



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Centro de Estudios de Postgrado

Trabajo Fin de Máster

CALIDAD DE LOS ACEITES DE OLIVA VIRGEN EXTRA DE SIERRA Y CAMPIÑA DE LA PROVINCIA DE JAÉN

Alumno/a: Ruiz Pineda, Cristina

Tutor/a: Prof. Dña. Natividad Ramos Martos
Dña. Antonia Fernández Hernández

Dpto: Química Física y Analítica

Julio, 2016



CALIDAD DE LOS ACEITES DE OLIVA VIRGEN EXTRA DE SIERRA Y CAMPIÑA DE LA PROVINCIA DE JAÉN

Esta memoria constituye el Trabajo Fin de Máster y se presenta a la Comisión Evaluadora en Jaén a 6 de julio del año 2016.

Como **TUTORA** de Dña. Cristina Ruiz Pineda, en el Máster Universitario en Olivar y Aceite de Oliva, durante el curso 2015-2016

INFORMA: Que el presente trabajo fin de máster, ***Calidad de los Aceites de Oliva Virgen Extra de sierra y campiña de la provincia de Jaén***, ha sido realizado en los Laboratorios del Centro IFAPA, Venta del Llano, (Mengibar, Jaén) y de Química Analítica de la Universidad de Jaén, por la Licenciada Dña. Cristina Ruiz Pineda, para la obtención del Título de Máster Universitario en Olivar y Aceite de Oliva por la Universidad de Jaén, bajo la dirección de las Dras. Dña. Antonia Fernández Hernández y Dña. Natividad Ramos Martos.

Jaén, julio de 2016

Fdo. Natividad Ramos

Fdo. Antonia Fernández

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. Olivar y aceitunas.....	4
2.2. Tipos de explotación del olivar.....	12
2.2.1. Situación geográfica: sierra y campiña.....	12
2.2.2. Extensión: tradicional, intensivo y superintensivo.....	13
2.2.3. Tratamiento agrícola: tradicional, ecológico e integrado.....	16
2.3. Propiedades físico-químicas, nutricionales y culturales del aceite de oliva	19
2.4. Reglamentación a nivel internacional, europeo y nacional del aceite de oliva virgen extra.....	23
3. OBJETIVOS.....	26
4. MATERIAL Y MÉTODOS.....	28
4.1. Material y Reactivos.....	29
4.1.1. Equipos.....	29
4.1.2. Reactivos.....	31
4.2. Muestras.....	32
4.3. Métodos analíticos.....	32
4.3.1. Volumetrías.....	32
4.3.1.1. Determinación del grado e índice de acidez.....	32
4.3.1.2. Determinación del índice de peróxidos.....	33
4.3.2. Métodos Ópticos.....	34
4.3.2.1. Determinación de los K_{232} y K_{268}	34
4.3.2.2. Determinación de pigmentos.....	34
4.3.3. Métodos Separativos.....	35

4.3.3.1. Determinación de los ácidos grasos.....	35
4.3.3.2. Determinación de polifenoles.....	36
4.3.3.3. Determinación de triterpenos.....	37
4.3.3.4. Determinación de tocoferoles.....	38
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
5.1. Parámetros de calidad.....	41
5.2. Fracción del saponificable.....	44
5.3. Fracción del insaponificable.....	46
5.4. Discusión.....	49
5.4.1. Variedades.....	49
5.4.2. Sierra y Campiña Hojiblanca.....	50
5.4.3. Sierra y Campiña Picual.....	51
6. CONCLUSIONES.....	54
7. BIBLIOGRAFÍA.....	56

1. RESUMEN

RESUMEN

Para abordar este Trabajo Fin de Máster de investigación, se realizó en primer lugar un estudio de documentación necesaria para su ejecución. A continuación, se llevó a cabo una toma de muestras de aceites de oliva virgen extra, representativos de zonas de campiña y sierra respectivamente de la provincia de Jaén, de las variedades de aceitunas `Arbequina`, `Hojiblanca` y `Picual`. A estas muestras se le evaluaron sus parámetros de calidad (acidez, índice de peróxidos, medida del coeficiente de extinción molar, K_{232} y K_{268}), mediante los métodos oficiales de análisis. También se analizaron por el interés que presentan, otros componentes minoritarios de la fracción insaponificable como son, polifenoles, tocoferoles y triterpenos, y los pigmentos (clorofilas y carotenoides), con técnicas de análisis adecuadas.

Los resultados obtenidos en el laboratorio de todos los parámetros evaluados para el total de las muestras, se compararon por último, para establecer e interpretar las diferencias existentes, como resultado de las distintas condiciones entre los aceites de campiña y sierra de la provincia de Jaén.

ABSTRACT

Firstly, in this Master's Thesis research, it was carried out a study of necessary documentation for its execution. Then, it was accomplished a sampling of different extra virgin olive oils which are representative of the countryside and mountain areas from the province of Jaen. The varieties of olives that were used are `Arbequina`, `Hojiblanca` and `Picual`. These samples were evaluated because of their quality parameters (acidity, peroxide value, measured molar extinction coefficient, K_{232} and K_{268}), through official methods of analysis. They were also analyzed by the interest that they shown, others minor components of the unsaponifiable fraction such as, polyphenols, tocopherols and triterpene and pigments (chlorophylls and carotenoids), with the appropriate analysis techniques.

The results obtained in the laboratory of all the parameters evaluated for the whole samples were finally compared in order to establish and interpret the differences as a result of the distinct conditions between oils countryside and oils mountains of the province of Jaen.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. OLIVAR Y ACEITUNAS

Desde tiempos inmemorables, el olivo ha estado históricamente ligado al paisaje Mediterráneo, siendo actualmente el resultado de un proceso lento, pero continuo, del desarrollo de las distintas culturas que han habitado las costas del Mediterráneo y zonas interiores de Oriente Medio (Ávila et al, 2009).

El origen del cultivo del olivar es algo incierto, algunas teorías sitúan su inicio en el área sirio-iraní del Asia Menor, y otras, más al borde del Mediterráneo, en las costas del Líbano y Palestina. Fuera como fuese, todas las teorías convergen en que el cultivo olivícola resulta de la domesticación del olivo silvestre, el acebuche, datándose las primeras prácticas de recolección de acebuchinas a principios del Neolítico, hacia el 6.000-5.000 a.C (Rodríguez-Ariza, 2007).

Su expansión por ambas orillas del Mediterráneo, tuvo lugar gracias a la actividad comercial de las colonias fenicias, a inicios del primer milenio a. C. Y posteriormente, como consecuencia de la extensión de la cultura de oriente hacia occidente (Sabouni, 2005).



Figura 2.1. Zonas de producción mundial de aceite de oliva.

Fuente: www.asajajaen.com

El hábitat del olivo, al igual que el vino tiene ciertas localizaciones geográficas en forma de franjas paralelas al ecuador terrestre, estando marcadas por condiciones climáticas especiales que favorecen el cuidado y el mantenimiento del cultivo. En el caso del olivo, se concentra en las latitudes 30° y 40° tanto en el

Hemisferio Norte como en el Sur, siendo propio de climas mediterráneos caracterizados por inviernos suaves y veranos largos, cálidos y secos (Agustí, 2010). La Figura 2.1 nos da una idea de esta distribución, mostrando los más de los 30 países que actualmente poseen áreas en las que se ha plantado el cultivo del olivar. Reflejando, que aunque se concentra en las latitudes mencionadas, son cada vez más las zonas externas a estas, con climatología semejante al mediterráneo, los que apuestan por este cultivo oleoso.

El hecho de que sea un cultivo muy condicionado por la climatología, hace que la producción mundial olivícola se concentre en la cuenca mediterránea, en la que según datos del Consejo Oleícola Internacional (COI), de los 10 millones de hectáreas destinadas a dicho cultivo, el 80% se concentran en los países del Mediterráneo. De la vasta extensión, el 90% se destina a elaboración de aceite, mientras un escaso 10% a la producción de aceituna de mesa (Picornell et al, 2013).

Aunque tradicionalmente han sido los países de la cuenca mediterránea los responsables del cultivo de aceituna para almazara, cada vez son más los países sin tradición oleícola los que están adquiriendo una mayor importancia en la producción de aceite de oliva, como es el caso de Argentina, Chile o Estados Unidos (Mozas et al, 2015). Sin embargo, las condiciones culturales y climáticas, han hecho que el mercado español de aceite de oliva sea, sin duda, el referente mundial en cuanto a precios, calidad y producción. Ya que de una lista constituida por más de 30 países productores (Figura 2.2), España lidera la producción con más del 50% del total generado a nivel mundial, seguido de Italia o Grecia, dotando así, a la Unión Europea de la hegemonía en el sector.

Las principales potencias del mundo del aceite no pertenecientes a la Unión Europea son Turquía con un 5,90 % de la producción mundial, Siria (4,43 %), Marruecos (3,94 %) y Túnez (2,62 %).

Sólo entre estos siete países mencionados suman un 90% de la producción mundial de aceite de oliva, un dato muy representativo de la localización existente en la producción de este sector.



Figura 2.2 Ranking Mundial Países Productores de Aceite de Oliva. Miles de toneladas. 2013 -2014.

Fuente: Datos del Consejo Oleícola Internacional (COI) y elaboración propia.

Un factor importante que define el auge que está viviendo el sector oleícola, es el acoplamiento existente entre la producción y consumo, ambos con una tendencia de crecimiento lineal muy similar (Figura 2.3). Estos datos muestran como la tendencia tanto en producción como en consumo han aumentado entorno a las 1.000 toneladas en las últimas dos décadas, superando las 3.000 toneladas a nivel mundial en la campaña 2013/2014 en producción y consumo.

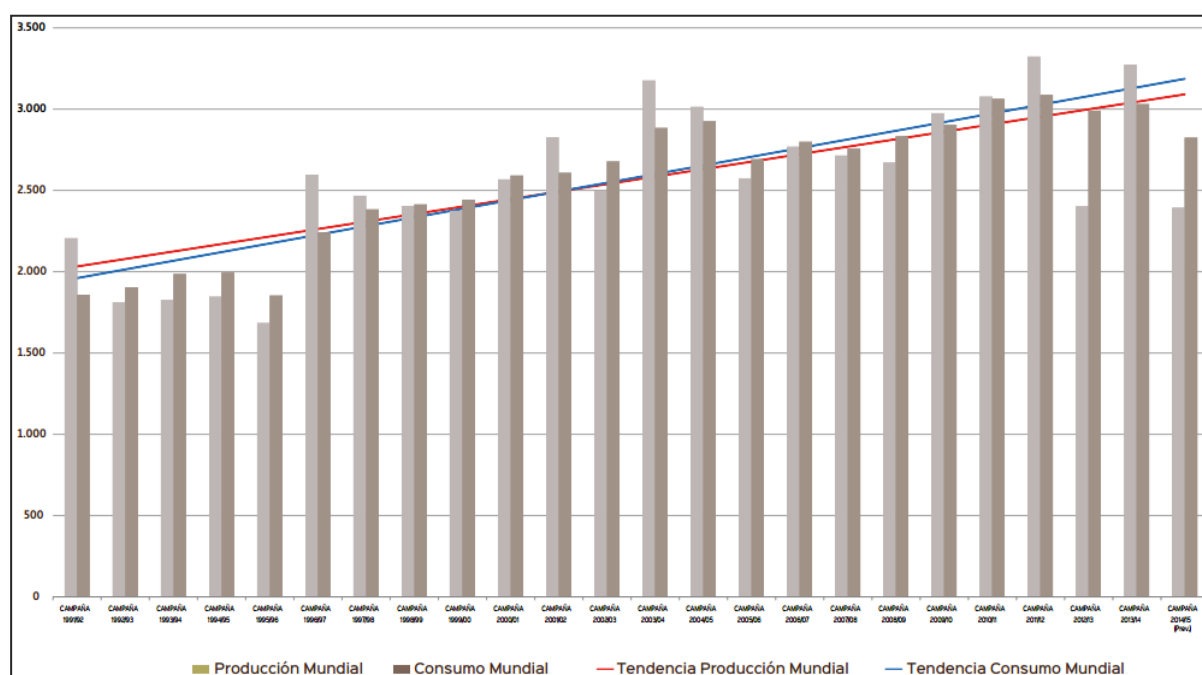


Figura 2.3. Tendencia mundial en la producción y consumo de aceite de oliva.

Fuente: Consejo Oleícola Internacional

Al igual que se comentaba anteriormente sobre la incorporación a la producción de países no culturalmente ligados al aceite de oliva, son cada vez más los países no miembros del COI los que se unen y con un crecimiento regular, al consumo de esta grasa. Sin duda, el mejor ejemplo de este hecho es la evolución exponencial de consumo de aceite de oliva que ha experimentado Estados Unidos en

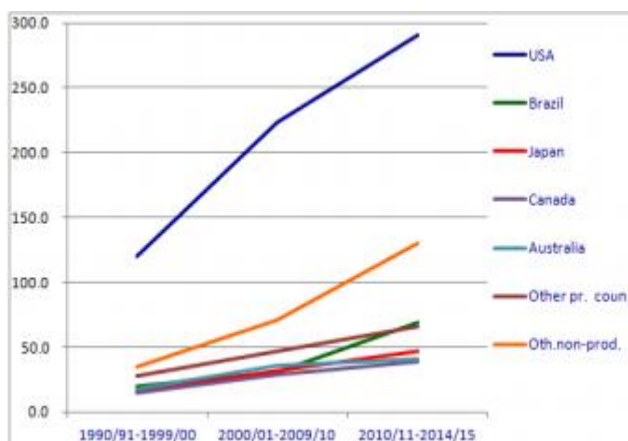


Figura 2.4. Evolución del consumo en toneladas en países no miembros del COI.

Fuente: Consejo Oleícola Internacional

los últimos 25 años, tal como se muestra en la Figura 2.4. De forma más discreta, pero no menos importante, es destacable en esta línea países como Brasil, Japón o Canadá.

En un análisis a nivel general, los países que han experimentado un aumento en su consumo, según datos del Consejo Oleícola Internacional para la campaña 2013/2014 fueron: España, Italia, Jordania, EEUU y Turquía, destacando en esta serie la ausencia de Grecia o Túnez, que han acusado la situación de crisis económica que viven actualmente.

Dentro de España, en Andalucía el sector oleícola juega un importante papel tanto en la economía como en la sociedad, donde la extensión territorial de los olivares y su carácter de monocultivo en muchas zonas condicionan el modo de vida de gran parte de la población andaluza, la cual supone alrededor del 80% de la producción nacional y el 35 % de la europea (Villalba et al, 2009).

Con más de un 60 %, Andalucía es la Comunidad Autónoma con mayor superficie del cultivo de olivar, seguido de las comunidades de Castilla La Mancha, Extremadura y Cataluña (Figura 2.5).

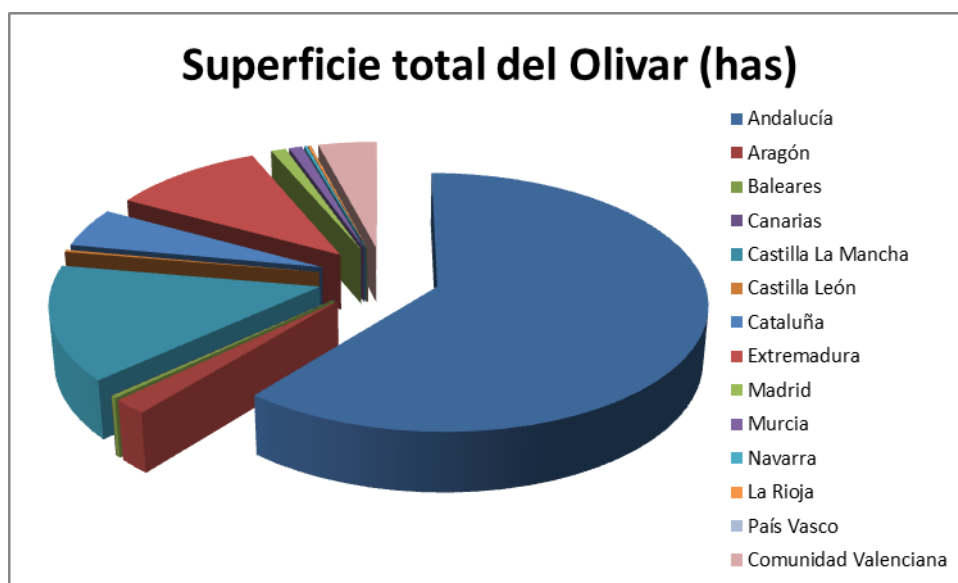


Figura 2.5. Superficie del olivar en España por Comunidades Autónomas.

Fuente: Curso on-line SEAE, 2013 y elaboración propia.

Un claro ejemplo de especialización productiva de este cultivo es la provincia de Jaén (Paniza et al., 2015), con 550.000 hectáreas de olivar genera el 20% de la producción mundial de aceite de oliva, produciendo más aceite que Italia, segundo productor mundial. Un hecho que se explica por la primacía de un modelo muy productivista (Rodríguez et al., 2013).

A la provincia de Jaén le sigue la provincia andaluza de Córdoba y Málaga, y ya a gran distancia y en concordancia con la superficie total del cultivo, otras comunidades autónomas como Castilla-la Mancha y Extremadura, que suponen un 14 y 11 % respectivamente de la producción total (Gómez del Campo et al., 2009).

La gran diversidad de cultivares autóctonos, y el gran número de variedades que componen las distintas zonas oleícolas del mundo, son fruto de un procedimiento azaroso y reiterativo de difusión y selección de individuos en base a su productividad, tamaño del fruto, oleosidad y adaptación al medio (Barranco et al., 2008).

Si algo caracteriza el material vegetal del olivo, es su marcada localización de las variedades. Esto es debido entre otros factores a:

- La antigüedad de las variedades de olivo actuales, se remonta al inicio del cultivo.
- La longevidad de las plantaciones limita la renovación varietal, salvo por sobreinjerto, lo que ha restringido la sustitución de cultivares.
- Grandes necesidades de material vegetal requeridos por los sistemas tradicionales de propagación, que han restringido la elección de cultivares.
- Desconocimiento, del comportamiento de las variedades en otras zonas de cultivo y las exigencias de adaptación de algunas variedades al medio.

En función de la superficie cultivada y la difusión, las variedades de olivo se clasifican en (Uceda et al., 2009):

- *Principales*: importante superficie cultivada y dominantes en, al menos, una comarca.
- *Secundarias*: base de plantaciones regulares.
- *Difundidas*: árboles aislados en varias comarcas.
- *Locales*: árboles aislados en una sola comarca.

Actualmente, en España hay descritas 262 variedades distintas (Barranco, 2008), de las cuales, 24 son consideradas principales. En la Figura 2.6 se reflejan las principales provincias donde se cultivan y su destino.

España cuenta con olivares repartidos por casi todo el territorio nacional, siendo unicamente tres las Comunidades Autónomas no productoras, Galicia, Asturias y Cantabria.

La distribución del cultivo, está condicionada por las exigencias climáticas de la planta, quedando el mapa español dividido en diez zonas como se observa en la Figura 2.6, muchas de las cuales reciben el nombre de la variedad de aceituna que predomine, como por ejemplo la zona de la `Arbequina´ en Cataluña.

Es una evidencia la concentración de este cultivo en el sur y este de la península, estando la mayoría de las producciones destinadas a la elaboración de aceite. Por su parte, las áreas destinadas a la producción de aceituna de mesa se

concentran en Sevilla, Badajoz y Cáceres, fundamentalmente con las variedades `Manzanilla´ y `Gordal´, `Carrasqueña´ y `Cacereña´, respectivamente.

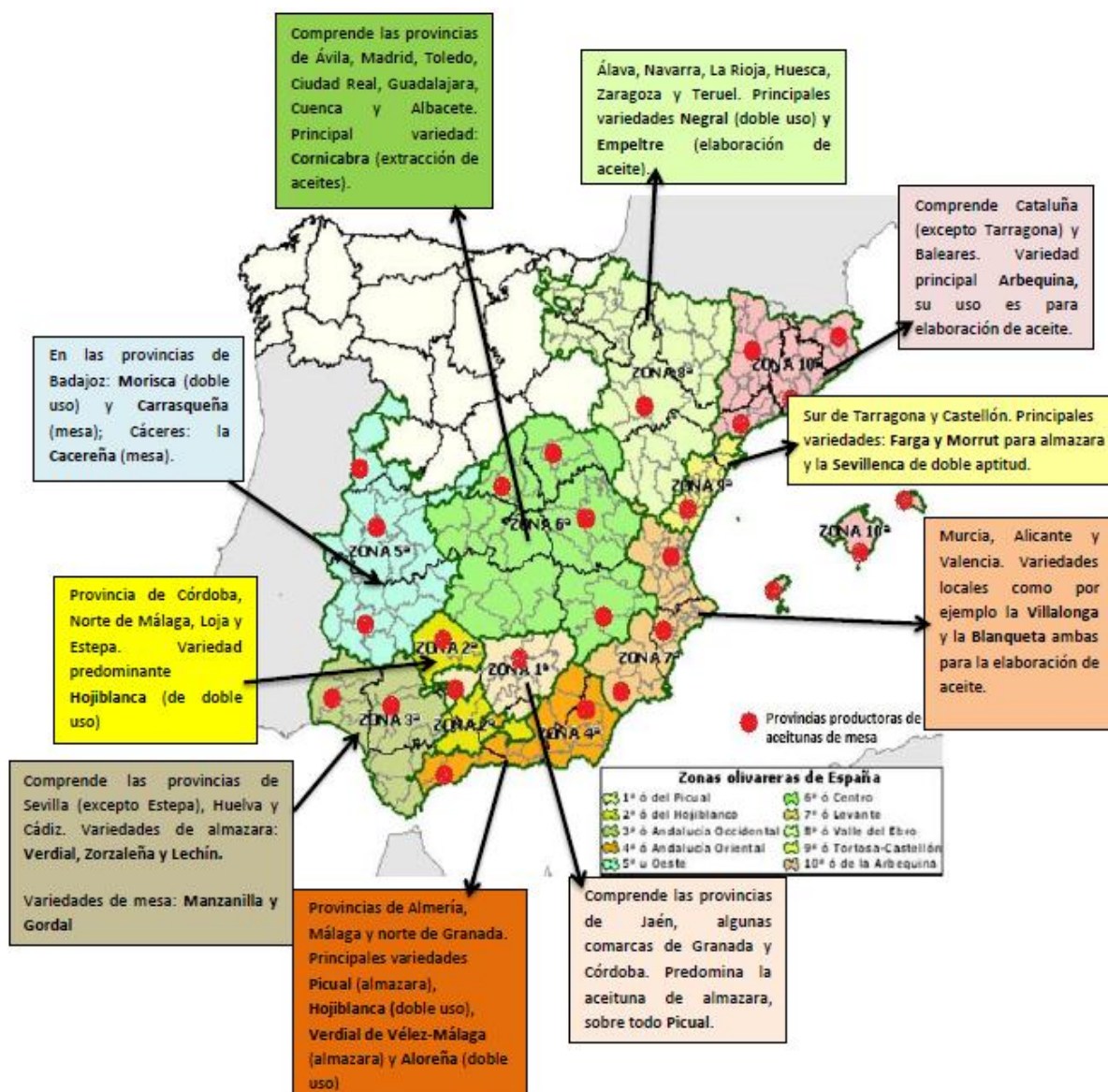


Figura 2.6. Destino y distribución de las principales variedades de olivo cultivadas en España.

Fuente: www.esenciadeolivo.es y elaboración propia.

En este trabajo se han analizado tres variedades principales de aceituna de la comunidad andaluza, pero de importante producción a nivel nacional. Estas son: `Picual´, `Arbequina´ y `Hojiblanca´.

Variedad 'Picual': Debido a sus características agronómicas y a la composición de sus aceites es la variedad más cultivada en el mundo, superando ampliamente el millón de hectáreas. Dominante en la provincia de Jaén, a esta variedad la definen su alta productividad, alto rendimiento graso y su composición equilibrada con alto contenido en ácido oleico, así como, en polifenoles totales. Sin duda, un aceite en el que las notas de amargo, picante y astringente lo hacen fácilmente identificable en el conjunto de los aceites monovarietales.



Variedad 'Arbequina': Originaria del valle del Ebro, y aunque su aceite es poco estable, su alta productividad y buena adaptación a sistemas de cultivo de alta densidad, perfectamente mecanizables (vigor bajo), hacen que esté en continua expansión a otros países de clima apropiado. Sus propiedades organolépticas, como sus notas frutales y su casi imperceptible amargor y picante, la hacen una variedad ideal para paladares menos acostumbrados al aceite de oliva.



Variedad 'Hojiblanca': es una variedad de doble aptitud. Como aceituna de mesa es corriente su aderezo por oxidación al tipo Californiano. Aunque sus frutos presentan un contenido bajo en aceite, es apreciado por su calidad e interés en coupages con otras variedades.



Entre las variedades principales españolas, caben destacar también, dos variedades que han conseguido difundirse en áreas alejadas a las de su cultivo inicial, éstas son: la variedad 'Empeltre', debido a su injerto masivo con esta variedad en las Islas Baleares en acebuchales, y la variedad 'Manzanilla Sevillana', que ha sido difundida en todo el mundo por ser el cultivar más apreciado para aceituna de mesa (Barranco, 2008).

2.2. TIPOS DE EXPLOTACIÓN DEL OLIVAR

En muchas comarcas andaluzas, en algunas de las otras comunidades autónomas, y en muchos otros países mediterráneos, el olivar es el paisaje y el medio en que se desenvuelve la vida de sus habitantes. Su importancia no es solo económica y social, también es ambiental, y el manejo que de él se hace determina, además de la rentabilidad de las explotaciones, las condiciones de vida y trabajo, y la calidad ambiental de esos territorios. (Pajarón, 2002).

2.2.1. Situación geográfica: sierra y campiña

Los aceites destinados a los análisis realizados en este trabajo proceden de la provincia de Jaén. Centrándonos en la provincia que nos compete, podemos segmentar, de una forma muy general y simple, el área geográfica por zonas oleícolas en: zonas de sierra o montaña y zonas de campiña (Figura 2.7) (Sanz et al., 2013). De este modo, la provincia jienense queda dividida en distintas áreas, presentando cada una de estas zonas geográficas de producción unas peculiaridades físicas y agronómicas que contribuyen a que los aceites obtenidos presenten unas características propias (Figura 2.8).

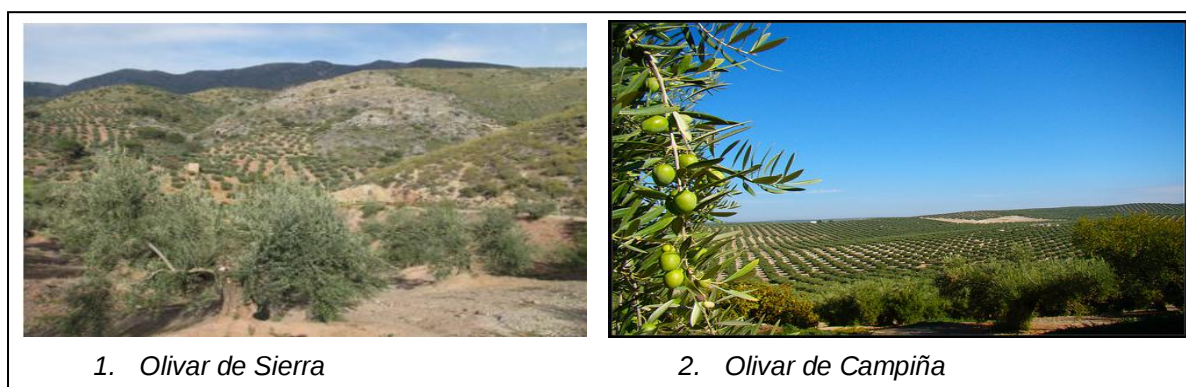


Figura 2.7. Olivar de Sierra (1) y de Campiña (2)

Olivar de Sierra: ocupa un 55,5% del total de explotaciones, siendo el tamaño medio de estas, significativamente inferior al de las zonas de campiña. Difícilmente mecanizables y con un predominio del cultivo tradicional de secano. Pertenecen al olivar de esta área Sierra Mágina, Sierra de Cazorla y Sierra de Segura, todas ellas asociadas a una Denominación de Origen Protegida (DOP) de

aceite de oliva, y por otro lado, las comarcas de sierra Sur y gran parte de Sierra Morena. Los olivicultores de los sistemas oleícolas de montaña asociados a una DOP (la mitad de estos sistemas están asociados a una DOP) persiguen compensar sus limitaciones productivas vinculando el aceite a un signo de calidad diferencial.

Olivar de Campiña: constituido por la Campiña Norte y Sur y las comarcas de La Loma y El Condado, ocupan un 45,5% del total de explotaciones de la provincia. A pesar de que no son suelos homogéneos y la pendiente puede variar entre estas zonas, las explotaciones de Campiña por lo general permiten sistemas de plantaciones intensivas y mecanización de la recolección, lo que conlleva menores costes de producción y por consiguiente una estrategia de producción de competencia en precios.



Figura 2.8. Comarcalización agraria de la provincia de Jaén.

2.2.2. Expansión: tradicional, intensivo y superintensivo.

Los últimos cambios acontecidos en el sector, derivados del proceso de reforma experimentado por la Política Agrícola Comunitaria (PAC) y la Organización Común de Mercado (OCM) del olivar, junto con la incorporación de nuevos países

en la explotación de este cultivo, han originado una competitividad de las explotaciones tradicionales que se han traducido en una gran diversidad de explotaciones (Velasco, 2011).

Como cultivo agrario, el objetivo del olivar es maximizar la cantidad y calidad de aceitunas obtenidas, optimizando costes para obtener una cierta rentabilidad económica. De este modo, el sistema de cultivo adoptado es esencial para esta rentabilidad, en cuanto a producción y grado de mecanización. Se pueden distinguir los distintos sistemas de olivar atendiendo a la densidad de plantación:

Tradicional o Extensivo: se presenta en las zonas más antiguas o en zonas de sierra y/o con pendiente acusada. Asociados a olivos longevos, con mínimo 2 pies, y que presenten copas de gran volumen. El marco de plantación que presentan es 12 x 12



Figura 2.9. Sistema de cultivo tradicional del olivo.

metros (Figura 2.9). Dentro de este sistema puede haber distintas variantes, como por ejemplo cultivos mecanizados o no mecanizados, y cultivos en secano o que posean de un sistema de riego, los cuales aumentan la producción por minimizar uno de los principales factores limitantes, la disponibilidad de agua.

Intensivo: dominantes en áreas de campiña o zonas mecanizables y de fácil acceso. El marco predominante es 7 x 7 en cultivos de secano, y 7 x 8 en regadío. En este sistema es fundamental la actividad de la poda, para mantener las copas con un volumen tal que la luz no sea un factor limitante (Figura 2.10).



Figura 2.10. Olivar Intensivo de un pie

Superintensivo: con un marco de explotación que supera los 400 pies por hectárea, es el olivar que amortiza la inversión de nuevas plantaciones en el menor tiempo posible. Son cultivos totalmente mecanizados y con riego. Como inconveniente, se trata de explotaciones cortas, ya que los árboles cuando alcanzan un porte considerable, a pesar de la poda, comienzan a tener limitaciones tanto en luz como en nutrientes (Figura 2.11).



Figura 2.11. Olivar Superintensivo.

Analizando la situación actual de Andalucía, el olivar de alta productividad, intensivo con alto grado de mecanización ocupa aproximadamente 80.000 hectáreas, mientras que por otro lado, más de 100.000 hectáreas de olivar es tradicional, de bajo rendimiento, es decir, olivares con limitaciones por altas pendientes, baja calidad del suelo, etc. Comparando las producciones de estos sistemas de cultivo, se observa que los olivares en un sistema intensivo alcanzan los 7.000 kilos de aceitunas por hectárea, mientras que los de bajo rendimiento rondan los 1.000 kilogramos por hectárea. Aunque la gran mayoría del olivar andaluz, se encuentra en estado intermedio, pudiendo derivar a uno de ambos extremos dependiendo de la capacidad de aprovechamiento del suelo, de la posibilidad de instalar riego, de mecanizar la recolección, etc.

Por su parte, el riego ha conllevado sin duda importantes cambios en el olivar andaluz, elevando la productividad del cultivo por su alta eficiencia en el uso del agua, incluso con escasas dotaciones de riego. Además de sus beneficios en cuanto a producción, según distintos estudios se ha comprobado que los cultivos en regadío captan más CO₂, por lo que tiene connotaciones ambientales positivas. Aun así, la gran mayoría del cultivo del olivo sigue siendo de secano.

2.2.3. Tratamiento agrícola: tradicional, ecológico e integrado.

En las últimas décadas, ha crecido la preocupación entre investigadores y la sociedad en su conjunto, sobre los problemas ambientales relacionados con la sustentabilidad de la agricultura, y la repercusión sobre la seguridad alimentaria que puedan estar relacionadas con las prácticas agrícolas empleadas (Alonso, 2012). Estas tendencias socioculturales así como, la filosofía del olivicultor hacen que coexistan actualmente distintos sistemas de producción.

La agricultura *convencional o tradicional*, se ha ido desarrollando a lo largo de la historia anteponiendo una mayor productividad, resistencia de las cosechas a plagas o adversidades del tiempo, que al propio beneficio del agricultor o a las consecuencias medioambientales. El cultivo convencional tiene como objetivo la máxima rentabilidad en sus explotaciones, para ello necesitan optimizar sus producciones en calidad y cantidad realizando aplicaciones y controles de fitosanitarios y distintas técnicas de manejo del suelo.

Dentro de las técnicas de manejo de suelo que se llevan a cabo en el sistema convencional, se encuentran las actividades de laboreo, cuyo fin es aumentar la infiltración del agua, para dotar al cultivo de una mayor reserva en los períodos de sequía. Estas actividades ocasionan como principal daño, una gran pérdida de suelo causada por la erosión.

Como alternativa a las técnicas de laboreo, se presenta el tratado del suelo mediante compuestos químicos, estos son, herbicidas y pesticidas para el control de malezas y plagas. Numerosos estudios avalan el menor daño por erosión mediante esta técnica de no laboreo, pero por contra, pueden originar desde contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, hasta cambios en los biotipos.

Con objeto de establecer un marco uniforme que dé cobertura legal al conjunto de normas actuales y regule la aplicación de dichos fitosanitarios con el fin de garantizar la protección de los vegetales frente a daños causados por plagas, prevenir riesgos para la salud de las personas y animales y contra el medio ambiente, se establece la Ley de Sanidad Vegetal, del 20 de Noviembre del 2002.

Frente a este modelo de producción se desarrolla la filosofía de cultivo *ecológico*, donde se busca un equilibrio del olivar con la naturaleza, respetando el medio ambiente y la vida en el que se desarrolla (Martínez, 2009). Se logra eliminando el uso de pesticidas y herbicidas de origen petroquímico tanto para fertilización como para el control de plagas y enfermedades, y con actividades de tipo mecánicas. Entre estas actividades, cabe destacar el uso de cubiertas vegetales para la conservación del suelo, mantenimiento de las mismas con ganado y el reciclado de nutrientes.

Quizás, entre medias del sistema convencional y el ecológico se encuentre un tercer sistema, el de *producción integrada*, cuya finalidad es lograr un cultivo sostenible compatibilizando técnicas y medios para lograr la máxima rentabilidad ocasionando los menores impactos posibles tanto medioambientales como a los consumidores. La producción integrada garantiza la trazabilidad del aceite de oliva desde el campo, hasta la mesa.

La Tabla 2.1 recoge de forma esquemática las principales diferencias entre los sistemas de producción mencionados. Destaca, además de la ausencia de una normativa a nivel Comunitaria para la producción integrada, la focalización tanto en la producción integrada como ecológica en la seguridad alimentaria y ambiental, requiriéndose un certificado para las producciones procedentes de estas plantaciones que así lo cerciore. Consecuentemente, el uso de agroquímicos, está mucho más regulado en las producciones integradas y ecológicas. Sin embargo, en el sistema convencional, cuya finalidad de su aplicación es obtener la máxima producción, puede suponer una disminución en la rentabilidad si se aplican en exceso, debido a un encarecimiento en el coste y mayor deterioro del terreno del cultivo.

Tabla 2.1. Diferencias entre producción convencional, ecológica e integrada.

Variable	Convencional	Integrado	Ecológico
Normativa	Comunitaria, estatal y autonómica	Estatal y autonómica	Comunitaria, estatal y autonómica
Certificado	No emite	Emite	Emite
Agroquímicos	No hay uso restringido	Uso restringido, sólo materias activas autorizadas	Productos naturales, no permite productos agroquímicos de síntesis
Factores de producción	No los integra todos	Los integra todos	Los integra todos
Medio ambiente	Existe una conciencia cada vez mayor, interesan las grandes producciones y el mayor beneficio al productor	Lo protege, así como la salud del consumidor y la economía del productor	Lo protege al igual que la salud del consumidor y a medio plazo, la economía del productor
Cantidad y calidad	Ofrece productos en cantidad	Ofrece productos de calidad	Ofrece productos de alta calidad y seguridad alimentaria
Coste	Moderado	Moderado	Elevado
Sostenibilidad	No	Si	Si

Fuente: Comité Andaluz de Agricultura Ecológica (Asociación CAAE) y www.compostandociencia.com. (2008)

Si analizamos la superficie ocupada por estos sistemas en los últimos años, la producción ecológica e integrada han experimentado grandes crecimientos, pero no de forma homogénea por todas las comunidades autónomas.

Según datos obtenidos por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA), en 2013 el cultivo ecológico del olivar ocupaba un 34% del total de la superficie ecológica por tipo de cultivo. Andalucía es la que más superficie de cultivo ha destinado a cultivos ecológicos y de producción integrada, seguida de Castilla la Mancha y Murcia.

Centrándonos en la comunidad andaluza, la distribución provincial del olivar ecológico muestra como con un 40%, Córdoba es la provincia con mayor superficie de este cultivo, seguidas de Sevilla (22%) y Jaén (11,6%).

Por otro lado, la superficie de producción integrada en Andalucía contabilizada alcanzó un total de 395.977 hectáreas de olivar, es decir, un 25,7% de la superficie del cultivo integrado andaluz. Lidera esta ocupación del terreno para dicho sistema la provincia de Sevilla, seguida de Málaga.

A continuación, en la Figura 2.12, se muestra una comparativa entre las superficies del olivar destinadas a los tres tipos de sistemas de producción tanto en España como en Andalucía.

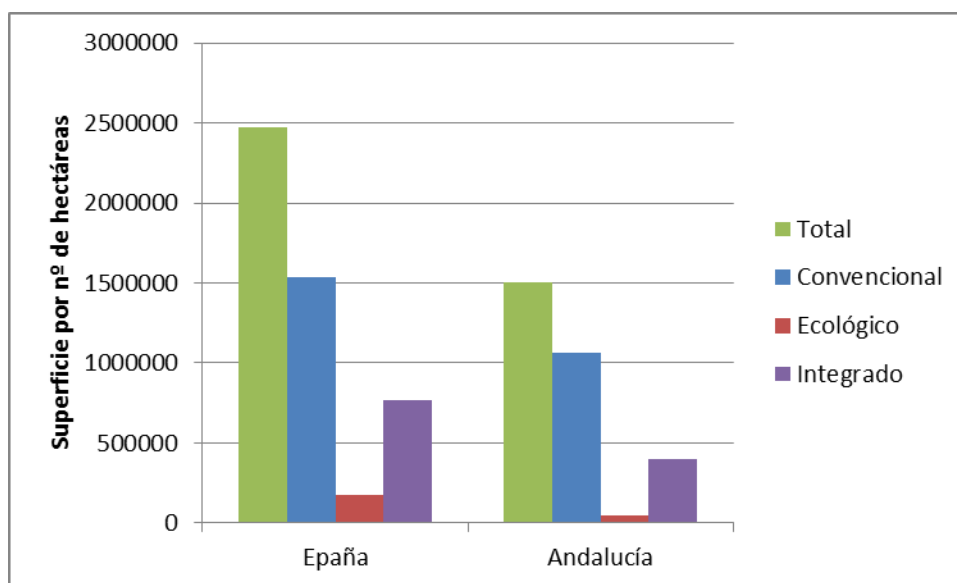


Figura 2.12. Superficie destinada a cultivos convencional, ecológico e integrado en España y Andalucía.

Fuente: Datos obtenidos del MAGRAMA y elaboración propia.

2.3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, NUTRICIONALES Y CULTURALES DEL ACEITE DE OLIVA

El aceite de oliva es el jugo natural del fruto del olivo, extraído mediante procesos mecánicos de la aceituna, sin más tratamientos que el lavado, centrifugación, decantación o filtración. El aceite se extrae de la pulpa, a diferencia del resto de aceites vegetales, que se extrae de la semilla y por procesos químicos (Jiménez et al., 2008).

El aceite está constituido por una fracción mayoritaria que ocupa el 98% del peso, y una fracción de compuestos minoritarios responsables de las características organolépticas (aroma, gusto y color) y nutritivas.

La fracción mayoritaria o saponificable está constituida por los triglicéridos, componente principal del aceite de oliva, y en menor proporción los diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres.

La composición en ácidos grasos del aceite varía en función de la variedad de aceituna, clima y suelo. El aceite de oliva se caracteriza por tener un alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados, siendo el principal el ácido oleico, con

una concentración entorno al 68-82%. Su composición en ácidos grasos, hacen del aceite una grasa más saludable por ser monoinsaturada y por ser una fuente de ácidos grasos esenciales como el linoléico y linolénico (Serrano, 2005).

Los triglicéridos, son el resultado de la unión de una molécula de glicerina con tres ácidos grasos. Si estos sufren una biosíntesis incompleta, darían lugar los diglicéridos y monoglicéridos (Figura 2.13), es decir, la unión de una molécula de glicerina con dos o un ácido graso respectivamente. Estos también pueden aparecer por una hidrólisis (rotura de los enlaces) del aceite, originando los ácidos grasos libres. Ambos se encuentran en cantidades muy pequeñas, pero son importantes por su repercusión en la calidad del aceite y en lo que se conoce como acidez.

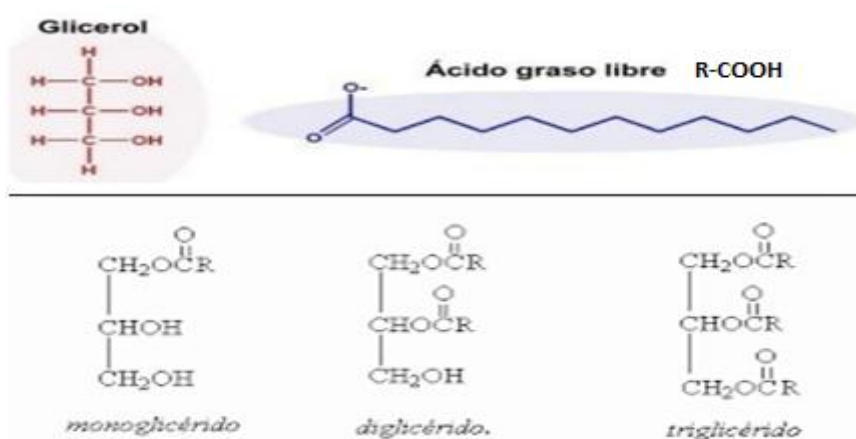


Figura 2.13. Estructura química de las moléculas de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos.

En cuanto a la fracción minoritaria o insaponificable, está constituida por numerosos componentes, que se pueden dividir en dos grupos: derivados de ácidos grasos (fosfolípidos, ceras y ésteres de esteroides) o no relacionados químicamente con los ácidos grasos (hidrocarburos, alcoholes alifáticos, esteroides, tocoferoles, pigmentos y compuestos fenólicos).

Algunos de los componentes minoritarios, dotan al aceite de unas propiedades físico-químicas que lo hacen distintivo del resto de los aceites vegetales. Entre ellos se encuentran los tocoferoles, antioxidantes naturales y fuente de vitaminas liposolubles, que además confieren al aceite una gran estabilidad. El α -tocoferol es el que se encuentra en mayor proporción, y es un

homólogo de la vitamina E. La concentración de estos varía en función de estado de madurez del fruto, siendo mayor en los primeros periodos de campaña.

Por otro lado, se encuentran los compuestos fenólicos, que no están en ningún otro aceite vegetal. Se consideran una parte importante del sistema químico de defensa del fruto, por su actividad antimicrobiana y protección frente al daño oxidativo. Además, los polifenoles también contribuyen a las propiedades organolépticas de los aceites de oliva virgen y virgen extra. Se atribuyen a estos la sensación de astringencia y amargor propio de los aceites más tempranos.

En cuanto a las características sensoriales, los responsables del aroma, son los compuestos volátiles y aromáticos como las cetonas o los aldehídos. Estos compuestos son característicos de la variedad, e incluso pueden relacionarse según la geografía donde se localicen los cultivos.

Como se ha visto, muchos de estos compuestos están relacionados con la calidad del aceite, y son motivo de análisis tanto para la clasificación de los aceites como para la detección de posibles adulteraciones de los mismos. Estando recogidos por la legislación europea unos valores permitidos para cada uno de los componentes químicos del aceite.

Atendiendo a su forma de extracción (mecánica o química) y su composición química, y de acuerdo con el Reglamento (ECC) Nº 2568/91 los aceites de oliva se clasifican como se recoge en la Tabla 2.2.

De este modo, sólo se consideran apropiados para su consumo los aceites extraídos mediante procesos mecánicos y que tengan una acidez inferior a 2 grados. Los aceites que superen dicho valor o hayan sido obtenidos mediante extracción con disolventes, deben ser tratados previamente por el proceso conocido como refinación.

Los aceites de mayor calidad y que más propiedades beneficiosas presentan para la salud son los aceites de oliva virgen extra.

Tabla 2.2. Clasificación del Aceite de Oliva

	Elaboración	Calidad	Acidez	Índice de Peróxidos	K ₂₇₀
Aceite de Oliva Virgen Extra	Extraído exclusivamente por procesos mecánicos		≤ 0,8	≤ 20	≤ 0,22
Aceite de Oliva Virgen	Extraído exclusivamente por procesos mecánicos		≤ 2,0	≤ 20	≤ 0,25
Aceite de Oliva Lampante	Extraído exclusivamente por procesos mecánicos	No apto para el consumo	> 2,0	-	-
Aceite de Oliva Refinado	Aceites de oliva lampantes sometidos a procedimientos químicos y físicos para eliminar los defectos	No apto para el consumo	≤ 0,5	≤ 5	≤ 0,90
Aceite de Oliva	Compuesto de aceite de oliva refinado y aceite de oliva virgen		≤ 1,0	≤ 15	≤ 0,90
Aceite de Orujo de Oliva	Extraído mediante disolventes orgánicos	-	≤ 1,0	≤ 15	≤ 1,70

Fuente: elaboración propia.

Cuando hablamos de aceite de oliva, estamos hablando de dieta mediterránea. Ha sido y es uno de los pilares básicos de la alimentación en la cuenca mediterránea (Sánchez, 2007).

Como nutriente, cumple la función de aporte energético a la dieta. Pero además de la función nutritiva, en las últimas décadas, diversos estudios han comprobado los numerosos beneficios que aporta el consumo del aceite de oliva virgen y virgen extra en especialmente, a la salud. Posiblemente, debido a sus compuestos minoritarios y a una adecuada relación de ácidos grasos poliinsaturado y antioxidantes, que favorecen a prevenir la oxidación lipídica. Esto se traduce en un aumento significativo en la supervivencia y longevidad (Sánchez, 2007).

Estos beneficios para la salud se pueden agrupar en tres sistemas fundamentales: sistema cardiovascular, digestivo e inmune (Bueno, 2011).

Referente al sistema cardiovascular, se han visto evidencias en numerosos estudios, de que el consumo diario de aceite de oliva disminuye la presión arterial. Además, reduce el riesgo de padecer enfermedades del corazón, lo que también significa menos niveles de colesterol total y de colesterol LDL por su alto contenido en ácidos grasos insaturados.

Los efectos a nivel del sistema digestivo, mejora las funciones gástricas, pancreáticas e intestinal, y estimula la producción de sales biliares y la contracción de la vesícula biliar (Mataix et al., 2008).

A nivel inmunológico, parece que los ácidos grasos poliinsaturados provocan una mayor producción de citoquinas pro- y anti-inflamatorias, generando una mayor capacidad fagocita de macrófagos y monocitos para eliminar a los agentes patógenos, sirviendo de especial ayuda a individuos inmunocomprometidos.

Por último, cabe destacar el uso del aceite de oliva a lo largo de la historia como remedios caseros, empleándose para dolencias como la ciática, la artrosis o el cuidado de la piel entre otros.

2.4. REGLAMENTACIÓN A NIVEL INTERNACIONAL, EUROPEO Y NACIONAL DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN EXTRA

La implantación del sistema continuo de elaboración de aceite de oliva y las cada vez mayores exigencias sanitarias y medioambientales, han obligado a un control del proceso de elaboración de los aceites de oliva desde el cultivo en el campo, hasta la obtención del producto final (Molina, 2013). Por ello, existe una exhaustiva normativa sobre el aceite de oliva virgen en los ámbitos español y europeo, que viene dictada por dos organismos de carácter internacional: el Consejo Oleícola Internacional (COI) y la Comunidad Económica Europea (CEE).

El objetivo de estos dos organismos es garantizar la calidad y transparencia en la comercialización de los diferentes tipos de aceite de oliva, en función del proceso de extracción, la acidez y otros parámetros obtenidos por análisis físico-

químico en un laboratorio autorizado. Además, para los aceites de mayor calidad, también son evaluados sus parámetros organolépticos mediante un panel de cata.

De este modo, se recoge de forma conjunta las opiniones de los químicos expertos del COI junto los organismos de control y autoridades sanitarias de la CEE en la publicación del Reglamento CE Nº 1831/2003 de la Comisión del 22 de Octubre del 2003, que modifica el Reglamento (CEE) Nº 2568/91, sobre las medidas adoptadas y características físicas y químicas del aceite de oliva así como los métodos de evaluación de las mismas.

El COI, además, recoge los modelos ISO para la toma de muestras y el análisis químico de los aceites y trata aspectos como los aditivos alimentarios, los contaminantes, la higiene o el envasado y etiquetado del aceite (Molina, 2013). Aplicando un método ISO a cada determinación:

- Acidez libre: ISO 660.
- Índice de peróxidos: ISO 3960.
- Absorbancia en el ultravioleta: ISO 3656.
- Humedad y materias volátiles: ISO 662.
- Impurezas: ISO 663.

El Codex Alimentarius también recoge las características que debe poseer un aceite de oliva (Codex STAN 33-1981), aunque existe un consenso entre los Reglamentos Europeos y la normativa del COI en los países aquí acogidos, siendo norma general que el COI proponga las mejoras en el control de los aceites de oliva nivel mundial. A través de los años, el Consejo Oleícola Internacional ha forjado una relación de trabajo estrecha y constructiva con la Comisión del Codex Alimentarius, que desarrolla las normas alimentarias internacionales, las directrices y los códigos de práctica para proteger la salud de los consumidores y asegurar prácticas equitativas en el comercio de alimentos.

Además de estas tres instituciones, cada país cuenta con su propia legislación. En el caso de España, es el Decreto Nº 2484/1987, de 21 de septiembre, en el que se aprueba el Código Alimentario Español. En dicho decreto se aprueba la reglamentación Técnico-Sanitaria de Aceites Vegetales Comestibles,

teniendo por objetivo fijar las normas de obtención, elaboración, industrialización y comercialización de los aceites comestibles de origen vegetal, así como las denominaciones, características y demás requisitos legalmente exigibles a tales productos, ya sea de procedencia nacional o de importación. Esto significa que en el ámbito comercial, los países exportadores deben cumplimentar en última instancia la legislación propia del país importador.

3. OBJETIVOS

Los objetivos principales abordados en este Trabajo Fin de Máster han sido:

- Conocer cuál es la situación actual de España y de Andalucía en particular sobre la producción y el comercio del aceite de oliva.
- Determinar los parámetros de calidad de los distintos aceites de oliva virgen extra analizados, de las variedades de `Arbequina`, `Hojiblanca` y `Picual` de la provincia de Jaén, de zonas de campiña y sierra.
- Realizar un estudio de la pureza de los aceites de sierra y campiña.
- Estimar el perfil de ciertos componentes minoritarios de la fracción insaponificable del aceite de oliva por el interés que presentan debido a su función antioxidante como son: polifenoles, tocoferoles y triterpenos.
- Llevar a cabo el análisis de los pigmentos, (clorofilas y carotenoides), responsables del color y considerados en el análisis organoléptico de los aceites de oliva para su caracterización.
- Por último, hacer un estudio comparativo de los parámetros analizados en las muestras de aceite, para poder establecer diferencias y conclusiones, que presentan los cultivos del olivar de campiña y de sierra.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIAL Y REACTIVOS

4.1.1. Equipos

Los equipos utilizados en las distintas determinaciones analíticas que se han llevado a cabo han sido:

- Balanza analítica de precisión ME T. Mettler-Toledo International Inc. CH-8606 Greifensee, Switzerland.
- Centrífuga Selecta Medifriger BL-S
- Espectrofotómetro UV-visible, Varian Cary 4000 proporciona una excelente resolución a lo largo del espectro UV-visible, desde 175 a 900 nm. Lleva lámpara halógena de tungsteno para visible y de deuterio para UV. Melbourne, Australia.
- Cromatógrafo de gases, Shimadzu GC-2014AF/SP. Columna: SGE BPX-70, 60 m, 0.25 mm, 0.25µm. 70% cianopropil polisilfenileno-siloxano. Temperatura máxima 260°C. Scharlau, Milán, (Italia).
- El cromatógrafo de líquidos utilizado en la determinación de los tocoferoles ha sido Shimadzu, modelo, Prominence serie 20. Columna Supelcosil LC-Si; L:11; 250 mm, d.i. 4.6 mm. Detector array de diodos SPD-M20A. Permite trabajar con lámpara de deuterio y de wolframio entre 190 y 800nm con resolución de 1,4nm. Con volumen de inyección variable hasta 100µl.



Figura 4.1. Cromatógrafo de líquidos empleado para la determinación de los tocoferoles

- En los ensayos realizados para la determinación de polifenoles y triterpenos el equipo empleado fue un sistema UPLC que consiste en un equipo AcQuity Ultra-performance LC (UPLC) con sistema binario de bomba Waters (Mildford, MA, USA) usando una columna C18 Acquity UPLC TMBEH (100 mm x 2.1 mm, 1.7 μ m) también de Waters. La fase móvil consiste en acetonitrilo (A) y agua destilada con 0.1% de ácido fórmico (B), 75:25 (v/v) y se mantiene en isocrático durante 10 minutos con un flujo de 0.4 mL/min. Durante el análisis, la columna se mantiene a 30°C y el volumen de inyección es de 10 μ L. El UPLC está acoplado con un detector AcQuity UPLC y un espectrómetro de masas TQD (Waters, Mildford, MA, USA). El software usado fue Masslynx 4.1. La ionización se realizó por electrospray (ESI), con la interfase operando en modo negativo y los datos se recogieron en el monitor del equipo (MRM). Los datos de la fuente de ionización fueron: el voltaje del capilar 3kv, 150°C de temperatura y la temperatura del gas de desolvatación 350°C, con un flujo de 600L/h. Los gases de cono y de colisión fueron nitrógeno (>99.995 de pureza) y argón (>99.995 de pureza), respectivamente.



Figura 4.2. Sistema UPLC empleado en la determinación de triterpenos y polifenoles.

4.1.2. Reactivos

En la Tabla 4.1 se recogen los reactivos empleados en las determinaciones analíticas realizadas.

Tabla 4.1. Reactivos utilizados en la fase experimental del Trabajo Fin de Máster.

Compuesto	Calidad	Pureza (%)	Suministra
Éter etílico	PAI	99,9	Panreac
Ácido oxálico	PA-ACS-ISO	-	Merck
Agua destilada	Millipore Elix 3	-	Merck
Etanol	HPLC	99,9	Merck
Fenolftaleína	RV	1	Panreac
Hidróxido potásico	PA	85	Panreac
Ácido clorhídrico	PA-ACS-ISO	37	Panreac
Dicromato potásico	Solución 0,1 N	-	Merck
Yoduro potásico	PRS-CODEX	99	Panreac
Almidón	RV	1	Panreac
Ácido acético glacial	PA-ACS-ISO	99	Panreac
Triclorometano	PA-ACS-ISO	99	Panreac
Tiosulfato sódico	Solución 0,01 N	-	Merck
Ciclohexano	HPLC	99,9	Merck
n-Hexano	PA	95	Panreac
Metanol	PA-ACS-ISO (Reag.Ph.Eur.)	99,8	Panreac
Metanol	HPLC	99,8	Panreac
Ácido sulfúrico	PA-ISO	96	Panreac
Hidróxido sódico	PRS-CODEX	98	Panreac
Heptano	HPLC	99,3	Panreac
Cloruro sódico	PA	99	Panreac

4.2. MUESTRAS

En este trabajo se han utilizado cinco muestras monovarietales de aceite de oliva virgen extra, seleccionadas de distintas zonas geográficas de la provincia de Jaén.

Se han empleado tres variedades de aceituna (‘Picual’, ‘Arbequina’ y ‘Hojiblanca’), pertenecientes al área de producción del Condado de Jaén, como muestras de zona de Campiña. En representación de la zona de Sierra, se ha trabajado con un aceite de la variedad ‘Hojiblanca’ producido en la Sierra de Segura, y otro de la variedad ‘Picual’ elaborado en el municipio de Torredelcampo.

Para la codificación de las muestras se ha tomado la inicial C o S en función de si corresponde a la zona de Sierra o Campiña, y como subíndice la variedad de la que se trate. Como ejemplo, para el caso del aceite perteneciente a la variedad ‘Picual’ de la zona de Sierra, su código sería: S_p.

4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Los métodos analíticos para el aceite de oliva, generalmente, están basados en valoraciones volumétricas, espectrofotometría y cromatografía de gases o líquida (*Quirantes et al*, 2009). Además, tanto los métodos oficiales ya validados como las características del aceite de oliva, están recogidos por la Legislación Europea en el Reglamento (UE) 2015/1833, que modifica el Reglamento (ECC) N° 2568/91.

4.3.1. Volumetrías

4.3.1.1. Determinación del grado de acidez

La determinación se lleva a cabo mediante valoración de los ácidos grasos libres presentes en el aceite (*Boskou*, 2006), expresados en porcentaje de ácido oleico.

La muestra de aceite (20g) se disuelve en 50 ml de una mezcla, neutralizada con hidróxido potásico 0,1 M y en presencia de fenolftaleína, de etanol al 95% y éter dietílico (v/v) en proporción 1:1. La valoración ácido-base se realizó añadiendo desde una bureta graduada una solución de hidróxido potásico 0,1 M empleando como indicador azul alcalino. El resultado se expresó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de acidez} = \frac{V \times C \times M}{10 \times P}$$

Donde:

V: volumen en ml de la solución valorada de hidróxido potásico utilizada

C: concentración exacta, en moles/litro, de la disolución de hidróxido potásico utilizada

M: peso molecular del ácido oleico

P: Peso en gramos de la muestra

4.3.1.2. Determinación del Índice de Peróxidos

En condiciones de luz artificial, se pesaron de 1,2 a 2 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 ml con cuello esmerilado, provisto de tapón y previamente llenado con nitrógeno gaseoso. A continuación, se añadieron 15 ml de cloroformo, 15 ml de ácido acético glacial y 1 ml de solución saturada de yoduro de potasio preparada en el mismo instante de su adición, manteniéndolo en agitación durante un minuto. Tras 5 minutos en condiciones de oscuridad, se agregaron 75 ml de agua destilada y se valoró con una disolución de tiosulfato sódico 0,005 N, utilizando como indicador una solución de almidón.

Para determinar la cantidad de hidroperóxidos presentes en la muestra, expresados en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa (meq O₂ / kg aceite), se aplicó la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{V \times N \times 1000}{P}$$

Siendo:

V: ml de solución valorada de tiosulfato sódico empleada

N: normalidad exacta de la solución de tiosulfato sódico empleada

P: peso en gramos de la muestra

4.3.2. Métodos ópticos

4.3.2.1. Determinación del K_{232} y K_{268}

En un matraz aforado de 25 ml, se pesaron 100 g de muestra, la cual se disolvió en isoctano completando hasta el enrase.

Para la determinación de dienos y trienos conjugados (productos de la oxidación secundaria del aceite), se midió la solución a las longitudes de onda 232 y 268 nm respectivamente en un espectrofotómetro, utilizando una cubeta de cuarzo de 1cm de paso de luz para ello. Calculando los coeficientes de extinción molar correspondientes (ϵ_{232} y ϵ_{268}) a partir de la ley Lambert-Beer:

$$\epsilon = \frac{A}{c \times b}$$

Siendo:

A: absorbancia medida a 268 y 232 nm

C: concentración de aceite (g/100ml)

b: espesor de la cubeta de medida en cm

4.3.2.2. Pigmentos

Las concentraciones en pigmentos clorofílicos y carotenoides se obtuvieron midiendo mediante un espectrofotómetro, las longitudes de onda máximas de absorción de los componentes mayoritarios de la fracción clorofílica y carotenoides, siendo estas, la feofitina-a y la luteína respectivamente.

En dicha determinación, se disolvió 7,5 g de muestra en un matraz aforado de 25 ml enrasado con ciclohexano, leyéndose las absorbancias a 670 nm en el caso de los pigmentos de clorofila, y 472 nm para los carotenoides (*Mínguez et al.*, 1991). La concentración expresada en mg de pigmento por kg de aceite, se calculó con la siguiente expresión:

$$C = \frac{\varepsilon_1 \times V}{\varepsilon_0 \times P}$$

Donde:

C: concentración de pigmento en la muestra en mg/Kg de aceite

ε_1 : absorbancia a las longitudes de onda 670 nm y 472 nm

ε_0 : coeficiente de extinción específica del pigmento (613 para la feofitina-a y 2.000 para la luteína)

P: peso de la muestra en g

V: volumen de la disolución en ml

4.3.3. Métodos separativos

4.3.3.1. Determinación de los ácidos grasos

Para la obtención de los ésteres metílicos de los ácidos grasos de acuerdo con el Reglamento (ECC) N° 2568/91, se pesó 0,1 g de la muestra de aceite en un tubo roscado de 5 ml al que se le añadieron 2 ml de heptano. Tras agitar la muestra, se adicionaron 0,2 ml de solución metanólica 2 N de hidróxido potásico y se agitó el tubo en un vibrador de presión durante 30 segundos. Finalmente, se recogió la parte superior y se decantó para su posterior análisis.

La determinación de la composición cuantitativa de los ácidos grasos presentes en el aceite se realizó mediante un cromatógrafo de gases usando como fase móvil gaseosa el helio. Manteniendo el flujo constante durante todo el análisis y a unas condiciones de temperatura de 185°C para el horno, 220°C para la temperatura de la cámara de inyección y el detector.

La identificación de los picos obtenidos en el cromatograma (Figura 4.3), se obtuvo basándonos en el criterio de los tiempos de retención (Tabla 4.2), es decir, en función del número de carbonos y de insaturaciones.

Tabla 4.2. Tabla de tiempos de retención de los ésteres metílicos de los ácidos grasos del aceite de oliva.

		Tiempo de Retención (min)
Ácido Palmítico	16:0	9.202
Ácido Palmitoléico	16:1	9.855
Ácido Heptadecanoico	17:0	10.622
Ácido Heptadecenoico	17:1	11.461
Ácido Esteárico	18:0	12.708
Ácido Oleico	18:1	14.130
Ácido Linoleico	18:2	15.558
Ácido Linolenico	18:3	18.096
Ácido Araquídico	20:0	18.599
Ácido Gadoleico	20:1	20.242

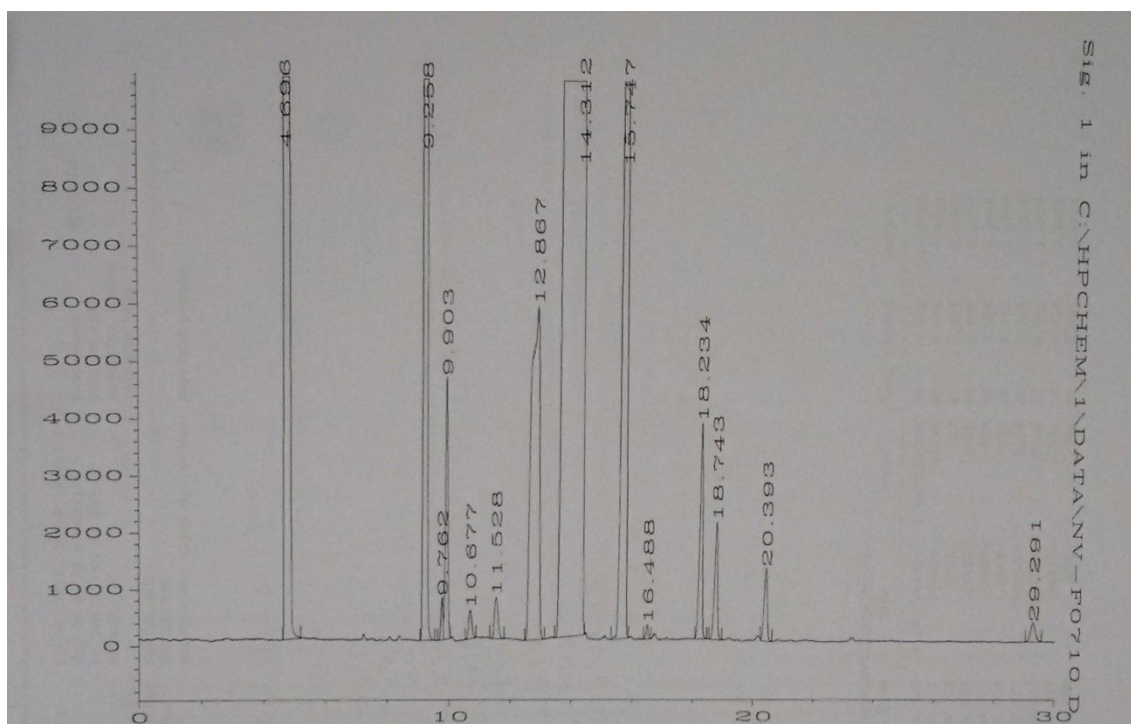


Figura 4.3. Cromatograma de los ésteres etílicos de los ácidos grasos del aceite de oliva.

4.3.3.2. Polifenoles

La extracción de polifenoles se realizó por el método actual de extracción (Suárez, 2008), para ello, se pesaron aproximadamente 5g de muestra y se añadieron 5ml de hexano. A continuación se agitó durante 30 minutos a temperatura

ambiente. Seguidamente, colocamos el extracto en un tubo Falcon de 50ml y centrifugamos durante 5 minutos a 4.000 r.p.m. Se retiran 0,5 ml de sobrenadante y lo diluimos al 5% (v/v) con acetonitrilo (LC-MS).

En un vial, añadimos 100µl de patrón interno 4-Ethylphenol (40mg·kg⁻¹) y 3ml del extracto fenólico diluido. El contenido de compuestos fenólicos se calcula a través del área integrada para cada compuesto, aplicando la recta patrón obtenida.

Tabla 4.3. Condiciones optimizadas de MRM para el estudio de compuestos fenólicos por UPLC-MS/MS

	Precursor ion (m/z)	Quantitation (MRM ₁)			Confirmation (MRM ₂)		
		Product ion	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)	Product ion	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
Hydroxitirosol (HYT)	152,86	123	25	17	53,01	25	20
Luteolina	285,19	133,05	45	27	151,04	45	27
Apigenina	269,19	117,1	45	30	151,07	45	30
Vanillin	151,09	136,07	15	10	92,05	15	20
P-Coumaric	163,14	119,08	20	10	93	20	23
Van Acid	167,05	123,06	25	10	151,98	25	10
DOA	319	195	40	5	183	40	10
DLA	303	285	30	5	179	30	5
AOA	377	275	35	10	307	35	10
ALA	361	30	291	10	259	10	10

4.3.3.3. Triterpenos

La extracción de triterpenos se realizó por el método actual de extracción (Fernández-Hernández et al., 2015), para ello, se pesaron aproximadamente 2g de muestra y se añadieron 2ml de hexano. A continuación, agitamos durante una hora. Seguidamente colocamos el extracto en un tubo Falcon de 50ml y centrifugamos durante 5 minutos a 4.000 r.p.m. Retiramos 0,5ml de sobrenadante y lo diluimos al 5% (v/v) con la fase móvil (acetonitrilo-agua, 75/25 v/v).

En un vial, colocamos 100µl de patrón interno 18β.glycerhitic (24 mg·kg⁻¹) y 3ml de la disolución del extracto de triterpenos con una jeringa y filtrando sobre 0,20µm. el contenido de ácidos triterpénicos se calcula a través del área integrada para cada compuesto y aplicando la recta patrón obtenida con anterioridad.

El análisis cromatográfico fue el mismo que el descrito para el caso de los compuestos fenólicos. (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Condiciones optimizadas de MRM para el estudio de compuestos triterpénicos por UPLC-MS/MS.

Compuesto	Ión precursor (m/z)	Cantidad (MRM ₁)			Confirmación (MRM ₂)		
		Ión productor	Voltaje de cono (V)	Energía de colisión (eV)	Ión productor	Voltaje de cono (V)	Energía de colisión (eV)
Ácido oleanólico	455.54	407.65	90	40	389.71	90	45
Ácido maslínico	471.48	393.36	80	40	405.21	80	50
Ácido ursólico	455.49	407.45	85	40	166.47	85	45
Uvaol-Eritrodiol	265.31	97.05	50	20	216.56	50	20
Ácido linoleico	279.37	261.38	45	17	58.95	45	17
18β-ácido glicirretínico	469.47	425.45	90	40	355.37	90	50

4.3.3.4. Tocoferoles

En un matraz aforado de 10ml se disolvieron 0,2g de muestra en 10ml de n-hexano. A continuación, esta muestra se inyectó en un cromatógrafo líquido de alta resolución. El volumen de inyección fue 20µl. La fase móvil utilizada fue hexano: isopropanol (97:3) en condiciones isocráticas y el flujo de la fase móvil fue de 1ml/min. (Cunha et al., 2006)

Los cromatogramas realizados se registraron a 275nm. Luego, se construyó la recta de calibrado a partir del estándar (Tabla 4.5) y se utilizó para la cuantificación. Los resultados fueron expresados en mg de α-tocoferol por kg de aceite.

Tabla 4.5 Tiempos de retención
del α -tocoferol

Muestra	Tiempo de retención (min)
C_A	5.445
C_H	5.450
S_P	5.448
C_P	5.458
S_H	5.458

5. RESULTADOS

5.1. PARÁMETROS DE CALIDAD

Con el fin de poder alcanzar los objetivos establecidos en este trabajo, se han llevado a cabo diversas determinaciones que permiten evaluar la calidad del aceite de oliva, así como su pureza. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en estas determinaciones realizadas para la cuantificación de la calidad de los aceites de oliva empleados en este estudio.

La calidad de los aceites de oliva virgen está relacionada con los procesos hidrolíticos (acidez), el grado de oxidación y los caracteres sensoriales. La determinación de la acidez se ha realizado mediante una volumetría. Esta valoración ácido-base, permite medir el contenido en ácidos grasos libres expresados en porcentaje de ácido oleico (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Determinación del Grado de Acidez de los Aceites de Oliva Virgen Extra analizados en este trabajo.

C_P	0,34 ± 0,019
C_A	0,49 ± 0,029
C_H	0,31 ± 0,018
S_H	0,21 ± 0,012
S_P	0,28 ± 0,020

Según el Reglamento (CEE) N° 2568/91 relativo a las características del aceite de oliva, un aceite de oliva virgen extra no puede tener un índice de acidez superior al 0,8 g de ácido oleico por cada 100 g de aceite. Por lo tanto, todas las muestras analizadas cumplen dicho reglamento.

Para establecer el estado de oxidación y el nivel de deterioro de las muestras, se ha determinado el índice de peróxidos y el coeficiente de extinción molar a 232 y 268 nm.

El índice de peróxidos, se estima mediante una valoración redox que mide los compuestos primarios de oxidación (hidroperóxidos). De acuerdo con la legislatura europea, este valor no puede ser superior a 20 mili equivalentes de oxígeno por kilogramo de aceite.

Tabla 5.2. Resultados del Índice de Peróxidos.

C_P	17,92 ± 0,35
C_A	19,33 ± 0,46
C_H	20,19 ± 0,71
S_P	21,33 ± 0,51
S_H	16,41 ± 0,24

Como se recoge en la Tabla 5.2, algunas de las muestras, concretamente las muestras correspondientes al aceite de campiña de la variedad ‘Hojiblanca’ y el aceite de sierra ‘Picual’, superan el límite establecido, lo que implica que estos aceites están sufriendo el proceso de oxidación. Para determinar el estado de oxidación en el que se encuentran, se ha hecho una lectura mediante técnicas espectrofotométricas UV, del coeficiente de extinción molar a 232 y 268 (K₂₃₂ y K₂₆₈). (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Coeficiente de extinción molar a 232 y 268 nm para la determinación del estado de oxidación de los aceites.

	K232	K268
C_P	2,103 ± 0,04	0,232 ± 0,01
C_A	2,389 ± 0,08	0,284 ± 0,02
C_H	2,380 ± 0,01	0,226 ± 0,01
S_P	2,074 ± 0,05	0,166 ± 0,002
S_H	2,004 ± 0,05	0,151 ± 0,01

El valor de K₂₃₂ estima la cantidad de hidroperóxidos en el aceite de oliva virgen, mientras que el K₂₆₈ da información de un estado más avanzado de la oxidación, ya que indican la cantidad de compuestos secundarios que se han formado a partir de estos hidroperóxidos por el proceso de oxidación.

Atendiendo a la normativa europea, los valores máximos para este análisis espectrofotométrico no deben ser superiores a 0,22 y 2,50 para K₂₆₈ y K₂₃₂ respectivamente. Tal como muestra la Tabla 5.3, sólo los aceites de sierra tanto de la variedad ‘Picual’ como ‘Hojiblanca’ estarían dentro del límite máximo permitido para la K₂₆₈. Por el contrario, todos ellos cumplen el valor estipulado para el K₂₃₂.

Si hacemos una lectura conjunta de los resultados obtenidos de cada parámetro analizado para cada una de las muestras, se observa tal como aparece en la Figura 5.1, que el único aceite que cumple los valores máximos permitidos para los tres parámetros es el aceite de sierra de la variedad 'Hojiblanca'. Ya que basta con que se incumpla uno de parámetros de calidad para que ese aceite no pertenezca a la categoría extra, se puede afirmar que sólo dicho aceite pertenece a una categoría de aceite virgen extra, mientras las cuatro restantes son aceite de oliva virgen.

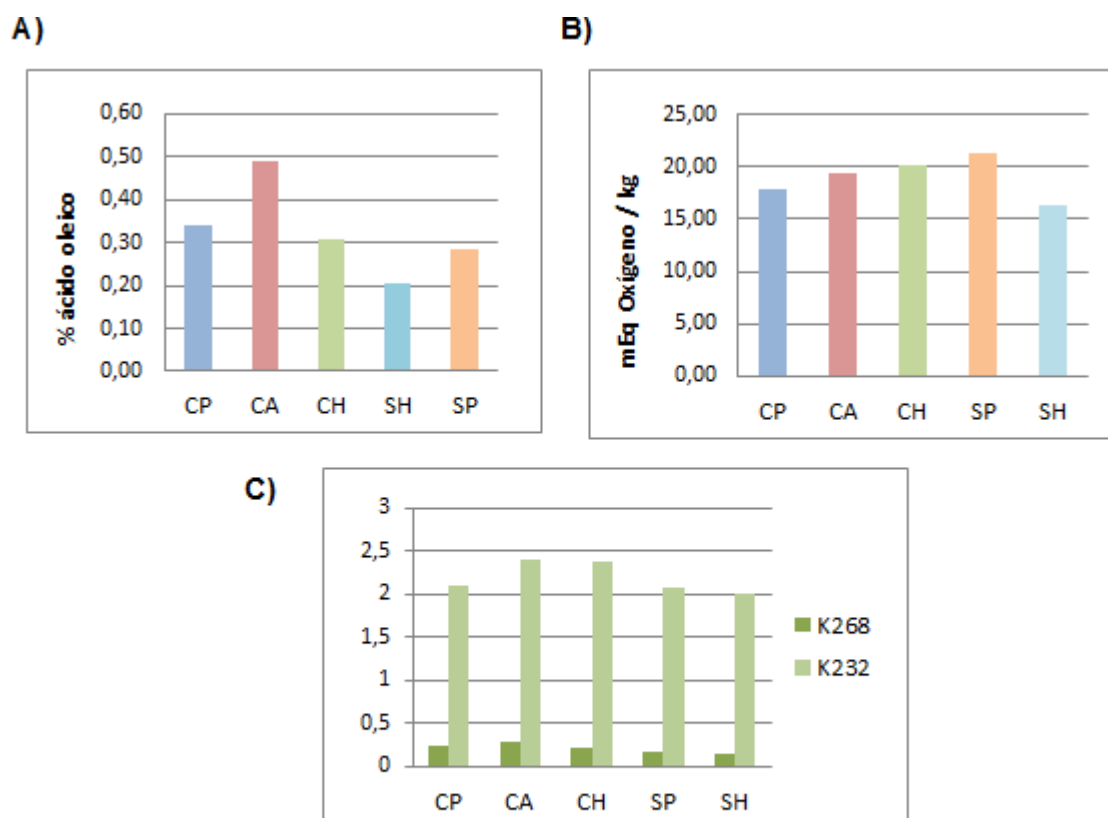


Figura 5.1. Parámetros de calidad del aceite de oliva virgen. (A) Índice de Acidez. (B) Índice de Peróxidos. (C) Espectrofotometría UV.

Por último, relacionado con las características sensoriales (olor, color y sabor) se midió la cantidad de pigmentos clorofílicos y carotenoides presentes en el aceite. Para ello, se midió a través de un espectrofotómetro, los componentes mayoritarios de la fracción clorofílica y carotenoides, siendo estas, la feofitina-a y la luteína respectivamente.

Los pigmentos son los encargados de dar color al aceite, y siempre se han relacionado con el grado de madurez del fruto y el proceso de extracción. Sin

embargo, no son un factor que intervenga en la categorización comercial de los aceites, es por eso, que su concentración no está recogida por ninguno de las instituciones que establecen la normativa sobre la calidad del aceite de oliva.

En la Figura 5.2 se observa por un lado, como exceptuando en la muestra del aceite de sierra de la variedad 'Hojiblanca', siempre es más elevada la concentración de clorofilas que de carotenoides en el aceite; y por otro lado, como los aceites tanto de sierra como de campiña de la variedad 'Picual' contienen una cantidad significativamente superior de pigmentos que las demás variedades.



Figura 5.2 Concentración de los pigmentos clorofílicos y carotenoides presentes en el aceite de oliva virgen.

5.2. FRACCIÓN SAPONIFICABLE

Como componentes principales de la fracción saponificable de los aceites de oliva se ha analizado los esteres metílicos de los ácidos grasos, mediante cromatografía de gases. Con el fin de no solo analizar los criterios de calidad de los

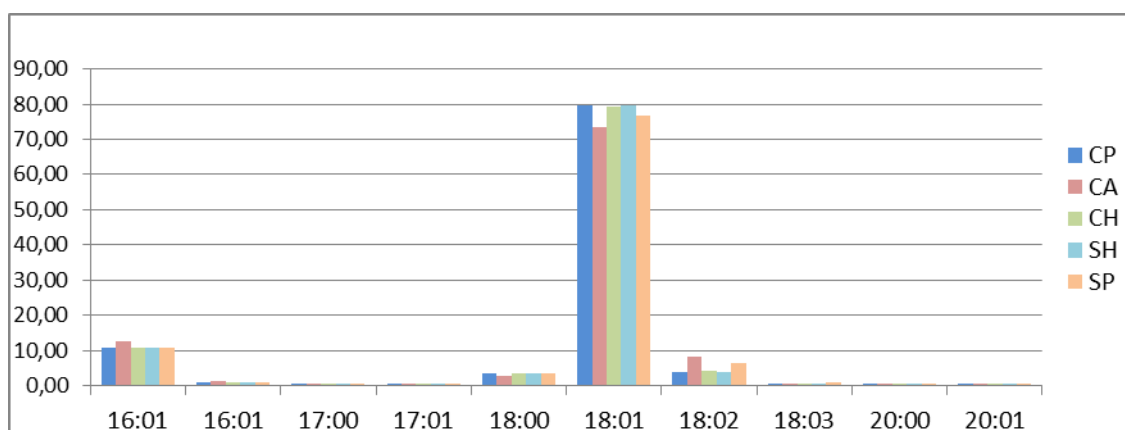


Figura 5.3. Porcentajes de la composición de los ácidos grasos del aceite de oliva.

aceites, sino también los de pureza, los cuales caracterizan unos aceites frente otros, así como, permite detectar posibles adulteraciones de estos con otros aceites.

Los resultados obtenidos en esta determinación se recogen en la Tabla 5.4 y en la Figura 5.3, donde se observa una composición similar de los ácidos grasos en las diferentes muestras, cumplimentando todas ellas los valores fijados por el COI.

Tabla 5.4. Resultados obtenidos de los ácidos grasos que componen el aceite de oliva mediante cromatografía de gases.

		COI	C _P	C _A	C _H	S _P	S _H
Ácido Mirístico	14:0	≤ 0,03	-	-	-	-	-
Ácido Palmítico	16:0	7,5 - 20,00	10,66	12,13	10,74	10,77	10,66
Ácido Palmitoléico	16:1	0,30 - 3,50	0,84	1,27	0,87	0,85	0,84
Ácido Heptadecanoico	17:0	≤ 0,30	0,06	0,09	0,06	0,11	0,06
Ácido Heptadecenoico	17:1	≤ 0,30	0,09	0,18	0,50	0,18	0,09
Ácido Esteárico	18:0	0,50 - 5,00	3,33	2,72	3,35	3,32	3,33
Ácido Oleico	18:1	55,00 - 83,00	79,77	73,52	79,29	76,86	79,77
Ácido Linoleico	18:2	3,50 - 21,00	3,98	8,14	4,27	6,48	3,98
Ácido Linolenico	18:3	≤ 1,00	0,64	0,66	0,65	0,75	0,64
Ácido Araquídico	20:0	≤ 0,60	0,41	0,42	0,41	0,42	0,41
Ácido gadoleico	20:1	≤ 0,40	0,25	0,29	0,27	0,29	0,25

Por otro lado, se ratifica que más del 70% del peso del aceite de oliva lo constituye el ácido oleico, seguido del ácido palmítico (con un valor medio de 10,99%) y el ácido linoléico (con valor medio de 5,37%).

Cabe destacar que el porcentaje más pequeño obtenido de ácido oleico pertenece a la variedad 'Arbequina' (73,52%), que posee en cambio el valor más alto para el ácido linoléico (8,14%).

5.3. FRACCIÓN INSAPONIFICABLE

Como objetivo principal de este trabajo estaba determinar la calidad de cinco muestras de aceites de oliva virgen, por ello como factor intrínseco de la calidad de los aceites se ha analizado su composición química, teniendo gran importancia en este hecho la fracción insaponificable. A continuación, se muestran los resultados obtenidos tanto en las determinaciones como en los parámetros analíticos de las técnicas instrumentales utilizadas.

De la fracción minoritaria o insaponificable que integran al aceite de oliva, se han analizado los polifenoles y triterpenos mediante un sistema UPLC, y tocoferoles por cromatografía de líquidos. Los parámetros analíticos de los triterpenos y polifenoles se recogen en las Tablas 5.6 y 5.7 respectivamente.

Tal como muestra la Figura 5.4, de los principales triterpenos analizados (ácido maslínico, ácido oleanólico y uvaol+eritrodiol), no se ha detectado ninguna concentración de ácido oleanólico en ninguna de las muestras, siendo el uvaol y eritrodiol el que mayor proporción se encuentra. Resulta reseñable la baja concentración obtenida en estos compuestos para la muestra de sierra de la variedad 'Hojiblanca'.

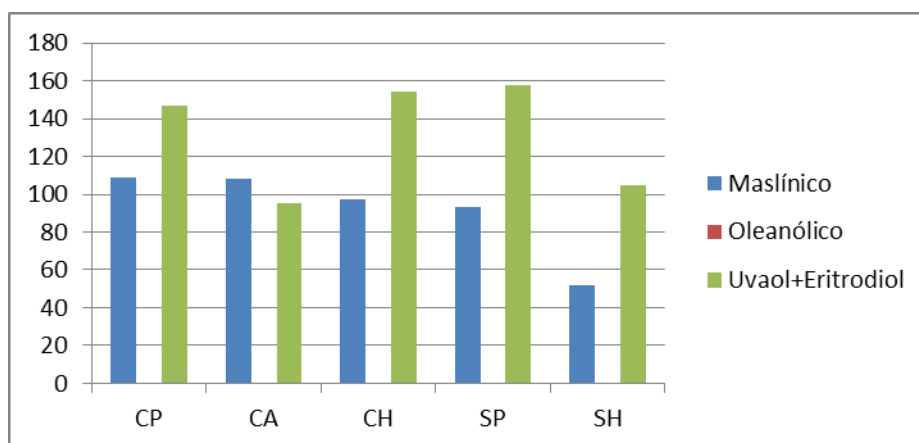


Figura 5.4. Análisis mediante cromatografía de líquidos de los principales triterpenos presentes en el aceite de oliva virgen.

Tabla 5.5. Tiempo de retención, ecuación de regresión, r^2 , reproductibilidad (RSD%) para el análisis de compuestos triterpénicos por UPLC-MS/MS en soluciones estándar.

Compuesto	Tiempo retención (min)	Ecuación de regresión	r^2 ^a	RSD ^b (%)
Ácido oleanólico	4.54	$y = 0.0003x - 1.1388$	0.9999	3.87
Ácido maslínico	1.78	$y = 0.0002x - 3.7261$	0.9966	3.39
Ácido ursólico	4.28	$y = 0.0003x - 1.2226$	0.9998	3.57
Uvaol-Eritrodiol	3.69	$y = 0.0005x - 5.1192$	0.9972	5.36
Ácido linoleico	6.42	$y = 0.0013x + 1.5205$	0.9999	6.83
18 β -ácido glicirretínico	2.10	$y = 0.00002x + 0.3189$	0.9966	7.96

Se ha evaluado la estabilidad química de los aceites a través del análisis de los polifenoles y tocoferoles, principales sustancias antioxidantes que lo componen.

Los principales polifenoles detectados (Figura 5.5) fueron la ALA con una concentración superior a 140 mg por cada kilogramo de aceite en todas las muestras, seguido del AOA con concentraciones que no superan los 40 g de sustancia por kilogramo de aceite, exceptuando en la muestra de campiña perteneciente a la variedad 'Hojiblanca'. Los demás se encuentran en muy bajas cantidades. Incluso dos de las sustancias analizadas, la luteolina y la apigenina, no se han detectado en ninguna de las muestras.

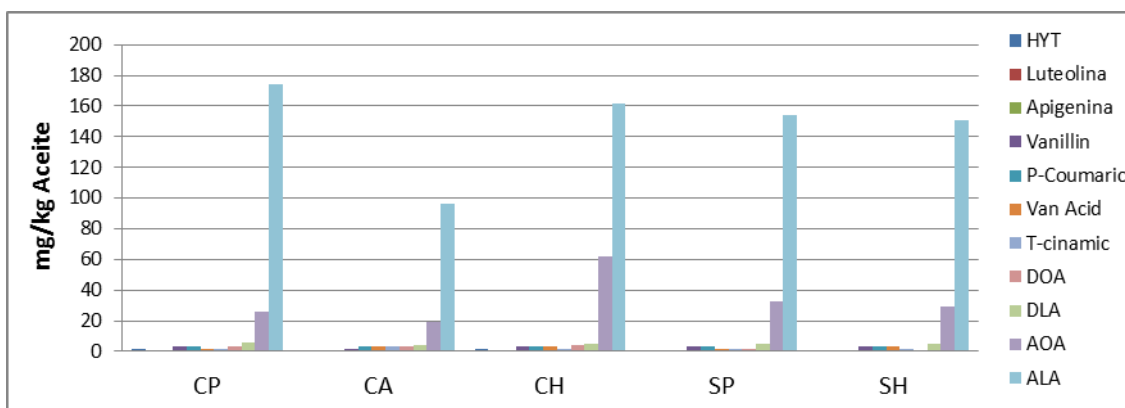


Figura 5.5. Concentraciones de compuestos fenólicos presentes en los aceites de oliva.

Tabla 5.6. Parámetros analíticos obtenidos para el análisis de compuestos fenólicos por UPLC-MS/MS en soluciones estándar.

Compound	Ion (m/z)	Regression equation	r^2 ^a
Hidroxitirosol	152.86	$y = 0.005894x + 0.118$	0.9999
Vanillin	151.09	$y = 0.00204x + 0.6911$	0.9999
Van acid	167.05	$y = 0.0010x + 0.3463$	0.9912
p-coumarico	163.14	$y = 0.0018x + 0.3657$	0.9999
T-cinamic	147.06	$y = 0.0021x + 0.3999$	0.9835
Luteolina	285.19	$y = 0.0008x + 0.2758$	0.9737
Apigenina	269.19	$y = 0.0007x + 0.1988$	0.9971
DOA	319.00	$y = 0.00196x - 0.244$	0.9971
DLA	303.00	$y = 0.0012x + 0.3884$	0.9609
AOA	377.00	$y = 0.00293x + 0.5114$	0.9856
ALA	361.00	$y = 0.001555x - 0.514$	0.9745

Por último, se analizó otra de las principales sustancias antioxidantes del aceite de oliva virgen, los tocoferoles. La determinación se realizó mediante cromatografía de líquidos, con un intervalo lineal de 10 a 100 ppb. El tiempo de retención obtenido fue de 5.450 min. La recta de calibrado hallada fue $y=6648.66x - 41845.8$, con un coeficiente de regresión lineal (r^2) de 0,998.

Los resultados recogidos en la Tabla 5.7 muestran una mayor concentración de dichos compuestos en las variedades analizadas de la zona de sierra, y en concordancia con los demás parámetros analizados anteriormente, es la variedad 'Arbequina' la que posee unos valores significativamente más bajos para estos compuestos.

Tabla 5.7. Concentración de Tocoferoles presentes en el aceite de oliva.

C_P	46,91 ± 1,17
C_A	33,23 ± 0,17
C_H	65,94 ± 0,49
S_P	74,99 ± 1,00
S_H	113,44 ± 0,72

5.4. DISCUSIÓN

5.4.1. Variedades

En este trabajo se partía de la hipótesis de que las muestras elegidas para dicho estudio eran aceites de oliva virgen extra. Considerando que los aceites deben cumplir los parámetros establecidos por la legislatura europea en cuanto a la acidez, índice de peróxidos y K₂₆₈, se concluye que solo el aceite de sierra de la variedad ‘Hojiblanca’ pertenece a la categoría máxima.

Si analizamos conjuntamente los tres parámetros, se observa tal como recoge la Tabla 5.8, que existe una concordancia entre el valor más bajo de acidez con los valores más inferiores del índice de peróxidos y K₂₆₈. Estos valores pertenecen a la muestra S_H, lo que se traduce que es el aceite en mejor estado.

Tabla 5.8. Valores obtenidos para los parámetros de calidad analizados en las muestras de aceite.

	Acidez	I. Peróxidos	K₂₆₈
C_P	0,34	17,92	0,232
C_A	0,49	19,35	0,284
C_H	0,31	20,19	0,226
S_P	0,21	21,33	0,166
S_H	0,28	16,41	0,151

Por el contrario, la muestra C_A es el aceite que presenta una mayor acidez y el estado más avanzado de oxidación, obteniendo un valor de 0,28 en el K₂₆₈.

Se ha observado una relación de proporcionalidad indirecta entre la concentración de tocoferoles (Figura 5.6), sustancias que dotan al aceite de estabilidad, de carácter antioxidante y el índice de acidez entre las muestras analizadas. De este parámetro también se percibe que los aceites de la zona de sierra contienen mayor cantidad de estas sustancias que los aceites pertenecientes a la zona de campiña.

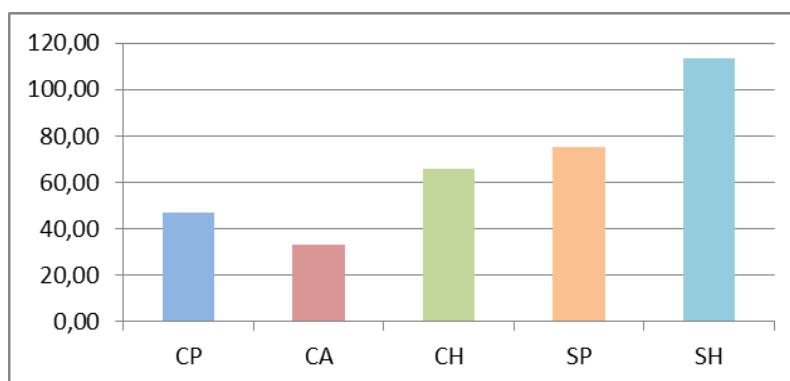


Figura 5.6 Concentración de tocoferoles obtenidas mediante cromatografía de líquidos.

Sin embargo, los aceites de la zona de campiña contienen en general mayor triterpenos en su composición (Figura 5.4), destacando el bajo nivel obtenido para la muestra S_H, superado incluso por la cantidad encontrada en la variedad 'Arbequina'.

En el caso de los polifenoles, los resultados que se reflejan en la Figura 5.5 son muy semejantes entre las variedades 'Picual' y 'Hojiblanca' y significativamente inferiores para la 'Arbequina'.

5.4.2. Sierra y Campiña 'Hojiblanca'

Uno de los principales objetivos de este trabajo era la caracterización y su posterior comparación de los aceites de oliva virgen de distintas zonas de la provincia de Jaén, siendo éstas las zonas de campiña y de sierra.

Se ha caracterizado una muestra de un aceite de la variedad 'Hojiblanca' del área del Condado de Jaén como representación de la zona de campiña, y como muestra perteneciente a sierra, un aceite producido en la zona de la Sierra de Segura.

Ambas muestras han presentado una composición muy similar de la fracción saponificable del aceite de oliva, siendo ligeramente superior la cantidad de ácido oleico en la muestra de sierra.

Referente a la fracción minoritaria, la muestra de la zona de campiña posee una concentración superior de polifenoles. Por ejemplo, en el caso de la ALA es de 10 mg por kg de aceite superior que el producido en sierra. Algo semejante ocurre en los triterpenos, donde ésta diferencia es aún mayor. En la muestra S_H el valor del ácido maslínico es de 52 mg/kg de aceite y 105 mg/kg de aceite para el uvaol+eritrodiol, frente a los 97 y 154 mg/kg de aceite respectivamente en la muestra C_H.

En cambio, la cantidad obtenida de tocoferoles es el doble en la muestra de la zona de sierra que la analizada de la zona de campiña.

Estos componentes del aceite de oliva, están íntimamente relacionados con los parámetros de calidad que caracterizan a un aceite de oliva virgen. Así pues, observando los valores para el índice de acidez, de peróxidos y el K₂₆₈, en los que en todos ellos el aceite de sierra presenta valores inferiores a los de la zona del Condado, se puede hacer una interpretación en la que el aceite de campiña es de una calidad inferior o su estado de degradación es mayor, que el aceite obtenido en la zona de Sierra de Segura.

Como excepción a esta última valoración, la concentración de pigmentos detectados en la muestra de campiña es superior a la de sierra, aunque este parámetro no determina características relacionadas con la calidad de un aceite.

5.4.3. Sierra y Campiña `Picual`

Las zonas de producción a las que pertenecen las muestras de la variedad `Picual` son: la zona del Condado como muestra de olivar de campiña, y la Sierra Sur de Jaén, a la que pertenece el municipio de Torredelcampo.

Los aceites obtenidos por la variedad 'Picual' suelen ser aceites con un alto porcentaje de ácido oleico, rico en polifenoles y tocoferoles que lo dotan de gran estabilidad que se refleja en una baja acidez y bajo grado de oxidación.

Los resultados obtenidos para las muestras de esta variedad, se ajustan a estas características generales que definen a la variedad 'Picual'.

Así como en las muestras de la variedad 'Hojiblanca' sí que había una diferencia notoria en los parámetros de calidad analizados en este trabajo, no se aprecia dicha diferencia en las muestras de los aceites de la variedad 'Picual'.

El aceite elaborado en la zona de campiña, presenta una acidez mayor que la muestra S_P, en cambio, presenta un índice de peróxidos de 17,92 meqO₂/kg de aceite frente a los 21,33 de la muestra S_P, y un valor para K₂₆₈ de 0,232 para C_P y 0,166 para S_P.

En cuanto a la composición de los ácidos grasos, ambos presentan un perfil muy semejante, pudiendo resaltar quizás una mayor cantidad del 18:02 y menor del 18:01 del aceite de la Sierra Sur respecto al de la zona del Condado.

De la fracción insaponificable, el aceite extraído de la zona de Sierra presenta una cantidad de tocoferoles 30 unidades superior a la de campiña (SP: 74,99 mg/kg aceite; CP:46,91 mg/kg aceite).

En la Figura 5.4, se refleja la misma situación que para la variedad 'Hojiblanca', donde la concentración de uvaol+eritrodiol es superior en los aceites de sierra, mientras que la concentración de ácido maslínico es mayor en los de campiña.

No se ha obtenido el mismo resultado en el caso de los pigmentos, donde para la muestra S_P hay una concentración bastante mayor tanto de pigmentos clorofílicos como carotenoides, que para la muestra C_P. Habiéndose obtenido una concentración similar para ambas muestras de la variedad 'Hojiblanca'.

Por último, analizando los resultados obtenidos mediante un sistema UPLC de los polifenoles, se observa una concentración total de polifenoles superior en los

aceites de campiña de la variedad 'Picual' frente a los de sierra, estando sólo en mayor cantidad el AOA en la muestra S_p .

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se han extraído tras analizar los resultados obtenidos en la fase experimental realizada en este Trabajo Fin de Máster, son las siguientes:

- Existe una diferencia notoria entre la calidad y resistencia a los procesos de oxidación entre los aceites de las variedades 'Hojiblanca' y 'Picual' respecto a la variedad 'Arbequina'. Siendo esta, última más sensible a la degradación de sus componentes obteniendo así una calidad inferior a las otras dos variedades analizadas.

- La fracción insaponificable, como sustancias antioxidantes de los aceites, juegan un papel fundamental en la resistencia a la oxidación. Así pues, esta diferencia en la calidad entre variedades está relacionada con una mayor proporción de la fracción minoritaria para las variedades 'Hojiblanca' y 'Picual' tanto de las zonas de sierra como de campiña frente a las de la variedad 'Arbequina'.

- De la determinación de los ácidos grasos como parámetro de pureza, se ha concluido un perfil más rico en los ácidos grasos palmitoleico y linoleico en la variedad 'Arbequina' mientras que los aceites de las otras dos variedades tienen un perfil más rico en ácido oleico.

- Por último, de la comparativa de las zonas de sierra y campiña realizada para las variedades 'Hojiblanca' y 'Picual', para algunos componentes como los tocoferoles se han obtenido en las zonas de Sierra para ambas variedades de aceitunas concentraciones notoriamente mayores, que se relacionan con una acidez menor en estas. Este hecho, no se puede correlacionar con el índice de peróxidos ya que en la muestra S_P se ha obtenido un valor mayor que para C_P, lo que indica que ambas muestras están en estados distintos de oxidación. Luego, estas diferencias obtenidas entre las zonas de sierra y campiña para una misma variedad pueden ser atribuidas a los procesos de extracción y conservación que hayan sufrido los aceites, así como factores ambientales, tipos de suelos o métodos de cultivo. Al tratarse de muestras comerciales, no se pueden controlar estos factores, por lo tanto no se concluye la supremacía de una de las dos áreas.

7. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Agustí, M. (2010). *Fruticultura* (2ª ed.). Edit. Mundi-Prensa S.A., Madrid, España.
- Alonso, A. M. (2012). *El olivar ecológico. Agricultura. Estudios e informes técnicos*. Edit. Paraninfo.
- Ávila Roscón, J.C y Fernández Sánchez, F. (2009) Ayer y hoy del olivo y de la producción del aceite (pp. 247-286). *El aceite de oliva: Tesoro de Andalucía*. Edit. Fundación Unicaja. Málaga.
- Barranco, D. (2008) Variedades y patrones (pp. 65-91). *El cultivo del olivo*. Edit. Mundiprensa-Junta de Andalucía. Madrid.
- Boskou, D (2006). *Olive oil: Chemistry and Technology* (2º ed.). Edit. AOCS PRESS. Illinois.
- Bueno, M. (2011). *Aceite de Oliva y salud*. Sociedad Canaria de Pediatría. 35, 27-31.
- Cunha, S. C., Amaral J. S., Fernandez, J. O., y Oliverira, M.B. (2006) *Quantification of tocopherols and tocotrienols in Portuguese olive oils using HPLC with three different detection systems*. Journal Agricultural Food Chemistry. 54, 3351-3356.
- Fernández-Hernández, A., Martínez, A., Rivas, F. y García-Mesa, J. A. (2015). *Effect of the solvent and the samples reparation on the determination of triterpenes compound in two-phase olive-mill-waste samples*” Journal of agricultural and food chemistry. 63, 4269-4275.
- Gómez del Campo, M. y Barranco, D. (2009). *Situación del olivar en España y el Seguro Agrario*. Madrid.

- Jiménez, B. y Carpio, A. (2008). *La cata de aceites. Aceite de Oliva Virgen. Características organolépticas y análisis sensorial*. Junta de Andalucía. Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera.
- Martínez, P. (2009). Sistemas de cultivo. Factores agronómicos, climático-ambientales, técnicos y socioculturales. (pp. 139-169). *El aceite de oliva: Tesoro de Andalucía*. Edit. Fundación Unicaja. Málaga.
- Mataix J. y Barbancho, FJ. (2008). *El aceite de oliva, alma del Mediterráneo*. Instituto de Estudios Giennenses, Universidad de Jaén.
- Mínguez, M.I., Rejano, L., Gandul, B., Sánchez, A. y Garrido, J. (1991). Color-Pigment correlation in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 68, 332-336.
- Molina, J.A. (2013). *Obtención de aceites de oliva vírgenes (UF1084)*. Edit. IC Editorial.
- Mozas, A., Moral, E., Bernal, E. y Medina, M.J. (2015). *Internacionalización y TIC: Retos del sector cooperativo oleícola de Andalucía*. Universidad de Jaén.
- Pajarón, M. (2002) *Olivar ecológico. Manual de Agricultura y Ganadería Ecológica*. (pp. 113-141). Edit Eumedia Mundiprensa, Madrid
- Paniza, A., García, P. y Sánchez, J.D. (2015). *Análisis de la expansión del olivar en la provincia de Jaén a través de fuentes cartográficas (1956-2007)*. *Anales de Geografía*, vol. 35, nº 1, 119-137.
- Picornell, M.R. y Melero, J.M. (2013) *Historia del cultivo del olivo y del aceite; su expresión en la Biblia*. ENSAYOS, Revista de la Facultad de Educación de Albacete, nº 28, 155-181.
- Quirantes, R., Domínguez, J. J., Segura, A. y Fernández, A. (2009). Técnicas de análisis del aceite de oliva. *El aceite de oliva: Tesoro de Andalucía* (pp. 247-286). Málaga. Fundación Unicaja.

- Reglamento de Ejecución (UE) 2015/1833 de la Comisión de 12 de octubre de 2015 que modifica el Reglamento (CEE) N° 2568/91 de la Comisión de 11 de julio de 1991 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis.
- Rodríguez-Ariza, M. O., Montes, E. (2007). Origen y domesticación del olivo en Andalucía (España) a partir de los hallazgos arqueológicos de Olea Europea L. *I Congreso de la cultura del Olivo* (pp. 221-243). Jaén, España. Instituto de Estudios Giennenses y la Diputación Provincial de Jaén.
- Rodríguez, J. C.; Sánchez, J. D. y Gallego, V. J. (2013). *Valorizando el territorio con alimentos excelentes: los aceites de alta gama en el sur de España*. ARETHUSE. Rivista di studi economico-gestionali, 1, 75-89.
- Sabouni, I. (2005). Estudios agronómicos sobre el uso de la fitohormona etileno como alternativa natural a los insecticidas contra la Polilla del olivo. Universidad de Granada.
- Sánchez, F.J. (2007). Aceite de oliva, clave de vida en la Cuenca Mediterránea. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia*. 73, 653-692.
- Sanz, J., García, M.D. y Barneo, M. (2013). Mountain Olive Oils in Jaén (Spain): a case study for Mountain Products Supply Chains. Project *Study in the labeling of agricultural land food products of mountain farming*. The Institute for Prospective Technological Studies, European Union.
- Serrano, L. y Lezcano, C. (2005). El aceite: valor nutritivo. (pp. 25-49). *El aceite de oliva y la dieta mediterránea. Nutrición y salud*. Vol. 7. Edit. Servicio de Promoción de la Salud. Instituto de Salud Pública. Dirección General de Salud Pública y Alimentación. Consejería de Salud y Consumo. Alcobendas, Madrid.
- Suárez, M., Macià, A., Romero, M^a P. y Motilva, M^a J. (2008). Improved liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of

phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Chromatography A*. vol. 1214. 1-2, 90-99.

- Uceda, M., Aguilera M^a P., Jiménez, A. y Beltrán, G. (2009) Variedades de olivo y aceituna. Tipos de aceites (pp. 107-139). *El aceite de oliva: Tesoro de Andalucía*. Edit. Fundación Unicaja. Málaga.
- Velasco, M^o M. (2011). El olivar tradicional: alternativas estratégicas de competitividad. *Grasas y aceites* (Sevilla). Vol 62, 2, 221-229.
- Villalba, F., Becerra, F. y Expósito, E. (2009) Aspectos socioeconómicos del aceite de oliva en Andalucía. *El aceite de oliva: Tesoro de Andalucía* (pp. 81-105). Málaga: Fundación Unicaja.

PÁGINAS WEBS:

- Consejo Oleícola Internacional: <http://www.internationaloliveoil.org/>
- Ministerio de Agricultura, Alimentos y Medio Ambiente: <http://www.magrama.gob.es>