

Evaluación de parámetros de calidad del azafrán del Jiloca (Teruel)

J.M. Álvarez, C. Mallor

Unidad de Tecnología en Producción Vegetal. Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón (CITA-DGA). Avda. Montañana, 930. 50059 Zaragoza. Tf: 976 716364, E-mail: jmalvarez@aragon.es

Resumen

El azafrán es una especia que se obtiene de la desecación de los estigmas de las flores de *Crocus sativus* L. Las sustancias que mejor definen las características de su calidad son los esteres de crocetina como responsables del poder colorante, la picrocrocina, responsable del sabor amargo, y el safranal, principal componente del aceite esencial del azafrán y responsable de su aroma. En este trabajo se estudia la variación de estos parámetros en azafranes de diferentes orígenes y formas de elaboración. El contenido significativamente más alto de crocina se observó para el azafrán del Jiloca tostado tradicionalmente. El material producido en la región de Jiloca también presentó valores más altos de ΔE_{pic} , directamente correlacionados con el contenido en picrocrocina. Los valores de E_{327} , estimación del contenido en safranal, mostraron valores significativamente superiores en un grupo de azafranes entre los que se encuentra el azafrán del Jiloca tostado tradicionalmente. Las diferencias encontradas en estos experimentos, se pueden atribuir a las diferentes condiciones de suelo y clima en que se han producido, así como al proceso de tostado. Esto explicaría que el azafrán del Jiloca, tostado tradicionalmente, presenta unas características de calidad que lo distinguen de otros azafranes, lo que justificaría una D.O. específica.

Palabras clave: Crocina, picrocrocina, safranal, *Crocus sativus* L.

Summary

Evaluation of quality parameters in the saffron from Jiloca (Teruel)

Saffron is a spice made with the dried stigmas of *Crocus sativus* L. The quality of saffron is defined by its contents on crocetin esters as responsible of its colour component, picrocrocin and safranal, responsible for its bitter flavour and aroma respectively. In this paper, the variation of these three components in saffrons from different origin and drying methods was assessed. The significantly highest crocin content was observed in saffron from the Jiloca (Teruel, Spain), when traditionally dried. This saffron also showed the highest values of ΔE_{pic} directly correlated with picrocrocin contents. E_{327} values are an estimation of safranal content, and also these values were the highest for a group of saffrons that included the one coming from the Jiloca region. These results are attributed to different soil and climate conditions as well as to the differences in the drying process; this would explain that the saffron from the Jiloca region, traditionally processed, shows some quality characteristics that can distinguish it from other saffrons. This could support the creation of a specific official distinction for the Jiloca saffron.

Key words: Crocin, picrocrocin, safranal, *Crocus sativus* L.

Introducción

Se conoce como azafrán los estigmas desecados de las flores de *Crocus sativus* L., una especie triploide y estéril que se propaga vegetativamente por medio de sus bulbos (más correctamente denominados cormos). Esta especie está considerada como la más cara del mundo, estando justificado su alto precio por la gran cantidad de mano de obra requerida para su recolección y acondicionado.

Si actualmente la producción total de azafrán se sitúa en torno a las 205 t/año, solamente Irán produce un 80% del total. España, tradicionalmente uno de los líderes mundiales, únicamente contribuye ahora con unos 800 kg, que se producen en unas 83 ha, agrupadas fundamentalmente en la zona de la Denominación de Origen "La Mancha", que comprende comarcas de las provincias de Toledo, Ciudad Real, Cuenca y Albacete (MAPA, 2005).

En Aragón la única producción se sitúa en la comarca del Jiloca de la provincia de Teruel, con una superficie de unas 4 ha y una producción de 21 kg. Si se tiene en cuenta que todavía en 1980 se cultivaban hasta 754 ha en la provincia de Teruel (Zuriaga, 1984), han debido existir causas que hayan condicionado esta drástica caída del cultivo, como son, el alto consumo en mano de obra, ya que hay aspectos, fundamentalmente la recolección y el corte de los estigmas ("esbrizado"), que no se pueden mecanizar, y la competencia de otros países productores, fundamentalmente Irán, de menor precio por el menor coste de la mano de obra, pero también de menor calidad. A esto hay que añadir el uso frecuente de adulteraciones añadiendo estigmas de otras especies (*Carthamus tinctorius*, *Croccus ver-nus*, o *C. speciosus*) o colorantes artificiales lo que hace disminuir aun más el precio.

El mantenimiento de este cultivo, tradicional en la provincia de Teruel, solo podrá lograrse si se aseguran unos precios que lo hagan rentable, lo cual sería posible si se asegurara una superior calidad del azafrán de esa procedencia, mediante controles que podría llevar a cabo un organismo regulador de Denominación de Origen, como los que ya existen ("La Mancha" en España, "Aquila" en Italia, "Kozani" en Grecia).

Se ha demostrado que *Crocus sativus* L. de orígenes variados (de Europa a China), es genéticamente muy uniforme (Ghaffari, 1986). Debido a ello las diferencias entre azafranes, de distinta procedencia, parecen deberse a las características ambientales propias de la zona de producción, o a los métodos empleados en la elaboración del azafrán.

De entre las muchas sustancias que constituyen la composición química del azafrán, las que mejor definen sus características de calidad son los esteres de crocetina, la picrocrocina, y el safranal (Alonso *et al.*, 1998). Dentro de los esteres de crocetina, el ester bis (6-O-b-D-glucopiranosil-b-glucopiranosilo) es el compuesto mayoritario responsable del poder colorante del azafrán y es comúnmente denominado crocina, La picrocrocina de fórmula molecular $C_{16}H_{26}O_7$, es el 4-(β -D-glucopiranosilo)2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-carboxialdehído, y constituye la sustancia responsable del poder amargo del azafrán. Mediante hidrólisis de la picrocrocina se obtiene hidroxib-ciclocitral y D-glucosa, y por pérdida de agua del primero se obtiene el safranal, principal componente del aceite esencial del azafrán y responsable de su aroma.

En este trabajo se estudia la variación de estas características de calidad en azafranes de diferentes orígenes y formas de elaboración, presentes en el mercado español, comparándolas con azafrán procedente de la zona del Jiloca, en Teruel.

Material y métodos

Se han utilizado 10 azafranes con las siguientes procedencias y modos de elaboración:

– Azafrán hebra, producido en Blancas (Comarca del Jiloca, Teruel) procesado mediante el método de tostado tradicional en la zona, que consiste en colocar una plancha de hierro sobre un fuego de gas butano. El azafrán fresco se coloca sobre un cedazo harinero de unos 12 cm de altura, el cual se sitúa directamente sobre la plancha de hierro. Durante aproximadamente una hora se va moviendo el azafrán suavemente sin tocarlo con los dedos, colocando otro cedazo encima dándole la vuelta y vertiendo el azafrán en el segundo para continuar el secado.

– Azafrán hebra, producido en Blancas y secado al aire libre.

– Azafrán hebra, producido a partir de material vegetal procedente de la zona del Jiloca, cultivado en macetas en las instalaciones del Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria (CITA) en Zaragoza, y secado en estufa a 40 °C durante 20 minutos.

– Azafrán hebra de la Denominación de Origen "La Mancha", cosecha de 2007.

– Azafrán hebra, comercial sin Denominación de Origen, envasado en Novelda (Valencia).

– Azafrán hebra, comercial sin Denominación de Origen, envasado en Málaga.

– Azafrán comercial, molido, de Categoría 1 según norma ISO.

– Azafrán comercial hebra de la Denominación de Origen "Kozoni" (Grecia).

– Azafrán de origen chino, adquirido a 1900 €/kg.

– Azafrán de origen chino, adquirido a 1.400 €/kg.

De cada uno de estos azafranes se tomaron 5 muestras de 2 mg cada una, y se realizó para cada muestra la determinación de los contenidos en crocina, picrocrocina, y safranal, según los procedimientos espectrofotométricos descritos por Alonso y Salinas (1993).

Las muestras se mantuvieron en maceración con 20 ml de agua destilada, durante 24 horas en la oscuridad. Transcurrido este tiempo, se realizaron las medidas espectrofotométricas en un espectrómetro (SmartSpec™ 3000, Bio-Rad), a 442 nm, 257 nm, 297 nm, y 327 nm.

La absorbancia a 442 nm sirve para medir el poder colorante (que se corresponde con el contenido en crocina) según la ecuación:

$$E_{442} = A v / 100 p d \text{ (Alonso et al., 1990) (1)}$$

Donde A es la absorbancia a 442 nm, v los ml de disolvente utilizados para la extracción, p la masa de la muestra en gramos, y d es el espesor en cm de la cubeta utilizada para realizar la medida espectrofotométrica. Existe una relación directa entre E_{442} y el contenido en crocina, en %, de la muestra (Corradi y Micheli, 1979, Basker y Negbi, 1985) dada por la ecuación: % de crocina = $C \times E_{442}$. Alonso y Salinas (1993) propusieron un valor para C de $4,9 \times 10^{-2}$.

Corradi y Micheli (1979) definen el poder amargo (picrocrocina) según la ecuación: $\Delta E_{pic} = E_{257} - E_{297}$. Donde E_{257} y E_{297} se obtienen mediante la ecuación (1), utilizando para A los valores de las absorbancias a 257 y 297 nm, respectivamente.

La aproximación al poder aromático se ha calculado mediante los valores que toma E_{327} según la misma ecuación.

El contenido de humedad de las muestras se realizó en estufa a 105 °C, hasta peso constante.

El tratamiento estadístico de los datos se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA),

separándose las medias mediante el método LSD (mínimas diferencias significativas).

Resultados y discusión

El proceso de secado del azafrán produce una gran pérdida de masa, reduciéndose la masa inicial hasta a una quinta parte, debido fundamentalmente a la eliminación casi total del agua contenida en el producto fresco. Esto explica los bajos contenidos en humedad presentes en el azafrán procesado (tabla 1).

Sin embargo, dentro de las escasas diferencias que se han producido, hay que destacar que el secado tradicional que se llevó a cabo en la zona del Jiloca, conserva más humedad que el llevado a cabo en las dos D.O. presentes en el ensayo, especialmente la D.O. "La Mancha" que resultó muy similar al contenido en humedad que se detectó cuando el azafrán se secó en estufa. Este hecho podría explicar las diferencias que se han observado en los contenidos en crocina, picrocrocina y safranal.

En nuestro ensayo, el contenido significativamente más alto de crocina se observó para el azafrán del Jiloca que se ha sometido al procedimiento tradicional de secado (tabla 2). A continuación se sitúan los azafranes de D.O. "La Mancha", el azafrán del Jiloca secado al aire libre, y el producido en Zaragoza y secado en estufa. El resto de las muestras de azafrán tienen contenidos de crocina inferiores en más del 40% al azafrán del Jiloca, no tiene, a excepción del D.O. "Kozoni", control en cuanto a pureza, y es posible que en algunos de ellos se hayan mezclado sustancias que no son *C. sativus*.

Los aldehídos monoterpénos, picrocrocina y su derivado el safranal, que se forma en el azafrán durante el proceso de secado y almacenamiento por hidrólisis de la picrocrocina, son componentes importantes del azafrán, responsables de su sabor amargo y del aroma, respectivamente (Fernández, 2004).

Nuestros resultados (tabla 2) muestran que el azafrán producido en el Jiloca, o a partir de material vegetal de ese origen, presenta valores significativamente más altos de ΔE_{pic}

Tabla 1. Contenido en humedad (%) de diferentes muestras de azafrán, determinado a 105 °C, hasta peso constante

Table 1. Humidity content (%) of different saffron samples, estimated at 105 °C until constant weight

Muestra	% Humedad
China (1.900 €/kg)	2,77
Polvo	1,82
China (1.400 €/kg)	1,59
Jiloca (secado aire libre)	1,50
Jiloca (tostado tradicional)	1,45
D.O. "Kozoni"	0,96
Sin D.O. (Málaga)	0,73
D.O. "La Mancha"	0,63
Sin D.O. (Novelda)	0,62
Jiloca (secado en estufa)	0,60

Tabla 2. Valores medios de crocina (%), de ΔE_{pic} y de E_{327} (estimación de los contenidos en picrocrocina y safranal, respectivamente) de azafranes con diferentes orígenes y formas de secado
Table 2. Mean values of crocin (%), ΔE_{pic} (estimated content of picrocrocina), and E_{327} (estimated content of safranal) of saffron with different origins and drying ways

Muestra	% Crocina*	ΔE_{pic} *	E_{327} *
Jiloca (tostado tradicional)	18,69 a	6,43 b	3,12 ab
Jiloca (secado al aire libre)	13,56 bc	5,70 bc	2,22 d
Jiloca (secado en estufa)	12,57 cd	7,45 a	1,67 de
D.O. "La Mancha"	14,97 bc	5,14 c	3,43 a
Polvo	10,93 de	3,01 d	3,23 ab
D.O. "Kozoni"	10,23 de	3,62 d	3,61 a
Sin D.O. (Novelda)	9,90 ef	3,53 d	2,74 bc
China (1.900 €/kg)	7,85 f	2,83 d	2,35 bcd
Sin D.O. (Málaga)	5,42 g	1,62 e	1,96 de
China (1.400 €/kg)	4,19 g	1,51 e	1,13 e

*Para cada compuesto las medias seguidas por letras distintas son significativamente distintas al nivel 5%.

directamente correlacionados con el contenido en picrocrocina.

Parece claro que el origen y el procedimiento de secado del azafrán, o ambos, tienen una influencia decisiva en la determinación del poder colorante y el amargor del azafrán (Carmona y col., 2006). El primer gen que ha sido clonado en *C. sativus* es el de la zeaxantina dehidrogenasa (*CsZCD*), que codifica para una enzima que presumiblemente inicia la síntesis de los derivados de los carotenoides en el estigma (crocinas, picrocrocinas y safranal) (Rubio et al., 2004). La expresión de este gen parece restringirse a los tejidos del estigma y está favorecida por las condiciones de estrés por deshidratación. Es decir, las condiciones ambientales en las que se produce el azafrán, tanto como las del secado, pueden estar afectando a modificadores de la expresión del gen, lo que explicaría las diferencias en los contenidos en crocina y picrocrocina del azafrán del Jiloca con respecto al de otras procedencias.

En cuanto al contenido en safranal, ya se ha dicho que el método empleado solo propor-

ciona una aproximación al contenido en safranal, de hecho Alonso et al. (2001) comparando el método espectrofotométrico, empleado aquí, con otro de desorción térmica acoplada a cromatografía de gases, observaron que no había una correlación lineal aceptable entre ambos métodos. Estos mismos autores encontraron que el azafrán de origen español mostró un contenido en safranal más alto que el de otras procedencias, fundamentalmente Irán. Esto no pudo demostrarse en nuestro ensayo, ya que entre los azafranes con valores más altos de E_{327} se encontraban además del azafrán del Jiloca con tostado tradicional, los dos azafranes de D.O., y curiosamente el azafrán en polvo de cuya materia prima no se conoce el origen.

Hay que destacar los bajos valores de E_{327} para los azafranes del Jiloca secado al aire libre, y el procedente de material vegetal del Jiloca, pero producido en Zaragoza y secado en estufa. Estos bajos valores únicamente parece posible atribuirlos a las diferencias en los procesos de deshidratación de los estigmas, ya que, como se ha dicho, el

safranal se produce en los procesos de secado y almacenamiento por hidrólisis de la picrocrocina (Fernández, 2004).

Las diferencias que se han encontrado en estos experimentos, dada la escasa variabilidad genética de la especie (Ghaffari, 1986), no pueden atribuirse a diferencias en el material vegetal, pero si a las diferentes condiciones de suelo y clima en que se han producido, así como al proceso de tostado. Esto explicaría que el azafrán del Jiloca, sometido a un proceso de tostado tradicional, presenta unas características de calidad que lo distinguen de los azafranes de otras procedencias, lo que justificaría el establecimiento de una D.O. específica para el azafrán del Jiloca.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto de investigación PET2007-14-C05-01, dentro del Plan de Actuación específico para Teruel gestionado por el Instituto nacional de Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA).

Bibliografía

- Alonso GL, Varon R, Navarro F, Gómez R, Salinas MR, 1990. Autoxidation in saffron at 40°C and 75% relative humidity. *J. Food Sci.* 55(2): 595-596.
- Alonso GL, Salinas MR, 1993. Color, sabor y aroma del azafrán de determinadas comarcas de Castilla-La Mancha. Universidad de Castilla-La Mancha- Consejería de Agricultura y Medio Ambiente. Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, 45 pp.
- Alonso GL, Salinas MR, Garijo J, 1998. Method to determined the authenticity of aroma of saffron (*Crocus sativus* L.). *J. Food Prot.* 61: 1525-1528.
- Alonso GL, Salinas MR, Sánchez- Fernández MA, Garijo J, 2001. Safranal content in Spanish saffron. *Food Sci. And Tech. Internat.*, 7: 225-229.
- Basker D, Negbi M, 1983. Uses of saffron. *Econom. Botany.* 37(2), 228-236.
- Carmona M, Zalacain A, Alonso GL, 2006. El color, sabor y aroma del azafrán especia. Alta-bán Ediciones.
- Corradi C, Micheli G, 1979. Caratteristiche generali dello zafferano. *Boll. Chim. Farm.* 118(9): 537-552.
- Fernández JA, 2004. Biology, biotechnology and biomedicine of saffron. *Recent Res. Devel. Plant Sci.* 2: 127-159.
- Ghaffari SM. Cytogenetic studies of cultivated *Crocus sativus* (*Iridaceae*). *Plant System. And Evol.* 153(3-4), 199-204.
- Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. 2006. Anuario de Estadística Agroalimentaria 2006. www.mapa.es/es/estadística/pags/anuario/Anu_06/capitulos/AEA.C09.pdf
- Rubio MA, Fernández NP, Fernández JA, Gómez-Gómez L, 2004. Glucosylation of the saffron apocarotenoid crocetin by a glucosulfotransferase isolated from *Crocus sativus* stigmas. *Planta*, 219: 955-966.
- Zuriaga P, 1984. Programa de mejora del cultivo del azafrán. La web del azafrán de Teruel. www.azafrandeteruel.com/doc/Mejora.htm

(Aceptado para publicación el 19 de junio de 2008)