

Proyecto SEXIA

Aspectos químicos y sensoriales de la caracterización del aceite de oliva virgen

por: Ramón Aparicio*

INTRODUCCION

La caracterización de un alimento requiere la búsqueda de propiedades físico-químicas peculiares que le distingan de otro alimento. El objetivo final de la caracterización es la autenticación y la detección de posibles fraudes.

Aunque la caracterización y la autenticación han sido siempre objetivos de la investigación del aceite de oliva virgen, no ha sido hasta hace unos años cuando este complejo problema ha podido ser abordado con éxito con la combinación de Estadística e Informática.

En 1985 nació el proyecto SEXIA, acrónimo de Sistema Experto para la Identificación de Aceites, con unos ambiciosos objetivos. Nueve años después, la base de datos de SEXIA contiene más de 1.400 muestras de España, Italia, Portugal y Grecia que abarcan casi todas sus regiones productoras. Los componentes químicos cuantificados en la mayoría de las muestras han permitido que gran parte de los objetivos del año 1985 sean hoy una realidad.

Por otra parte, si la autenticación es importante no lo es menos el aspecto sensorial relacionado con la calidad. Los miembros del proyecto SEXIA han venido aplicando, desde hace algunos años, su experiencia en la caracterización de aceites al análisis de los atributos sensoriales y su relación con los componentes volátiles responsables de su incomparable aroma.

CARACTERIZACION QUIMICA DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN

Distinguir entre alimentos muy diferentes requiere pocos elementos diferenciadores, pero caracterizar/autenticar un alimento por su forma de producción o su procedencia, por ejemplo, necesita de nu-



El olivar de Jaen, ocupa la mayoría del terreno cultivado de la provincia y el aceite producido es de características bastante uniforme al proceder de una única variedad, la "Picual" o "Mar-teña"

meros elementos diferenciadores que generalmente son componentes minoritarios del alimento. Sin embargo, los componentes minoritarios son cuantitativamente muy sensibles a pequeñas alteraciones del alimento, por lo que su fiabilidad es fundamental.

Desde la floración, y posiblemente desde antes, son muchas las variables externas a la aceituna que influyen en la composición química del aceite de oliva virgen. Edafología, clima, plagas, variedad, sistemas de extracción, etc., condicionan la composición de los aceites. Algunas de ellas son invariables para un mismo aceite, por ejemplo: la variedad y el sistema de extracción. Sin embargo, hay otras como el clima que no lo son y además no se pueden predecir.

Por otra parte, esta variabilidad de la composición química del aceite de oliva (cuantitativa no cualitativa) con los años, hace casi imposible que la Química, por sí sola, sea capaz de autenticar un aceite y diferenciarlo de los demás. El problema se

complica cuando se intentan autenticar numerosos tipos de aceites, y más aún cuando el objetivo es clasificar un aceite desconocido entre sus similares.

El proyecto SEXIA nació con el objetivo científico de combinar Química y Matemáticas. La base de los resultados obtenidos por el proyecto ha estado en la sinergia de aunar disciplinas de estas dos ciencias: química analítica, bases de datos e inteligencia artificial.

La química analítica ha permitido elaborar la «huella digital» de los aceites al cuantificar hasta sesenta y siete compuestos químicos no volátiles en la mayoría de las muestras, Tabla 1a. La inteligencia artificial ha soslayado los problemas en la variabilidad cuantitativa de los compuestos químicos con los años, mientras que las bases de datos almacenan junto a la información química de cada muestra otras de gran relevancia como: producción, sistema de extracción, la(s) variedad(es), la altitud de la zona, características de los suelos, plagas, etc.

(*) Instituto de la Grasa. Avda. P. García Tejero 4. 41012 Sevilla.



Aceitunas en ramos de olivo de la variedad "Arbequina", antes de la plena maduración, en época de recolección apropiada para la obtención de aceites afrutados.
(Foto Sebastián Delgado Castelanotti.)

El sistema experto SEXIA utiliza toda esta información para elaborar las reglas que le permiten autenticar los aceites. La Tabla 2 muestra las características básicas del sistema experto y sus bases de datos, mientras que la Tabla 3 los resultados más relevantes, junto con referencias de algunos artículos donde se describe la investigación realizada.

CARACTERIZACION SENSORIAL DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN

Desde hace algunos años los productores del aceite de oliva vienen haciendo un gran esfuerzo para mejorar la calidad sensorial de sus aceites. El COI y su normativa, junto con otras instituciones oficiales, han contribuido a esa mejora de la calidad al tener los productores una norma

básica con la cual medir la calidad de sus aceites.

Por otra parte, las ventajas de la «dieta mediterránea», a la cual el aceite de oliva no es en absoluto ajeno, está abriendo mercados que hace unos pocos años eran remisos. La expectativa de una mayor exportación del aceite de oliva virgen, y su previsible beneficio para los productores, obligaba a un estudio sobre las actitudes de consumidores potenciales con respecto a sus atributos sensoriales.

Para abordar ese objetivo, los miembros del proyecto SEXIA han estado investigando en cuatro aspectos: a) la puesta a punto de un nuevo método químico para la cuantificación de volátiles; b) la identificación y cuantificación del mayor número de volátiles en aceites de oliva virgen (Tabla 1b); c) la evolución de los compuestos químicos durante la termo-oxidación; y d)

el diseño de nuevos algoritmos matemáticos que garantizaran que los estudios con diferentes paneles fuesen fiables.

El resultado más relevante de este objetivo ha sido interpretar la evaluación sensorial de consumidores potenciales del aceite de oliva, ingleses y holandeses, desde la hoja descriptiva del COI, y asociar esos resultados con un panel de consumidores ingleses. Otros resultados aparecen en la Tabla 3 junto con aspectos relacionados con la evaluación final del aceite de oliva por el método COI.

CONCLUSIONES

El proyecto SEXIA ha permitido conocer mejor las características químicas y sensoriales de diferentes aceites de oliva virgen.

En el primer aspecto la base de datos de SEXIA, además de lo descrito en la Tabla 3, podría ir más allá que los métodos químicos en la detección de fraudes. La detección de fraudes se basa en medias ponderadas de ciertos compuestos; la base de datos de SEXIA al tener información de casi todas las regiones oleícolas puede «afinar» más que las medias ponderadas en que se basan las directivas actuales.

En el aspecto sensorial, el proyecto FLAIR CT91-0046 ha permitido conocer la opinión de los consumidores de Gran Bretaña y Holanda, explicar sus atributos sensoriales desde la óptica de los consumidores habituales, ya sea utilizando o no el panel del COI para describir los aceites, y diseñar una rueda sensorial que permite clasificar más de cien atributos sensoriales en tan sólo seis percepciones básicas.

AGRADECIMIENTO

Los resultados descritos han sido posibles gracias a la colaboración de numerosas almazaras e industrias que nos en-

ACIDOS	ALCOHOLES	ESTEROLES	HIDROCARBUROS	TRIGLICERIDOS
Palmitico	Docosanol	Campesterol	Copaeno	OLO
Palmitoleico	Tetracosanol	d-5-Avenasterol	Valenceno	POL+PoOD
Margarico	Hexacosanol	B-Sitosterol	Muroleno	OLL+LnOO
Margaroleico	Octacosanol	Estigmasterol	Trideceno	SOD
Estádrico	Taraxerol	Obtuifoliol	Heptadeceno	OOD
Oleico	Dammaradienol	Gramisterol	Henicosano	POO
Linoleico	B-Amirina	Cicloolecanol	Tricosano	POS
Linolénico	Butirospermol	24-Etillofenol	Tetracosano	PLL+PoLO
Aráquico	24-Metilén-24-dihidro-lanosterol	Citrostadienol	Pentacosano	PLP+PPoO
Gadoleico	Cicloartenol		Hexacosano	POP
Behénico	24-Metilén-cicloartenol		Heptacosano	SOS
	Ciclobranol		Octacosano	AOO
			Nonacosano	GOO
A. Oleonólico	Fitol		Triacantano	LLL
	Eritrodial		Hentriacontano	S: Estádrico
			Dotriacontano	O: Oleico
			Triatriacontano	L: Linoleico
			Pentatriacontano	Ln: Linolénico
				P: Palmítico
				Po: Palmitoleico
				A: Aráquico
				G: Gadoleico

tabla 1a. Componentes no volátiles del aceite de oliva virgen almacenados en la base de datos SEXIA.

HIDROCARBUROS	ESTERES	ALDEHIDOS
hexene	methyl acetate	3-methyl butanal
octene	ethyl acetate	2-methylbut-2-enal
1,3-hexadien-5-ine	ethyl propanoate	hexanal
methylbenzene	isobutyl acetate	(E)-2-pentenal
ethylbenzene	butyl acetate	(Z)-2-pentenal
dodecene	2-methylbutyl propanoate	3-hexenal
methyl undecene	3-methylbutyl acetate	(E)-2-hexenal
ethenylbenzene	3-methyl-2-butenyl acetate	(Z)-2-hexenal
	hexyl acetate	2,4-hexadional
	3-hexenyl acetate	
	methyl nonanoate	
	methyl decanoate	
CETONAS	ALCOHOLES	FURANOS
acetone	2-methyl-1-propanol	ethyl furan
2-butanone	1-penten-3-ol	3-(4-methyl-3-pentenyl)furan
3-pentanone	2-methylbutan-1-ol	
4-methylpentan-2-one	pentan-1-ol	ACIDOS
pent-1-en-3-one	2-penten-1-ol	
heptan-2-one	hexan-1-ol	acetico
octan-2-one	(E)-3-hexen-1-ol	
6-methyl-5-hepten-2-one	(Z)-3-hexen-1-ol	
Nonan-2-one	(E)-2-hexen-1-ol	
C ₈ -ketone		

tabla 1b. Componentes volátiles del aceite de oliva virgen almacenados en la base de datos SEXIA.

viaron sus muestras y de investigadores del Instituto de la Grasa.

El proyecto SEXIA ha recibido fondos de la Dirección General de Investigación y Extensión Agraria de la Junta de Andalucía (proyecto OF.A6.87-1), Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (proyectos: ALI88-0187-CO2-2 y ALI91-0786), del Acuerdo Marco CSIC (España)-CNR (Italia) y de las Comunidades Europeas (proyecto FLAIR CT91-0046).

REFERENCIAS

1. Alonso V. and Aparicio R. (1993). Characterization of European Virgin Olive Oils using Fatty Acids. *Grasas y Aceites*, 1, 18-24.
2. Aparicio R. and Albi T. (1987) SEXIA, An Expert System to Olive Oil Identification: Inferential Rules. Proceeding II World Congress of Food Technology. Barcelona. Spain.
3. Aparicio R. (1988) Characterization of foods by Inexact Rules: The SEXIA Expert System. *J. Chemometrics*, 3, 175-192.
4. Aparicio R., Ferreiro L., Leardi R., Forina M. (1991). «Building Decision Rules by Chemometric Analysis: Application to olive oil». *Chemom Intell. Lab. Syst.* 10, 349-358.
5. Aparicio R., Ferreiro L. and Rodríguez J.L. (1991). Caracterización de aceites de oliva vírgenes andaluces: Proyecto SEXIA. *Informaciones Técnicas* 13/91; Junta de Andalucía.
6. Aparicio R, Gutiérrez F. and Rodríguez J. (1991). «A Chemometric study of analytical panels in Virgin Olive Oil. An Approach for Evaluating Panels in Training». *Grasas y Aceites*, 3, 202-210.
7. Aparicio R. Sánchez M, Ferreiro M.S. (1991). «Definite influence of the extraction methods on the chemical composition of virgin olive oil». *Grasas y aceites* 5, 356-362.
8. Aparicio R, Gutiérrez F. and Rodríguez J. (1992). «Relationship between Flavour Descriptors and Overall Grading of Analytical Panels for Virgin Olive Oil». *J. Sci. Food. Agric.*, 58, 555-562.
9. Aparicio R. Graciani E. and Ferreiro L. (1992). «Chemometric study of the Hilditch Theory applied to virgin olive oil». *Anal Chim. Acta*, 271, 293-298.
10. Aparicio R and Alonso V. (1994). «Characterization of Virgin Olive Oils by SEXIA Expert System». *Prog. Lipid. Res.* 33(1/2), 29-38.
11. Aparicio R. and Alonso V. (1994). «Detailed and exhaustive study of the Authentication of European Virgin Olive Oils by SEXIA Expert System». *Grasas y Aceites*, 4 (in press).
12. Aparicio R. and Morales M.T. (1994). «Optimization of a Dynamic Headspace Technique for Quantifying Virgin Olive Oil Volatiles. Relationships between Sensory Attributes and Volatile Peaks». *Food Qual. Pref.*, 5, 109-114.
13. Aparicio R, Ferreiro L and Alonso V. (1994). «Effects of Climate on the Chemical Composition of Virgin Olive Oil». *Anal. Chim. Acta*. 292(3) 235-241.
14. Aparicio R., Alonso V, Morales M.T. and Calvente J.J. (1994b). «Relationship between COI Test and other Sensory Profiles by Statistical Procedures». *Grasas y Aceites*, 1-2 (in press).
15. Aparicio R, Calvente J.J, Alonso V and Morales M.T. (1994). «Good Control Practices underlines by on-line fuzzy control databases». *Grasas y Aceites* 1-2 (in press).
16. Aparicio R., Alonso V and Morales M.T. (1994). «Flavor components in virgin olive oil». Conference at 85th AOCS Annual Meeting. Atlanta. USA.
17. Aparicio R and Morales M.T. «Sensory wheels: A statistical technique for comparing QDA panels. Application to virgin olive oil». (to be published).

18. Calvente J.J. and Aparicio R. «A fuzzy filter for removing interferences among membership grade fractions. An Application to pretreatment of data for olive oil authentication». *Anal. Chim. Acta*. (to be published).
19. Ferreiro L. and Aparicio R. «Influencia de la altitud en la composición química de los aceites de oliva vírgenes de Andalucía. Ecuaciones matemáticas de clasificación». *Grasas y Aceites*, 43 (3), 149-156.
20. Morales M.T. Aparicio R and Gutiérrez F. (1992). «Techniques for isolation and concentration of vegetable oils volatiles». *Grasas y Aceites*, 3, 164-173
21. Morales M.T. and Aparicio R. (1993). «Optimization by Mathematical Procedures of two Dynamic Headspace Techniques for quantifying Virgin Olive Oil Volatiles». *Anal. Chim. Acta*. 282, 423-

- 431.
22. Morales M.T. and Aparicio R. (1993). «Characterizing some European Olive Oil varieties by volatiles using Statistical tools». *Grasas y Aceites* 44, 113-115.
23. Morales M.T., Aparicio R and Ríos J.J. (1994). «Dynamic Headspace Gas Chromatographic Method for Determining Volatiles in Virgin Olive Oil». *J. Chromatogr.* 668, 455-462.
24. Morales M.T., Calvente J.J. and Aparicio R. «Changes during ripening in the concentration of volatile compounds responsible for the green sensory note in virgin olive oil». (to be published).
25. Pulido J. and Aparicio R. (1993). «Triacylglycerol determination based on Fatty Acid composition using chemometrics». *Anal. Chim. Acta*. 271 (293-298).

CARACTERISTICAS DE LA BASE DE DATOS	
Número de muestras:	1428
Países:	España, Italia, Portugal, Grecia
Regiones:	Grecia: Creta y Atica Italia: Basilicata (Potenza y Matera), Calabria, Puglia, Sardeña, Sicilia, Liguria (Este y Oeste), Toscana (Firenze, Pisa, Livorno, Arezzo, Siena, Grosseto, Lucca, Pistoia) Portugal: Alentejo, Algarve, Beira (Alta y Baja), Duoro, Eira, Estremadura, Litoral, Minho, Ribatejo, Tras os Montes. España: Andalucía (Córdoba, Granada, Huelva, Jaén, Málaga, Sevilla), Aragón (Teruel), Castilla (Toledo, Ciudad Real), Cataluña (Lérida, Tarragona), Extremadura (Badajoz, Cáceres), Valencia (Castellón)
Número de variedades:	31
Parámetros químicos:	No volátiles (67), volátiles (51)
CARACTERISTICAS DEL SISTEMA EXPERTO	
Lenguaje:	Lucid Common Lisp y Bourne Shell
Sistema Operativo:	Ultrix/Risc
Ordenador:	DEC5200
Teorías aplicadas:	Evidencia y Lógica Borrosa
Tipos de reglas:	Relacionales, Lineales y difusas.

Tabla 2. Características generales del sistema experto SEXIA.

Algunos resultados del proyecto SEXIA	Referencias
Diseño del sistema experto	[3], [10], [18]
Sistemas de extracción	[7]
Altitud	[19]
Clima	[13]
Caracterización variedades	[2], [22]
Caracterización zonas olivares	[1], [4], [5], [11]
Triglicéridos vs ácidos grasos	[9], [25]
Técnicas cuantificación volátiles	[12], [20], [21]
Identificación/cuantificación volátiles	[23]
Control difuso de almazaras	[15]
Formulación puntuación final panel	[8]
Relación entre paneles	[6], [17]
Relación volátiles y atributo verde	[24]
Evaluación sensorial del aceite de oliva	[14]
Evolución volátiles en termo-oxidación	[16]
Calidad del aceite de oliva	[16]

Tabla 3. Principales objetivos del proyecto SEXIA y sus referencias bibliográficas.