techniques de l'ingénieur.,pp 3325.
- ONH, 2009. Composition chimique de l'huile d'olive.
- Pastor M., Vega V., Hidalgo J., Girona J, 2005. Influencia del riego sobre la calidad del aceite y sobre el comportamiento de la aceituna en el proceso industrial de extracción, p. 165-184. In: Pastor, M. (ed). *Cultivo del olivo con riego localizado*. Mundi-Prensa, Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía.
- Rahmani M., 1996 « Guide des bonnes pratiques de fabrication de l'huile d'olive: unités traditionnelles et industrielles », Département de chimie biochimie alimentaire, IAV Hassan II, Rabat.
- Rahmani M., Lamrini M., Csallany S., 1997, « Mise au point d'une méthode simple pour déterminer

- l'époque de récolte des olives », *Olivæ* n° 69, pp 48-51.
- Ranalli A., De Mattia G., Ferrante M.L., Giansante L., 1997. Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of the oil. Note 1. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 74, 501-508.
- Ranalli A., De Mattia G., Patumi M., Proietti P., 1999. Quality of virgin oil as influenced by origin area. *Grasa y aceites*, Vol. 50, N° 4, pp. 249-259.
- Ranalli A., Angerosa F., 1996. Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. [Journal of the American Oil Chemists' Society](#), Volume 73, Issue 4, pp 417-422
- Règlement (CE) n°796/2002 de la Commission du 6 mai 2002 relatif aux normes de commercialisation de l'huile d'olive. J.O.C.E du 15.05.2002.
- Singleton V.L., Rossi J.A, 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-hosphotungstic acid reagents, *Am. J. Enol. Vitic.*, 16:144-58.
- Suárez M. P., Fernandez-Escobar R., Rallo L., 1984. Competition among fruit in olive. II. Influence of inflorescence or fruit thinning and cross-pollination on fruit set components and crop efficiency. *Acta Horticulturae*, 149:131-143.
- Sweeney, S. 2005. National olive variety assessment – NOVA - Stage 2. Rural Industries Research and Development Corporation Publication No. 05/155, Project No. SAR-47A. T
- Tanouti K., Serghini-Caid H., Chaieb E., Benali A., Harkous M. Elamrani A., 2011. Amélioration qualitative d'huiles d'olive produites dans le Maroc oriental. *Les technologies de laboratoire*, Vol. 6, n° 22.
- Uceda M., Frias L., 1975. Época de recolección, evolución del contenido graso del fruto y de la composición y calidad del aceite. II seminario oleícola internacional. Cordoba.
- USAID/Maroc, 2006. Variétés d'olives de par le monde (de table et huile) comparaisons scientifiques, Ministère de l'Agriculture et du Développement rural, Royaume du Maroc, 56 pages.
- Walali L., Chmitah M., Loussert R., Mahhou A., Boulouha B., 1984. Caractères morphologiques et physiologiques de clones d'olivier, *Picholine marocaine*. *Olivæ* n° 3, p 26-31.
- Wolff J.P., 1968. Manuel d'analyse des corps gras. Edit. Azoulay, Paris.

Caracterización fisicoquímica y estabilidad oxidativa de los aceites de oliva de las variedades 'Picholine marocaine', 'Haouzia', 'Koroneiki' y 'Arbequina' de la región oleícola central de Marruecos (Chauía-Uardiga)

M. Haddam^{1,2}, H. Chimi³, A. El-Antari⁴, M. Zahouily⁵, R. Mouhibi⁵, A. Zaz²,
M. Ibrahim² y A. Amine¹

¹ Laboratoire des Analyses Chimiques et Biocapteurs, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Marruecos.

² Lesieur Cristal, 1, Rue Caporal Corbi 20300 Roches Noires - Casablanca (Marruecos). E-mail: haddam@lesieur-cristal.co.ma or haddam3@hotmail.fr

³ Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II. Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles. B.P 6202 – Instituts, 10101, Rabat, Marruecos. E-mail: chimihammadi@yahoo.fr

⁴ Institut National des Recherches Agronomiques (INRA, Marrakech), Marruecos.

⁵ Laboratoire de Catalyse, Chimie et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Marruecos

RESUMEN

Con el objetivo de caracterizar la producción de aceite de oliva de la región central de Marruecos (Chauía-Uardiga) hemos estudiado, durante dos campañas sucesivas, los aceites de cuatro variedades de aceituna cultivadas en la zona oleícola comprendida entre Settat y Berchid. Las aceitunas se cosecharon entre el 11 y el 18 de noviembre de cada campaña con el mismo índice de madurez y sin cambiar de región.

Tras compararlos con las normas COI/OH/Doc. n°1, de noviembre de 2011, los resultados de todos los análisis realizados indicaron que los aceites obtenidos procedentes de las cuatro variedades estudiadas eran aceites de oliva vírgenes extra sin defectos organolépticos.

En este estudio hemos demostrado que el contenido de fenoles totales, ortodifenoles y tocoferoles, y, por tanto, la estabilidad oxidativa de los aceites de oliva estudiados evaluada mediante Rancimat depende esencialmente de la variedad, teniendo en cuenta que se trata de la misma región y el mismo índice de madurez. El contenido de polifenoles totales varía entre 106 y 478 mg/kg: el porcentaje más elevado en ambas campañas sucesivas se observa en el aceite de oliva elaborado a partir de la variedad 'Picholine marocaine' (313-478 mg/kg), seguido de 'Haouzia' (268-288), mientras que el menor porcentaje se encuentra en el aceite de oliva de 'Arbequina' (106-125). Los ortodifenoles presentan las mismas variaciones que los polifenoles, con unos contenidos de entre 15 y 22 mg/kg.

La estabilidad oxidativa, expresada como tiempo de inducción y medida mediante Rancimat, varía entre 27 h y 40,9 h. El tiempo más elevado se registra en el aceite procedente de la variedad 'Koroneiki' (40,9 h) en la campaña 2009-2010, seguido por el aceite de la variedad 'Picholine marocaine' en la campaña 2009-2010, y el tiempo más corto se observa para el aceite 'Arbequina' (27 h) en la campaña 2008-2009. Se realiza un análisis de la correlación entre la estabilidad oxidativa medida con el método Rancimat y la composición química de los aceites.

Palabras clave: región de Uardiga, aceite de oliva, calidad, caracterización, ACP

1. INTRODUCCIÓN

La producción de aceite de oliva siempre se ha concentrado en los países mediterráneos: España, Italia, Grecia, Turquía, Túnez y Marruecos. La producción en estos países representa más del 90% de la producción mundial. Por otra parte, la calidad comercial del aceite de oliva virgen queda definida, a escala internacional, por la norma del Consejo Oleícola Internacional y por la norma del Codex Alimentarius. Estas normas distinguen cuatro categorías distintas de aceite de oliva virgen: «extra», «virgen», «virgen corriente» y «virgen lampante» que quedan definidos en función de criterios fisicoquímicos (la acidez libre, el índice de peróxidos y la absorbancia en el ultravioleta) y criterios organolépticos. En términos de estabilidad, el aceite de oliva es conocido por su resistencia a los distintos mecanismos de la oxidación, lo cual está fuertemente ligado a su bajo contenido en ácidos grasos poliinsaturados (Velasco *et al.*, 2002) y a la elevada presencia de antioxidantes naturales, principalmente los ortodifenoles, los polifenoles (Idrissi *et al.*, diciembre de 2011/junio de 2012) y los tocoferoles, que obstaculizan la acción de los radicales libres del oxígeno y preservan la calidad (Boskou, 1996) y la estabilidad del aceite durante su conservación.

En Marruecos, el olivar constituye el principal cultivo frutal. Su capacidad para desarrollarse y ser productivo en distintas condiciones de cultivo y su adaptación a las condiciones edafoclimáticas más críticas han permitido su expansión por casi todo el territorio nacional. Sin embargo, la producción marroquí de aceite de oliva solo constituye el 4% de la producción mundial, y el consumo de aceite de oliva en Marruecos es muy bajo, ya que no supera los 2 kg por habitante y año, una cantidad muy inferior a la media de consumo en el Mediterráneo (6 kg en Túnez, 12 kg en España, 14 kg en Italia y 24 kg en Grecia). Pero gracias al plan Marruecos Verde, los esfuerzos realizados han permitido mejorar significativamente la calidad y la percepción del aceite de oliva marroquí en los mercados internacionales. Esto se ha traducido en un fuerte aumento de la producción marroquí, que ha pasado de 75 000 t en 2006/07 a 135 000 t en 2010/2011.

La olivicultura nacional está compuesta principalmente por la variedad-población 'Picholine marocaine', que representa más del 96% del patrimonio oleícola nacional. El resto, es decir, el 4%, está compuesto por distintas variedades, en especial 'Picholine du Languedoc', 'Dahbia' y 'Meslala', que se concentran en terrenos cultivados en régimen de regadío (Haouz, Tadla, El Kelâa) y por algunas variedades españolas, italianas y

griegas, como 'Picual', 'Manzanilla', 'Gordal', 'Frantoio', 'Arbequina', 'Koroneiki', etc. Dentro del programa de mejora varietal, algunos investigadores marroquíes iniciaron, hace algunos años, una prospección de la variedad dominante, es decir, 'Picholine marocaine', a fin de seleccionar los clones que ofrecieran mejores resultados. Estos trabajos dieron lugar a la selección de dos clones interesantes, denominados 'Haouzia' y 'Menara' (Zaher *et al.*, 2011; Indicador macroeconómico y agrícola de Marruecos, 2005).

La zona de estudio del presente trabajo es la región Chauía-Uardiga, que se encuentra en el centro del país y se extiende por una superficie de cerca de 16 510 km². Se trata de una región que se caracteriza por un suelo predominantemente calcimagnésico, con una superficie que presenta un gran potencial agrícola (suelos negros o "tirs" y suelos rojos o "hamri") y con una pluviometría anual no muy alta que raramente supera los 500 mm (la pluviometría media calculada durante cinco años sucesivos es de 333 mm). Esta zona presenta forma de franja y es muy conocida por la producción de cereales, forrajes y leguminosas. Sin embargo, la olivicultura (que representa el 5% de la producción nacional) no se encuentra muy extendida en esta región a pesar de las favorables condiciones edafoclimáticas. Cabe señalar, no obstante, que varios agricultores han llevado a cabo enormes esfuerzos para la implantación y el desarrollo del sector oleícola en la región, que también ha entrado en el punto de mira del Ministerio de Agricultura y Pesca Marítima de Marruecos y que se beneficia de las ventajas que ofrece el plan Marruecos Verde en materia de olivicultura (Monografía sobre agricultura en la región de Chauía-Uardiga, 2009). No obstante, actualmente no existen datos sobre los aceites de oliva elaborados en la zona de Uardiga, con la salvedad de algunas publicaciones (A. Mahhou *et al.*, 2011).

En este contexto, nuestro estudio se centra en la evaluación comparativa de las características fisicoquímicas y de la estabilidad oxidativa de los aceites de oliva procedentes de las variedades cultivadas en una nueva región oleícola de Marruecos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Material vegetal y toma de muestras

Las variedades estudiadas son dos variedades marroquíes, 'Picholine marocaine' y 'Haouzia', y dos variedades extranjeras, 'Arbequina' y 'Koroneiki'. Estas variedades proceden de explotaciones privadas instaladas en la región de

Uardiga, concretamente en los perímetros olivícolas de Settat y Berchid.

Para el muestreo se aplicó el método previsto en la Guía para la determinación de las características de las aceitunas para aceite (COI/OH/Doc. n.º 1, de noviembre de 2011).

Para las cuatro variedades, marcamos con pintura cuatro parcelas compuestas por diez árboles iguales elegidos aleatoriamente. En los olivos de las distintas parcelas elegidas, pertenecientes a tres olivares, tomamos dos lotes de aceitunas por cada variedad objeto de estudio.

2.2. Métodos de análisis

Determinación del estado óptimo de recolección

Esta determinación se realizó según el método descrito por Uceda y Frías (1975), y Arnon *et al.* (2011).

Caracterización fisicoquímica

Los lotes de aceitunas de cada variedad se molturaron en una almazara continua moderna de dos fases. Se conservaron resguardados de la luz cuatro lotes de cinco litros de cada variedad y fueron objeto de análisis fisicoquímicos y de un estudio de estabilidad.

La acidez libre de los aceites de las cuatro variedades, expresada en porcentaje de ácido oleico, y el índice de peróxidos se midieron, respectivamente, según las normas ISO 660 e ISO 3960.

Los coeficientes de extinción específicos¹ en el ultravioleta a 232 nm (K_{232}) y a 270 nm (K_{270}) se calcularon, respectivamente, a partir de la absorción a 232 y 270 nm según el método NF EN ISO 3656 con ayuda de un espectrofotómetro de tipo VARIAN.

El contenido de agua y materias volátiles y el contenido de impurezas se determinaron con las normas ISO 662 e ISO 663, respectivamente.

Contenido de polifenoles y ortodifenoles²: Los fenoles totales se extrajeron con el método descrito por Gutfinger (1981): se disolvieron 10 g de aceite de oliva en 50 ml de hexano en un embudo de decantación para, a continuación, añadir tres veces 20 ml de solución metanólica (metanol/agua al 60/40, v/v). La fase metanólica se recuperó en un matraz aforado de 100 ml y se completó con agua destilada. La determinación de los polifenoles totales se realizó por medio de espectrofotometría utilizando el reactivo de Folin-Ciocalteu y midiendo la absorbancia a 725 nm

según el método Folin-Ciocalteu (Vásquez *et al.*, 1973).

Los ortodifenoles se extrajeron con el método descrito por Tsimidou *et al.* (1992) y validado por A. Amine *et al.* (2012): se disolvieron 25 g de aceite de oliva en 25 ml de hexano en un embudo de decantación para, a continuación, añadir tres veces 15 ml de solución metanólica (metanol/agua al 60/40, v/v). A continuación, se recuperó la fase metanólica en un matraz aforado de 50 ml y se completó con agua destilada. Los ortodifenoles se determinaron mediante espectrofotometría utilizando el molibdato de sodio o de amonio como reactivo y midiendo la absorbancia de las soluciones fenólicas a 370 nm (Denis *et al.*, 2004). Los porcentajes de ortodifenoles y polifenoles se expresan (ppm) en miligramos de ácido cafeico por kg de aceite de oliva.

Contenido de tocoferoles: Los tocoferoles se analizaron por medio de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) según el método ISO 9936: 2006 con una columna de sílice de la marca LiChrospher 100 diol C18, de 250 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro, con micropartículas de 5 µm de diámetro. El aparato HPLC estaba provisto de un detector fluorimétrico con una longitud de onda de excitación de 295 nm, una longitud de onda de emisión de 330 nm y una fase móvil de 3,85% de tetrahidrofurano en n-heptano.

El contenido de ácidos grasos totales³ se determinó tras su transformación en ésteres metílicos obtenidos mediante transesterificación de los triglicéridos con una solución metanólica de hidróxido de potasio. Los ésteres metílicos de los ácidos grasos de las muestras de aceite de oliva se obtuvieron según la norma ISO 5509. Dichos ésteres se analizaron posteriormente mediante cromatografía de gases en las condiciones descritas en ISO 5508:1990, utilizando un cromatógrafo VARIAN con detector de ionización de llama (FID) y provisto de columna capilar (CPWAX) de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura de la estufa: 200°C; temperatura del inyector: 220°C; gas portador: helio a 1,2 ml/min; cantidad inyectada: 1 µl.

La fracción esterólica⁴ se determinó según el método COI/T.20/Doc n.º 10/Rev. 1, tras saponificación con hidróxido de potasio en una solución etanólica. A continuación, se extrajeron las sustancias insaponificables mediante éter etílico y se separó la fracción esterólica del

¹ El método de referencia COI es el método COI/T.20/Doc. n.º 19 – Prueba espectrofotométrica en el ultravioleta (*todos los pies de página han sido insertados por la Secretaría Ejecutiva del COI*)

² El método de referencia COI es el método COI/T.20/Doc. n.º 29 – Determinación de los biofenoles de los aceites de oliva mediante HPLC

³ El método de referencia COI es el método COI/T.20/Doc. n.º 24, 2001 – Preparación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos del aceite de oliva y el aceite de orujo de oliva

⁴ Este método ha sido sustituido por el método COI/T.20/Doc. n.º 3, 2013 – Determinación de la composición y del contenido de esteroides y dialcoholes triterpénicos mediante cromatografía de gases con columna capilar

extracto de insaponificables mediante cromatografía con placas básicas de gel de sílice.

Los esteroides recuperados en el gel de sílice se transformaron en trimetilsililéteres y se analizaron mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo de tipo Varian 3800 provisto de columna capilar no polar de la marca VF-5HT, de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interior y 0,1 µm de diámetro de película. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura de la estufa: 270°C; temperatura del inyector: 300°C; temperatura del detector: 300°C; gas portador: helio a 0,5 ml/min; cantidad inyectada: 1 µl.

2.3. Estabilidad oxidativa mediante Rancimat⁵

La prueba Rancimat está reconocida como método oficial a nivel internacional (norma ISO 6886) y por numerosos países, como Estados Unidos, Japón y Suiza. Para evaluar la estabilidad oxidativa de las cuatro muestras de aceite de oliva, utilizamos la prueba Rancimat, que indica el TIR o tiempo de inducción Rancimat, expresado en horas, y que se corresponde con el tiempo durante el cual la materia grasa resiste al estrés oxidativo. Para ello, colocamos 3 g de aceite de oliva en un tubo en el que va a experimentar termólisis a 110°C, sometándose a un flujo intensivo de aire con un caudal de 10 l/h. Un ordenador conectado al aparato Rancimat registra e indica el valor TIR.

2.4. Análisis organoléptico⁶

La determinación del perfil organoléptico se llevó a cabo según la norma comercial del COI (COI/T.20/Doc n° 15/Rev.4, de noviembre de 2011) y se encargó de la misma un panel de expertos del Instituto Nacional de Investigación Agronómica (INRA) de Marrakech.

2.5. Estudios Estadísticos

Análisis de componentes principales (ACP) de los aceites

Se recogieron los datos sobre los contenidos en polifenoles, ortodifenoles, esteroides, ácidos grasos y tocoferoles de las cuatro muestras estudiadas en cada campaña y se compararon mediante análisis de componentes principales con el software Excel Stat. El análisis de componentes principales se considera el método fundamental para el análisis de datos multidimensionales cuando todas las variables observadas son de tipo numérico y se desea saber si existen relaciones entre las variables y las muestras. Tiene por objeto la descripción de los datos recogidos en un cuadro de «n» filas (individuos) y «p» columnas (variables) (Bouroche y Saporta, 1994; Benabid, 2009).

Medias y desviación típica

Los resultados presentados son las medias de los análisis realizados por duplicado y triplicado. Estos resultados se presentan en forma de media ± desviación típica. Las desviaciones típicas de nuestros resultados se calcularon con software EXCEL 2007.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación del estado óptimo de recolección

El índice de madurez de las cuatro variedades durante las dos campañas varía entre 2,58 y 3,66 (**Tabla 1**). Se trata de valores correspondientes al periodo óptimo de recolección que coinciden con los descritos en la literatura, pues están comprendidos entre 2,8 y 3,5 (Bendriess, 2010). También entran dentro del intervalo (de 2,59 a 3,93) observado por Mahhou *et al.* (2011): se trata del intervalo en el que coinciden el porcentaje de polifenoles más elevado y el máximo rendimiento en aceite de las aceitunas.

Tabla 1. Índice de madurez de las variedades de aceitunas estudiadas

Variedad de aceitunas	Índice de madurez	
	Campaña 2008-2009	Campaña 2009-2010
'Haouzia'	3,03 ± 0,1	3,0 ± 0,1
'Arbequina'	3,32 ± 0,2	3,52 ± 0,2
'Koroneiki'	3,34 ± 0,1	2,58 ± 0,2
'Picholine marocaine'	3,16 ± 0,1	3,66 ± 0,1

⁵ Este método no es un método oficial del COI.

⁶ Este método ha sido revisado en 2013 – COI/T.20/Doc. n° 15/2013 – Método para la valoración organoléptica del aceite de oliva virgen

3.2. Caracterización fisicoquímica de las variedades de aceites obtenidos

Los resultados analíticos muestran que los criterios de calidad (acidez, E270, humedad, materias volátiles e índice de peróxidos) son

compatibles con los criterios del aceite de oliva virgen extra descritos en la guía para la determinación de las características de las aceitunas para aceite (COI/OH/Doc. n° 1, de noviembre de 2011) (**Tabla 2**).

Tabla 2. Resultados de los análisis fisicoquímicos

Variedad	Acidez (%)		E(270)		E(232)		Humedad (%)		Impurezas (%)		Índice de peróxidos (meq/kg)	
	*C08-09	*C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
'Picholine marocaine'	0.25 ±0.02	0.28 ±0.01	0.11 ±0.01	0.10 ±0.02	1.60 ±0.02	1.82 ±0.01	0.11 ±0.02	0.14 ±0.02	0.03 ±0.01	0.04 ±0.01	1.27 ±0.1	1.19 ±0.1
'Koroneiki'	0.29 ±0.01	0.42 ±0.01	0.12 ±0.02	0.13 ±0.01	1.56 ±0.01	1.72 ±0.03	0.12 ±0.03	0.12 ±0.03	0.03 ±0.01	0.04 ±0.01	0.00 ±0.01	0.15 ±0.01
'Arbequina'	0.22 ±0.01	0.22 ±0.02	0.10 ±0.01	0.10 ±0.03	1.55 ±0.02	1.95 ±0.01	0.10 ±0.02	0.10 ±0.03	0.04 ±0.01	0.04 ±0.01	0.82 ±0.04	0.85 ±0.03
'Haouzia'	0.37 ±0.01	0.46 ±0.02	0.09 ±0.01	0.10 ±0.02	1.43 ±0.02	1.75 ±0.02	0.13 ±0.03	0.15 ±0.02	0.05 ±0.01	0.07 ±0.01	3.12 ±0.2	3.20 ±0.1

*C08-09: campaña 2008-2009; C09-10: campaña 2009-2010

3.3. Caracterización fisicoquímica de las variedades de aceites obtenidos: ácidos grasos, esteroides, tocoferoles, fenoles totales y ortodifenoles

Contenido de ácidos grasos

El contenido de ácidos grasos (AG) totales del aceite de oliva desempeña un papel importante en su calidad nutricional. Es la gran aportación de ácidos grasos monoinsaturados, con un nivel de ácido oleico que puede alcanzar el 83%, lo que confiere su originalidad y sus propiedades saludables al aceite de oliva. Diversos factores, como el grado de madurez de las aceitunas, el clima y la variedad, afectan al perfil de la composición en ácidos grasos del aceite de oliva (García *et al.*, 1996; Ollé, 2002; Judde, 2004).

El resultado del análisis de las variedades de esta región (Uardiga) estudiadas en el presente trabajo muestra que el contenido de ácidos grasos de sus aceites de oliva cumple con los requisitos de la norma comercial del COI, a pesar de ser variable y estar muy influenciado por el factor varietal; así, la variedad 'Arbequina' presenta un perfil de AG claramente diferente de las otras variedades: un nivel más elevado de ácido palmítico (16-17%),

ácido palmitoleico (1,7-1,2%) y ácidos grasos saturados totales (18,5-19,9%), un porcentaje más bajo de ácidos grasos monoinsaturados (63,7-68,6%) y, por tanto, una relación más baja entre ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados (4-5,3%) en ambas campañas. Las variedades 'Picholine marocaine', 'Haouzia' y 'Koroneiki' presentan un perfil de ácidos grasos ligeramente similar (el ácido palmítico varía entre 8,7 y 12,4%, el ácido palmitoleico entre 0,4 y 0,8%, los ácidos grasos saturados totales entre 11,6 y 15,2%, y los ácidos grasos monoinsaturados totales entre 75 y 77,8%). También se observa un valor elevado en la relación entre ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados en la variedad 'Koroneiki' (**Tabla 3**). En la composición de ácidos grasos de las distintas variedades estudiadas hemos observado, por una parte, que el ácido linolénico es minoritario (de conformidad con la norma del COI, que establece un valor máximo del 1%), ya que su contenido varía entre el 0,5% y el 0,9% (**Tabla 3**). Dicho valor sirve también para detectar la adulteración de los aceites de oliva con otros aceites de semillas ricos en ácido linolénico, como el aceite de colza y el aceite de soja (Ollivier, 2003a).

Tabla 3. Contenido de ácidos grasos de los aceites de las variedades estudiadas

Ácido graso	'Picholine marocaine'		'Koroneiki'		'Arbequina'		'Haouzia'	
	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
Ácido palmítico	10,9 ± 0,1	9,6 ± 0,1	12,4 ± 0,1	12,3 ± 0,2	16,1 ± 0,1	17,9 ± 0,1	8,7 ± 0,1	8,9 ± 0,1
Ácido palmítico	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Ácido heptadecénico	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0
Ácido esteárico	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Ácido oleico	76,1 ± 0,1	75,9 ± 0,1	76,6 ± 0,1	75,9 ± 0,2	66,3 ± 0,1	61,2 ± 0,1	74,2 ± 0,1	75,2 ± 0,2
Ácido linoleico	8,7 ± 0,1	10 ± 0,1	6,4 ± 0,1	7 ± 0,1	12,3 ± 0,1	15,6 ± 0,1	12,3 ± 0,1	11,2 ± 0,1
Ácido linolénico	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Ácido araquídico	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Ácido gadoleico	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Ácido behénico	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
*AGST	13,4 ± 0,5	12,1 ± 0,4	15,2 ± 0,6	15,2 ± 0,5	18,5 ± 0,5	19,9 ± 0,5	11,6 ± 0,5	11,9 ± 0,6
*AGMIT	77,1 ± 1	76,9 ± 1	77,8 ± 1	76,9 ± 1	68,6 ± 1	63,7 ± 1	75,0 ± 1	75,7 ± 1
*AGPIT	9,4 ± 0,6	10,9 ± 0,5	7,0 ± 0,3	7,6 ± 0,2	12,8 ± 0,5	16,1 ± 0,5	13,1 ± 0,5	12,0 ± 0,5
AGMIT/AGPIT	8,2 ± 0,4	7,1 ± 0,5	11,1 ± 0,5	10,1 ± 0,4	5,3 ± 0,4	4,0 ± 0,3	5,7 ± 0,3	6,3 ± 0,4

*AGS: ácidos grasos saturados; AGMI: ácidos grasos monoinsaturados; AGPI: ácidos grasos poliinsaturados

Contenido de polifenoles totales y ortodifenoles

El aceite de oliva contiene una cantidad apreciable de compuestos fenólicos, que pasan al aceite durante su extracción. Estos compuestos nobles son antioxidantes naturales. Los ortodifenoles como el hidroxitirosol, el ácido cafeico y la oleuropeína se consideran los antioxidantes más potentes a la hora de proteger el aceite contra la oxidación y le confieren una mayor estabilidad durante el almacenamiento (Boskou, 1996), además de un sabor amargo y una sensación picante (Gutiérrez *et al.*, 2001; Ben Temime *et al.*, 2006). Su mayor o menor presencia en el aceite depende también de diversos factores, a saber: la variedad y la madurez de las aceitunas (Ucella *et al.*, 1994), las condiciones de extracción (Ranalli *et al.*, 2003) y las condiciones de almacenamiento (Fielding *et al.*, 2003).

Los contenidos de polifenoles y ortodifenoles de las variedades de aceite estudiadas (**Tabla 4**) oscilan, respectivamente, entre 106 y 478 ppm, y 15 y 22 ppm, de manera que se encuentran en la

línea de los valores descritos en la literatura por Maestro *et al.*, 1994, quienes observaron que la concentración de fenoles totales en el aceite de oliva podía variar entre 100 y 800 mg/kg, y Owen *et al.* (2000), que registraron un valor de 232 ± 15 mg/kg en los aceites de oliva vírgenes extra. Nuestros resultados también indican que el contenido de estos antioxidantes naturales está influenciado por el criterio varietal. Así, la variedad 'Picholine marocaine' presenta los contenidos más elevados de polifenoles y ortodifenoles (de 313 a 478 y de 22 a 20,4, respectivamente), seguida por 'Haouzia' y 'Koroneiki'. El contenido más bajo se observó en el aceite de la variedad Arbequina (de 106 a 125 y de 15,3 a 15,2). Cabe señalar que la campaña 2009-2010 se caracterizó por unos contenidos de polifenoles y ortodifenoles más elevados en las cuatro variedades estudiadas (**Tabla 4**). Esto se debe probablemente a la influencia de las condiciones climáticas, tal como se ha descrito anteriormente en la literatura (Ollivier *et al.*, 2004).

Tabla 4. Contenido de polifenoles totales y ortodifenoles de los aceites obtenidos

Variedad	Campaña	Polifenoles totales en ppm	Ortodifenoles en ppm
'Picholine marocaine'	*C08-09	313,0 ± 5	20,4 ± 3
	C09-10	478,3 ± 3	22,0 ± 4
'Koroneiki'	C08-09	130,0 ± 7	16,4 ± 4
	C09-10	178,0 ± 5	18 ± 2
'Arbequina'	C08-09	106,0 ± 3	15 ± 3
	C09-10	125,5 ± 6	15,2 ± 3
'Haouzia'	C08-09	268,0 ± 2	19 ± 2
	C09-10	287,7 ± 4	20 ± 2

*C08-09: campaña 2008-2009; C09-10: Campaña 2009-2010

Contenido de tocoferoles

Los tocoferoles son moléculas importantes que deben analizarse debido a sus propiedades vitamínicas y nutricionales, y a su papel obstaculizador de la acción de los radicales libres (Reboul *et al.*, 2007). El análisis de los tocoferoles en las dos campañas sucesivas estudiadas demostró que la variedad de aceite de oliva influye sobre el contenido de tocoferoles. Así, el alfa-tocoferol, que presenta un efecto vitamínico, predomina frente a otros tocoferoles en todas las variedades de aceite de oliva estudiadas, y dicho porcentaje depende del perfil varietal, tal como se ha descrito previamente en la literatura (Gharby *et al.*, 2011). El porcentaje

más elevado se observó en 'Arbequina' (de 90 a 91%), seguida por 'Koroneiki' (89%) y, en último lugar, por las variedades 'Haouzia' y 'Picholine marocaine', con un valor entre el 70 y el 83%. Por el contrario, el porcentaje de gamma-tocoferol en 'Picholine marocaine' y 'Haouzia' presenta un valor muy superior (de 10 a 19%) al de las variedades 'Koroneiki' y 'Arbequina' (de 5 a 7,5%). Este porcentaje de gamma-tocoferol moderadamente elevado en 'Picholine marocaine' y 'Haouzia' podría contribuir a su estabilidad (**Tabla 5**). De hecho, la actividad antioxidante del gamma-tocoferol es superior a la del alfa-tocoferol (Evrard *et al.*, 2007; Combe y Castera, 2010).

Tabla 5. Contenido de tocoferoles (%) de los aceites obtenidos

Tocoferol en %	'Picholine marocaine'		'Koroneiki'		'Arbequina'		'Haouzia'	
	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
Alfa-tocoferol	83,9 ± 0,8	70,4 ± 0,9	89,7 ± 0,6	89,5 ± 0,7	91,7 ± 0,5	90,7 ± 0,5	82,7 ± 0,6	80,2 ± 0,6
Beta-tocoferol	2,0 ± 0,2	2,4 ± 0,3	1,6 ± 0,4	1,6 ± 0,3	0,8 ± 0,3	0,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,5 ± 0,3
Gamma-tocoferol	10,8 ± 0,5	19,8 ± 0,4	7,5 ± 0,6	6,9 ± 0,3	5,1 ± 0,5	6,1 ± 0,6	12,5 ± 0,4	16,5 ± 0,6
Delta-tocoferol	3,3 ± 0,4	7,5 ± 0,6	1,2 ± 0,3	2,0 ± 0,4	2,3 ± 0,5	2,3 ± 0,5	3,0 ± 0,5	1,8 ± 0,4

Contenido de esteroides

El contenido de esteroides de cualquier aceite vegetal constituye un criterio importante para la identificación de su origen botánico (Karlenskind, 2002). En relación con el perfil esteróico de los aceites de oliva estudiados (**Tabla 6**), al contrario

de lo que describe la bibliografía (Aparicio *et al.*, 2002), que relaciona la variedad de aceite de oliva con el contenido de esteroides, en este estudio no hemos encontrado diferencias sustanciales en dicho contenido entre las distintas variedades de muestras durante las dos campañas.

Tabla 6. Contenido de esteroides de las distintas variedades de aceitunas estudiadas

Esteroides en %	'Picholine marocaine'		'Koroneiki'		'Arbequina'		'Haouzia'	
	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
Colesterol	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Campesterol	3,3 ± 0,2	3,3 ± 0,3	3,2 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,4	3,4 ± 0,4	3,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2
Estigmasterol	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Beta-sitosterol	86 ± 0,5	86,8 ± 1	86,1 ± 1,5	86,5 ± 0,7	86,4 ± 0,7	86,5 ± 0,6	86,8 ± 0,7	86,2 ± 0,5
Delta-5-avenasterol	8,0 ± 0,3	7,3 ± 0,4	8,1 ± 0,5	7,9 ± 0,4	7,9 ± 0,3	7,6 ± 0,4	7,3 ± 0,3	8,0 ± 0,3
Delta-7-estigmasterol	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Delta-7-avenasterol	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1

3.4. Estabilidad oxidativa mediante Rancimat

La estabilidad oxidativa acelerada se midió mediante la prueba Rancimat (Matthaus, 1996; Rahmani, 2007). Los resultados obtenidos (Tabla 7) indican que la variedad influye claramente en la estabilidad del aceite, puesto que los valores más elevados se observaron para la variedad ‘Koroneiki’ (campaña 2009-2010: 40,9 h), seguida por ‘Picholine marocaine’ (39,8 h) y ‘Haouzia’ (36,3 h). El valor más bajo se registró en la variedad ‘Arbequina’ (27 h). Estos resultados están en la línea de los resultados obtenidos en algunas variedades de aceite de oliva (Abaza et al., 2005; Ben Temime et al., 2008a). Otros autores también han indicado un bajo tiempo de inducción en la variedad ‘Arbequina’ frente a otras variedades estudiadas (Gutiérrez et al., 2002; Ceballos et al., 2003; Mateos et al., 2006).

Tabla 7. Estabilidad oxidativa de los aceites obtenidos medida con el método Rancimat a 110°C

Variedad	Campaña	Estabilidad (TIR) en horas
‘Picholine marocaine’	*C08-09	38,4 ± 0,5
	C09-10	39,8 ± 0,5
‘Koroneiki’	C08-09	37,2 ± 0,4
	C09-10	40,9 ± 1
‘Arbequina’	C08-09	27,0 ± 2
	C09-10	28,3 ± 2
‘Haouzia’	C08-09	30,8 ± 0,5
	C09-10	36,3 ± 1

Las tres variedades (‘Haouzia’, ‘Picholine marocaine’ y ‘Koroneiki’) son, por tanto, más estables que ‘Arbequina’ (Tabla 7). En el caso de los aceites procedentes de las primeras dos variedades, esto puede explicarse por su mayor contenido de polifenoles totales, ortodifenoles y gamma-tocoferol, todos ellos compuestos con propiedades antioxidantes. En cuanto a la variedad ‘Koroneiki’, además de su elevado contenido de estos compuestos antioxidantes, tiene un nivel bajo de ácidos grasos poliinsaturados y una relación alta entre ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados. Por su parte, la baja estabilidad de la variedad ‘Arbequina’ frente a las otras variedades se debe esencialmente a su bajo contenido de polifenoles totales, ortodifenoles y gamma-tocoferol, y a la baja relación ácidos grasos monoinsaturados/poliinsaturados. Se trata de algo descrito previamente en la literatura (Gharby et al., 2011) (33). Así, hemos observado una correlación directa entre el contenido de polifenoles, ortodifenoles y gamma-tocoferol de las variedades ‘Arbequina’, ‘Haouzia’ y ‘Picholine marocaine’ en ambas campañas y la estabilidad oxidativa (figuras 1, 2 y 3), lo cual corrobora estudios previos (Chimi et al., 1990).

La Figura 4 también muestra una correlación directa entre la estabilidad oxidativa y la relación ácidos grasos monoinsaturados/poliinsaturados de los aceites procedentes de las cuatro variedades estudiadas.

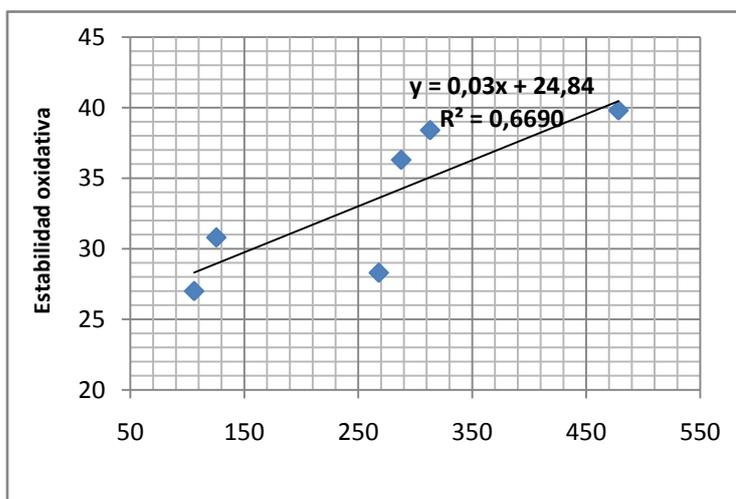


Figura 1. Correlación entre la estabilidad oxidativa y el contenido de polifenoles totales en ppm de los aceites de las variedades ‘Picholine marocaine’, ‘Haouzia’ y ‘Arbequina’.

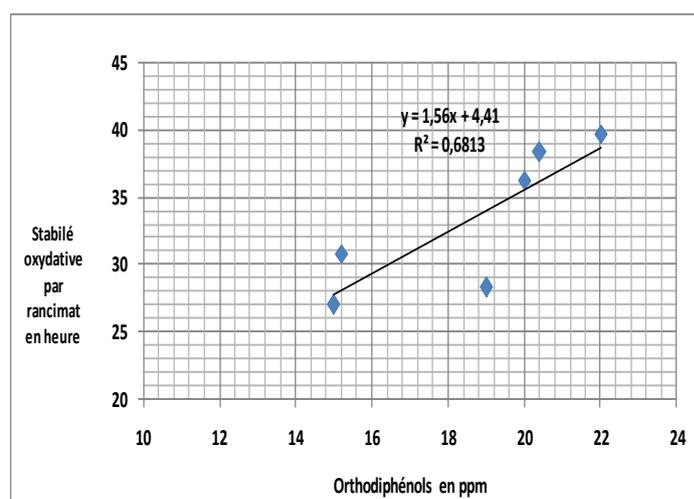


Figura 2. Correlación entre la estabilidad oxidativa y el contenido de ortodifenoles en ppm de los aceites de las variedades ‘Picholine marocaine’, ‘Haouzia’ y ‘Arbequina’.

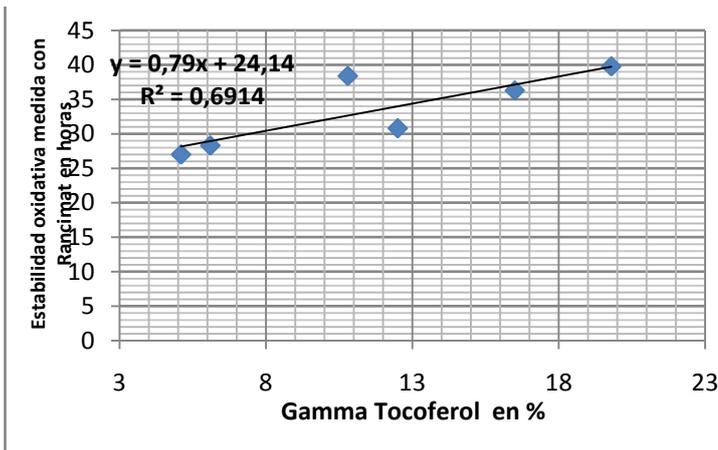


Figura 3. Correlación entre la estabilidad oxidativa y el porcentaje de gamma-tocoferol de los aceites de las variedades ‘Picholine marocaine’, ‘Haouzia’ y ‘Arbequina’.

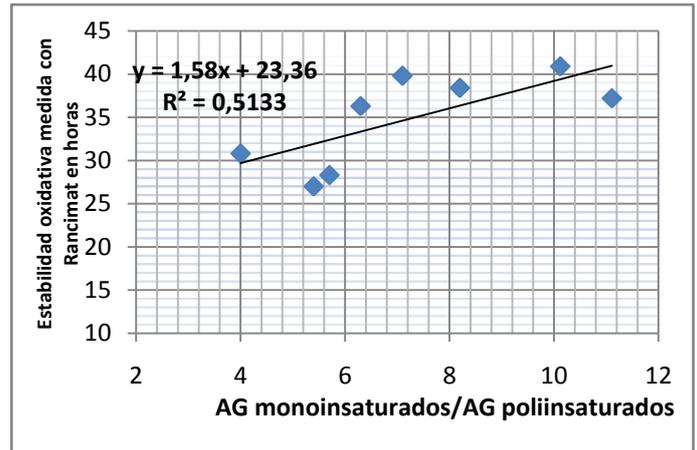


Figura 4. Correlación entre la estabilidad oxidativa y la relación AG monoinsaturados/AG poliinsaturados de los aceites procedentes de las cuatro variedades estudiadas.

3.5. Análisis de componentes principales (ACP) de los aceites

La descripción esquemática del ACP resume, de manera simplificada, todas las interpretaciones ya mencionadas sobre el contenido de ortodifenoles, polifenoles totales, tocoferoles y ácidos grasos.

Perfil fenólico de los aceites obtenidos medido con ACP

Los resultados de la composición de polifenoles y ortodifenoles de los aceites de oliva estudiados en las campañas 2008-2009 y 2009-2010 se muestran, respectivamente, en las **Figuras 5 y 6**:

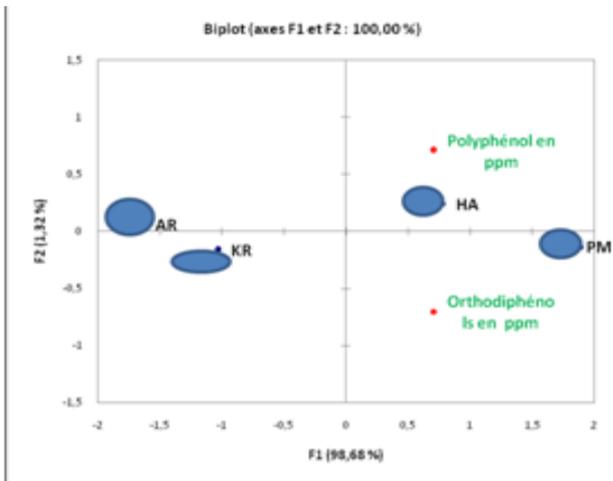


Figura 5. Contenido de ortodifenoles y polifenoles totales en la campaña 2008-2009 descrito mediante análisis de componentes principales (ACP).

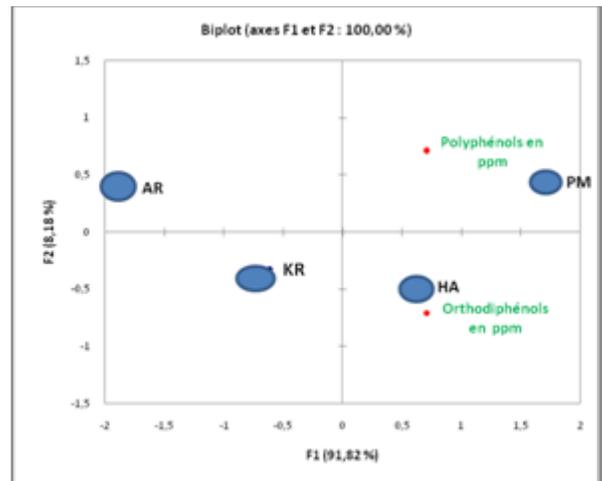


Figura 6. Contenido de ortodifenoles y polifenoles totales en la campaña 2008-2009 descrito mediante análisis de componentes principales (ACP).

‘Picholine marocaine’ y ‘Haouzia’ presentan un perfil fenólico muy similar y con un valor importante si se compara con las otras dos variedades durante las dos campañas sucesivas. A estas les siguen la variedad ‘Koroneiki’ y, en último lugar, ‘Arbequina’.

5.2. Contenido de tocoferoles de los aceites obtenidos medido con ACP

El contenido de tocoferoles de los aceites obtenidos se describe mediante un análisis de componentes principales, tal como se presenta en las **Figuras 7 y 8**:

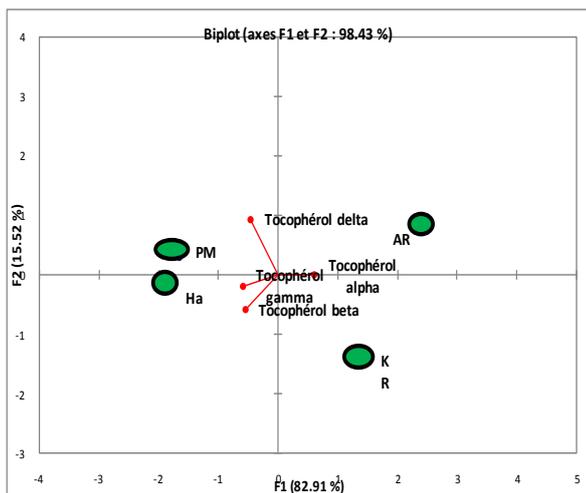


Figura 7. Contenido de tocoferoles en la campaña 2008-2009 descrito mediante análisis de componentes principales (ACP).

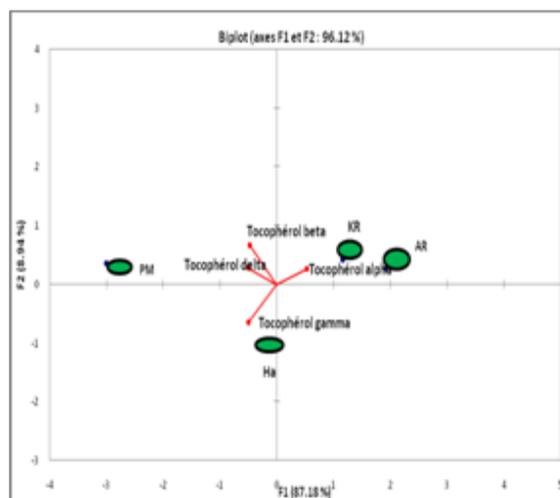


Figura 8. Contenido de tocoferoles en la campaña 2009-2010 descrito mediante análisis de componentes principales (ACP).

Ar: Arbequina - **KR:** Koroneiki - **Ha:** Haouzia - **PM:** Picholine marocain

El alfa-tocoferol es un individuo neutro (ubicado en el eje), presente en un elevado porcentaje en todas las variedades estudiadas. Las variedades 'Picholine' y 'Haouzia' comparten casi los mismos porcentajes de los demás tocoferoles, principalmente del gamma-tocoferol, y éstos son bastante elevados si se comparan con los de 'Koroneik'i y 'Arbequina'.

Composición de ácidos grasos descrita mediante ACP

El análisis ACP muestra un perfil de ácidos grasos claramente diferenciado en la variedad 'Arbequina' si se la compara con las otras variedades durante las dos campañas consecutivas objeto de estudio. Estas diferencias consisten principalmente en un porcentaje elevado de los ácidos grasos palmítico C16:0 y palmitoleico C16:1, mientras que el porcentaje de ácido oleico es inferior al de las otras tres variedades estudiadas (**Figuras 9 y 10**).

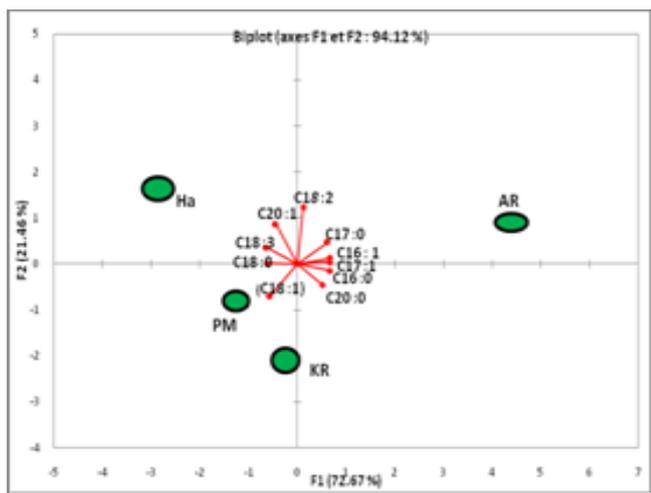


Figura 9. Composición de ácidos grasos de las variedades de aceite estudiadas mediante ACP en 2008-2009.

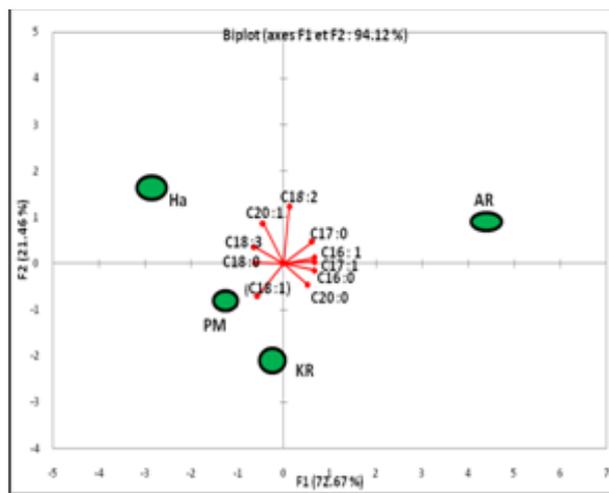


Figura 10. Composición de ácidos grasos de las variedades de aceite estudiadas mediante ACP en 2009-2010.

C16:0: ácido graso palmítico, **C16:1:** ácido graso palmitoleico, **C18:0:** ácido graso esteárico, **C17:0:** ácido graso heptadecanoico, **C17:1:** ácido graso heptadecenoico, **C20:0:** ácido graso araquídico, **C18:2:** ácido graso linoleico, **C20:1:** ácido graso gadoleico, **C18:3:** ácido graso linolénico, **C18:1:** ácido oleico.

3.6. Perfil organoléptico

Un simple análisis químico no basta para determinar la calidad de un aceite de oliva. De hecho, los compuestos volátiles que se forman durante la fabricación del aceite y, posteriormente, durante su almacenamiento pueden modificar el olor y el sabor del aceite. Por ello, decidimos utilizar también el análisis sensorial para evaluar la calidad de las muestras. La valoración organoléptica de los aceites se llevó a cabo según la norma del COI.

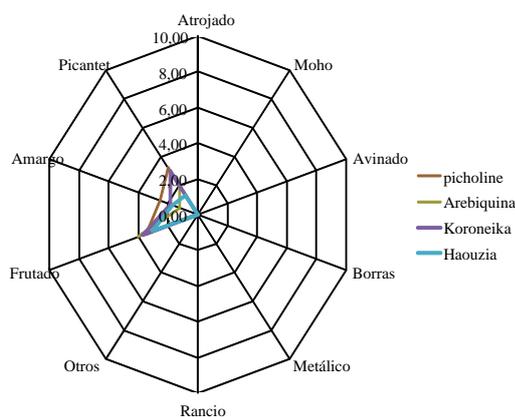


Figura 11. Perfil sensorial de los aceites obtenidos durante la campaña 2008-2009.

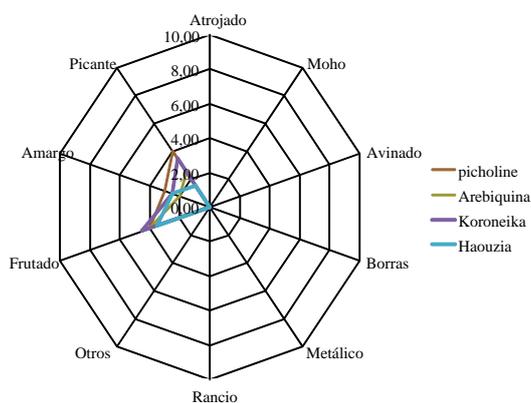


Figura 12. Perfil sensorial de los aceites obtenidos durante la campaña 2009-2010.

4. CONCLUSIÓN Y FUTUROS TRABAJOS

En el presente trabajo, los aceites caracterizados procedentes de la región de Chauía-Uardiga cuyas aceitunas presentan un índice de madurez entre 2,58 y 3,6 pertenecen a la categoría de aceite de oliva virgen extra según las normas del COI.

La calidad de estos aceites presenta una fuerte correlación con sus componentes menores: los polifenoles, los ortodifenoles y los tocoferoles, así como con la naturaleza de los ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados, principalmente con la relación ácidos grasos monoinsaturados/poliinsaturados, que es un factor determinante de la estabilidad oxidativa. Además, las características fisicoquímicas y organolépticas de los aceites obtenidos de las cuatro variedades demuestran que la región de Chauía-Uardiga parece constituir una franja adecuada para la producción de un aceite de oliva de calidad superior. A pesar de esto, la calidad del aceite en lo referente al contenido de antioxidantes y estabilidad oxidativa depende del perfil varietal.

En este sentido, la variedad española 'Arbequina', muy apreciada recientemente por varios olivicultores debido a su producción precoz y a su elevado rendimiento de aceite, es una variedad inestable, ya que presenta una menor estabilidad oxidativa y un bajo contenido de antioxidantes naturales si se compara con las variedades marroquíes 'Picholine marocaine' y 'Haouzia' y con la variedad griega 'Koroneiki'. Por tanto, para un mejor aprovechamiento de la franja de Chauía-Uardiga en términos de calidad del aceite de oliva, los olivicultores de esta región deberían favorecer las variedades de aceituna que producen aceites de oliva de calidad superior, como las marroquíes 'Picholine marocaine' y 'Haouzia' y la griega 'Koroneiki'; así como decantarse también por mezclas bien estudiadas de aceites obtenidos de variedades inestables pero con un rendimiento interesante ('Arbequina') y variedades más estables (variedades marroquíes, 'Koroneiki', etc.), a fin de garantizar tanto la calidad como la productividad.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abaza L., Taamalli W., Ben Temime S., Daoud D., Gutierrez F., Zarrouk M., 2005. Natural antioxidant composition as correlated to stability of some Tunisian virgin olive oils. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* (82) 12-18.
- Aparicio R., Luna G., 2002. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Sciences and Technology* (104) 614-627.
- Aziz A., Mandli J., Haddam M., 2012. Étude et Validation d'une méthode de dosage des orthodiphénols dans l'huile d'olive selon la norme française NF T 90-210, Mai 2009. *Les technologies de laboratoire*, vol 7 n°28.
- Benabid H., 2009. Caractérisation de l'huile d'olive algérienne. Apport des méthodes chimométriques. Thèse de doctorat en science de l'Université Mentouri de Constantine. Institut de la nutrition, de l'alimentation et des technologies agro-alimentaires (INATAA), Constantine.
- Bendriss K., 2010. Présentation : « Appellation d'origine protégée huile d'olive Tyout Chiadma. Expérience marocaine » au séminaire international consacré aux indications géographiques dans le secteur de l'huile d'olive et des olives de table, octobre 2010, Reggio di Calabria, Italie.
- Ben Temime S., Taamalli W., Bacourri B., Abaza L., Daoud D., Zarrouk M. 2006. Changes in olive oil quality of Chétoui variety according to origin of plantation. *Journal of Food Lipids* (13), 88-99.
- Ben Temime S., Manai H., Methenni K., Baccouri B., Abaza I., Sanchez Casas J. *et al.*, 2008a. Sterolic composition of Chétoui virgin olive oil: Influence of geographical origin. *Food chemistry* (110) 368-374.
- Boskou D., 1996. *Olive Oil: Chemistry and Technology*. American Oil Chemist's Society Press.
- Bouroche J.M., Saporta G., 1994. *Que sais-je ? - L'analyse des données*, PUF, 6^e édition, France.
- Ceballos C., Moyano M.J., Vicario I.M., Alba J., Heredia F.J., 2003. Chromatic Evolution of Virgin Olive Oils Submitted to an Accelerated Oxidation Test. *Journal of the American Oil Chemist's Society* (80) 3, 257-262.
- Champaign, IL, USA, pp. 52-83 & 115-17.
- Chimi H., Rahmani M., Cillard J., Cillard P., 1990. Autooxydation des huiles d'olive : rôle des composés phénoliques. *Revue Française des Corps Gras* 37:363-367.
- COI/OH/Doc. n° 1. Novembre 2011.
- COI/T.20 n° 15/Rév. 4. Novembre 2011. Analyse sensorielle de l'huile d'olive, Méthode d'évaluation organoleptique de l'huile d'olive.
- Dag A., Kerem Z., Yogev N., Zipori I., Lavee S., Ben-David E., 2011. Influence of time of harvest and maturity index on olive oil yield and quality. *Science Horticulturae*, Vol. 127, 358-366.
- Evrard J., Pagès X., Argenson C., Morin O., 2007. Procédés d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza. [Cahiers de Nutrition et de Diététique](#) (42) 1, 13-23.
- Fielding J.M., Sinclair A.J., Di Gregorio G., Joveski M., Stockmann R., 2003. Relationship between colour and aroma of olive oil and nutritional content. *Asia. Pac. J. Clin. Nutr.* 12:36.
- García J.M., Sella S., Pérez-Camino M.C., 1996. Influence of Fruit Ripening on Olive Oil Quality, *Journal and Agricultural Food Chemistry*, 44 (11), pp 3516-3520.
- Gharby S., Harhar H., El Monfalouti H., Kartah B., Maata N., Guillaume D., Charrouf Z., 2011. Chemical and oxidative properties of olive and argan oils sold on the Moroccan market. A comparative study. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism* (44), 1-8.
- Gutfinger T., 1981. Polyphenols in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58, 966.
- Gutiérrez F., Arnaut T., Garrido A., 2001. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *Journal Sciences Food Agriculture*. 81, 1-8.
- Gutiérrez F., Villafranca M.J., Castellano J.M., 2002a. Changes in the Main Components and Quality Indices of Virgin Olive Oil During Oxidation. *Journal American Oil Chemist's Society*. (79) 7, 669-676.
- Idrissi J., Rahmani M., Souizi A., Décembre 2011/Juin 2012. Étude du mécanisme de désactivation de l'oxygène singulet par les polyphénols lors de la photooxydation de l'huile d'olive. *Al Awamia* 125-126.
- Indicateur Macroéconomique et agricole – Med agri 2005 et statistiques Nations Unies 2006 (Maroc E. 108/Doc. N° 4 Mise à jour n° 31 Réf. 21 p 1).
- Judde A., 2004. Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanisme, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelle application ? OCL - Vol. 11- N. 6, p 414-418.
- Karleskind A., 1992. « Manuel des corps gras », Tech. et Doc. Lavoisier, Paris. Tome 1.
- Mahhou A., Taiebi Z., Hadiddou A., Oukabli A., Mamouni A., 2011. Performance et qualité de production des variétés d'olivier Arbéquine, Koroneiki et Picholine marocaine conduites en irrigué dans la région de Settat (Maroc) ; *Olivæ* n° 116 p 44-59.
- Maestro-Duran R., León-Cabello R., Ruiz-Gutiérrez V., Fiestas P., Vázquez-Roncera A., 1994. Glucósidos fenólicos amargos de la semilla del olivo (*Olea Europea*). *Grasas y Aceites*, 45: 332-35.
- Mateos R., Uceda M., Aguilera M.A., Escuderos M.E., Beltran Maza G., 2006. Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils. *European Food Research and Technology* (223) 246-252.
- Matthaus B., 1996. Determination of the Oxidative Stability of Vegetable Oils by Rancimat and Conductivity and chemiluminescence Measurements. [American Oil Chemists' Society](#), (73) 8, 1039-1043.
- Monographie agricole région Chaouia-Ouardigha, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche

- maritime, Direction régionale de l'Agriculture, Région Chaouia-Ouadigha, juillet 2009.
- Ollé M., 2002. Analyse des corps gras, DGCCRF, Laboratoire interrégional de Montpellier, France, Techniques de l'ingénieur, p 3325.
- Ollivier D., (2003a). Recherche d'adultération dans les huiles végétales : application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (10) 315-320.
- Ollivier D., Boubault E., Pinatel C., Souillot S., Guérère M., Artaud J., 2004. Analyse de la fraction phénolique des huiles d'olive vierges. *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique*, N° 965, p 169-196.
- Owen R.W., Giacosa A., Hull W.E., Haubner R., Spiegelhalder B., Bartsch H., 2000. The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. *European Journal of Cancer*. 36: 1235-47.
- Rahmani M., 2007. Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. *Les technologies de laboratoire* (2) 18-21.
- Ranalli A., Lucera L., Contento S., 2003. Antioxidizing potency of phenol compounds in olive oil mill wastewater. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7636-41.
- Reboul E., Thap S., Perrot E., Amiot M.J., Lairon D., Borel P., 2007. Effect of the main dietary antioxidants (carotenoids, γ -tocopherol, polyphenols and vitamin C) on α -tocopherol absorption. *European Journal of Clinical Nutrition*, (61) 1167-1173.
- Tsimidou M., Papadopoulou G., Boskou D., 1992. Determination of phenolic compounds in virgin olive oil by reversed-phase HPLC with emphasis on UV detection. *Food Chemistry*, 44, 53-60.
- Uceda M., Frías L., 1975. Épocas de recolección. Evolución del contenido graso del fruto y de la composición y calidad del aceite, in: IOOC (Ed.), *Proceedings of II Seminario Oleícola Internacional*, Córdoba, Spain.
- Ucella N., Casascelli F., De Nino A., Gallo F.R., Procopio A., Romeo G., 1994. *Olea Europea L. Biophenols. Applications of Modern Analytical Methodologies. Research and innovation in Agrifood Industry*. 1: 178-91.
- Vázquez Roncero A., Janer del Valle C., Janer del Valle M.L., 1973. Determinación de los polifenoles totales en aceite de oliva. *Grasas y Aceites* 24, 350-35.
- Velasco J., Dobarganes C., 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 104 ; 661-676. Instituto de la Grasa (CSIC), Sevilla, Spain.
- Zaher H., Boulouha B., Baaziz M., Sikaoui L., Udupa SM, 2011. Morphological and genetic diversity in olive (*Olea europaea* Sub sp. *europaea* L.) clones and varieties *Plant Omics Journal* 4 (7); 370-376.

Composición de ácidos grasos y triglicéridos de aceites de oliva vírgenes de 34 variedades y 8 denominaciones de origen francesas, y de 2 variedades extranjeras implantadas en Francia: elaboración de un banco de datos (Parte I)

D. Ollivier¹, C. Pinatel², V. Ollivier¹ y J. Artaud³

¹ Laboratoire de Marseille, Service Commun des Laboratoires, Ministère des Finances, 146 traverse Charles-Susini, 13388 Marseille Cedex 13, France.

² Association Française Interprofessionnelle de l'Olive, (AFIDOL), Maison des Agriculteurs, 22 avenue Henri-Pontier, 13626 Aix-en-Provence Cedex, France.

³ Aix-Marseille Université, Faculté des Sciences de St Jérôme, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille cedex 20, France.

RESUMEN

Francia cuenta con unas 200 variedades de olivo y con ocho denominaciones de origen controladas o protegidas (DO) repartidas por 13 departamentos del sur del país. De ellas, aproximadamente quince variedades revisten interés general por representar grandes superficies cultivadas o entrar en la composición de aceites con etiquetado de calidad. La creciente demanda de trazabilidad de los productos agroalimentarios precisa de herramientas objetivas para determinar el origen de las materias primas y de los productos elaborados. La conformidad de los productos vendidos con una indicación de origen varietal o geográfica, la precisa normativa sobre los aceites que se benefician de un etiquetado de calidad (DOP, DOC, IGP, etc.) y el control de la fiabilidad de los intercambios comerciales necesitan medios de autenticación eficaces y rápidos. Se determinaron las composiciones medias de ácidos grasos y triglicéridos de 34 variedades francesas, dos variedades extranjeras implantadas en Francia y ocho denominaciones de origen (n = 2035). Los aceites franceses se distinguen por una gran diversidad de composiciones. La creación de índices a partir de los ácidos grasos y la composición de los principales triglicéridos han servido para clasificar los distintos aceites. Los resultados se compararon mediante un análisis de componentes principales teniendo en cuenta 34 variables. Estos datos están integrados en un banco de datos original compuesto por más de 3000 muestras. El banco de datos sirve de base para tratamientos estadísticos que permiten autenticar los aceites. La segunda parte de este estudio propondrá un método sencillo, rápido, fiable y visual para hacer frente a la problemática presentada.

Palabras clave: aceites de oliva vírgenes franceses, ácidos grasos, triglicéridos, trazabilidad, banco de datos

1. INTRODUCCIÓN

La cuenca del Mediterráneo posee un patrimonio olivícola muy rico, con más de 2000 cultivares de olivo identificados a día de hoy [1], de los cuales unos 200 se encuentran en Francia [2, 3]. Los cultivares franceses se clasifican como variedades de interés general o como variedades de interés local, según su superficie de cultivo sea mayor o menor. Según el *Catálogo oficial de especies y variedades* [4], las variedades de interés general son 11, y según Moutier et al. son 13. [1]. Las ocho denominaciones de origen (DO) francesas controladas o protegidas existentes en la actualidad se han concedido a aceites de algunas variedades de interés general y de algunas variedades de interés local. Hasta estos últimos años, no existían datos exhaustivos sobre la composición química de los aceites de oliva franceses. Esta ausencia de datos resultaba perjudicial para la olivicultura francesa, que, a pesar de tener una presencia menor que en otros países mediterráneos, cuenta con una gran originalidad y una amplia diversidad de características, principalmente organolépticas [5, 6]. Por otra parte, uno de los problemas actuales en la industria agroalimentaria es la falta de herramientas objetivas para determinar el origen de las materias primas y de los productos elaborados a fin de garantizar su trazabilidad desde el productor hasta el consumidor. La autenticación del origen de los aceites de oliva vírgenes constituye un ejemplo de este problema. En este sentido, debido a su elevado precio en comparación con los demás aceites alimentarios, por un lado, y a las diferencias importantes en el precio de los aceites de distintas procedencias y calidades, por otro, el aceite de oliva virgen ha sido objeto de numerosos estudios que proponen métodos para la determinación de su origen varietal o del cumplimiento de los requisitos necesarios para poder beneficiarse de un etiquetado de calidad. Así, la conformidad de los productos vendidos con una indicación de origen varietal o geográfica, la precisa normativa sobre los aceites que se benefician de un etiquetado de calidad (DOP, IGP, etc.) y el control de la fiabilidad de los intercambios comerciales necesitan medios de autenticación eficaces y rápidos. Además, se han desarrollado cuatro enfoques diferentes y complementarios para evaluar los aceites: el análisis sensorial [6], la biología molecular [7], la espectroscopia de infrarrojos [8, 9] y RMN [10, 11], y el análisis de la composición química. La caracterización varietal basada en la composición química se ha llevado a cabo en numerosas familias de compuestos: ácidos grasos y

triglicéridos [5, 12], esteroides [13], compuestos volátiles [14], hidrocarburos [15], etc. Por su parte, los enfoques espectroscópicos y químicos están asociados a tratamientos quimiométricos de los datos, como el análisis de componentes principales (ACP), el modelado blando independiente de analogías de clases (SIMCA) o el análisis discriminante por regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA), entre otros.

Desde hace algunos años, estamos realizando un estudio general de los aceites de oliva vírgenes franceses (AOV) monovarietales o con etiquetado de calidad a partir de su composición de ácidos grasos y triglicéridos [5, 16, 17]. Se optó por analizar los ácidos grasos y los triglicéridos por la relativa facilidad con que pueden analizarse y su mayor estabilidad en el tiempo en comparación con los compuestos de las otras familias químicas presentes en los AOV. Los datos cromatográficos han sido objeto de análisis quimiométricos que han permitido discriminar aceites de variedades de interés general [13] y aceites con etiquetado de calidad [6, 17]. Este estudio se ha realizado sobre numerosos aceites franceses monovarietales o con denominación de origen, aceites procedentes de variedades extranjeras implantadas en Francia y aceites extranjeros a fin de crear un banco de datos AGTG 33 [18] que reúna unos 3000 aceites de oliva de distinto origen.

El estudio actual presenta la composición media de ácidos grasos y triglicéridos de 34 aceites monovarietales franceses, dos aceites monovarietales procedentes de variedades extranjeras cultivadas en Francia y ocho aceites con DO, y contribuye a mejorar el conocimiento de los mismos. Los resultados están incluidos en el banco de datos AGTG 33 [18], que será objeto, en su integridad, de un procesamiento informático original que permita la interpretación visual y rápida de los datos, como se describirá en la segunda parte de este estudio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Las muestras de aceites de oliva vírgenes monovarietales (n = 1009) y con etiquetado de calidad (DO) (n = 1026) proceden de la Asociación Francesa Interprofesional del Olivo (AFIDOL), con sede en Aix-en-Provence (Francia), y del Servicio Común de Laboratorios (SCL) de Marsella (Francia). Estas muestras se han recogido durante 10 años de cosechas sucesivas (2001-2010).

La **Figura 1** indica los principales lugares de implantación de las distintas variedades y de las DO.

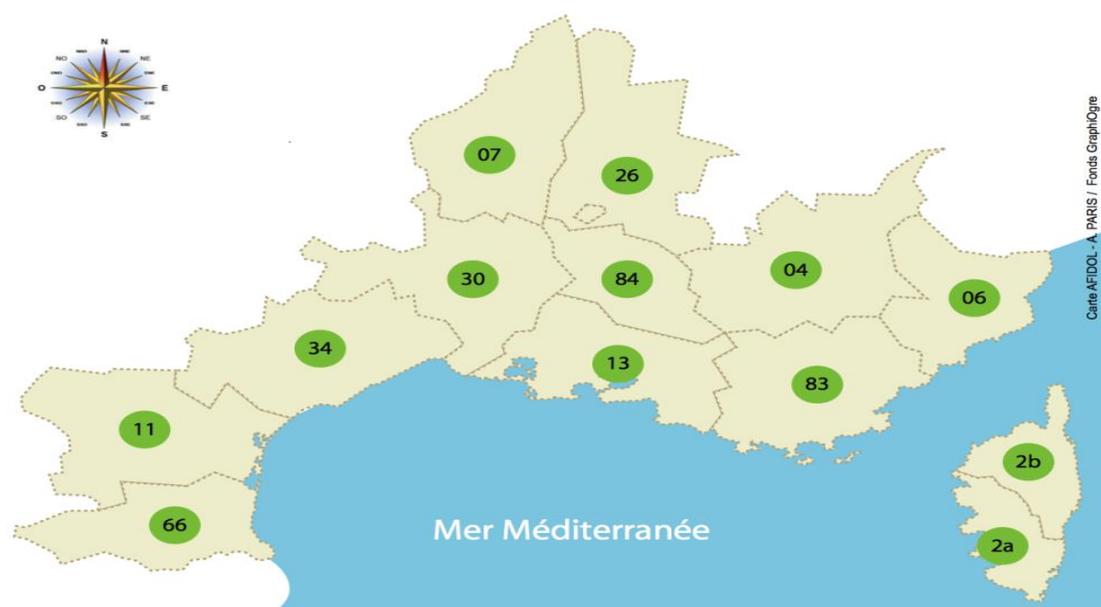


Figura 1. Principales lugares de implantación de las variedades francesas.

Départements: 04 : Alpes de Haute-Provence ; 06 : Alpes Maritimes ; 07 : Ardèche ; 11 : Aude ; 13 : Bouches-du-Rhône ; 2a et 2b : Corse ; 26 : Drome ; 30 : Gard ; 34 : Hérault ; 66 : Pyrénées Orientales ; 83 : Var ; 84 : Vaucluse.

Variétés : Aglandau (04, 13, 84), Aubenc (07), Bague (07), Bé-dé-Cézé (07), Blanche de Paysac (07), Brun (83), Cailletier (06), Clermontaise (34), Coucourelle (83), Cayenne (13), Cayet roux (83), Cayon (83), Dent de Verrat (06), Grassois (83), Grossane (13), Lucques (34), Négrette (30), Olivière (11, 34, 66), Petit ribier (83), Petite noire (06), Petite violette (07), Pointue de l'Ardèche (07), Picholine du Languedoc (13, 30, 2a et 2b), Rougette de l'Ardèche (07), Rougette de l'Hérault (34), Roussette du Var (83), Sabine (2a et 2b), Salonenque (13), Tanche (26, 83), Tripue (06), Verdale 13 ou Verdale des Bouches-du-Rhône (13), Verdale 34 ou Verdale de l'Hérault (34), Verdale 66 ou Verdale de Millas (66).

2.2. Preparación y análisis de los ésteres metílicos de los ácidos grasos

Se transesterificaron en frío 120 mg de aceite de oliva virgen en 2 ml de isooctano mediante una solución metanólica de hidróxido de potasio 2M (1 ml). La mezcla reactiva se agitó en un agitador tipo vórtex durante dos minutos y posteriormente se centrifugó. Se añadieron 2 ml de isooctano a la fase superior, que contiene los ésteres metílicos de los ácidos grasos. Se tomó una parte alícuota para el análisis. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo Perkin-Elmer Autosystem 9000XL equipado con un inyector «split/splitless» (T = 250 °C), un detector de ionización de llama (FID) (T = 250 °C) y un inductor automático de muestras. La columna capilar DB WAX (JW) presenta las siguientes características: L = 60 m, $\Phi_{int} = 0,25$ mm y $e_f = 0,25$ μ m. Como gas portador se utilizó el hidrógeno (154 kPa con una división de flujo de 70). La temperatura de la estufa se programó del siguiente modo: 13 minutos a 200 °C, incremento de 200 °C a 230 °C a 6 °C/minuto, 17 minutos a 230 °C. Todos los análisis se realizaron por duplicado. La

identificación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos se realizó en un trabajo anterior [5, 17]. Los porcentajes de ácidos grasos se determinaron mediante normalización del área sin tener en cuenta factores másicos de respuesta y descartando todos los ácidos grasos cuyos porcentajes fueran inferiores a 0,01%. Antes de cada serie de análisis se analizó sistemáticamente una muestra de referencia procedente del programa de reconocimiento de los laboratorios organizado por el Consejo Oleícola Internacional (COI) a fin de validar los resultados. Los coeficientes de variación, calculados en 60 análisis de la misma muestra, son inferiores al 5% para los ácidos grasos principales y al 10% para algunos ácidos grasos minoritarios [17].

2.3. Análisis del escualeno

El escualeno se determinó durante el análisis de los ésteres metílicos de los ácidos grasos mediante normalización del área sin tener en cuenta las diferencias de los coeficientes de respuesta entre los ésteres metílicos de los ácidos grasos y el escualeno.

2.4. Análisis de los triglicéridos

Los triglicéridos se analizaron con un cromatógrafo Merck modelo LaChrom equipado con columna Merck RP-18 Superphère 100 (L = 250 mm, d_i = 4 mm), con termostato a 28 °C y refractómetro Merck L-7490. Se inyectaron 10 μ l de una solución de triglicéridos al 5% (p/v) en el propionitrilo (CHEM-LAB NV, Bélgica) (19) mediante un inductor automático de muestras (Merck L-7200) y un circuito de inyección de 100 μ l. El disolvente de la elución fue el propionitrilo con un gradiente lineal del flujo entre 0,5 y 1 ml/minuto durante 47 minutos. Todos los análisis se realizaron por duplicado.

Los triglicéridos se dividieron en función de su número equivalente de carbonos (ECN), que se define mediante la relación $CN-2n$, donde «CN» representa el número total de átomos de carbono de cadenas de acilos y «n» el número total de dobles enlaces de las cadenas de acilos. La identificación de los triglicéridos se llevó a cabo extrayendo datos de la literatura [20] y tras la obtención de los picos con cromatografía líquida y el análisis de sus ésteres metílicos [17].

Al no disponer de valores de una muestra de referencia, creamos una muestra de referencia elaborando una gráfica de control y tomando como referencia los valores medios obtenidos para los triglicéridos [18]. Los coeficientes de variación, que se calcularon tomando como base 33 análisis, son inferiores al 5% para los triglicéridos cuyo contenido es superior al 2%. En el caso de los triglicéridos cuyo contenido se sitúa entre el 1 y el 2%, los coeficientes de variación son inferiores al 10% [17].

2.5. Índices medios

Se calcularon cuatro índices medios que caracterizan los AOV. Son los siguientes:

- El índice de monoinsaturados (**IMI**), definido como la relación entre los ácidos grasos monoinsaturados totales y los ácidos grasos saturados totales.
- El índice de poliinsaturados (**IPI**), definido como la relación entre los ácidos grasos poliinsaturados y los ácidos grasos saturados totales.

- El índice de insaturados totales (**IIT**), definido como la relación entre los ácidos grasos mono- y poliinsaturados y los ácidos grasos saturados totales.

- El índice de imparidad (**Iimp**), definido como la relación entre los ácidos grasos impares totales con 17 átomos de carbono y los ácidos pares totales, multiplicado por 100.

2.6. Nomenclatura

Ácidos grasos: ácido palmítico (16:0) (ácido hexadecanoico), ácido hipogeico (16:1 ω 9) (ácido 7-hexadecenoico), ácido palmitoleico (16:1 ω 7) (ácido 9-hexadecenoico), ácido margárico (17:0) (ácido heptadecanoico), ácido margaroleico (17:1 ω 8) (ácido 9-heptadecenoico), ácido oleico (18:1 ω 9) (ácido 9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (18:1 ω 7) (ácido 11-octadecenoico), ácido linoleico (18:2 ω 6) (ácido 9,12-octadecadienoico), ácido linolénico (18:3 ω 3) (ácido 9,12,15-octadecatrienoico), ácido araquídico (20:0) (ácido eicosanoico), ácido gondoico (20:1 ω 9) (ácido 11-eicosenoico) [13], ácido behénico (22:0) (ácido docosanoico), ácido lignocérico (24:0) (ácido tetracosanoico).

Triglicéridos: Los triglicéridos se designan mediante las letras correspondientes a la abreviatura de los ácidos grasos fijados al glicerol: P (palmítico), Po (palmitoleico), S (esteárico), O (oleico), L (linoleico), Ln (linolénico) y A (araquídico).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las muestras estudiadas contienen los mismos 14 ácidos grasos (**Tablas 1a, 1b y 2**). Los porcentajes de los mismos varían dentro de la misma variedad y entre variedades. Las diferencias dentro de la misma variedad pueden atribuirse a distintos parámetros ambientales y relacionados con el cultivo: terreno, condiciones climáticas, prácticas de cultivo, madurez de las aceitunas, etc. Las diferencias entre las variedades proceden de diferencias genéticas. Las **Tablas 1a y 1b** ofrecen los valores medios de cada ácido graso cuyo contenido sea superior a 0,01%, así como los cuatro índices medios IMI, IPI, IIT e Iimp.

Tabla 1a. Composición media de ácidos grasos¹ (%) y escualeno de aceites de oliva vírgenes procedentes de 14 variedades de interés general

Ácidos grasos	Aglandau	Bouteillan	Caillietier	Cayanne	Cayet roux	Cayon	Grossane	Lucques	Olivière	Pichoinel	Salonenque	Tanche	Verdale 13	Verdale 34
	n=128	n=63	n=163	n=12	n=4	n=14	n=25	n=21	n=32	n=107	n=52	n=151	n=5	n=11
16:0	12,78	12,02	10,88	11,14	12,80	10,29	14,19	11,98	11,96	10,75	14,58	8,43	13,13	12,70
16:1ω9	0,14	0,13	0,10	0,17	0,10	0,20	0,11	0,14	0,14	0,13	0,12	0,15	0,10	0,14
16:1ω7	1,03	0,63	0,63	0,71	0,89	0,94	1,75	0,86	1,42	0,58	1,07	0,39	1,00	0,88
17:0	0,17	0,13	0,05	0,05	0,12	0,05	0,05	0,15	0,11	0,06	0,07	0,05	0,05	0,14
17:1ω8	0,34	0,21	0,10	0,12	0,34	0,09	0,12	0,28	0,28	0,10	0,12	0,08	0,09	0,26
18:0	2,48	2,53	2,13	1,76	1,43	2,12	1,94	2,34	1,75	2,24	2,60	2,66	2,04	2,02
18:1ω9	71,97	68,24	75,55	75,09	66,70	78,83	69,26	72,91	74,43	73,73	64,13	79,51	65,12	68,44
18:1ω7	2,49	1,96	2,13	20,51	3,26	2,25	3,33	2,21	3,49	1,84	2,46	1,47	2,81	2,43
18:2ω6	7,19	12,28	6,99	6,86	12,92	3,82	7,70	7,53	4,04	8,92	13,38	5,81	14,21	11,51
18:3ω3	0,60	0,96	0,60	0,60	0,64	0,63	0,71	0,73	0,69	0,84	0,59	0,61	0,67	0,79
20:0	0,40	0,43	0,37	0,38	0,30	0,36	0,38	0,40	0,31	0,36	0,44	0,38	0,36	0,33
20:1ω9	0,25	0,30	0,31	0,40	0,33	0,26	0,29	0,32	0,27	0,32	0,25	0,31	0,25	0,21
22:0	0,12	0,13	0,12	0,15	0,12	0,22	0,12	0,11	0,08	0,09	0,13	0,10	0,10	0,10
24:0	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,07	0,04	0,05	0,04
Escualeno	0,81	0,93	0,43	0,50	0,87	0,57	0,91	0,46	0,65	0,70	0,64	0,92	1,01	0,75
IMI	4,77	4,71	5,78	5,83	4,86	6,45	4,46	5,12	5,66	5,65	3,79	6,99	4,40	4,72
IPI	0,49	0,87	0,56	0,55	0,92	0,35	0,50	0,55	0,33	0,72	0,78	0,55	0,94	0,80
IIT	5,25	5,58	6,34	6,38	5,78	6,80	4,96	5,67	5,99	6,37	4,56	7,54	5,34	5,52
Limp	3,21	2,19	1,06	1,28	3,11	1,11	1,02	2,81	2,73	1,14	1,05	1,06	0,93	2,58

¹ determinados en forma de ésteres metílicos, porcentaje de áreas de los ácidos grasos totales
 Variedades extranjeras implantadas en Francia: ³07Ardèche; ⁴34 : Hérault ; ⁵66 : Pirénées Orientales; ⁶83 : Var ;

Tabla 1b. Composición media de ácidos grasos¹ (%) y escualeno de aceites de oliva vírgenes procedentes de 22 variedades de interés local

Ácidos grasos	Aubenc	Arbéquine F ²	Arbousse F ²	Bagnat	Bé-dé-Cézé	Blanche de Paysac	Brun	Clermontaise	Coucourelle	Dent de Verrat	Grassois	Négrette	Petit ribier	Petite noire	Petite violette	Pointue 07 ³	Rougette 07 ³	Rougette 34 ⁴	Rousette 83 ⁶	Sabine	Tripue	Verdale 66 ⁵
	n=5	n=38	n=10	n=3	n=6	n=6	n=27	n=4	n=5	n=5	n=3	n=27	n=19	n=5	n=3	n=3	n=27	n=13	n=5	n=9	n=5	n=77
16:0	10,46	14,22	12,88	13,76	13,66	11,18	12,53	11,67	14,06	12,71	11,86	9,88	11,24	12,52	8,13	12,89	11,76	10,24	10,78	11,22	13,70	11,00
16:1ω9	0,10	0,14	0,08	0,12	0,14	0,11	0,14	0,13	0,16	0,10	0,13	0,14	0,06	0,12	0,13	0,14	0,15	0,14	0,09	0,18	0,08	0,10
16:1ω7	0,51	1,51	1,12	1,51	1,12	0,54	1,39	0,75	1,66	1,20	0,72	0,61	0,60	0,61	0,51	0,75	1,05	0,63	0,60	0,057	1,43	0,52
17:0	0,04	0,11	0,13	0,04	0,04	0,05	0,12	0,18	0,09	0,05	0,04	0,13	0,05	0,04	0,16	0,14	0,05	0,12	0,15	0,05	0,05	0,06
17:1ω8	0,07	0,23	0,28	0,09	0,07	0,09	0,24	0,27	0,22	0,10	0,08	0,22	0,09	0,09	0,25	0,25	0,09	0,30	0,24	0,06	0,09	0,09
18:0	2,86	1,75	2,11	1,30	2,20	2,36	2,03	2,81	1,53	2,21	1,81	3,68	1,97	1,78	2,75	2,43	2,70	1,56	2,78	2,54	1,74	3,13
18:1ω9	78,08	69,39	74,49	71,43	68,12	72,66	70,68	71,08	68,54	74,31	75,13	73,57	76,05	72,45	82,30	71,71	72,46	72,97	77,63	71,55	68,49	74,88
18:1ω7	1,71	3,48	2,86	3,91	2,63	2,04	2,85	2,11	3,75	2,56	2,81	1,91	2,11	2,68	1,32	2,14	2,16	2,14	1,61	1,64	3,06	1,73
18:2ω6	4,92	7,78	4,54	6,54	10,16	9,57	8,76	9,37	8,53	5,48	6,01	8,12	6,39	8,23	2,86	8,20	8,10	10,49	4,62	10,45	9,94	6,99
18:3ω3	0,38	0,53	0,57	0,76	1,08	0,64	0,55	0,67	0,57	0,55	0,70	0,87	0,63	0,67	0,71	0,54	0,62	0,69	0,61	0,91	0,68	0,58
20:0	0,44	0,38	0,41	0,23	0,38	0,37	0,34	0,47	0,35	0,35	0,30	0,44	0,34	0,32	0,43	0,40	0,44	0,28	0,42	1,40	0,33	0,49
20:1ω9	0,24	0,30	0,30	0,22	0,22	0,26	0,23	0,28	0,36	0,22	0,28	0,28	0,30	0,32	0,31	0,23	0,25	0,29	0,28	0,27	0,26	0,25
22:0	0,14	0,12	0,16	0,07	0,13	0,10	0,10	0,14	0,12	0,12	0,09	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,13	0,09	0,14	0,09	0,12	0,13
24:0	0,06	0,06	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,06	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05
Escualeno	0,92	0,43	0,43	0,68	0,73	0,75	0,33	0,64	0,94	0,28	0,35	0,73	0,86	0,67	1,00	0,95	0,72	0,63	0,53	0,39	0,97	0,73
IMI	5,78	4,52	5,01	5,01	4,37	5,38	4,94	4,86	4,58	5,08	5,60	5,40	5,75	5,14	7,30	4,69	5,02	6,18	5,51	5,19	4,62	5,26
IPI	0,38	0,50	0,32	0,47	0,68	0,72	0,61	0,66	0,56	0,39	0,47	0,63	0,51	0,60	0,31	0,54	0,57	0,91	0,36	0,80	0,67	0,541
IIT	6,16	5,02	5,33	5,48	5,05	6,10	5,55	5,51	5,14	5,47	6,07	6,03	6,26	5,74	7,61	5,23	5,59	7,09	5,87	5,99	5,28	5,77
Limp	0,76	2,02	2,60	0,84	0,68	0,97	2,40	2,96	1,87	0,97	0,83	2,45	0,96	0,90	3,53	2,41	0,92	3,38	2,67	0,74	0,86	1,01

¹ determinados en forma de ésteres metílicos, porcentaje de áreas de los ácidos grasos totales

Tabla 2. Composición media de ácidos grasos¹ (%) de aceites de oliva vírgenes procedentes de 8 DOP francesas

Ácidos grasos	Aix-en-Provence	Corse	Haute-Provence	Nice	Nîmes	Nyons	Provence	Vallée des Baux de Provence
	n=181	n=35	n=141	n=163	n=70	n=151	n=87	n=198
16 :0	13.78	12.76	11.76	10.73	10.82	8.43	12.24	14.12
16 :1ω9	0.12	0.11	0.14	0.10	0.13	0.15	0.13	0.12
16 :1ω7	1.06	0.94	0.88	0.61	0.60	0.39	0.91	1.13
17 :0	0.12	0.04	0.18	0.05	0.06	0.05	0.12	0.08
17 :1ω8	0.21	0.08	0.35	0.10	0.10	0.08	0.22	0.14
18 :0	2.57	2.09	2.41	2.10	2.35	2.68	2.52	2.54
18 :1ω9	68.05	72.38	73.89	75.88	73.95	79.48	71.56	65.71
18 :1ω7	2.45	2.63	2.29	2.10	1.87	1.47	2.27	2.55
18 :2ω6	10.17	7.46	6.68	6.87	8.46	5.83	8.55	12.12
18 :3ω3	0.61	0.69	0.59	0.60	0.83	0.61	0.65	0.64
20 :0	0.43	0.37	0.39	0.37	0.37	0.38	0.40	0.43
20 :1ω9	0.25	0.30	0.26	0.32	0.31	0.31	0.26	0.25
22 :0	0.12	0.11	0.12	0.12	0.09	0.10	0.13	0.12
24 :0	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06
Escualeno	0.72	0.55	0.82	0.44	0.69	0.91	0.75	0.71
IMI	4.23	4.96	5.22	5.89	5.57	6.99	4.89	4.03
IPI	0.63	0.53	0.49	0.56	0.67	0.55	0.60	0.73
IIT	4.86	5.49	5.71	6.44	6.25	7.54	5.49	4.76
Limp	1.92	0.83	3.53	1.09	1.19	1.04	2.19	1.29

Los ácidos oleico (18:1ω9), palmítico (16:0), linoleico (18:2ω6) y esteárico (18:0) son los principales ácidos grasos que se suelen encontrar en los AOV. Los isómeros monoinsaturados de los ácidos con 16 átomos de carbono (hipogeico, 16:1ω9; palmitoleico, 16:1ω7) y 18 átomos de carbono (oleico, 18:1ω9; cis-vaccénico, 18:1ω7) se tienen en cuenta por separado, contrariamente a lo dispuesto en la norma comercial del COI [21] y en

el reglamento europeo, que los contabiliza juntos [22]. Este enfoque más riguroso es útil para la distinción de las variedades y las DO, ya que varios ácidos grasos minoritarios sirven de marcadores para algunas de ellas.

La **Figura 2** muestra los índices medios de cada variedad y cada DO, así como los índices medios de 36 variedades y ocho DO, determinados a partir de 2035 muestras.

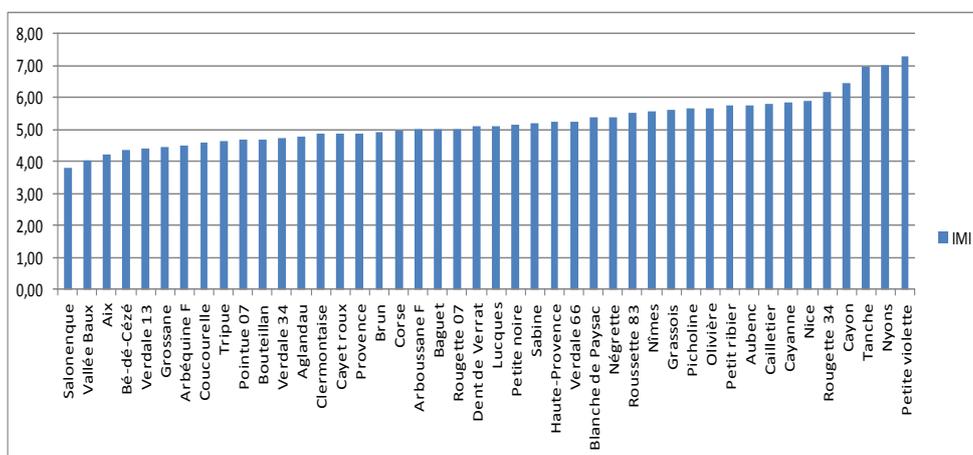


Figura 2. Clasificación de las variedades y de las DOP en función de cuatro índices.

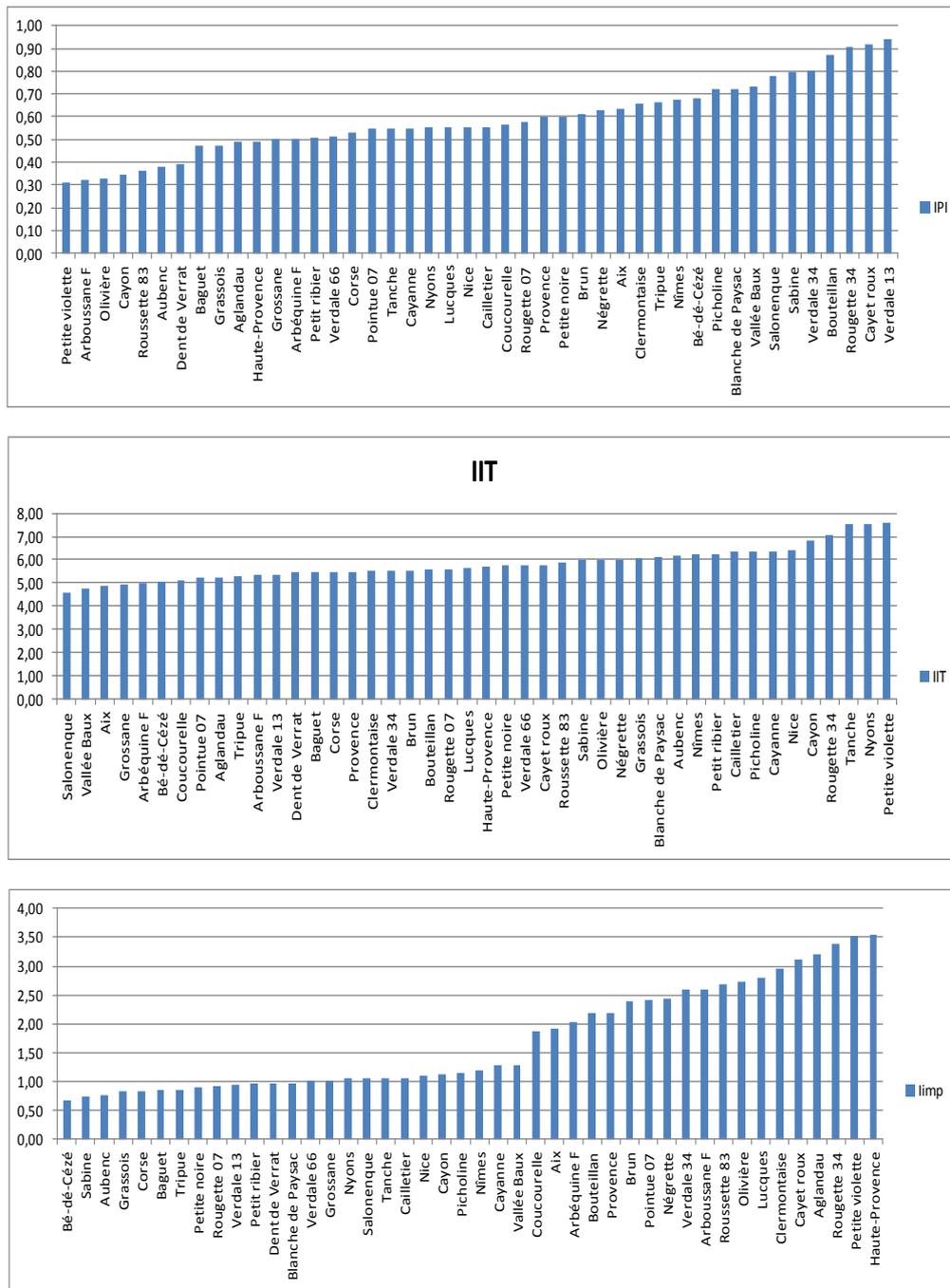


Figura 2 (cont.). Clasificación de las variedades y de las DOP en función de cuatro índices.

El IMI y el IIT, que dependen, respectivamente, del contenido de ácido oleico (18:1ω9) y de ácido linoleico (18:2ω6), presentan sus valores más bajos (3,79 y 4,56) en la variedad ‘Salonenque’ y los más altos (7,30 y 7,61) en la variedad ‘Petite Violette’. El IPI, que está influenciado principalmente por el porcentaje de ácido linoleico (18:2ω6), presenta su valor más bajo (0,31) en la variedad ‘Petite Violette’, y el más alto (0,94) en la variedad ‘Verdale 13’. El Iimp está relacionado directamente con los porcentajes de los ácidos margárico (17:0) y

margaroleico (17:1ω8). La variedad ‘Bé-dé-Cézé’ presenta el Iimp más bajo (0,68), mientras que la variedad ‘Petite Violette’ presenta el más alto (3,53). La clasificación como DO mediante los índices debe realizarse en función de los índices de las variedades de las que procede el aceite, especialmente cuando los aceites proceden de una variedad mayoritaria o ultramayoritaria. Así, las DOP Nyons y Niza, procedentes en un 95% de las variedades ‘Tanche’ y ‘Cailletier’, poseen unos índices idénticos a los de su respectiva variedad. Del mismo modo, la DOP Nîmes, en la que predomina la variedad ‘Picholine’, presenta una

clasificación por índices cercana a la de su variedad mayoritaria. Por su parte, 'Aglandau', la principal variedad francesa, se caracteriza por un índice de imparidad que se encuentra entre los más elevados de las variedades francesas estudiadas. Esta variedad es mayoritaria en las DOP Haute-Provence (~80%) y Aix-en-Provence (~50%), mientras que está presente en un porcentaje menor en la DOP Vallée des Baux (~15%). Por tanto, el Iimp es mayor en la DOP Haute-Provence (3,53), seguida por la DOP Aix-en-Provence (1,92) y por la DOP Vallée des Baux de Provence (1,29). La DOP Córcega y la DOP Provenza, procedentes de distintas variedades,

presentan unos índices IMI, IPI e IIT cercanos. Difieren en el Iimp, más elevado en la DOP Provenza que en la DOP Córcega, debido a la presencia de 'Aglandau' en la DOP Provenza. Los cuatro índices permiten clasificar rápidamente los distintos aceites, pero, sin embargo, no bastan para identificarlos formalmente.

De entre todas las variedades y DO, el porcentaje de escualeno presenta sus valores más bajos en la variedad 'Brun' (0,33%) y los más altos en 'Verdale 13' (1,01%).

La composición de triglicéridos de las 36 variedades y las ocho DO se presentan en las **Tablas 3a, 3b y 4.**

Tabla 3a. Composición media de triglicéridos¹ (%) de aceites de oliva vírgenes procedentes de 14 variedades de interés general

Triglicéridos	Aglandau n=128	Bouteillan n=63	Cailletier n=163	Cayanne n=12	Cayet roux n=4	Cayon n=14	Grossane n=25	Lucques n=21	Olivière n=32	PicholineL n=107	Salonenque n=52	Tanche n=151	Verdale 13 n=5	Verdale 34 n=11
LLL	0,09	0,41	0,06	0,09	0,22	0,06	0,09	0,10	0,07	0,07	0,31	0,06	0,41	0,20
OLnL	0,19	0,56	0,20	0,21	0,38	0,14	0,27	0,25	0,13	0,19	0,32	0,17	0,48	0,49
PLnL	0,05	0,15	0,05	0,05	0,13	0,03	0,07	0,06	0,03	0,05	0,11	0,03	0,10	0,12
LOL	1,42	3,99	1,36	1,51	4,24	0,68	1,51	1,66	0,79	1,19	4,05	1,25	4,80	3,31
OLnO	1,44	1,91	1,49	1,57	1,64	1,73	1,86	1,77	1,57	1,47	1,30	1,59	1,78	2,03
PLL	0,51	1,21	0,40	0,46	1,07	0,23	0,67	0,49	0,33	0,37	1,66	0,21	1,68	1,14
PLnO	0,75	0,97	0,63	0,65	0,78	0,62	0,92	0,85	0,73	0,63	0,72	0,47	0,81	1,20
LOO	11,60	17,10	12,84	12,23	19,61	7,90	11,92	13,25	6,99	11,32	16,94	12,11	18,87	17,12
PoOO	2,05	1,28	1,35	1,59	1,19	2,20	3,15	1,66	3,08	1,23	1,53	0,98	1,79	1,57
PLO	5,62	7,8/2	4,85	5,22	8,80	2,97	6,49	5,48	3,07	4,67	10,15	3,26	10,06	8,67
PoOP	1,34	0,69	0,53	0,75	1,00	0,79	1,51	1,09	1,63	0,53	0,79	0,28	0,77	0,98
PLP	0,57	0,95	0,36	0,53	0,89	0,21	0,69	0,44	0,25	0,43	1,22	0,18	1,19	0,97
OOO	41,16	34,87	47,71	45,15	34,59	52,36	37,92	42,90	48,94	48,28	29,94	54,29	30,03	33,74
SLO	0,78	1,18	0,62	0,58	0,62	0,32	0,54	0,58	0,28	0,53	1,16	0,79	1,11	1,03
POO	22,27	18,61	20,29	21,56	18,99	21,01	23,56	21,04	23,25	21,30	21,13	17,17	19,09	19,71
POP	3,87	3,18	2,81	3,25	3,33	2,80	4,03	3,60	3,70	3,17	4,00	1,98	3,19	3,34
SOO	3,81	3,27	3,39	2,88	1,82	3,68	2,74	3,50	3,05	3,29	3,25	4,39	2,53	2,78
SOP	0,97	0,79	0,70	0,61	0,43	0,67	0,76	0,86	0,68	0,76	1,01	0,64	0,71	0,66
POA	0,48	0,47	0,48	0,45	0,26	0,46	0,42	0,47	0,42	0,47	0,42	0,50	0,31	0,36

¹ Porcentaje de áreas de triglicéridos totales

Tabla 3b: Composición media de triglicéridos¹ (%) de aceites de oliva vírgenes procedentes de 22 variedades de interés local

Triglicéridos	Aubenc	Arbéquine F ²	Arboussane F ²	Bagnuet	Bé-dé-Cézé	Blanche de Paysac	Brun	Clermontaise	Coucourelle	Dent de Verrat	Grassois	Négrette	Petit ribier	Petite noire	Petite violette	Pointue 07 ³	Rougette 07 ³	Rougette 34 ⁴	Roussette 83 ⁶	Sabine	Tripue	Verdale 66 ⁵
	n=5	n=38	n=10	n=3	n=6	n=6	n=27	n=4	n=5	n=5	n=3	n=27	n=19	n=5	n=3	n=3	n=27	n=13	n=5	n=9	n=5	n=77
LLL	0,02	0,07	0,05	0,06	0,16	0,12	0,14	0,16	0,08	0,07	0,13	0,13	0,07	0,12	0,04	0,11	0,13	0,24	0,10	0,20	0,17	0,10
OLnL	0,11	0,18	0,14	0,31	0,51	0,29	0,28	0,32	0,22	0,18	0,27	0,34	0,19	0,23	0,10	0,30	0,25	0,48	0,15	0,45	0,29	0,22
PLnL	0,02	0,04	0,03	0,07	0,14	0,06	0,06	0,09	0,07	0,04	0,07	0,08	0,05	0,05	0,02	0,07	0,06	0,09	0,03	0,10	0,07	0,06
LOL	0,88	1,59	0,75	1,39	2,50	2,56	2,24	2,34	1,89	1,08	1,30	1,87	1,19	2,00	0,32	1,97	1,84	3,38	0,98	3,27	2,87	1,58
OLnO	1,22	1,60	1,41	2,31	2,42	1,56	1,88	1,62	1,81	1,64	1,87	2,04	1,47	1,64	1,69	1,70	1,67	1,98	1,58	1,98	1,82	1,37
PLL	0,26	0,63	0,23	0,50	0,91	0,68	0,80	0,69	0,74	0,43	0,42	0,51	0,37	0,56	0,09	0,64	0,63	0,84	0,27	0,85	1,16	0,47
PLnO	0,43	0,78	0,68	1,13	1,21	0,62	0,86	0,76	0,91	0,68	0,88	0,76	0,63	0,69	0,54	0,86	0,67	0,84	0,60	0,83	0,97	0,56
LOO	10,43	12,41	8,76	11,94	14,65	16,35	13,87	14,72	13,66	10,30	11,29	13,45	11,32	14,37	5,92	14,56	13,36	17,90	8,59	17,06	14,18	12,15
PoOO	1,37	2,69	2,45	3,23	1,96	1,23	2,70	1,60	2,82	2,81	1,64	1,31	1,23	1,33	1,28	1,70	2,22	1,40	1,45	1,18	2,39	1,30
PLO	3,82	6,65	4,03	6,01	7,73	6,23	6,72	6,70	7,34	4,60	4,88	5,22	4,67	6,53	1,91	7,01	5,89	6,56	3,11	6,78	8,24	5,08
PoOP	0,48	1,53	1,46	1,52	0,89	0,44	1,39	0,93	1,52	1,22	0,63	0,77	0,53	0,52	0,86	1,10	0,75	0,96	0,78	0,43	1,24	0,62
PLP	0,40	0,74	0,42	0,56	0,98	0,67	0,62	0,67	0,59	0,41	0,40	0,44	0,43	0,68	0,14	0,69	0,42	0,60	0,22	0,58	1,13	0,52
OOO	49,69	38,59	44,92	39,82	35,27	42,39	39,48	39,37	36,52	44,85	18,43	44,08	48,28	41,70	60,17	38,54	43,34	40,95	51,31	38,87	34,62	44,30
SLO	0,70	0,51	0,48	0,32	0,89	1,15	0,69	1,09	0,42	0,52	0,42	1,33	0,53	0,63	0,42	0,99	0,86	0,74	0,55	1,04	0,51	1,14
POO	20,99	23,82	24,18	24,13	21,45	18,47	21,26	19,98	24,76	22,91	20,77	17,71	21,30	21,75	17,44	21,12	20,72	17,05	21,00	18,97	21,78	20,76
POP	2,96	4,27	4,03	3,74	3,70	2,60	3,03	3,26	4,11	3,61	2,74	2,64	3,17	3,44	2,37	3,80	2,73	2,64	2,89	2,76	3,43	2,86
SOO	4,88	2,56	3,64	2,16	3,23	3,39	3,07	4,29	2,23	3,44	2,78	5,76	3,29	2,63	5,22	3,43	4,13	2,30	4,41	3,49	2,36	5,00
SOP	1,06	0,76	0,95	0,53	0,90	0,77	0,72	1,02	0,54	0,86	0,67	1,03	0,76	0,59	0,79	0,94	0,86	0,54	0,75	0,60	0,65	1,04
POA	0,59	0,43	0,60	0,27	0,42	0,41	0,43	0,60	0,40	0,51	0,40	0,54	0,47	0,37	0,69	0,46	0,55	0,33	0,55	0,36	0,38	0,50

¹ Porcentaje de áreas de triglicéridos totales

² Variedades extranjeras implantadas en Francia: ³07Ardèche; ⁴34 : Hérault ; ⁵66 : Pirénées Orientales; ⁶83 : Var ;

⁷Squa.

Tabla 4. Composición media de triglicéridos¹ (%) de aceites de oliva vírgenes procedentes de 8 DOP francesas

Triglicéridos	Aix-en-Provence	Corse	Haute-Provence	Nice	Nîmes	Nyons	Provence	Vallée des Baux de Provence
	n=181	n=35	n=141	n=163	n=70	n=151	n=87	n=198
LLL	0.20	0.09	0.08	0.06	0.15	0.06	0.13	0.29
OLnL	0.30	0.23	0.18	0.20	0.36	0.17	0.24	0.36
PLnL	0.08	0.07	0.04	0.05	0.08	0.03	0.07	0.11
LOL	2.78	1.46	1.34	1.36	2.26	1.25	2.05	3.63
OLnO	1.61	1.52	1.48	1.51	1.81	1.58	1.47	1.72
PLL	1.08	0.53	0.43	0.39	0.58	0.21	0.67	1.52
PLnO	0.84	0.74	0.74	0.61	0.73	0.46	0.70	0.89
LOO	14.65	11.92	11.83	13.85	14.48	12.11	13.44	15.91
PoOO	1.98	1.86	1.90	1.31	1.32	0.98	1.79	2.06
PLO	7.92	5.82	5.10	4.78	5.49	3.30	6.45	9.37
PoOP	1.06	0.87	1.23	0.52	0.57	0.28	1.00	1.07
PLP	0.88	0.62	0.43	0.36	0.49	0.19	0.74	1.16
OOO	35.21	43.01	44.39	18.32	43.98	54.20	41.48	31.85
SLO	1.06	0.69	0.75	0.63	0.91	0.79	0.98	1.19
POO	21.56	21.62	21.69	20.13	18.90	17.11	19.42	20.27
POP	3.73	3.67	3.38	2.74	2.85	1.99	3.35	3.67
SOO	3.30	3.29	3.76	3.33	3.67	4.44	3.95	3.24
SOP	0.92	0.83	0.85	0.67	0.78	0.66	0.97	0.95
POA	0.43	0.50	0.48	0.49	0.44	0.50	0.55	0.43

¹ determinados en forma de ésteres metílicos, porcentaje de áreas de los triglicéridos totales

Se han identificado 19 triglicéridos [5, 17] pero existen coeluciones de determinados triglicéridos con triglicéridos minoritarios, lo que se debe a dificultades de separación durante el análisis de los triglicéridos mediante cromatografía líquida de alta resolución. Todos los aceites presentan cuatro triglicéridos principales: trioleína (OOO), dioleilpalmitina (POO), dioleilinoleína (OLO) y linoleiloleilpalmitina (PLO). Les acompañan, aunque en menor porcentaje, la dioleilestearina

(SOO), la oleildipalmitina (POP) y la dilinoleilolenina (LLO), así como algunos triglicéridos minoritarios. Los porcentajes de triglicéridos difieren dentro de la misma variedad y entre las distintas variedades, al igual que ocurre en los ácidos grasos. La **Figura 3** ofrece una clasificación de las variedades y de las DO en función del porcentaje de los cuatro triglicéridos mayoritarios.

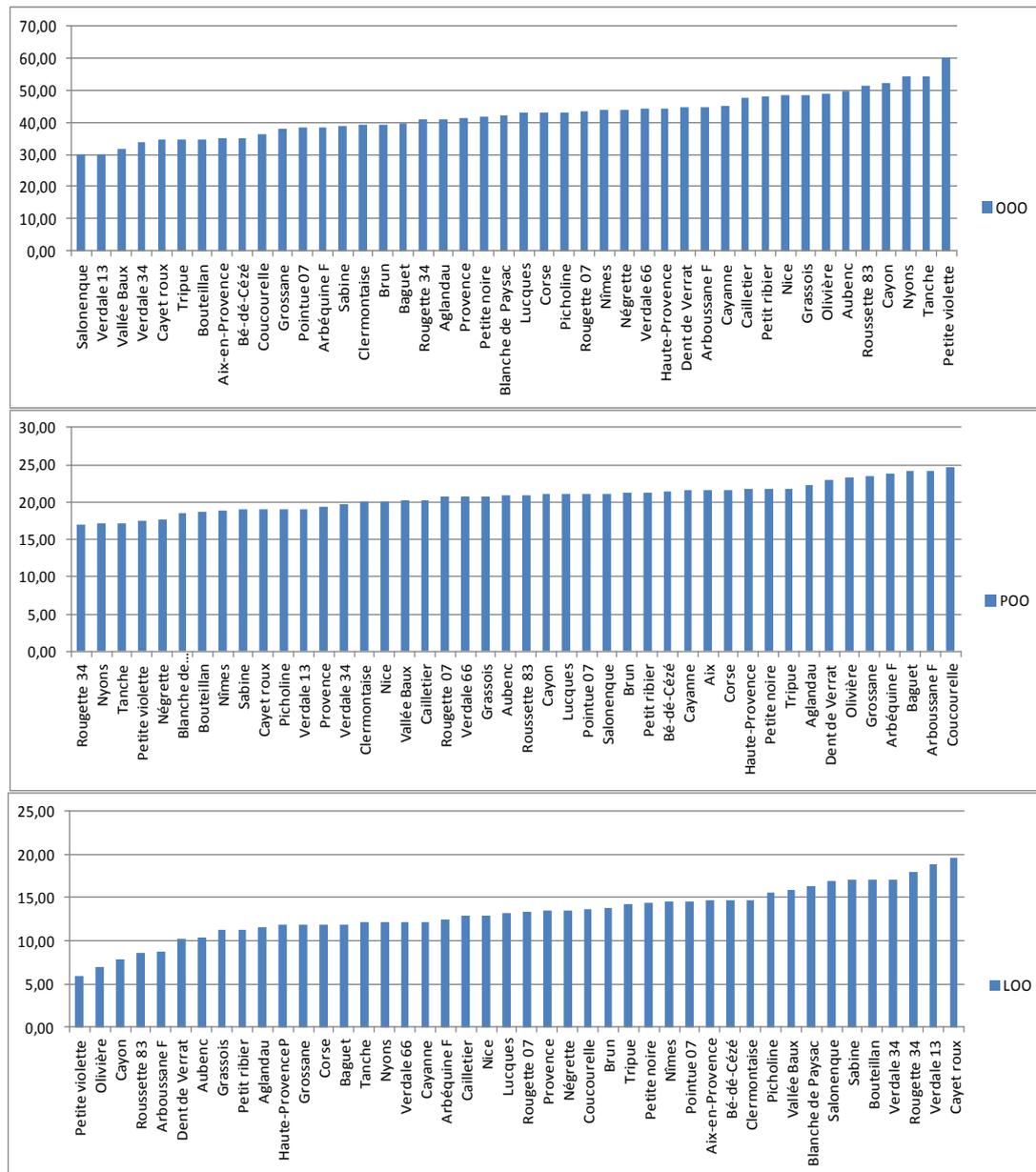


Figura 3. Clasificación de las variedades y de las DOP en función de los cuatro triglicéridos mayoritarios.

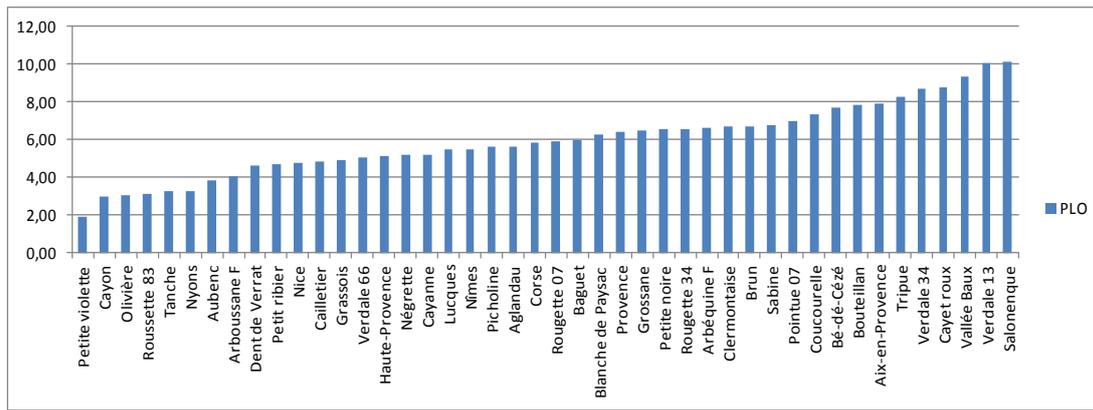


Figura 3 (cont.). Clasificación de las variedades y de las DOP en función de los cuatro triglicéridos mayoritarios.

La trioleína (OOO) es el triglicérido mayoritario en todas las variedades y DO. El porcentaje medio de OOO varía entre el 29,94% de ‘Salonenque’ y el 60,17% de ‘Petite Violette’. La clasificación de los aceites en función de la OOO es muy similar a la obtenida en función del IMI, y, por tanto, del ácido oleico (18:1ω9) (**Figura 2**). La dioleilpalmitina (POO) es el segundo triglicérido principal. ‘Rougette 34’ presenta el porcentaje más bajo (17,05%) de todas las variedades y DO, mientras que ‘Coucourelle’ presenta el más elevado (24,76%). En el caso de la linoleiloleilpalmitina (PLO), su porcentaje varía entre el 1,91% de ‘Petite Violette’ y el 10,15% de ‘Salonenque’. Los porcentajes de POO, LOO y PLO no presentan una relación sencilla con los porcentajes de los ácidos palmítico y linoleico. Así, la clasificación, por orden

creciente de porcentajes, de estos triglicéridos no se corresponde exactamente con la de los dos ácidos.

El análisis de los triglicéridos permite confirmar el análisis de los ácidos grasos. Las dos determinaciones son complementarias y permiten obtener una información sobre la composición lipídica de los aceites de oliva vírgenes mayor que la que se consigue únicamente con el análisis de los ácidos grasos o los triglicéridos.

Un análisis de componentes principales (ACP) (**Figura 4**) realizado con las 34 variables medidas muestra la diversidad de los aceites de las variedades y las DO francesas en una gráfica de coordenadas definida por los dos componentes principales (Expl.: 58% de la varianza explicada; PC1, 37%; y PC2, 21%).

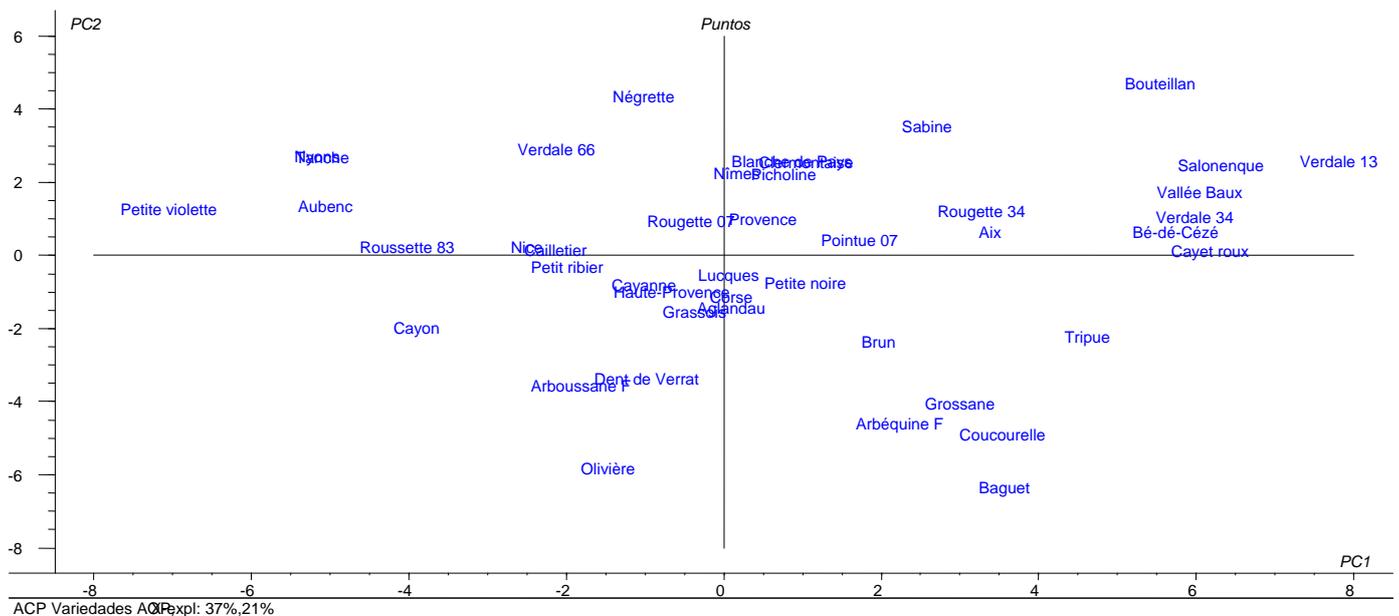


Figura 4. Análisis de componentes principales (PC1 y PC2) de las 369 variedades y 8 DO francesas.

En el componente principal PC1, las variedades y DO cuyas coordenadas positivas son más elevadas (**Figura 4**) están correlacionadas con las variables cuyas coordenadas positivas son mayores (**Figura 5**). Lo mismo cabe decir de las coordenadas negativas. Ocurre lo mismo también con el componente principal PC2. Las variables más

discriminantes en los componentes principales 1 y 2 son las cercanas a ± 1 (**Figura 5**). El ACP permite confirmar las fuertes analogías señaladas anteriormente entre 'Aglandau' y la DOP Haute-Provence, 'Cailletier' y la DOP Niza, 'Picholine' y la DOP Nîmes, 'Salonenque' y la DOP Vallée des Baux de Provence, y 'Tanche' y la DOP Nyons.

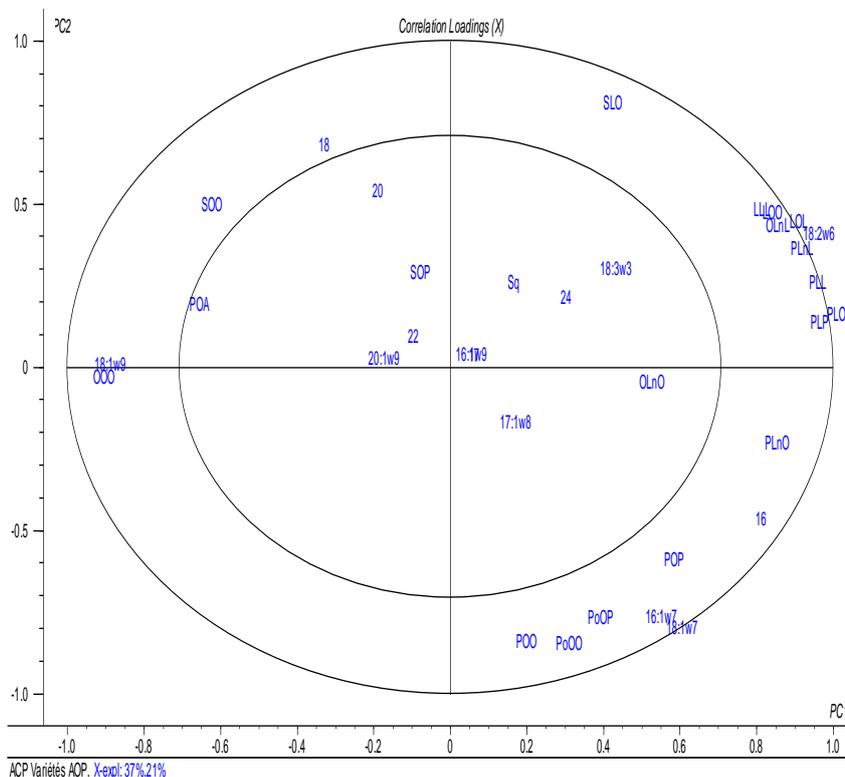


Figura 5. Círculo de correlación de las variables en la gráfica de coordenadas de componentes principales PC1 y PC2.

La creación de un banco de datos es un requisito previo indispensable para controlar la determinación de los orígenes vegetal y geográfico de los aceites de oliva (18). En este momento, resulta posible realizar un procesamiento quimiométrico de los datos basado en las composiciones de ácidos grasos y triglicéridos de los aceites, y que permite, en numerosos casos, determinar el origen varietal de los aceites de oliva franceses o el etiquetado de calidad por su origen

geográfico (DOC, DOP) [5, 16]. No siempre resulta sencillo poner en marcha métodos quimiométricos y, por otra parte, se necesitan programas informáticos específicos y especialistas para interpretar los resultados correctamente. Por ello, hemos intentado elaborar un método sencillo, rápido, fiable y visual que haga frente a la problemática presentada. La exposición del método propuesto y sus aplicaciones constituyen la segunda parte de este estudio (23).

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Breton C., Terral J.-F., Pinatel C., Médail F., Bonhomme F., Bervillé A. (2009). The origins of the domestication of the olive tree. *C. R. Biologies* 332, 1059-1064.
- [2] Moutier N., Pinatel C., Martre A., Roger J. P., Khadari B., Burgevin J. F., Ollivier D., Artaud J. (2004). Identification et caractérisation des variétés

- d'oliviers cultivées en France (Tome 1). Naturalia Publications, Turriers, France.
- [3] Moutier N., Pinatel C., Martre A., Roger J. P., Khadari B., Burgevin J. F., Ollivier D., Artaud J. (2011). Identification et caractérisation des variétés d'oliviers cultivées en France (Tome 2). Naturalia Publications, Turriers, France.

- [4] Catalogue officiel des espèces et variétés. Rubrique II, Classe 1. <http://www.geves.fr>
- [5] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M. (2003). Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils. Characterisation by chemometrics. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 5223-5731
- [6] Ollivier D., Pinatel C., Dupuy N., Guérère M., Artaud J. (2007). Caractérisations sensorielles et chimiques d'huiles d'olive vierges de six AOC françaises. *OCL*, 14, n°2, 116-129.
- [7] Busconi M., Feroni C., Corradi M., Bengiorni C., Cattapan F., Fogher C. (2003). DNA extraction from olive oil and its use in the identification of the production cultivar. *Food Chem.*, 83, 127-134.
- [8] Galtier O., Dupuy N., Le Dréau Y., Ollivier D., Pinatel C., Kister J., Artaud J. (2007) Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra. *Analytica Chimica Acta*, 1-2, 136-144.
- [9] Galtier O., Le Dréau Y., Ollivier D., Kister J., Artaud J., Dupuy N. (2008). Lipid compositions and French Registered Designations of Origins of virgin olive oils predicted by chemometric analysis of MIR spectra. *Applied Spectroscopy*, 62(5), 583-590.
- [10] Mannina L., Patumi M., Proietti N., Bassi D., Segre A. L. (2001). Geographical characterization of Italian extra virgin olive oils using high field 1H NMR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2687-2696.
- [11] Vlahof G., Del Re P., Simone N. (2003). Determination of geographical origin of olive oils using ¹³C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. I Classification of olive oils of the Puglia region with denomination of protected origin. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5612-5615.
- [12] Forina M., Tiscornia E. (1982). Pattern recognition methods in the prediction of Italian olive oil origine by their fatty acid content. *Ann. Chim.*, 72, 143-155.
- [13] Leardi R., Paganuzzi V. (1987). Characterization of the origin of extravirgin olive oils on the basis of sterol composition and statistical analysis. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 64, 131-136
- [14] Angerosa F., Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro G. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. of chromatography A*, 1054, 17-31.
- [15] Guinda A., Lanzon A., Albi T. (1996). Differences in hydrocarbons of virgin olive oils obtained from several olive varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1723-1726.
- [16] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M. (2006) Differentiation of french virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chem.*, 97: 382-393.
- [17] Ollivier D. (2006). Compositions en acides gras et en triglycérides d'huiles d'olive vierges françaises (*Olea europaea, subsp europaea*). Application à la détermination de leurs origines variétales et géographiques. *Thèse de Doctorat en Sciences*. Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III), France.
- [18] Ollivier D., Pinatel C., Ollivier V., Artaud J. (2013). Banque de données AGTG 33. Résultats non publiés.
- [19] Fiebig H. J. (1985). HPLC separation of triglycerides. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 84(2), 53-57
- [20] Moreda M., Perez-Camino M.C., Cert A. (2003). Improved method for the determination of triacylglycerols in olive oils by high performance liquid chromatography. *Grasas y Aceites* 54(2), 175-179
- [21] Conseil oléicole International. Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignons d'olive. 2010, T.15/NC n° 5. Principe de Vergara, 154, 28002 Madrid, Espagne
- [22] Règlement (CEE) européen n°2568/91 de la Commission du 11 juillet 1991. Relatif aux caractéristiques des huiles d'olive et des huiles de grignons d'olive ainsi qu'aux méthodes y afférentes. *J.O.C.E.* du 05 septembre 2003.
- [23] Pinatel C., Ollivier D., Ollivier V., Artaud J. (2014). Nouvelle approche pour la détermination de l'origine des huiles d'olive : morphogrammes et morphotypes (Partie. II). *Olivæ*, n°119

Nuevo enfoque para la determinación del origen de los aceites de oliva: morfogramas y morfotipos (Parte II)

C. Pinatel¹, D. Ollivier², V. Ollivier² y J. Artaud³

¹ Centre Technique de l'Olivier (CTO), Maison des Agriculteurs, 22 avenue Henri-Pontier, 13626 Aix-en-Provence Cedex, Francia.

² Laboratoire de Marseille, Service Commun des Laboratoires, Ministère des Finances, 146 traverse Charles-Susini, 13388 Marseille Cedex 13, Francia.

³ Université d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, Laboratoire LISA, 13397 Marseille cedex 20, Francia.

1. INTRODUCCIÓN

La primera denominación de origen controlada para el aceite de oliva en Francia se estableció en 1994 para la región de Nyons. En 2006, el Reglamento n.º 510 de la UE definió las menciones «denominación de origen protegida» (DOP) e «indicación geográfica protegida» (IGP). Actualmente, la producción oleícola europea cuenta con un centenar de DOP e IGP registradas, además de una decena en proceso de registro [1]. Por otra parte, los países olivicultores del Magreb están introduciendo denominaciones de origen para sus aceites de oliva.

Sin embargo, estos etiquetados de calidad siguen siendo poco conocidos entre los consumidores. A fin de atraer y mantener su confianza, estas denominaciones de origen deben ser fiables y significativas, y deben permitirles identificar productos que se distinguen de otros sin riesgo de error. Aparte de las herramientas de trazabilidad previstas para la fase de producción en los pliegos de condiciones relativos a estas denominaciones, debe ser posible verificar el origen directamente en los productos elaborados, mediante un autocontrol, un control externo o incluso un control en los lugares de venta por parte de organismos públicos.

Varios artículos han demostrado que es posible utilizar la composición de ácidos grasos y triglicéridos para la identificación del origen de los aceites de oliva [2-6]. Además, hemos demostrado [7] que, en la variedad Tanche, la composición de ácidos grasos no varía durante el periodo de recolección. Sin embargo, esto no es así en todas

las variedades. El procesamiento quimiométrico de los datos cromatográficos muestra que es posible identificar grupos de muestras correspondientes a las distintas denominaciones. Estos métodos estadísticos permiten individualizar los grupos, pero no permiten verificar fácilmente caso a caso la pertenencia de cada muestra a un grupo determinado. Sin embargo, algunos programas informáticos (Pirouette®, Unscrambler®, etc.) permiten efectuar rápidamente este tipo de trabajos. Una vez elaborados los modelos, pueden distribuirse entre los usuarios para el control de las muestras, pero la gestión de estos modelos es complicada y el coste de los programas informáticos es elevado. Además, el intercambio de modelos entre los organismos de control presenta problemas, ya que éstos deben contar con los mismos programas informáticos y una formación adecuada.

Por estos motivos, hemos intentado facilitar el reconocimiento del origen de los aceites a partir de su composición de ácidos grasos y triglicéridos. El objetivo de este artículo es proponer una herramienta que permita examinar rápidamente las muestras únicamente con el programa Excel®. Esta herramienta se basa en la optimización de una representación global de la composición de ácidos grasos y triglicéridos. Para ello, se examina la distribución de los datos sobre los ácidos grasos y los triglicéridos, que se encuentran en una base de datos, a fin de elegir los parámetros más eficaces, pero sin que se reduzca el campo de aplicación. Algunos ejemplos prácticos permiten ilustrar el interés del enfoque propuesto.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Base de datos

Disponemos de una base de datos que recoge la composición de ácidos grasos y triglicéridos de unas 3900 muestras de aceite. Éstas se tomaron durante las campañas oleícolas comprendidas entre 1998 y 2011. Solamente se retuvieron las muestras en las que se pudiera confirmar claramente al menos uno de los tres parámetros siguientes: variedad, denominación de origen o país productor. Aplicando este criterio, se tomaron unas 3500 muestras. Estas muestras se obtuvieron mediante uno de los métodos siguientes:

- Toma de muestras de los productores (56% de las muestras, categoría P).
- Obtención en el laboratorio a partir de aceitunas mediante un minimolino similar al sistema Abencor, pero modificado para poder obtener un mayor volumen de aceite por lote (22% de las muestras, categoría L).
- Suministro por un instituto de investigación, un laboratorio de análisis, una asociación de productores u otra estructura relacionada con la producción oleícola (15% de las muestras, categoría R).
- Compra en establecimientos comerciales (7% de las muestras, categoría A).

Estas muestras se analizaron entre 1999 y 2012. Los análisis se llevaron a cabo siguiendo los procedimientos descritos anteriormente [2, 3, 5, 6]. Todos los resultados se examinaron a medida que fueron incorporándose a la base de datos. Se descartaron las muestras con resultados anómalos o dudas sobre su autenticidad. Tras esta selección, la base de datos contiene 2588 muestras procedentes de 23 países, 35 denominaciones de origen y más de 200 variedades. Sin embargo, estos subgrupos no presentan un número de muestras idéntico: algunas DOP y DOC francesas cuentan con un número de hasta 200 muestras, mientras que, en el caso de las DOP de otros países, únicamente disponemos de entre una y cinco muestras. La variedad Aglandau, primera variedad de aceituna para aceite de Francia, está representada por 140 muestras, mientras que para 80 variedades solo disponemos de una muestra.

2.2. Magnitudes estadísticas

El coeficiente de apuntamiento de Fisher o curtosis normalizada mide la dispersión de los resultados de una variable aleatoria. Si la curtosis presenta un valor elevado, la dispersión será «apuntada».

El coeficiente de asimetría mide la asimetría en la distribución de una variable aleatoria real. Puede ser positivo o negativo, en función de si la

asimetría se presenta a la derecha o a la izquierda de la media.

La media truncada o media recortada (0,25) es la media calculada a partir del 25% de los valores positivos y negativos situados alrededor de la mediana.

2.3. Nomenclatura

Ácidos grasos: C16:0, ácido palmítico (ácido hexadecanoico); C16:1 ω 9, ácido hipogeico (ácido 7-hexadecenoico); C16:1 ω 7, ácido palmitoleico (ácido 9-hexadecenoico); C17:0, ácido margárico (ácido heptadecanoico); C17:1 ω 8, ácido margaroleico (ácido 9-heptadecenoico); C18:1 ω 9, ácido oleico (ácido 9-octadecenoico); C18:1 ω 7, ácido cis-vaccénico (ácido 11-octadecenoico); C18:2 ω 6, ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico); C18:3 ω 3, ácido linolénico (ácido 9,12,15-octadecatrienoico); C20:0, ácido araquídico (ácido eicosanoico); C20:1 ω 9, ácido gondoico (ácido 11-eicosenoico); C22:0, ácido behénico (ácido docosanoico); C24:0, ácido lignocérico (ácido tetracosanoico).

Los triglicéridos se designan mediante las letras correspondientes a los nombres abreviados de las cadenas grasas unidas al glicerol: P (palmítico), Po (palmitoleico), S (estearico), O (oleico), L (linoleico), Ln (linolénico) y A (araquídico).

3. SISTEMAS DE REPRESENTACIÓN Y SELECCIÓN DE LOS DATOS

3.1. Elección del sistema de representación

Los resultados de cada muestra se presentan mediante dos series de porcentajes: una relativa a la composición de ácidos grasos y otra relativa a la composición de triglicéridos. Éstas contienen 14 y 19 valores, respectivamente.

Puesto que cada una de las series ofrece una representación exhaustiva de la composición de la muestra, es posible utilizar un gráfico circular. Este tipo de representación pone de relieve las particularidades del aceite de oliva en general, pero no muestra las diferencias entre aceites de distintas variedades. La **Figura 1** contiene las representaciones de la composición de ácidos grasos de muestras muy típicas procedentes de dos DOP francesas: Haute-Provence y Nyons. Aunque las muestras presentan composiciones muy diferentes, únicamente se pueden apreciar con claridad las principales diferencias, como las relativas al ácido oleico y al ácido palmítico. Las composiciones de las dos muestras figuran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición de ácidos grasos de dos muestras de DOP francesas

Tabla	C16:0	C16:1ω9	C16:1ω7	C17:0	C17:1ω8	C18:0	C18:1ω9	C18:1ω7	C18:2ω6	C18:3ω3	C20:0	C20:1ω9	C22:0	C24:0
Haute-Provence	12,17	0,13	0,94	0,15	0,30	2,39	70,00	2,35	6,37	0,56	0,38	0,24	0,11	0,05
Nyons	8,43	0,15	0,39	0,05	0,08	2,68	79,48	1,47	5,83	0,61	0,38	0,31	0,10	0,04

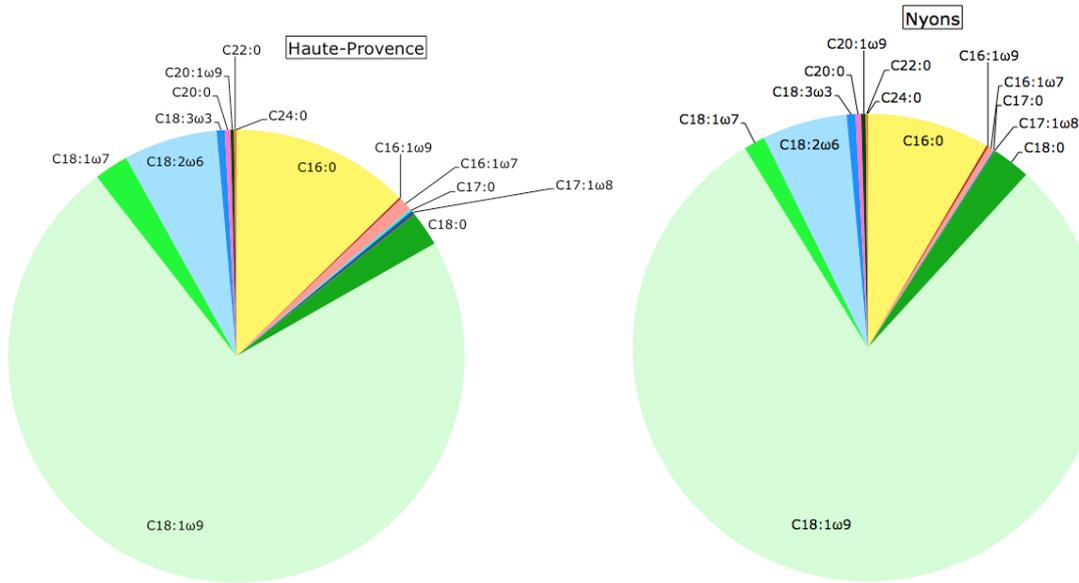


Figura 1. Gráfico circular de la composición media de ácidos grasos de las muestras de dos DOP francesas.

El gráfico radial, también llamado «de araña» o «de estrella», puede ofrecer una representación bastante interesante, ya que utiliza una escala logarítmica. Este tipo de gráfico señala claramente los componentes principales y su forma se puede

memorizar fácilmente. Sin embargo, al igual que ocurre con el gráfico circular, no se pueden apreciar con claridad las diferencias entre las dos muestras (**Figura 2**).

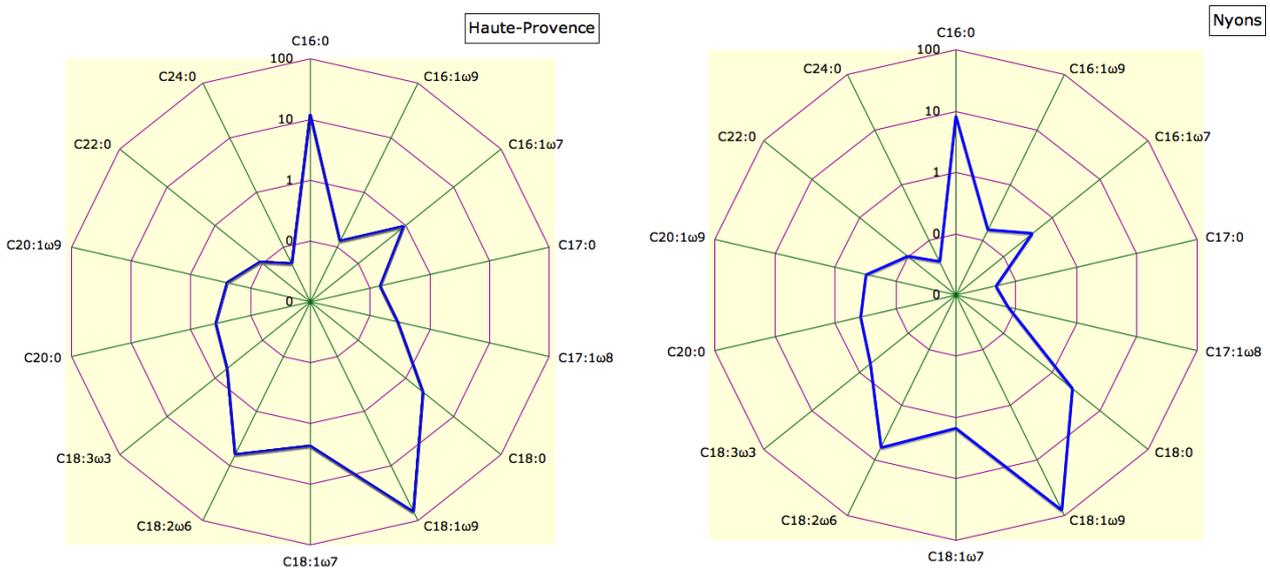


Figura 2. Gráfico radial de la composición media de ácidos grasos de las muestras de dos DOP francesas.

3.2. Adaptación del rango de variación

La dificultad para encontrar una representación eficaz se debe a que, a pesar de las grandes diferencias en la composición de las dos variedades, la jerarquía de los compuestos es siempre la misma. Cada uno de los compuestos varía dentro de un rango específico, que puede determinarse con una media, un valor mínimo y un valor máximo. Dentro de esta variación, es posible ubicar el valor del compuesto de una muestra mediante su desviación respecto a la media, en relación con la desviación máxima conocida para dicho compuesto (**Figura 3**). Por tanto, cada uno de los ejes representa un rango que va de -100% a +100% y que tiene por origen la media.

Por ejemplo, el contenido de ácido hipogeico (16:1ω9) de la muestra de Nyons, que es del 0,15%, está representado por el valor $(0,15-0,13)/(0,29-0,13)$, donde 0,13 es la media de este compuesto en el conjunto de la base de datos y 0,29, el valor máximo observado, es decir, $0,02/0,16 = 12,5\%$.

Con este método se consiguen formas específicas que permiten identificar visualmente las dos muestras. Sin embargo, a pesar de que se trata de aceites muy diferentes por su composición de ácidos grasos, las formas resultantes de este modo de representación todavía se acercan mucho a una forma circular (**Figura 3**). El espacio de representación se encuentra muy poco explotado.

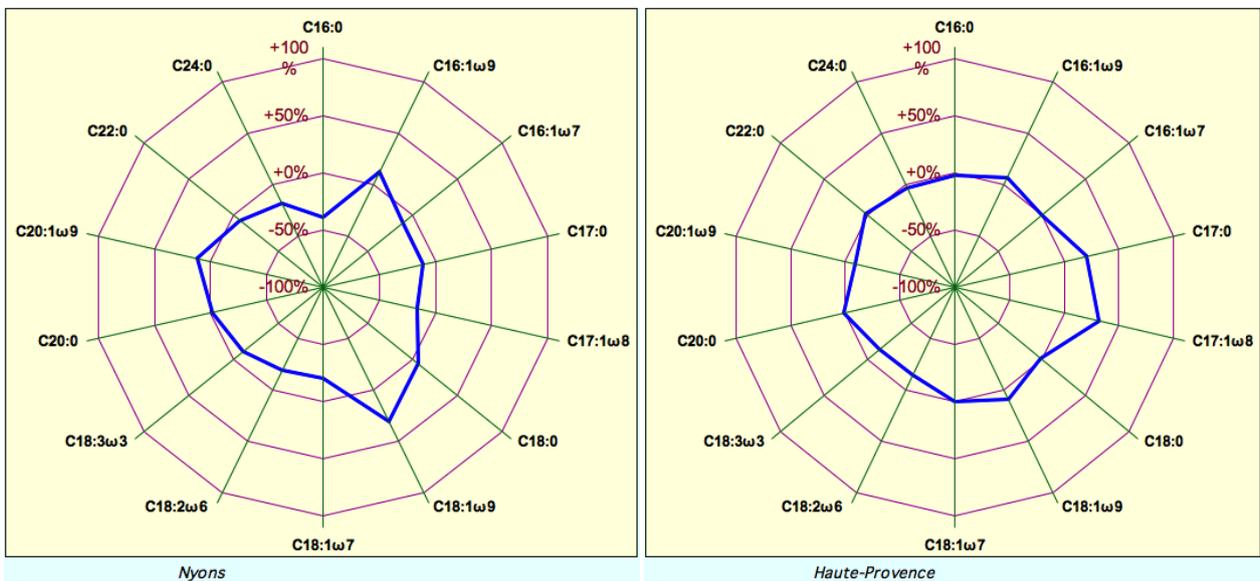


Figura 3. Gráfico radial de los ácidos grasos de dos muestras procedentes de la DOP Nyons y de la DOP Haute-Provence, dentro de un rango de variación adaptado a cada uno de los componentes.

3.3. Reducción del rango de variación

A fin de mejorar la posibilidad de identificación visual de muestras corrientes, otro enfoque consiste en utilizar como límites del campo de variación valores definidos a partir de la desviación típica, como, por ejemplo: media +/- desviación típica. Sin embargo, para ello es necesario comenzar por un examen del reparto de los valores de cada uno de los compuestos (ácidos grasos y triglicéridos).

Distribución de los valores en la base de datos

La mayoría de los compuestos sigue una distribución asimétrica positiva (**Tabla 2**). Únicamente dos de ellos muestran asimetría

negativa: el ácido oleico (C18:1ω9) y la trioleína (000). Por otra parte, estas distribuciones están muy agrupadas en los valores centrales y muy repartidas por la zona positiva. La **Tabla 2** contiene las características relativas a la distribución de los 14 ácidos grasos.

En cada uno de ellos, el porcentaje de valores comprendidos en el intervalo de una desviación típica a ambos lados de la media representa más del 68%, con la salvedad del ácido palmítico. El coeficiente de apuntamiento de Fisher, o curtosis normalizada, es en general elevado, lo que se traduce en una distribución en forma «apuntada»: la distribución se agrupa en gran medida en torno a la mediana.

Este coeficiente de apuntamiento únicamente se encuentra cerca de cero (que se corresponde con una distribución normal) en el caso del ácido palmítico, cuyo reparto es más piramidal. El coeficiente de asimetría es, en general, positivo, lo

que se traduce en un alargamiento hacia valores elevados. El ácido oleico es el único que muestra un ligero alargamiento hacia la izquierda, con un coeficiente de asimetría negativo.

Tabla 2. Características de las distribuciones de los ácidos grasos de las muestras del banco de datos

	Media	Mediana	Desviación típica	Min	Max	Coefficiente de apuntamiento	Coefficiente de asimetría
C16:0	12.02	11.98	1.97	7.02	20.89	0.22	0.19
C16:1 ω 9	0.13	0.13	0.03	0.04	0.29	1.57	0.27
C16:1 ω 7	0.90	0.87	0.40	0.18	5.55	11.31	1.99
C17:0	0.10	0.08	0.06	0.02	0.50	4.52	1.49
C17:1 ω 8	0.18	0.14	0.11	0.04	0.74	1.04	1.02
C18:0	2.44	2.43	0.49	1.05	6.11	3.06	0.85
C18:1 ω 9	71.93	72.63	4.88	45.49	83.96	1.24	-0.71
C18:1 ω 7	2.32	2.31	0.57	0.72	6.30	2.98	1.00
C18:2 ω 6	8.48	7.87	2.91	2.04	23.63	1.19	0.96
C18:3 ω 3	0.66	0.64	0.13	0.34	1.41	2.85	1.39
C20:0	0.39	0.39	0.05	0.21	0.62	1.02	0.01
C20:1 ω 9	0.28	0.27	0.04	0.16	0.53	1.35	0.72
C22:0	0.11	0.12	0.02	0.05	0.28	3.98	0.50
C24:0	0.05	0.05	0.01	0.00	0.12	1.18	0.14

Distribución de algunos compuestos

En general, los triglicéridos presentan unas distribuciones más alejadas de la distribución normal que los ácidos grasos, y el coeficiente de apuntamiento y el coeficiente de asimetría son más elevados. Algunos compuestos presentan unas distribuciones particulares que se señalan a continuación.

Ácido margárico

La distribución del ácido margárico (C17:0) es una de las más asimétricas entre los ácidos grasos, con un coeficiente de asimetría de 1,49. La media y la mediana son del 0,10 y el 0,08%, respectivamente, mientras que el valor mínimo es 0,02% y el valor máximo, 0,50%. La representación por medio de un histograma con un intervalo de clases de 0,04% (**Figura 4**) muestra esta distribución extremadamente asimétrica.

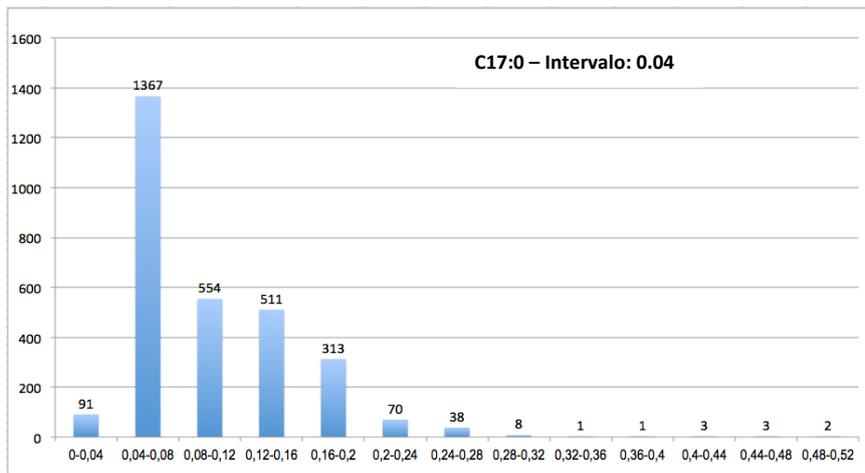


Figura 4. Distribución de los valores del ácido margárico (C17:0) en intervalos de clases del 0,04%.

La media (0,10), la mediana (0,08) y la moda (0,04-0,08%) se encuentran muy lejos del centro del rango de variación (0,26%). Por tanto, en la inmensa mayoría de los aceites, la posición de este componente en el gráfico radial estaría cercana al 0%. Únicamente 17 muestras se encuentran en la mitad superior de la parte derecha de la distribución, es decir, más allá del 0,28%. Este subgrupo está compuesto por 12 muestras de la variedad Aglandau de la categoría L tomadas como parte de un estudio que pretende observar las particularidades de los aceites elaborados en determinadas condiciones de sequía durante la campaña 2007. Otras cuatro muestras de la categoría L provienen de una variedad local menos cultivada, 'Ventoulane'. Una única muestra pertenece a la categoría P: se trata de un aceite monovarietal 'Aglandau'.

Ácido palmitoleico

La distribución del ácido palmitoleico (C16:1 ω 7) es la más asimétrica entre los ácidos grasos, con un coeficiente de asimetría de 1,99. También es la más «apuntada», ya que presenta un coeficiente de apuntamiento de 11,3. La mitad superior de la parte derecha de la distribución (> 3,28) solo contiene cuatro muestras. Se trata de un aceite monovarietal 'Olivière' de la categoría P suministrado por un productor y procedente de una única parcela con terreno muy pedregoso y sensible a la sequía, así como dos muestras de Olivière de la categoría L procedentes de la misma parcela. No hay más que una muestra de la categoría R, elaborada en Argentina con la variedad 'Arbequina' (Figura 5).

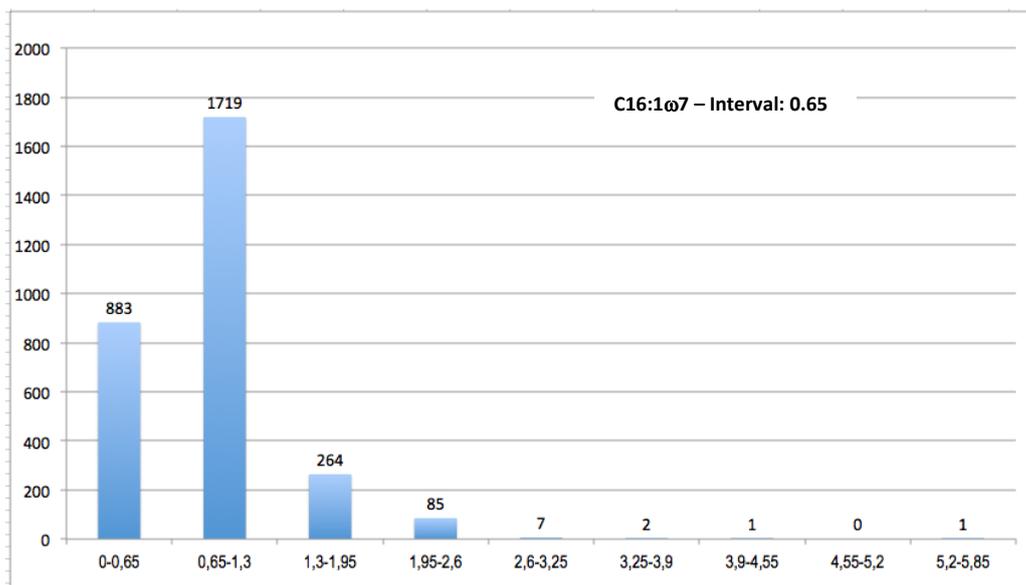


Figura 5. Distribución de los valores del ácido palmitoleico (C16:1 ω 7) en intervalos de clases del 0,65%.

Ácido oleico

El ácido oleico es el único ácido graso con un coeficiente de asimetría negativo, debido a la presencia de algunos valores muy bajos y, por tanto, alejados de la moda (72-75%). 23 muestras presentan unos valores inferiores al 54%: 16 de ellas son de aceites tunecinos elaborados con la

variedad 'Chemlali' y siete son de aceites elaborados con la variedad 'Arbequina', de los cuales cinco proceden de Argentina, uno de Marruecos y uno de Túnez. Una muestra procede de una variedad francesa muy minoritaria con un rendimiento de aceite muy bajo: la variedad 'Cerisier' (Figura 6).

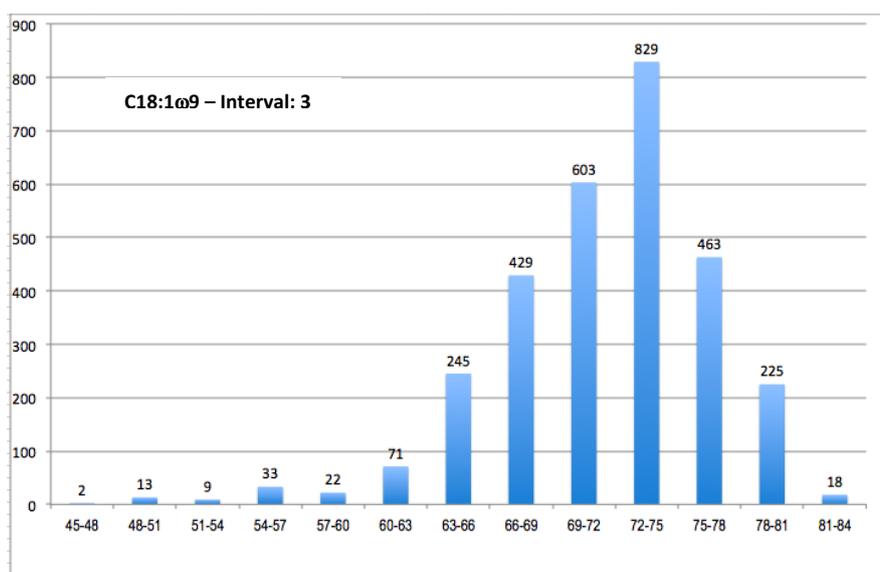


Figura 6: Distribución de los valores del ácido oleico (C18:1ω9) en intervalos de clases del 3%.

Distribución de los triglicéridos

La **Tabla 3** presenta la distribución de los triglicéridos. También en este caso, el coeficiente de apuntamiento es en general positivo y alcanza valores muy elevados (LLL, PLnL, PoOP). Estos

compuestos presentan un coeficiente de asimetría muy elevado, con unas distribuciones muy particulares: están muy agrupados en torno a la mediana pero muestran un gran alargamiento en los valores altos.

Tabla 3. Características de las distribuciones de los triglicéridos de las muestras del banco de datos

	Media	Mediana	Desviación típica	Min	Max	Coefficiente de apuntamiento	Coefficiente de asimetría
LLL	0.16	0.11	0.14	0.00	1.84	21.42	3.42
OLnL	0.28	0.25	0.14	0.04	1.49	7.98	1.99
PLnL	0.07	0.06	0.05	0.00	0.48	13.24	2.57
LOL	2.15	1.78	1.23	0.24	9.42	2.24	1.35
OLnO	1.62	1.61	0.32	0.61	3.17	1.32	0.17
PLL	0.73	0.56	0.56	0.03	4.79	6.58	2.07
PLnO	0.76	0.74	0.20	0.25	2.37	4.57	1.10
LOO	13.31	13.08	2.85	4.37	24.45	0.30	0.13
PoOO	1.75	1.76	0.66	0.14	9.23	9.26	1.26
PLO	6.15	5.73	2.22	1.74	16.42	0.92	0.87
PoOP	0.93	0.89	0.44	0.11	6.17	10.89	1.54
PLP	0.64	0.54	0.40	0.03	4.09	8.07	2.01
OOO	41.74	42.45	7.51	14.33	63.15	-0.15	-0.23
SLO	0.85	0.82	0.36	0.01	3.27	1.73	0.57
POO	20.67	20.64	2.56	12.67	34.84	1.76	0.56
POP	3.29	3.28	0.76	1.43	7.07	0.86	0.41
SOO	3.65	3.52	0.86	1.14	8.22	1.68	0.90
SOP	0.85	0.83	0.22	0.33	2.09	1.36	0.66
POA	0.47	0.46	0.11	0.06	1.00	0.69	0.49

Las distribuciones de los triglicéridos muestran las mismas particularidades; es decir, la mayoría de las mismas presenta un alargamiento hacia la derecha, salvo la trioleína. Es precisamente la trioleína la que presenta una distribución más asimétrica.

En las zonas muy alejadas de las zonas de distribución volvemos a encontrar muestras atípicas. En el caso de la trilinoleína, se trata de muestras de la variedad ‘Arbequina’ cultivadas en Argentina. Estas muestras de ‘Arbequina’ se encuentran también en la zona más a la derecha de

la distribución de PLP, en la que se observan numerosas muestras tunecinas procedentes de la variedad 'Chemlali'.

Observaciones y perspectivas

Del análisis de la distribución de los distintos compuestos y, en particular, de los valores extremos, se pueden extraer dos tipos de muestras atípicas por razones diametralmente opuestas. Las primeras son las inevitablemente atípicas en razón de las condiciones atípicas de las que proceden. Se trata, por ejemplo, de las muestras de las variedades 'Aglandau' u 'Olivière' elaboradas en unas condiciones muy específicas.

Las muestras de estas dos variedades se encuentran en la base de datos porque proceden de un proceso de toma de muestras especialmente exhaustivo llevado a cabo para un estudio específico. Otras proceden de variedades raras, como 'Ventoulane'. Las segundas muestras atípicas lo son porque la base de datos está orientada; esto es, está compuesta por muestras obtenidas mediante nuestro sistema de toma de muestras, y no por muestras que, por ejemplo, se hubieran tomado de forma planificada. Se trata de muestras

procedentes de países o de variedades poco representadas. Son atípicas porque la base de datos no contiene muchas muestras de estas procedencias.

Para elaborar una herramienta eficaz para la identificación rápida de los aceites con vistas a verificar su procedencia, resulta prioritario buscar el mejor método gráfico posible para la discriminación visual de los aceites comercializados. En este sentido, puede reducirse el rango de variación en detrimento de las muestras extremas, a fin de mejorar el procesamiento gráfico de las muestras más corrientes. Por tanto, hace falta elaborar una nueva base de datos más equilibrada que la base de datos bruta inicial. Ésta únicamente estará formada por grupos identificados: países, regiones productoras y variedades. Además, los grupos solo se forman a partir de un mínimo de muestras utilizadas. Estos límites se fijan con el objetivo de favorecer los grupos no franceses y así equilibrar la base de datos. El número mínimo de muestras por categoría y el número de grupos obtenidos por categoría figuran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Distintos grupos de la base de datos

Categoría	Nº mínimo de muestras	Nº de grupos
Variedades extranjeras cultivadas en Francia	10	2
Variedades extranjeras cultivadas en sus países de origen	4	12
Variedades francesas cultivadas en Francia	10	16
Países productores	4	15
Denominación de origen extranjera	2	12
Denominación de origen francesa	10	7

Unos rangos de valores mucho más restringidos permiten elaborar gráficas más explícitas (**Tablas 5a y 5b**). Además, las medianas y las medias se desplazan debido a que esta base de datos presenta una composición más equilibrada (FATG-

DB-06). Por ejemplo, la media para el ácido margárico (C17:0) se reduce en gran medida, al centrarse menos la distribución en los datos franceses.

Tabla 5a. Características de las distribuciones de los ácidos grasos a partir de seis categorías de muestras determinadas en el cuadro 4

FAT-DB-06	Media	Mediana	Media recortada 0.25	Desviación típica	Min	Max
C16:0	12.07	11.68	11.87	1.91	8.43	19.68
C16:1 ω 9	0.12	0.13	0.12	0.03	0.06	0.20
C16:1 ω 7	0.92	0.81	0.84	0.44	0.26	2.80
C17:0	0.08	0.07	0.08	0.04	0.04	0.21
C17:1 ω 8	0.15	0.12	0.14	0.08	0.05	0.35
C18:0	2.54	2.53	2.51	0.53	1.56	4.13
C18:1 ω 9	71.55	72.90	72.24	5.30	48.94	79.48
C18:1 ω 7	2.33	2.20	2.27	0.60	1.20	4.87
C18:2 ω 6	8.68	7.88	8.29	3.37	2.93	19.93
C18:3 ω 3	0.68	0.64	0.66	0.11	0.49	1.01
C20:0	0.41	0.41	0.41	0.06	0.28	0.58
C20:1 ω 9	0.29	0.28	0.29	0.04	0.20	0.40
C22:0	0.12	0.12	0.12	0.02	0.08	0.18
C24:0	0.06	0.06	0.06	0.01	0.04	0.08

Tabla 5b: Características de las distribuciones de los triglicéridos a partir de seis categorías de muestras determinadas en el cuadro 4

FAT-DB-06	Media	Mediana	Media recortada 0.25	Desviación típica	Min	Max
LLL	0.17	0.12	0.14	0.15	0.04	0.97
OLnL	0.28	0.24	0.26	0.14	0.08	0.90
PLnL	0.07	0.06	0.06	0.04	0.02	0.29
LOL	2.21	1.86	2.01	1.27	0.37	6.17
OLnO	1.64	1.58	1.61	0.25	1.17	2.65
PLL	0.77	0.58	0.65	0.65	0.12	4.10
PLnO	0.77	0.73	0.73	0.21	0.46	1.92
LOO	13.18	13.21	13.19	3.10	5.50	20.26
PoOO	1.80	1.72	1.75	0.54	0.98	3.17
PLO	6.26	5.75	6.00	2.42	2.33	15.65
PoOP	0.94	0.81	0.89	0.40	0.28	2.28
PLP	0.72	0.59	0.63	0.52	0.19	3.65
OOO	41.08	42.94	41.62	7.37	16.58	54.20
SLO	0.93	0.87	0.89	0.35	0.28	1.97
POO	20.41	20.47	20.45	2.12	14.68	26.38
POP	3.35	3.27	3.29	0.63	1.99	5.59
SOO	3.88	3.75	3.83	0.93	1.72	6.00
SOP	0.90	0.87	0.89	0.19	0.54	1.53
POA	0.51	0.50	0.50	0.11	0.27	0.80

Al utilizar los valores del cuadro de datos anterior para representar la composición de las dos muestras tomadas como ejemplo (DOP Nyons y DOP Haute-Provence), las representaciones resultan mucho más descriptivas.

Las particularidades de los aceites se pueden observar inmediatamente: por ejemplo, se puede apreciar un contenido muy elevado de ácido margaroleico C17:1ω8 en la muestra de la DOP Haute-Provence (**Figura 7**).

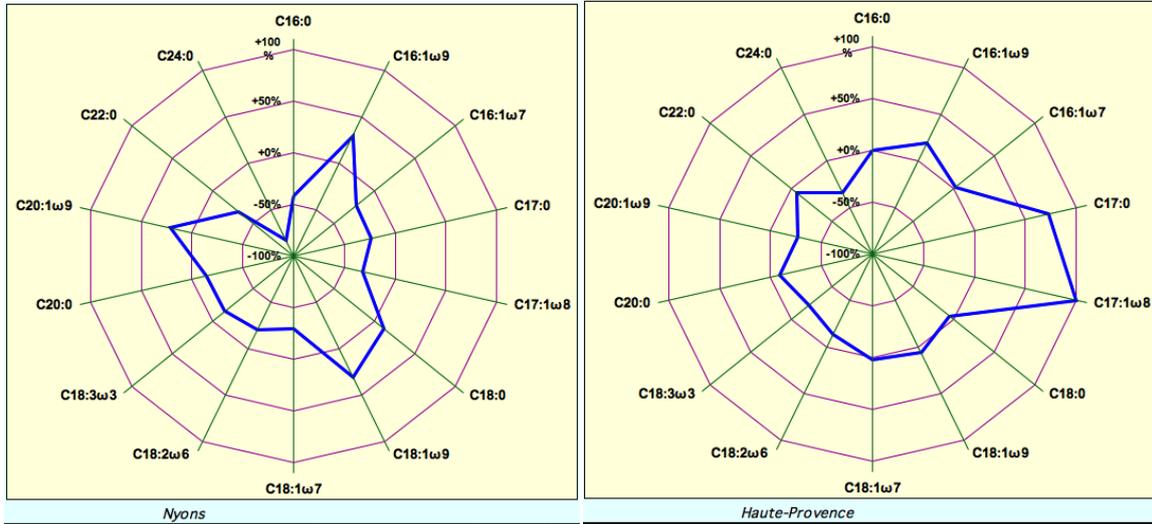


Figura 7. Gráfico radial de dos muestras procedentes de la DOP Nyons y la DOP Haute-Provence elaborado a partir de la nueva base de datos.

A fin de disponer de una herramienta sólida, los límites se deben establecer a partir de los datos estadísticos. Así, si los límites del rango de variación se determinan únicamente mediante el valor mínimo y el valor máximo, la adición de nuevos elementos puede provocar en algunos casos modificaciones importantes en las representaciones. Por otra parte, se puede conseguir una representación más adecuada desplazando el centro del rango de variación en función de la distribución de los valores.

Después de realizar diversas simulaciones, los mejores resultados para calcular el centro del campo de variación se obtuvieron a partir de la media truncada o media recortada, a la que se añade el valor absoluto de la diferencia entre la media y la mediana. El límite inferior y el límite superior se calculan, respectivamente, sustrayendo y añadiendo el doble de la desviación típica al centro del campo de variación (**Tablas 6a y 6b**).

Tabla 6a. Nuevas características de las distribuciones de los ácidos grasos para optimizar la representación gráfica

FAT-DB-06	Centro del rango de variación	Límite inferior	Límite superior
C16:0	12.22	8.40	16.05
C16:1ω9	0.12	0.07	0.17
C16:1ω7	0.94	0.06	1.82
C17:0	0.10	0.01	0.18
C17:1ω8	0.18	0.02	0.33
C18:0	2.51	1.46	3.56
C18:1ω9	70.88	60.28	81.48
C18:1ω7	2.40	1.19	3.61
C18:2ω6	9.10	2.35	15.85
C18:3ω3	0.70	0.47	0.93
C20:0	0.41	0.30	0.52
C20:1ω9	0.29	0.21	0.37
C22:0	0.12	0.08	0.17
C24:0	0.06	0.04	0.07

Tabla 6b. Nuevas características de las distribuciones de los triglicéridos para optimizar la representación gráfica

FAT-DB-06	Centro del rango de variación	Límite inferior	Límite superior
LLL	0.18	-0.11	0.48
OLnL	0.29	0.01	0.57
PLnL	0.07	-0.01	0.15
LOL	2.36	-0.18	4.91
OLnO	1.67	1.18	2.16
PLL	0.84	-0.45	2.13
PLnO	0.77	0.34	1.19
LOO	13.15	6.95	19.36
PoOO	1.83	0.76	2.90
PLO	6.52	1.68	11.37
PoOP	1.02	0.22	1.81
PLP	0.76	-0.27	1.80
OOO	39.76	25.03	54.49
SLO	0.95	0.24	1.66
POO	20.39	16.16	24.62
POP	3.37	2.11	4.63
SOO	3.97	2.11	5.83
SOP	0.92	0.54	1.29
POA	0.52	0.30	0.73

Tomando como ejemplo las muestras de las dos DOP, se optimizan las representaciones utilizando esta nueva serie de valores. Las formas obtenidas ilustran las especificidades de los aceites con la máxima claridad y se pueden identificar visualmente de manera sencilla (**Figura 8**).

Aplicación a la verificación del origen de los aceites

Se ha determinado la homogeneidad de las muestras procedentes de las DOP francesas y su identificación a partir de su composición de ácidos grasos y triglicéridos. Los dos párrafos siguientes detallan el procedimiento utilizado para verificar la conformidad de las muestras con dos DOP (Nyons y Haute-Provence).

Noción de morfograma y morfotipo

Entendemos por «morfograma» la representación gráfica de la composición de ácidos grasos y triglicéridos de una muestra siguiendo el método explicado en los apartados anteriores. Se trata de una auténtica «huella dactilar» del origen de la muestra.

En la representación de los grupos (variedad, DOP, país), a fin de mostrar mejor las variaciones internas, se añadió el primer cuartil y el tercer cuartil (en línea de puntos). Denominamos «morfotipo» a esta representación. Por ejemplo, el morfotipo «DOP Nyons» se forma a partir de la composición de ácidos grasos de 151 muestras de aceite de oliva de Nyons recogidas en 15 campañas. El morfotipo «DOP Haute-Provence» se forma a partir de la composición de ácidos grasos de 141 muestras de aceite de oliva de Haute-Provence recogidas en 12 campañas (**Figura 9**).

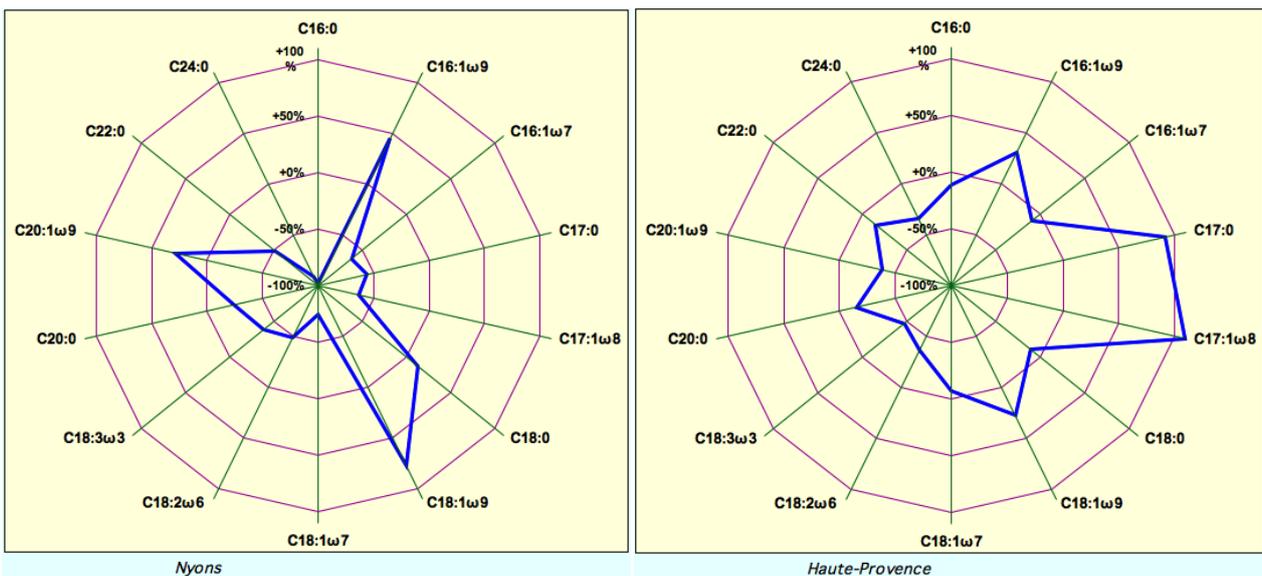


Figura 8. Gráfico radial optimizado de los ácidos grasos de dos muestras procedentes de la DOP Nyons y la DOP Haute-Provence.

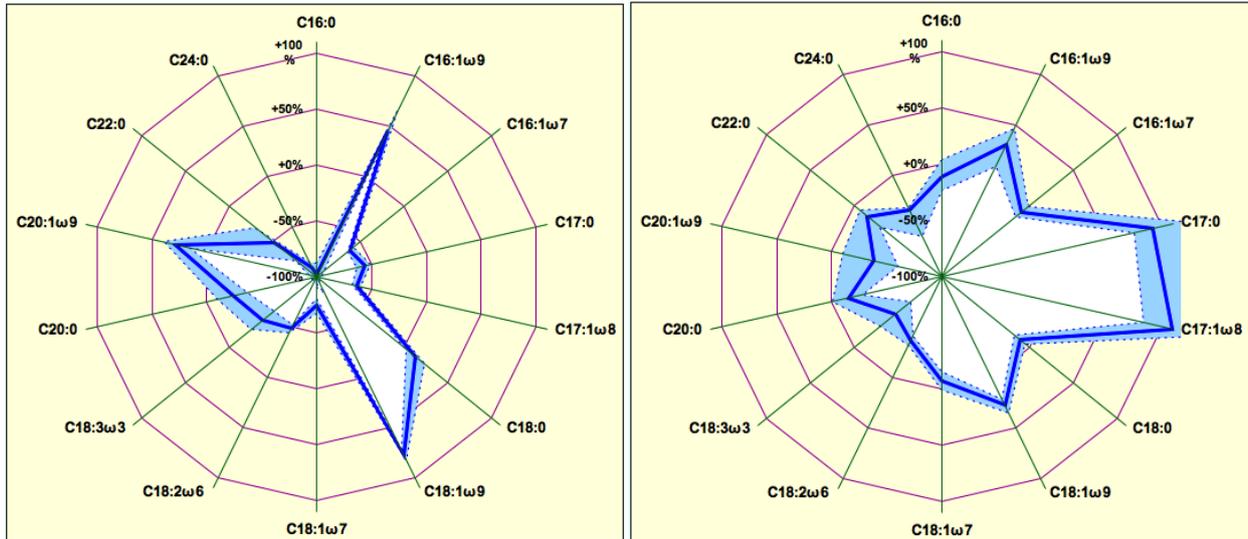


Figura 9. Morfotipos de las composiciones de ácidos grasos de las DOP Nyons y Haute-Provence.

La comparación de un morfograma con un morfotipo permite realizar un diagnóstico muy rápido sobre la procedencia real de la muestra. Por ejemplo, se ve inmediatamente que la muestra

representada por la **Figura 10** que se incluye a continuación no se corresponde con ninguna de las dos DOP representadas en la **Figura 9**. En realidad, se trata de una muestra de la variedad Picual.

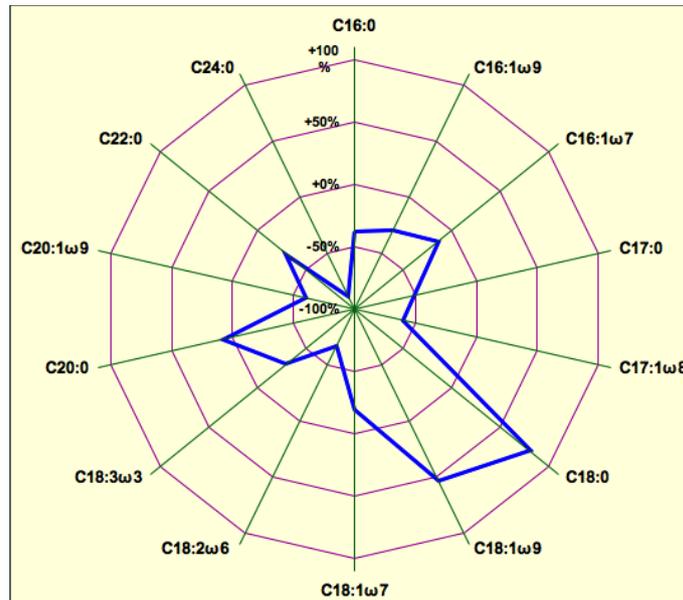


Figura 10. Morfograma de los ácidos grasos de una muestra de la variedad Picual.

Prueba realizada con mezclas

Se realizaron dos pruebas sobre mezclas ficticias obtenidas a partir de composiciones de muestras reales seleccionadas al azar en la base de datos. La primera prueba se realizó sobre una muestra ficticia consistente en una mezcla formada por un 20% de una muestra de ‘Arbequina’ y un 80% de una muestra de la DOP Nyons. La composición de ácidos grasos se obtuvo por medio de cálculos.

Se comparó el morfograma de esta muestra (en rojo) con el morfotipo de la DOP Nyons (en azul) (**Figura 11a**). A grandes rasgos, existe correspondencia entre las representaciones de los dos aceites, pero numerosos puntos de la línea roja se separan de la línea azul, principalmente debido a divergencias en los ácidos palmítico, palmitoleico, margárico, margaroleico, oleico, cis-vaccénico y linoleico. Esta constatación lleva a

desconfiar de que la muestra proceda de la DOP Nyons, por lo que resulta necesario un examen más exhaustivo. La **Figura 11b** muestra el rango de variación completo de los ácidos grasos de todas las muestras de la DOP Nyons (n = 151) del banco de datos sin la limitación al primer y al tercer cuartil. La muestra de prueba alcanza unos valores cercanos al límite de los rangos de variación en numerosos compuestos (ácidos palmítico, margárico, margaroleico, oleico y vaccénico), y sale del campo de variación en el caso

del ácido palmítoleico (flecha roja de la **Figura 11b**). Para confirmar este resultado, se sigue un procedimiento similar con la composición de triglicéridos de la mezcla ficticia y de la DOP Nyons. La **Figura 11c** muestra varios valores límite para los triglicéridos de la muestra ficticia en relación con la de la DOP Nyons y un triglicérido (flecha roja en PoOP) fuera del campo de variación máximo. Por tanto, se puede asegurar que esta muestra no es conforme con la composición del aceite de la DOP Nyons.

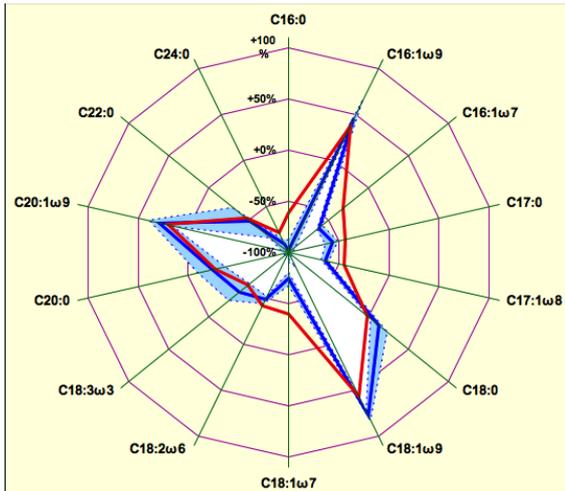


Figura 11. Superposición del morfograma de los ácidos grasos de la muestra ficticia con el morfotipo de los ácidos grasos de la DOP Nyons limitado al primer y el tercer cuartil.

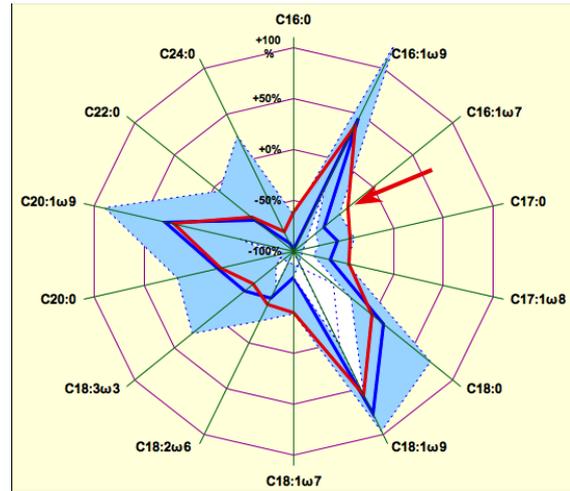


Figura 11b. Superposición del morfograma de los ácidos grasos de la muestra ficticia con el morfotipo de los ácidos grasos de la DOP Nyons con su campo de variación máximo.

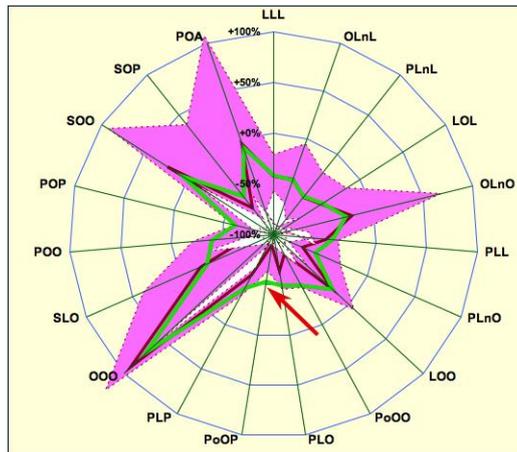


Figura 11c: Superposición del morfograma de los triglicéridos de la muestra ficticia con el morfotipo de los triglicéridos de la DOP Nyons con su campo de variación máximo

La segunda prueba se realizó con una muestra formada por una muestra de aceite tunecino tomada al azar (20%) y una muestra de Haute-Provence (80%). Siguiendo el procedimiento citado se llega al mismo resultado. Se identifican cinco puntos sospechosos en la **Figura 12a**: C16:0, C16:1 ω 7, C17:0, C17:1 ω 8, C18:1 ω 9 y C18:2 ω 6. En

la **Figura 12b**, un punto sale de la zona azul y los demás se encuentran en el límite. Por tanto, no se puede considerar que la muestra pertenezca a la DOP Haute-Provence. La **Figura 12c** permite confirmar esta conclusión por medio de la composición de triglicéridos.

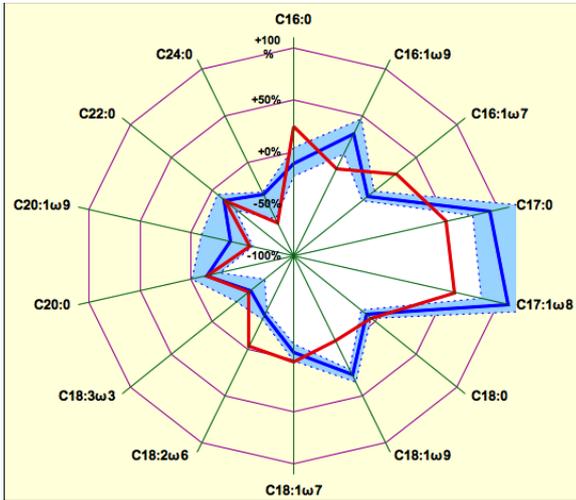


Figura 12a. Superposición del morfograma de los ácidos grasos de la muestra ficticia con el morfotipo de los ácidos grasos de la DOP Haute-Provence limitado al primer y al tercer cuartil.

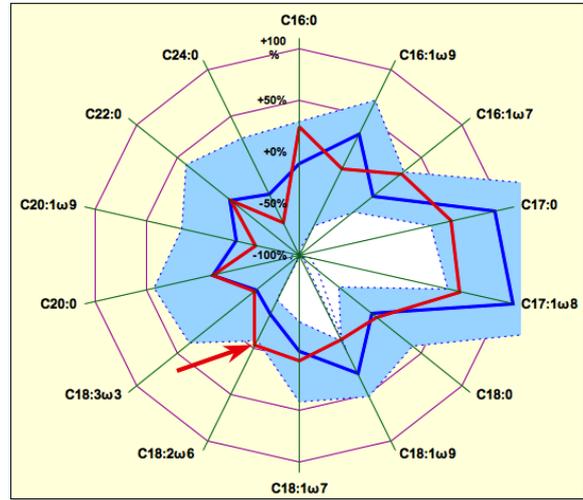


Figura 12b. Superposición del morfograma de los ácidos grasos de la muestra ficticia con el morfotipo de los ácidos grasos de la DOP Haute-Provence con su campo de variación máximo.

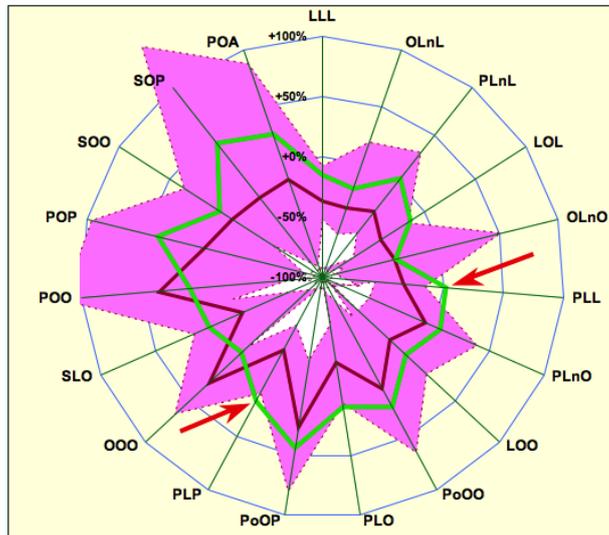


Figura 12c: Superposición del morfograma de los triglicéridos de la muestra ficticia con el morfotipo de los triglicéridos de la DOP Haute-Provence con su campo de variación máximo

4. CONCLUSIONES

El método de representación de la composición de ácidos grasos y triglicéridos de las muestras mediante los morfogramas, y de los grupos (variedades, DOP, países) mediante los morfotipos, permite verificar rápidamente la conformidad de la muestra con el origen declarado. Las bases de datos que permiten elaborar los morfotipos se pueden enriquecer en cada campaña oleícola a fin de integrar las particularidades de cada campaña.

Sin embargo, las muestras introducidas deben verificarse una a una, aunque este método facilita y acelera la verificación.

Además, cualquier laboratorio capaz de realizar los análisis necesarios puede emplear este método. Los morfotipos de referencia de las denominaciones disponibles, así como las herramientas que permiten emplearlos para verificar la conformidad, se pueden descargar en el sitio web de la AFIDOL.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://ec.europa.eu/agriculture/quality/door/list.html>
- [2] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M., (2003). Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils. Characterisation by chemometrics. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 5223-5731.
- [3] Ollivier D., Pinatel C., Dupuy N., Guérère M., Artaud J., (2007). Caractérisations sensorielles et chimiques d'huiles d'olive vierges de six AOC françaises. *OCL*, 14, n°2, 116-129.
- [4] Forina M., Tiscornia E. (1982). Pattern recognition methods in the prediction of Italian olive oil origine by their fatty acid content. *Ann. Chim.*, 72, 143-155.
- [5] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M., (2006). Differentiation of french virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chem.*, 97: 382-393.
- [6] Ollivier D., (2006). Compositions en acides gras et en triglycérides d'huiles d'olive vierges françaises (Olea europaea, subspeuropaea). Application à la détermination de leurs origines variétales et géographiques. Thèse de Doctorat en Sciences. Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III), France.
- [7] Pinatel C., Jourdan J.-P., Ollivier D., Artaud J., Lassale J., (2006). Déroulement de la maturité de la Tanche dans le Nyonsais. *Le Nouvel Olivier*, N°53, 3-9.

OLIVÆ



المجلة الرسمية للمجلس الدولي لزيت الزيتون

Official Journal of the International Olive Council

Journal officiel du Conseil oléicole international

Revista Oficial del Consejo Oleícola Internacional

Rivista Ufficiale del Consiglio Oleicolo Internazionale