

LOS ENVASES COMERCIALES PARA EL ACEITE AOVE (PET Y VIDRIO TRANSPARENTE) NO SON ADECUADOS PARA SU ALMACENAMIENTO EN LAS ESTANTERÍAS DE LOS SUPERMERCADOS

TÉCNICAS ANALÍTICAS

QUE AYUDAN A DETERMINAR LA CALIDAD DEL ACEITE DEPENDIENDO DEL TIPO DE ENVASE

/ Natalia Arroyo-Manzanares y Lourdes Arce, Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba

Durante las últimas décadas, los consumidores, cada vez más conscientes de la relación directa entre la salud y la nutrición, muestran un gran interés por conocer la calidad de distintos productos alimenticios de alto valor añadido, entre los que destaca el aceite de oliva virgen extra (AOVE). La excelente calidad del AOVE es el resultado de un cuidadoso proceso que empieza en el árbol y acaba en la botella, lo que requiere un exhaustivo control de cada una de las etapas de producción y de los factores que afectan potencialmente a la vida útil del producto final.

El método oficial que define los parámetros de calidad de las categorías de aceite de oliva implica el uso de diferentes métodos de análisis físico-químicos además de un análisis sensorial mediante un panel de cata. La clasificación que proporcionan los paneles de cata se establece en base a dos criterios como son la presencia o ausencia del atributo frutado y la intensidad total de defectos. Dicha clasificación establece tres categorías distintas conocidas como AOVE (frutado positivo, mediana del defecto nulo), virgen, AOV (frutado positivo, mediana del defecto entre 0 y 3.5) y lampante, L (frutado nulo, mediana del defecto mayor a 3.5). La evaluación de la calidad

del aceite de oliva por paneles tiene algunos inconvenientes como son la subjetividad del análisis y la falta de paneles acreditados fuera de España.

Por estos motivos, la Interprofesional del Aceite de Oliva Español, el Ministerio de Agricultura y la Junta de Andalucía están trabajando de forma conjunta con algunos grupos de investigación para poner a punto métodos analíticos rápidos, simples y fiables capaces de diferenciar los tipos de aceites de oliva vírgenes en función de su calidad. Los resultados obtenidos después de dos campañas de trabajo invitan a poder confirmar que se deben determinar los compuestos

presentes en la fracción volátil del aceite de oliva por ser éstos los responsables del aroma. Las técnicas que están dando resultados más prometedores son la Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas (GC-MS) o a la Espectrometría de Movilidad Iónica (GC-IMS). Estos métodos están dando buenos resultados ya que no sólo se mide uno o varios compuestos químicos, si no que se detectan de forma global todos los compuestos químicos que aprecia en nariz un catador. Toda la información química obtenida de un solo análisis se trata con herramientas estadísticas para obtener ecuaciones de calibración que son las que permiten clasificar correctamente una muestra desconocida.

Todavía queda trabajo pendiente para tener puesto a punto de forma definitiva el método analítico que le dé seguridad jurídica a las empresas a la hora de etiquetar una botella de aceite virgen o virgen extra. Pero es muy importante recordar que nunca se podrán calibrar de forma correcta los métodos instrumentales sin un grupo de muestras catadas por al menos dos paneles de cata cuyos resultados coincidan. Una vez se consiga el reto analítico de poder autentificar de forma fiable si un aceite es de la calidad EXTRA,



Figura 1. Equipo de movilidad iónica

se debe intentar que esta categoría permanezca el máximo tiempo posible. El AOVE es un producto que puede evolucionar a peor si no se conserva de forma adecuada. Para conservar la calidad del aceite debe evitarse el aumento de la acidez y rancidez resultante del inevitable proceso de oxidación que sufre el aceite durante el proceso de almacenamiento. Durante el proceso de oxidación, los lípidos son oxidados a hidroperóxidos y estos a su vez se descomponen dando lugar a productos con efectos negativos en las características organolépticas del aceite. Este proceso, puede ser ralentizado controlando factores como la presencia de oxígeno y metales traza, la exposición a

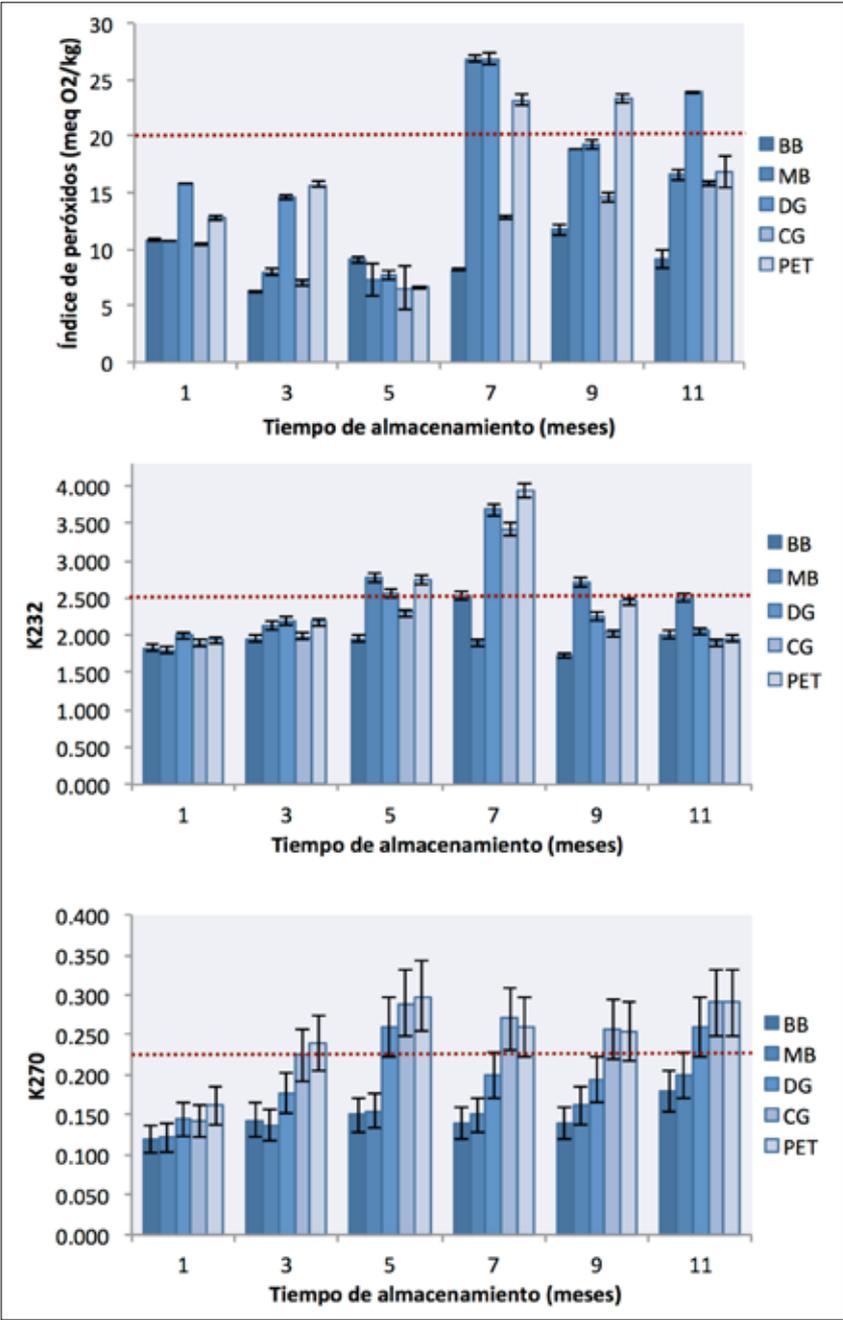


Figura 2. Variación del índice de peróxidos, K232 y K270 del AOVE de la variedad Arbequina bajo condiciones simuladas de almacenamiento en supermercado. La línea de puntos establece el límite para el grado virgen extra de acuerdo con el Reglamento (CE) 2568/91.

la luz y el tiempo y temperatura de almacenamiento. Por ello, se han propuesto diferentes envases para la conservación de este producto alimenticio, principalmente con objeto de evitar el contacto con la luz y el oxígeno.

Además, las etiquetas mostradas en los envases que contienen este aceite de alta calidad, indican a los consumidores que el producto debería consumirse preferiblemente antes de la fecha prevista evitando su exposición a altas temperaturas y a la luz. Sin embargo, el aceite puede estar expuesto a la luz durante largos periodos de tiempo en supermercados y durante su uso doméstico y existe poca información

sobre el tiempo máximo que este aceite conserva su condición de EXTRA. Durante los últimos años, nuestro grupo de investigación ha estudiado el potencial de la espectrometría de movilidad iónica (IMS, siglas en inglés) para resolver diferentes problemas de la industria alimentaria, en especial del aceite de oliva. La IMS (Figura 1) es una técnica analítica desarrollada para la determinación de compuestos volátiles o semivolátiles que se basa en la separación en fase gaseosa de los iones en un tubo de deriva bajo la influencia de un campo eléctrico constante a presión atmosférica. El fenómeno de movilidad iónica parte de una primera etapa de ionización de la muestra mediante el empleo de una fuente de ionización, generalmente

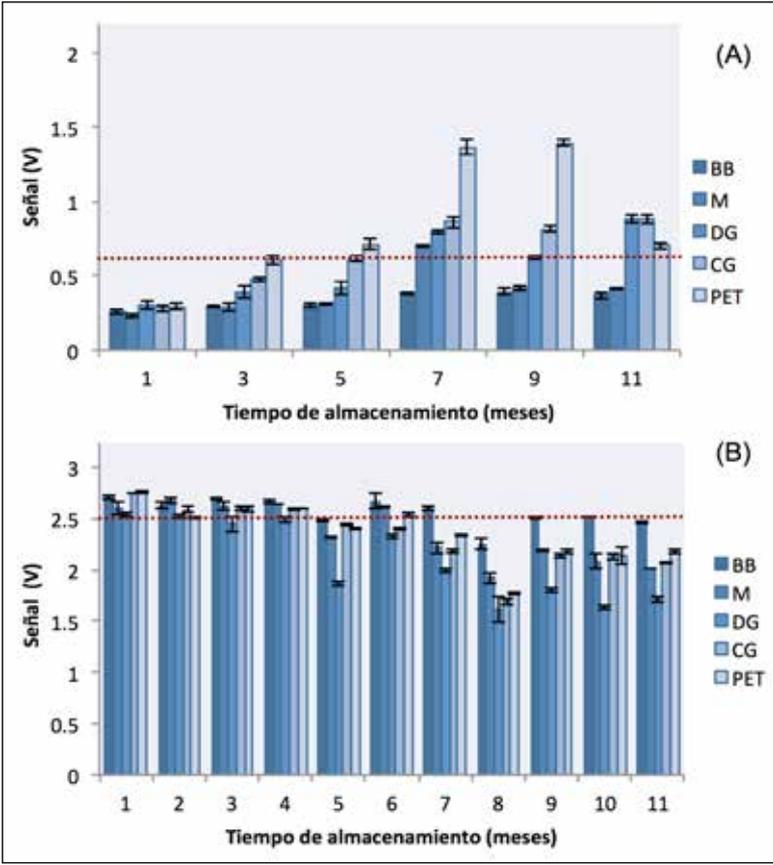


Figura 3. Variación del 2-heptenal (A) y la 1-penten-3-ona (B) en AOVE de la variedad Arbequina bajo condiciones simuladas de almacenamiento en supermercado. La línea de puntos establece el límite para el grado virgen extra de acuerdo con los datos obtenidos en los análisis físico-químicos obtenidos en la Figura 2.

una fuente radioactiva o ultravioleta. Los iones formados se separan en un tubo de deriva dependiendo de su tamaño, masa, carga y forma.

La IMS proporciona información analítica de un gran número de muestras de forma rápida, simple y a bajo coste por análisis. Se caracteriza también por una buena sensibilidad y no requerir tratamiento de muestra previo. Asimismo, se puede enmarcar dentro de las técnicas de cribado ya que puede proporcionar una respuesta rápida a la presencia o ausencia de algún tipo de compuesto presente en la muestra.

Esta técnica ha sido propuesta por primera vez, en nuestro grupo de investigación, para demostrar la calidad del aceite de oliva y lograr su clasificación (Garrido-Delgado et al., 2015a; Garrido-Delgado et al., 2012); y recientemente se ha realizado un estudio sobre la estabilidad del AOVE dependiendo de la naturaleza del envase (Garrido-Delgado et al., 2015b).

En concreto, este estudio se realizó con AOVE de la variedad Arbequina de la cosecha de 2012-2013. Las muestras se almacenaron en diferentes tipos de envases: bag-in-box (BB, 5L), botella de metal (M, 500 mL), botella de vidrio topacio (DG, 500 mL), botella de vidrio transparente (CG, 500 mL) y botella de polietileno (PET, 50 mL). En total el estudio se realizó con 30 botellas diferentes del mismo aceite (6 botellas de

cada tipo de envase) expuestas a luz natural y artificial para simular las condiciones de almacenamiento doméstico durante el uso del producto (estudio 1) y en los supermercados (estudio 2). Para llevar a cabo el estudio 2, se abrió y analizó una muestra de cada uno de los envases cada dos meses, abriendo las primeras muestras después de un mes de almacenamiento en las condiciones simuladas (1, 3, 5, 7, 9 y 11 meses). En el caso del estudio 1, las botellas abiertas en el mes 1, volvieron a cerrarse tras la toma de muestras, muestreando nuevamente cada dos meses durante casi un año.

La estabilidad del aceite se evaluó mediante el estudio de los parámetros físico-químicos (grado de acidez, índice de peróxidos y absorbancia en ultravioleta (K232 y K270)) recogidos en los reglamentos (CE) 2568/91 y (CE) 299/2013. El grado de acidez es el porcentaje de ácidos grasos libres con respecto al ácido oleico y por lo tanto es un parámetro relacionado con los procesos hidrolíticos que sufre el aceite, mientras que el índice de peróxidos determina el estado de oxidación primario del aceite y el deterioro que pueden haber sufrido los antioxidantes naturales, los polifenoles y ciertos componentes de interés nutricional, como es la vitamina E o tocoferoles. La absorbancia medida en el ultravioleta a 232 y 270 nm, son parámetros relacionados con estadios de oxidación del aceite, iniciales y más avanzados, respectivamente y

proporcionan información sobre su estado de conservación. Siendo también utilizados para detectar los componentes anormales en el aceite de oliva virgen.

Durante el estudio 1 el contenido de peróxidos de aceite conservado en los envases DG, CG y PET estaba por encima de los valores aceptables por la legislación (<20 meq O₂/Kg) tras los primeros 5 meses, y únicamente el aceite conservado en el envase BB mantuvo su grado de virgen extra al final del estudio. Por otro lado, los parámetros K232 y K 270 indicaron que las oxidaciones primarias y secundarias se ven incrementadas a partir del séptimo mes. Siendo nuevamente el aceite envasado en BB el único que mantendría la calidad del AOVE. En cuanto al estudio 2 (Figura 2), ninguna de las muestras superó el límite establecido en legislación para K232 al final del estudio. Sin embargo, aquellos aceites conservados en los envases CG, DG y PET superaron los valores permitidos para K270 después de 5 meses, mientras que el envase DG también superó los 20 meq O₂/Kg al final del estudio. El porcentaje de acidez, se mantuvo en todos los casos por debajo de los límites establecidos por la legislación (0,8% de ácido oléico).

Por lo tanto, únicamente el envase BB mantiene la calidad del aceite durante 11 meses tras su apertura para consumo. Mientras que solamente los envases BB y M son aptos para conservar el AOVE durante un largo periodo de tiempo antes de la apertura del envase. El resto de envases influyen en la pérdida de la calidad del aceite después de 5 meses de conservación, a excepción del envase DG que parece conservar la calidad hasta al menos 9 meses.

Todos estos análisis consumen tiempo y esfuerzo por parte del operario, por lo que sería muy conveniente tener una metodología analítica que permitiera de una forma rápida y fiable comprobar si un AOVE mantiene esta categoría. Nuestro grupo de investigación

ha llegado a los mismos resultados (mostrados anteriormente con los clásicos análisis químicos) usando la tecnología IMS. Con esta técnica se miden aldehídos, alcoholes, ésteres, hidrocarburos y cetonas entre otros. Estos compuestos químicos están relacionados con el aroma del aceite de oliva. Distintos autores ya han demostrado que compuestos como el 2-penta-1-ol, hexil acetato, 2-hexanal, 1-hexanol, 1-pentan-3-ona, 2-hexan-1-ol se relacionan con los atributos positivos del aceite de oliva; mientras que el grado de oxidación del aceite se puede relacionar con algunos aldehídos, siendo indicadores de la rancidez el 2-pentanal, hexanal, 2-heptanal y octanal. El análisis mediante IMS nos permitió utilizar los volátiles 2-heptanal y 1-pentan-3-ona como marcadores de la calidad del aceite. Se demostró que la concentración de 2-heptanal, relacionada con el olor a rancio, aumentaba significativamente (ver Figura 3) con el tiempo en aquellos envases que permitían el paso de la luz (CG, DG y PET), mientras que el contenido en 1-pentan-3-ona relacionado con atributos sensoriales favorables, disminuía en todos los envases, aunque este efecto fue menos significativo en BB bajo condiciones domésticas, y en BB y M cuando se simulaban las condiciones de un supermercado.

Basándonos en este estudio, podemos confirmar que los envases comerciales para el aceite AOVE (PET y vidrio transparente) no son adecuados para su almacenamiento en las estanterías de los supermercados. De hecho, el aceite conservado en estos envases no pudo mantener su calidad durante toda su vida comercial. Por el contrario, el aceite almacenado en BB si pudo conservar su grado de AOVE. Aunque, es importante mencionar que la variedad utilizada en este trabajo (Arbequina) es más inestable que otras variedades debido a su bajo contenido en polifenoles, por lo que para determinar el tiempo en el que distintas variedades conservan su calidad EXTRA se debe repetir el estudio aquí mostrado.●

Referencias bibliográficas

- Garrido-Delgado, R., Arce, L., Valcárcel, M. (2012) Multi-capillary column-ion mobility spectrometry: a potential screening system to differentiate virgin olive oils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 489-498.
- Garrido-Delgado, R., Dobao-Prieto, M. M., Arce, L., Valcárcel, M. (2015a) Determination of volatile compounds by GC-IMS to assign the quality of virgin olive oil. *Food Chemistry*, 187, 572-579.
- Garrido-Delgado, R., Dobao-Prieto, M.M., Arce, L., Aguilar, J., Cumplido, J.L., Valcárcel, M. (2015b) Ion Mobility Spectrometry versus Classical Physico-chemical Analysis for Assessing the Shelf Life of Extra Virgin Olive Oil According to Container Type and Storage Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 2179-2188.
- Reglamento (CEE) No 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. *DOUE L248* (1991) 1.
- Reglamento de ejecución (UE) No 299/2013 de la comisión de 26 de marzo de 2013 que modifica el Reglamento (CEE) no 2568/91 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. *Diario Oficial de la Unión Europea L90* (2013) 52.