Calidad y Caracterización de Aceites de Oliva Vírgenes Producidos en la Costa Atlántica Argentina

Liliana N. Ceci

Martha Melgarejo

Amalia A. Carelli*

PLAPIQUI (UNS-CONICET). La Carrindanga Km 7, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

Tel.: (54-291)4861700, FAX: 4861600, email: acarelli@plapiqui.edu.ar

Resumen

Se estudiaron índices de calidad y pureza en ocho muestras de aceites de oliva "virgen extra" de la costa atlántica argentina con el fin de evaluar su ajuste a la normativa internacional. El estudio incluyó aceites monovarietales de Arbequina y Farga como así también aceites mezcla Arbequina-Nevadillo y Farga-Frantoio. Los índices primarios de calidad (acidez, índice de peróxidos y coeficientes de extinción en el UV) se ajustaron completamente a la normativa internacional. Se observaron altos índices de estabilidad oxidativa (OSI = 14,1-27,9 h), contenido de polifenoles (62,9-248,2 mg/kg) y de tocoferoles totales (233-287 mg/kg). Todos los aceites satisfacieron las normas en lo que respecta a composición de ácidos grasos, esteroles totales, eritrodiol-uvaol y ceras, con la única excepción del aceite de Arbequina de Río Negro que presentó C17:1 ligeramente elevado (0,35 %). Las muestras de Farga, presentaron Δ-7-estigmastenol ligeramente elevado (0,57-0,65 %). El agregado de Nevadillo al varietal Arbequina incrementó notablemente el valor OSI, desde 14,1 h hasta 22,4 h y el contenido de polifenoles totales desde 62,9 mg/kg hasta 166,1 mg/kg, y redujo el contenido de ceras C40-C46 desde 150 mg/kg hasta 108 mg/kg. El aceite de Frantoio corrigió la desviación observada en los contenidos de Δ-7-estigmastenol de los aceites de Farga, presentando la mezcla 0.44 % de este esterol.

Palabras clave: aceite de oliva virgen, ácidos grasos, esteroles, ceras, tocoferoles.

Abstract

Quality and purity indexes were evaluated for 8 samples of extra-virgin olive oils produced in Argentinian Atlantic coast in order to study their adaptation to international normative. Monovarietal oils from Arbequina and Farga as well as oil mixtures Arbequina-Nevadillo and Farga-Frantoio were studied. Primary quality indexes (acidity, peroxide index and UV extinction coefficients) satisfied the international normative for extra virgin oils. High oxidative stability indexes (OSI = 14.1-27.9 h), polyphenol contents (62.9-248.2 mg/kg) and tocopherol contents (233-287 mg/kg) were observed. All oils were according to international normative with respect to fatty acids, total sterols, erythrodiol-uvaol and waxes, except Arbequina sample from Río Negro which had C17:1 slightly exceeded (0,35 %). Farga samples presented a Δ-7-stigmastenol percentage (0.57-0.65) slightly higher than the limit of 0.5. When Arbequina oil was mixed with Nevadillo oil, OSI value was remarkably increased, from 14.1 h to 22.4 h, polyphenol content augmented from 62.9 mg/kg to 166.1 mg/kg, and C40-C46 waxes decreased from 150 mg/kg to 108 mg/kg. Frantoio oil corrected the deviation observed for Δ-7-estigmastenol in Farga oils, presenting the Farga-Frantoio mixture 0.44 % of this sterol.

Key words: *virgin olive oil, fatty acids, sterols, waxes, tocopherols.*

- **Introducción**

El comercio internacional de aceites de oliva se rige por lo criterios de calidad y pureza dictados por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Codex Alimentarius [1, 2]. Las modificaciones a los valores límites de composición, fijados en estas normas, son discutidas por representantes de los países miembros, y finalmente, si son aprobadas, son incorporadas a las normas. En este momento, hay varios aspectos relacionados con la composición de aceites de oliva, que están en discusión y aún no se han incorporado a la normativa.

Durante el período 2004-2006, abarcando 3 cosechas consecutivas y en el marco de convenios entre la Asociación Argentina de Grasas y Aceites (ASAGA) y la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), se analizaron y caracterizaron un total de 51 muestras de aceites de oliva monovarietales calidad virgen extra, producidos principalmente en nuevas áreas productivas, las provincias de La Rioja y Catamarca [3-8]. Estos aceites pertenecían a las variedades: Arbequina (20 muestras), Barnea (8), Picual (7), Manzanilla (6), Frantoio (4), Empeltre, Arauco y Coratina (2).

Los aceites analizados presentaban índices de calidad que se ajustaban a la normativa internacional para aceites virgen extra: acidez (≤ 0,8 % como ácido oleico), índice de peróxidos (≤ 20 mEq/kg) y coeficientes de extinción en el ultravioleta (K_{270} ≤ 0,22 y ΔK (270 nm) ≤ 0,01). Así mismo se observó una fuerte influencia de la variedad sobre el Índice de Estabilidad Oxidativa (OSI). El mismo depende de la composición acídica y de la presencia de componentes minoritarios que pueden actuar como pro- o anti-oxidantes [9]. Los aceites de las variedades Manzanilla Criolla, Coratina, Picual y Arauco mostraron los más altos índices con valores OSI de hasta 23,3 h, mientras que Barnea presentó los valores más bajos

(5,6-11,6 h) [3, 5, 7]. La variedad Arbequina presentó una amplia variación entre muestras (OSI = 6,6-18,1 h) con un valor promedio de 10,3 h en las tres cosechas estudiadas.

Los contenidos de polifenoles totales en los aceites argentinos, estudiados durante el período 2004-2006, fueron particularmente elevados para las variedades Coratina (298 mg/kg como ácido cafeico, en promedio) y Arauco (167 mg/kg) y muy variables para el resto de las variedades [3, 6, 7]. Los compuestos fenólicos están relacionados con la actividad antioxidante [9] y el sabor amargo y picante de los aceites [3]. Los contenidos de tocoferoles totales de los aceites estudiados, variaron entre 167 y 463 mg/kg, con más de 85 % del isómero α de mayor actividad biológica (vitamina E) [5, 7, 8]. Estos aceites se destacaron por su contenido de β-tocoferol (hasta 27 mg/kg) y γ-tocoferol (hasta 39 mg/kg), que son los isómeros de mayor actividad antioxidante *in vitro*. El contenido de β-tocoferol contribuyó significativamente a la actividad antioxidante *in vitro*, determinada mediante los valores OSI [9].

El color característico de los aceites de oliva se debe a la combinación apropiada de pigmentos verdes (clorofilas y feofitinas) y anaranjados o pardos (carotenos). En los aceites argentinos evaluados durante los años 2004-2006, los contenidos de clorofilas (0,6-14,7 mg/kg) y carotenos (0,9-7,3 mg/kg) [5, 7, 8] se encontraron dentro de los valores propuestos en la bibliografía (0,2-55 mg/kg y 1-23 mg/kg, respectivamente), caracterizándose sin embargo, por su poca pigmentación [10, 11].

Los aceites de la variedad Arbequina, producidos principalmente en los valles cálidos de La Rioja y Catamarca, presentaron algunas desviaciones, en cuanto a su composición con respecto a los valores límites establecidos por la normativa internacional. Se observaron contenidos de ácido oleico (C18:1) por debajo del valor

límite (55,0 %), en alrededor de 80% de las muestras de Arbequina de las cosechas 2004 y 2006 [4, 7]. Generalmente, el bajo contenido de C18:1, se encontraba acompañado de altos valores para los ácidos palmítico (C16:0, > 20,0%), linoleico (C18:2, > 21,0 %) y/o palmitoleico (C16:1, > 3,5 %). En 2005, el porcentaje de muestras de Arbequina con estas desviaciones, fue más bajo (67% con bajo contenido de ácido oleico) [5]. Prácticamente todos los aceites de Arbequina de las cosechas 2004 y 2006, tenían altos porcentajes de campesterol (> 4,0 %) y algunos de ellos presentaban bajos porcentajes de sitosterol aparente (< 93,0 %) [4, 7]. En el 2005 el porcentaje de muestras de Arbequina con alto campesterol se redujo a 50 % [6]. Además, muchas muestras de Arbequina, 90 % en 2004 y 75 % en 2006, presentaban contendidos de ceras C40-C46 superiores al valor límite (≤ 250 mg/kg) [4, 7]. Esta desviación fue también menor en porcentaje (33 %) en los aceites de la cosecha 2005 [6]. El elevado contenido de ceras se debe fundamentalmente al aumento del contenido de ceras parcialmente solubles (C40-C42) [8]. Los resultados evidencian, una pobre adaptación de la variedad Arbequina, a las condiciones agroclimáticas de las regiones estudiadas (alta amplitud térmica y escasez de lluvias en algunos períodos). En 2005, el mayor registro de lluvias otoñales en los valles cálidos de las provincias de La Rioja y Catamarca, contribuyó a aumentar el porcentaje de muestras de Arbequina que se ajustaban totalmente a la normativa internacional.

En la variedad Barnea de las regiones estudiadas, todos los aceites analizados durante las 3 cosechas, tenían elevados porcentajes de campesterol [4, 6, 7] y algunos presentaban altos contenidos de ácido linoleico [5, 7]. Algunos aceites de oliva de las variedades Picual, Frantoio y Manzanilla, presentaban contenidos de ácido linolénico (C18:3) ligeramente elevado (> 1,0 %), con valores de hasta 1,13 %

[4, 5, 7]. Esta desviación, además de Argentina, se ha observado en aceites de otros lugares del mundo y ha sido discutida en las últimas sesiones del COI y del Codex Alimentarius [12]. En general, se observa cierta renuencia a elevar el valor de 1,0 % para el ácido linolénico, porque se aduce que un valor límite más alto, podría ocultar el fraude de mezclado de aceites de oliva con otros aceites. En el Codex, se ha propuesto dejar el límite en 1,0 % y utilizar un epígrafe aclarando que debido a factores climáticos, geográficos y varietales, estos aceites pueden contener hasta 1,3 % de ácido linolénico. Además, se aclara que, en este caso, la autenticidad debe ser confirmada por otros análisis, tales como estigmastadieno (hasta 0,05 mg/kg), ΔECN42 (hasta 0,1) y campesterol (hasta 3,5 % de los esteroles totales) [12].

En lo que respecta a los contenidos de esteroles totales y eritrodiol-uvaol, todos los aceites argentinos estudiados en el período 2004-2006, se ajustaron a la normativa internacional (esteroles totales $\geq$ 1000 mg/kg, eritrodiol – uvaol $\geq$ 4,5 % de los esteroles totales) [6-8]. Estos parámetros tienen valores más altos para los aceites de orujo de oliva y otros aceites de inferior calidad y se utilizan para detectar adulteraciones de los aceites de oliva vírgenes con los mencionados aceites.

El litoral atlántico argentino presenta una producción de aceites de oliva de menor importancia, en cuanto a volumen productivo y tiene características agroclimáticas distintas a las observadas en las zonas cálidas de las provincias de La Rioja y Catamarca, destacándose por ser más frío y con menor amplitud térmica. Por otro lado, la proximidad del mar eleva notablemente la humedad ambiente. Todos estos factores podrían modificar la composición de los aceites obtenidos en estas regiones y el grado de adaptación de algunas variedades europeas, como Arbequina, que ha mostrado dificultades para ajustarse a la normativa internacional en otras regiones de Argentina.

En este trabajo se analizan índices de calidad y pureza de aceites de oliva calidad "virgen extra" producidos en dos regiones de la costa atlántica de Argentina, Coronel Dorrego en la provincia de Buenos Aires y las Grutas en la provincia de Río Negro. El estudio incluye aceites monovarietales de Arbequina y Farga, con distintos índices de maduración y aceites mezcla de los varietales Arbequina-Nevadillo y Farga-Frantoio.

- **Materiales y Métodos**

Muestras de Aceite:

En este estudio se analizaron 8 muestras de aceite de oliva correspondientes a la cosecha 2008 y a establecimientos ubicados en Coronel Dorrego (Buenos Aires) y Las Grutas (Río Negro). Las variedades analizadas fueron: Arbequina y Farga con diferentes índices de maduración, variando entre 3 y 5. Las muestras de la Provincia de Buenos Aires corresponden a olivares con más de 50 años de implantación, mientras que los aceites de Río Negro provienen de nuevos olivares. Los aceites fueron obtenidos mediante un sistema continuo por centrifugación con decantadores de dos fases. Las temperaturas de amasado variaron entre 27 y 33 °C y los tiempos de amasado entre 35 y 90 minutos. Los aceites se conservaron hasta su análisis a una temperatura de 5° C protegidos de la luz. En la Tabla 1 se indica la variedad, procedencia, edad del olivar, e índice de maduración de las aceitunas a partir de las cuales se obtuvieron las muestras de aceite. En la misma Tabla se indica la nomenclatura con que se denominarán en adelante los mismos.

Materiales:

Los reactivos usados fueron isooctano y ciclohexano “grado espectrofotométrico”, n-hexano, n-heptano, éter etílico e isopropanol “grado cromatográfico”. El resto de los reactivos fueron “grado analítico”. Gel de sílice 60, tamaño de partícula 0,063-0.200 mm, 70-230 mesh (Merck, Darmstadt, Germany) fue secado a 500 °C durante 4 horas, hidratado con 2% de agua y estabilizado durante 12 horas, previo a su uso en la cromatografía de columna. Para la determinación de tocoferoles se usó como estándar cromatográfico α-tocoferol (95% de pureza) y para la determinación de ácidos grasos, una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos (99% de pureza) con un amplio rango de número de átomos de carbono (C14-C30) (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO). El producto químico 5α-colestan-3β-ol de aproximadamente 95% de pureza (Fluka, Switzerland) fue usado como estándar interno en el análisis de esteroles. Eritrodiol 98.4% de pureza (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO) y uvaol 97% de pureza (Fluka, Switzerland) se utilizaron como estándares en el análisis cromatográfico de estos compuestos. Los siguientes estándares de aproximadamente 99% de pureza (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO) fueron usados en el análisis cromatográfico de ceras: C32= araquidato de laurilo ($C_{32}H_{64}O_2$), C36= estearato de estearilo ($C_{36}H_{72}O_2$), C38= oleato de araquidilo ($C_{38}H_{74}O_2$), C40= araquidato de araquidilo ($C_{40}H_{80}O_2$), C42= behenato de araquidilo ($C_{42}H_{84}O_2$) y C44= behenato de behenilo ($C_{44}H_{88}O_2$).

Ensayos de Calidad:

Se realizaron los siguientes análisis de calidad: índice de peróxidos, acidez, coeficientes de extinción específica a 232 nm (K_{232}) y a 270 nm (K_{270}) y ΔK a 270 nm [13, 14]. El índice de estabilidad oxidativa (OSI) se determinó empleando un equipo Rancimat 679 (Metrhom) a 110° C con flujo de aire de 20 L/h.

Polifenoles:

El contenido de compuestos fenólicos totales se determinó por extracción con metanol / agua (60:40, v/v) y espectrofotometría a 725 nm utilizando el reactivo de Folin-Ciocalteau y ácido cafeico como patrón [15].

Clorofila y Carotenos:

La determinación del contenido de clorofilas y carotenos se realizó por disolución de 7,5 g de muestra en ciclohexano hasta un volumen de 25 mL y obtención de los espectros de absorción, midiendo las absorbancias correspondientes a los máximos de los picos que aparecen a 670 nm (clorofila) y 472 nm (carotenos) [10]. Para determinar las concentraciones se usaron coeficientes de extinción disponibles en bibliografía (clorofila: Eo =613, carotenos, Eo =2000) [10].

Tocoferoles:

El contenido y la composición de tocoferoles se evaluaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) según norma IUPAC 2.432 [16]. Se utilizó un cromatógrafo Waters 600E provisto con detector de fluorescencia a 290-330 nm, columna Nucleosil 50-5 (25 cm x 0,46 cm, tamaño de partícula 5 μm, Macherey-Nagel Co., Germany) y un procesador de datos Millenium 2010 (Millipore Corporation).

Ácidos Grasos:

La composición en ácidos grasos se determinó por cromatografía gaseosa capilar (CGC) según normas COI /T20/Doc. N°24 [13], IUPAC 2.302 [16]. Los ésteres

metílicos de los ácidos grasos, obtenidos por transesterificación en frío con solución metanólica de hidróxido de potasio, fueron separados en una columna SP2380 [poli (90% bi cianopropil/10% cianopropilfenil siloxano) estabilizado], de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de film (Supelco, Inc., Bellefonte, PA). La temperatura de la columna fue fijada en 170 °C durante 15 min, luego incrementada a 4 °C/min hasta 210 °C, para mantenerse en esta temperatura por 10 min más. Se utilizó un cromatógrafo HP 4890D con un procesador de datos HP3398a GC Chemstation (Hewllett-Packard Company, Palo Alto, CA) e hidrógeno como gas portador a una velocidad de flujo de 17 cm/min. Las temperaturas del detector e inyector se mantuvieron en 220 °C y se usó un sistema de inyección "split" con una relación 1:100.

Metilesteroles y Eritrodiol-Uvaol:

El contenido y la composición de metilesteroles y eritrodiol-uvaol se determinaron por CGC según normas COI/T20/Doc N° 10/ Rev.1 [13], Diario Oficial de las CEE L248/23-24 Anexo VI de 5.9.91. La materia grasa, conteniendo el patrón interno, se saponificó con una solución de hidróxido de potasio, el insaponificable se extrajo con éter etílico y se separó la fracción esterólica y de eritrodiol-uvaol mediante cromatografía en placa de gel de sílice básica. Los esteroles, el eritrodiol y el uvaol así recuperados, se derivatizaron a trimetilsililéteres y se analizaron mediante cromatografía de gases con columna capilar. Se empleó un cromatógrafo gaseoso HP4890 D (Hewllett-Packard Company, Palo Alto, CA) provisto de detector de ionización de llama e inyector "split/splitless" con una relación "split" de 1:91, columna capilar SE54 de 30 m x 0,25 mm (0,2 μm) (Supelco, Inc., Bellefonte, PA). Las condiciones de operación fueron: gas portador: hidrógeno a 37 cm/s y una presión

de 11 psi; temperatura del horno de columna: 260 ^{o}C (2 min)-1 ^{o}C/min-265 ^{o}C (20 min); temperatura del inyector: 280 ^{o}C, volumen de inyección 1 μL y FID a 300 °C.

Ceras:

El contenido y la composición de ceras se determinaron por CGC previa separación de la fracción de ceras por cromatografía en columna de gel de sílice hidratado, según norma COI/T20./Doc N°18/Rev. 2 [13]. Se empleó un cromatógrafo Varian 3700 GLC provisto de detector de ionización de llama (FID), inyector "on-column" (Varian Associates Inc., Palo Alto, CA), columna capilar HP5 de 11 m x 0,32 mm (0,52 μm) (Hewlett Packard, Palo Alto, CA) y procesador de datos Millenium 2010 (Millipore Corporation, Milford, MA). Las condiciones de operación fueron: gas carrier hidrógeno a 3 mL/min y una presión de 8 psig; temperatura del horno de la columna: 80°C-30°C/min-200°C (1 min)-3°C/min-340°C (20 min); programación de temperatura del inyector: 80 ^{o}C-40 ^{o}C/min-320 ^{o}C, volumen de inyección 3 μL; FID a 350°C y atenuación 2x10^{-12}.

Análisis Estadístico:

Todos los análisis se realizaron por triplicado con excepción de los ensayos de ácidos grasos y ceras que se llevaron a cabo por cuadruplicado. Los resultados se presentan como valor promedio $\pm$ intervalo de confianza (95%).

- **Resultados y Discusión**

Los índices primarios de calidad (acidez, índice de peróxidos y coeficientes de extinción en el UV) se ajustaron completamente a los valores dados por la normativa internacional para aceites de oliva calidad "virgen extra" (Tabla 2). Una muestra de

Arbequina (A3) tuvo un valor de acidez igual al valor límite de 0,8 %. Los aceites monovarietales, obtenidos a partir de aceitunas con índices de maduración más altos (IM= 4 y 5), presentaron mayor acidez que los obtenidos de aceitunas con menor grado de maduración (IM= 3). La mezcla de aceite de Arbequina con IM= 4 y Nevadillo con IM= 5, tuvo una acidez 50% inferior con respecto a la muestra de Arbequina con igual IM. El índice de peróxidos demostró una mayor relación con la fase productiva, siendo más bajo en el aceite producido en Río Negro (1,46 mEq/kg) que en los producidos en la provincia de Buenos Aires (5,23-8,66 mEq/kg). En los aceites monovarietales, no se observó una relación bien definida entre los coeficientes de absorción en el UV y los IM de las aceitunas. Tampoco se observaron modificaciones apreciables en estos coeficientes por el mezclado con aceites de otra variedad.

Los aceites producidos en la costa atlántica presentan altos índices de estabilidad oxidativa (OSI= 14,1-27,9 h) como puede observarse en la Tabla 2. Particularmente, el aceite de Arbequina de Río Negro y uno de los aceites de Farga (F1) de Coronel Dorrego, presentan valores OSI más altos que los observados para cualquiera de las variedades estudiadas previamente en La Rioja y Catamarca. La mezcla de aceites de Arbequina y Nevadillo, mejoraría la estabilidad oxidativa de la Arbequina, incrementando los valores OSI desde 14,1 h hasta 22,4 h. Sin embargo la mezcla de aceites de las variedades Farga y Frantoio, no modifica en forma apreciable la estabilidad frente a los procesos oxidativos.

Los contenidos de polifenoles totales en los aceites de la costa atlántica variaron entre 62,9 mg/kg y 248,2 mg/kg (Tabla 3). La muestra de Arbequina de la provincia de Río Negro, además de su inusualmente alta estabilidad oxidativa, presenta un contenido de polifenoles singularmente elevado (248,2 mg/kg), aproximadamente un

60 % más alto que el mayor contenido de polifenoles (158,1 mg/kg) observado previamente, para aceites de Arbequina en La Rioja y Catamarca. El mezclado de la variedad Arbequina con Nevadillo, elevó notablemente el contenido de polifenoles (164 %), al igual que la estabilidad oxidativa. Igualmente a lo ocurrido con los valores OSI, la mezcla de aceites de las variedades Farga y Frantoio, no modificó en forma apreciable el contenido de polifenoles con respecto al poseído por el varietal Farga.

Los contenidos de clorofilas y carotenos de los aceites de la costa atlántica variaron en los rangos 3,6-25,6 mg/kg y 3,7-14,5 mg/kg, respectivamente (Tabla 3). Se destacó particularmente, el contenido de pigmentos totales del aceite de Arbequina de Río Negro (A1 = 40,1 mg/kg). La relación clorofilas/carotenos de los aceites bajó, al aumentar el IM de las aceitunas a partir de las cuales fueron obtenidos. En la variedad Farga, para los aceites obtenidos de los mismos olivares, esta relación bajó desde 1,36 hasta 0,97, cuando el IM de las aceitunas se elevaba desde 3 hasta 5. Lo mismo ocurrió con la variedad Arbequina. La relación clorofilas/carotenos en los aceites, disminuye al aumentar el grado de maduración de las aceitunas, porque disminuye el contenido de clorofilas verdes y aumenta el contenido de carotenos naranjas y pardos. Los aceites mezcla presentaron relaciones clorofilas/carotenos (1,09 para la mezcla Arbequina-Nevadillo y 1,00 para Farga-Frantoio). Se ha propuesto a partir de ensayos en aceites de oliva españoles relaciones de clorofilas/carotenos en un rango de 1.06 a 1.22 como representativos para aceites de óptima calidad, independientemente de la variedad y fecha de producción [17]. Basándose en este concepto, los aceites de mejor calidad en Coronel Dorrego fueron obtenidos a partir de aceitunas con IM= 5 en Arbequina y con IM=3-4 para la variedad Farga. La muestra de Arbequina de Río Negro presentó una relación

clorofilas/carotenos demasiada alta (1.77) lo que sugiere que se podría mejorar aún más la calidad del aceite producido en esta zona aumentando el IM de las aceitunas.

Los contenidos de tocoferoles totales de los aceites de la costa atlántica se encontraron entre 233 y 287 mg/kg, siendo el isómero α- con mayor actividad vitamínica el tocoferol mayoritario (Tabla 3). Ninguna variedad presentó el isómero γ- y sólo la variedad Arbequina tuvo cantidades detectables del isómero β-, ambos isómeros poseen mayor actividad antioxidante *in vitro*.

Las Tablas 4 y 5 muestran la composición en ácidos grasos para los aceites de la costa atlántica. Los contenidos de ácidos grasos se ajustaron completamente a la normativa internacional para aceites de oliva virgen extra, con la sola excepción de la muestra de Arbequina de Río Negro, que se ubicó apenas por encima del valor límite para el ácido heptadecenoico (C17:1) fijado en 0,3 %. Los aceites de la variedad Arbequina analizados presentaron relaciones O/L (6,01-6,81) superiores a las encontradas para esta variedad en los aceites provenientes de Catamarca y La Rioja (1,53-4,54). En este trabajo, los aceites monovarietales que presentaron mayor relación oleico/linoleico fueron las muestras A3 y F1 con valores de 6,80 y 8,35, respectivamente. Los dos factores composiciones que afectan la estabilidad oxidativa de los aceites son la composición de ácidos grasos y compuestos antioxidantes, conduciendo a una mayor estabilidad relaciones superiores de O/L y el mayor contenido de antioxidantes, especialmente polifenoles [18]. La relación O/L no se vió modificada apreciablemente en los aceites mezclas con respecto al correspondiente monovarietal estudiado.

Los contenidos de esteroles totales y el porcentaje de eritrodiol-uvaol se ajustaron a la normativa internacional en todas las muestras de la costa atlántica (Tablas 6 y 7).

Las muestras de Arbequina presentaron altos porcentajes de Δ-5-avenasterol (9,37-12,70 %) de probada actividad antioxidante, encontrándose los mismos dentro de los valores más altos, observados previamente en La Rioja y Catamarca para los aceites de esta variedad (9.7-14.7%), [8] . Lo mismo se observó, para la muestra obtenida por mezcla de aceites de las variedades Arbequina y Nevadillo (Δ-5-avenasterol= 12,30 %). Los aceites de la variedad Farga presentaron porcentajes más bajos de Δ-5-avenasterol (5,06-6,47 %). La mezcla de ellos con aceites de la variedad Frantoio, mejoró en forma apreciable el contenido de Δ-5-avenasterol antioxidante, aumentando hasta 9,28 %. Las muestras de la variedad Farga mostraron porcentajes de Δ-7-estigmastenol por encima del valor límite (0,5 %). Este desvío con respecto al valor límite establecido se corrigió para la muestra FFR, mezcla de aceites de las variedades Farga y Frantoio, la que presentó un contenido de 0,44 % de Δ-7-estigmastenol. La muestra FFR se ajustó completamente a la normativa en cuanto a composición de esteroles.

En los aceites de la costa atlántica, los contenidos de ceras C40-C46 se encontraron por debajo del valor máximo fijado para aceites de oliva virgen (250 mg/kg) (Tablas 8 y 9). La muestra AN, obtenida por mezcla de aceites de las variedades Arbequina y Nevadillo, presentó un menor contenido de ceras (108 mg/kg) que el aceite de Arbequina obtenido a partir de aceitunas con el mismo IM (A2 = 150 mg/kg). Sin embargo, la mezcla de aceites de la variedad Farga con Frantoio, no mostró diferencias apreciables en cuanto al contenido de ceras (120 mg/kg), con respecto al aceite obtenido a partir de la variedad Farga con el mismo IM (F2 = 129 mg/kg).

- **Conclusiones**

Los estudios aquí presentados permiten concluir que el entorno agroclimático de la costa atlántica favorece a la variedad Arbequina, en cuanto a su adaptación a la normativa internacional. No se observaron para esta variedad bajos contenidos de ácido oleico, ni altos contenidos de los ácidos: palmítico, palmitoleico y linoleico. Tampoco se registraron contenidos de ácido linolénico, ceras C40-C46 y campesterol por encima de los límites internacionales, confirmando el excelente desempeño de esta variedad en la región estudiada.

La muestra de Arbequina correspondiente a nuevos olivares de la costa de la provincia de Río Negro mostró también, una alta resistencia a la oxidación con altos valores de OSI y altos contenidos de polifenoles. Sin embargo, este aceite presentó una alta relación de clorofilas/carotenos, lo que sugiere la necesidad de realizar estudios con aceites de mayor IM para conocer el momento de cosecha adecuado a fin de optimizar la calidad. Para la región de Coronel Dorrego, se obtendrían los aceites de mejor calidad cosechando las aceitunas con IM alrededor de 5 en Arbequina y entre 3 y 4 en Farga lo que conduciría a aceites con el máximo contenido de polifenoles y relación O/L proporcionando el mayor valor OSI. Sin embargo, deberían analizarse mayor número de muestras y valores de índices de maduración intermedios a fin de encontrar el IM óptimo.

Los aceites mezcla se ajustaron completamente a la normativa. La mezcla de aceites de los varietales Arbequina y Nevadillo, tuvieron además, un contenido más bajo de ceras y una mayor resistencia a la oxidación, dados su más altos contenidos de polifenoles y más elevados valores OSI. Los aceites de la variedad Farga presentaron porcentajes de Δ-7-estigmastenol ligeramente elevados. Estos porcentajes se ajustaron a los límites establecidos por la normativa internacional cuando se mezclaron con aceites de las variedad Frantoio.

- **Agradecimientos**

Este estudio fue posible por el aporte financiero de la Asociación Argentina de Grasas y Aceites (ASAGA). Los autores agradecen a la Bqca Mariana Cuña y Tca Clarisa Cicchelli por la colaboración prestada en la realización de los análisis y a las empresas oleícolas Olivos Patagónicos S. A: y Biolive por la provisión de muestras de aceite de la cosecha 2008.

- **Referencias Bibliográficas**

1. International Olive Council, IOC (2008). Trade Standard Applying to Olive Oils and Olive-Pomace Oils. COI/T.15/NC no. 3/Rev. 3. http://www.internationaloliveoil.org/
2. Codex Alimentarius (2003). Codex Standard for Olive Oils and Olive Pomace Oils. CODEX STAN 33-Rev. 2. http://www.codexalimentarius.net/
3. Ceci L. N., Santa Cruz M. J., Melgarejo M., Moro O., Carelli A. A. (2004). Calidad de aceites de oliva varietales argentinos. Índices de calidad. A&G (57) 648-653.
4. Ceci L. N., Baldonedo N., Melgarejo M., Carelli A. A. (2005). Caracterización de aceites de oliva varietales argentinos. A&G (58) 138-144.
5. Ceci L. N., Melgarejo M., Carelli A. A. (2005). Caracterización de aceites de oliva varietales argentinos cosecha 2005. Parte I: Índices de calidad, ácidos grasos, tocoferoles, clorofila y carotenos. A&G (61) 742-748.
6. Ceci L. N., Melgarejo M., Carelli A. A. (2006). Caracterización de aceites de oliva varietales argentinos cosecha 2005. Parte II: Polifenoles, ceras, esteroles y eritrodiol-uvaol. A&G (62) 144-150.

7. Ceci L. N., Cuña M., Melgarejo M., Carelli A. A. (2007). Aceites de oliva varietales Argentinos cosecha 2006. Índices de calidad y caracterización. A&G (66) 30-39.
8. Ceci L. N., Carelli A. A. (2007). Characterization of monovarietal Argentinian olive oils from new productive zones. J. Am. Oil Chem. Soc. (84) 1125-1136.
9. Ceci L. N., Carelli A. A. (2007). Parámetros composicionales y estabilidad oxidativa de aceites de oliva varietales argentinos. Actas XII Congreso Latinoamericano de Oleos e Gorduras, LAAOCS 013, 7pp., Florianópolis, Brasil.
10. Mínguez-Mosquera M. I., Rejano-Navarro L., Gandul-Rojas B., Sánchez-Gómez A. H., Garrido-Fernández J. (1991) Color-pigment correlation in virgin olive oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 68:332–336.
11. Kiritsakis A. K. Olive Oil. From the Tree to the Table, 2nd. Ed., Food & Nutrition Press, Inc., Trumbull (USA), 1998.
12. Codex Alimentarius (2007). Report of the Twentieth Session of the Codex Committe on Fats and Oils. ALINORM 07/30/17. http://www.codexalimentarius.net/
13. Consejo Oleícola Internacional (COI). http://www.internationaloliveoil.org/
14. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5th Ed., D. Firestone (ed.), American Oil Chemists' Society (AOCS), Champaign (USA), 2001.
15. Gutfinger T. (1981). Polyphenols in olive oil. J. Am. Oil Chem. Soc. (58): 966 - 968.
16. IUPAC. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 7th. Ed., C. Paquot and Hautfenne (eds.), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Blackwell Scientific Publications Inc., Oxford, 1992.

17. Gandul-Rojas B., Cepero M. R., Mínguez-Mosquera M. I. (2005). Use of chlorophyll and carotenoid pigment composition to determine authenticity of virgin olive oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 77:853–858.

18. Ceci L., Carelli A.. ` Parámetros Composicionales y Estabilidad Oxidativa de Aceites de Oliva Varietales Argentinos´ XII Cong Latinoam de Grasas y Aceites. AOCS Sección Latinoam. Brasil. Florianópolis, 2007. LAAOC 013. ISBN 978-85-61104-00-9.

Tabla 1- Datos culturales de los aceites de oliva evaluados

Varietal		Origen	EO	IM
Arbequina	A1	Las Grutas	6	3
	A2	Coronel Dorrego	50-60	4
	A3	Coronel Dorrego	50-60	5
Arbequina-Nevadillo[a]	AN	Coronel Dorrego	50-60	A= 4, N=5
Farga	F1	Coronel Dorrego	50-60	3
	F2	Coronel Dorrego	50-60	4
	F3	Coronel Dorrego	50-60	5
Farga-Frantoio[a]	FFR	Coronel Dorrego	50-60	F=5, FR=4

IM = Índice de maduración, EO = edad del olivar en años.
[a] 50 % en volumen del aceite de cada variedad.

Tabla 2- Índices de calidad y estabilidad oxidativa de los aceites analizados

Muestras	Acidez (% ác. oleico)	Índice Peróxidos (mEq/kg)	O.S.I. (h)	K_{270}	K_{232}	ΔK (270)
A1	0,27 ± 0,02	1,46 ± 0,04	27,9 ± 0,8	0,14 ± 0,01	1,50 ± 0,03	-0,002 ± 0,001
A2	0,69 ± 0,02	8,66 ± 0,30	14,1 ± 0,2	0,14 ± 0,01	1,77 ± 0,03	0,000 ± 0,001
A3	0,84 ± 0,02	5,96 ± 0,53	17,3 ± 0,3	0,12 ± 0,01	1,72 ± 0,03	-0,002 ± 0,001
F1	0,16 ± 0,01	6,04 ± 0,26	25,7 ± 0,3	0,09 ± 0,01	1,78 ± 0,06	-0,001 ± 0,002
F2	0,30 ± 0,00	5,23 ± 0,21	20,8 ± 0,1	0,09 ± 0,01	1,63 ± 0,01	0,000 ± 0,000
F3	0,28 ± 0,02	7,38 ± 0,10	20,0 ± 0,7	0,09 ± 0,01	1,78 ± 0,07	-0,001 ± 0,001
AN	0,27 ± 0,02	6,87 ± 0,35	22,4 ± 0,3	0,12 ± 0,01	1,79 ± 0,06	-0,002 ± 0,001
FFR	0,26 ± 0,01	6,21 ± 0,24	19,1 ± 0,2	0,11 ± 0,00	1,86 ± 0,06	0,000 ± 0,001

Tabla 3- Contenidos de polifenoles, pigmentos y tocoferoles

Muestras	Polifenoles (mg/kg)	Clorofila (mg/kg)	Carotenos (mg/kg)	Tocoferoles (mg/kg)		
				α	β	Totales
A1	248,2 ± 19,8	25,6 ± 0,1	14,5 ± 0,1	283	4	287 ± 2
A2	62,9 ± 1,9	8,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1	245	2	247 ± 5
A3	90,2 ± 8,6	6,5 ± 0,2	5,4 ± 0,3	233	2	235 ± 7
F1	178,8 ± 8,8	10,1 ± 0,2	7,4 ± 0,1	275	---	275 ± 7
F2	188,3 ± 12,8	4,4 ± 0,3	4,3 ± 0,2	248	---	248 ± 11
F3	167,0 ± 19,0	3,6 ± 0,0	3,7 ± 0,0	248	---	248 ± 5
AN	166,1 ± 14,3	7,5 ± 0,1	6,9 ± 0,0	234	---	234 ± 10
FFR	171,8 ± 12,0	5,7 ± 0,2	5,7 ± 0,1	233	---	233 ± 3

Tabla 4- Composición en ácidos grasos (ésteres metílicos, % m/m) para los aceites de la variedad Arbequina y mezcla Arbequina-Nevadillo

A.G.	A1	A2	A3	AN
C14:0	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
C16:0	14,39 ± 0,07	12,47 ± 0,15	12,26 ± 0,02	12,58 ± 0,17
C16:1	1,31 ± 0,00	1,08 ± 0,01	1,04 ± 0,01	1,04 ± 0,02
C17:0	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,11 ± 0,00
C17:1	0,35 ± 0,00	0,22 ± 0,00	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,00
C18:0	1,94 ± 0,01	2,08 ± 0,01	2,16 ± 0,01	2,21 ± 0,01
C18:1	68,71 ± 0,04	71,70 ± 0,13	72,02 ± 0,02	71,73 ± 0,14
C18:2	11,43 ± 0,01	10,72 ± 0,03	10,58 ± 0,01	10,52 ± 0,03
C20:0	0,40 ± 0,00	0,39 ± 0,00	0,40 ± 0,00	0,40 ± 0,02
C18:3	0,79 ± 0,00	0,69 ± 0,00	0,69 ± 0,00	0,68 ± 0,01
C20:1	0,31 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,33 ± 0,00	0,33 ± 0,01
C22:0	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,12 ± 0,00
C24:0	0,07 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
Oleico/Linoleico	6,01 ± 0,00	6,69 ± 0,02	6,81 ± 0,01	6,82 ± 0,02

Tabla 5- Composición en ácidos grasos (ésteres metílicos, % m/m) para los aceites de la variedad Farga y mezcla Farga-Frantoio

A.G.	F1	F2	F3	FFR
C14:0	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00
C16:0	13,33 ± 0,07	13,03 ± 0,08	12,82 ± 0,09	12,96 ± 0,18
C16:1	1,21 ± 0,01	1,21 ± 0,01	1,18 ± 0,01	1,13 ± 0,02
C17:0	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00
C17:1	0,31 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,27 ± 0,00
C18:0	1,86 ± 0,00	1,81 ± 0,01	1,86 ± 0,01	2,04 ± 0,01
C18:1	72,64 ± 0,05	71,40 ± 0,07	71,47 ± 0,10	70,98 ± 0,16
C18:2	8,70 ± 0,03	10,37 ± 0,02	10,51 ± 0,01	10,82 ± 0,03
C20:0	0,38 ± 0,00	0,36 ± 0,00	0,36 ± 0,00	0,38 ± 0,00
C18:3	0,84 ± 0,01	0,81 ± 0,00	0,80 ± 0,00	0,74 ± 0,00
C20:1	0,39 ± 0,00	0,38 ± 0,00	0,38 ± 0,00	0,35 ± 0,00
C22:0	0,13 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00
C24:0	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
Oleico/Linoleico	8,35 ± 0,02	6,89 ± 0,00	6,80 ± 0,01	6,56 ± 0,02

Tabla 6- Contenido y composición en esteroles y eritrodiol-uvaol para los aceites de la variedad Arbequina y mezcla Arbequina-Nevadillo

Esterol (%)	A1	A2	A3	AN
1- Colesterol	0,09	0,33	0,16	0,30
2- Brasicasterol	nd	0,03	0,06	nd
3- 24-Metilencolesterol	0,21	0,35	0,35	0,34
4- Campesterol	3,90	3,37	3,39	3,33
5- Campestanol	0,19	0,11	0,15	0,12
6- Estigmasterol	0,57	1,39	1,42	1,00
7- Δ-7-Campesterol	0,49	0,24	0,30	0,62
8- Δ-5,23-Estigmastadienol	nd	nd	0,18	nd
9- Clerosterol	1,09	1,09	1,23	1,27
10- β-Sitosterol	81,85	77,74	78,29	77,62
11- Sitostanol	0,73	0,51	0,59	0,69
12- Δ-5-Avenasterol	9,37	12,70	11,82	12,30
13- Δ-5,24-Estigmastadienol	1,00	1,13	1,16	1,38
14- Δ-7-Estigmastenol	0,08	0,32	0,32	0,47
15- Δ-7 Avenasterol	0,43	0,70	0,58	0,56
Suma (8-13)	94,04	93,17	93,27	93,26
Esteroles totales (mg/kg)	1689 $\pm$ 13	1642 $\pm$ 15	1634 $\pm$ 24	1502 $\pm$ 18

Eritrodiol-Uvaol (% est. tot.)	1.56	2.04	2.10	2.08

nd = no detectable.

Tabla 7- Contenido y composición en esteroles y eritrodiol-uvaol para los aceites de la variedad Farga y mezcla Farga-Frantoio

Esterol (%)	F1	F2	F3	FFR
1- Colesterol	0,27	0,20	0,18	0,22
2- Brasicasterol	nd	0,02	0,03	Nd
3- 24-Metilencolesterol	0,08	0,11	0,15	0,26
4- Campesterol	3,05	3,10	3,12	3,36
5- Campestanol	0,08	0,09	0,08	0,10
6- Estigmasterol	0,65	0,86	0,96	0,90
7- Δ-7-Campesterol	0,52	0,31	0,25	0,40
8- Δ-5,23-Estigmastadienol	0,25	0,18	0,29	0,12
9- Clerosterol	1,37	1,23	1,28	1,21
10- β-Sitosterol	85,18	84,54	84,06	81,23
11- Sitostanol	0,50	0,40	0,50	0,59
12- Δ-5-Avenasterol	5,06	5,96	6,47	9,28
13- Δ-5,24-Estigmastadienol	1,46	1,42	1,24	1,27
14- Δ-7-Estigmastenol	0,65	0,61	0,57	0,44
15- Δ-7 Avenasterol	0,88	0,97	0,82	0,62
Suma (8-13)	93,82	93,73	93,84	93,70
Esteroles totales (mg/kg)	1473 ± 9	1528 ± 14	1537 ± 24	1564 ± 7

Eritrodiol-Uvaol (% est. tot.)	1,98	1,63	1,52	1,79

nd = no detectable.

Tabla 8- Contenido y composición en ceras para los aceites de la variedad Arbequina y mezcla Arbequina-Nevadillo

Ceras	A1		A2		A3		AN	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
C40	78 ± 3	71,6	92 ± 4	61,3	80 ± 3	61,5	69 ± 5	63,9
C42	19 ± 1	17,4	36 ± 2	24,0	30 ± 2	23,1	22 ± 1	20,4
C44	4 ± 1	3,7	10 ± 1	6,7	9 ± 1	6,9	7 ± 1	6,5
C46	8 ± 1	7,3	12 ± 1	8,0	11 ± 1	8,5	10 ± 1	9,2
C40-C46	109 ± 6	100	150 ± 7	100	130 ± 6	100	108 ± 7	100

Tabla 9- Contenido y composición en ceras para los aceites de la variedad Farga y mezcla Farga-Frantoio

Ceras	F1		F2		F3		FFR	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
C40	60 ± 2	55,5	64 ±1	49,6	52± 3	44,8	72 ± 5	60,0
C42	30 ± 2	27,8	38±1	29,5	30± 2	25,9	27 ± 3	22,5
C44	11 ± 1	10,2	15±2	11,6	18± 5	15,5	9 ± 0	7,5
C46	7 ± 2	6,5	12±1	9,3	16± 1	13,8	12 ± 1	10,0
C40-C46	108 ± 5	100	129±4	100	116± 7	100	120 ± 5	100