

## Métodos instrumentales para la determinación de NaCl en las salmueras de aceitunas

Por P. García García, M. Brenes Balbuena y A. Garrido Fernández.

Unidad de Biotecnología de Alimentos. Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.)

Avda. Padre García Tejero, 4. 41012 - SEVILLA

### RESUMEN

#### Métodos instrumentales para la determinación de NaCl en las salmueras de aceitunas.

Se estudia la aplicación de la fotometría de llama y el empleo de electrodos selectivos de iones cloruro o sodio, para la determinación de la concentración de NaCl en las salmueras de aceitunas de mesa, comparándolos con el actualmente utilizado de valoración de nitrato de plata (Volhard).

De acuerdo con los resultados, la utilización de los mismos a soluciones patrones o de aceitunas en salmuera no da lugar a errores sistemáticos proporcionales ni constantes, pudiéndose analizar dicho compuesto con la misma precisión que con el procedimiento de referencia. Sin embargo, cuando se analizan las correspondientes a las elaboradas al estilo español, los valores que se obtienen con la fotometría de llama y el electrodo selectivo de sodio se encuentran desplazados en relación al obtenido por el método de Volhard. Ello se debe a la presencia en ellas de sales sódicas de tipo orgánico, denominadas lejía residual, que se forman durante el tratamiento con la solución de hidróxido sódico, "cocido", a que estos frutos se someten antes de la fermentación. Ello, no obstante, no representa ningún obstáculo ya que existe una buena correlación entre dicha lejía residual y la magnitud de la desviación, lo que permite obtener el factor de corrección correspondiente. Además, estos problemas también pueden soslayarse aplicando el método de análisis basado en el electrodo selectivo de cloruros.

**PALABRAS-CLAVE:** Cloruro sódico (determinación) - Electrodo selectivo - Fotometría de llama - Método (comparación) - Método de Volhard - Salmuera.

### SUMMARY

#### Instrumental methods for NaCl analysis in olive brines.

Applicability of flame photometric and ion selective (sodium or chloride) methods to determinate NaCl concentration in olive brines in comparison with the official one (Volhard), which uses  $\text{AgNO}_3$ , is studied.

According to the results using standard solutions or fermentative olive brines without previous lye treatment, no proportional systematic or constant systematic errors are detected and the percentage of NaCl is evaluated by them with the same accuracy as by the reference. However, when the flame photometric or sodium ion-selective methods are used to determine this compound in spanish olive brines, there is a deviation in comparison with the values obtained by the official one (Volhard) that is correlated with the combine acidity concentration

of the solution. This fact is due to the presence of sodium organic salts, called combined acidity, that are formed during the lye treatment or "cocido" that these fruits are given before fermentation. Nevertheless, it does not represent any problem as there is a good correlation between such combined acidity and the magnitude of the deviation, that permit to calculate the corresponding correction factor. In addition these problems can be solved using the chloride selective ion method.

**KEY-WORDS:** Brine - Flame photometric - Ion-selective electrode - Method (comparison) - Sodium chloride (determination) - Volhard method.

### 1. INTRODUCCION

El análisis de cloruro sódico en salmueras de aceitunas se realiza actualmente mediante el método de Volhard (1) que consiste en la valoración de la misma, una vez diluida convenientemente, con nitrato de plata, utilizando cromato potásico como indicador. La normalidad de la solución de aquella se fija de manera que los volúmenes gastados en la reacción se correspondan con los porcentajes de NaCl (2).

Esta determinación, no obstante requiere una manipulación laboriosa, y, además, utiliza un compuesto que ha experimentado subidas de precio importantes en la última década. Por ello, la industria está demandando la puesta a punto de otras técnicas que pueda aplicar ventajosamente.

Un primer paso en este sentido consistió en el estudio de otros dos métodos alternativos: valoración con nitrato de mercurio y la utilización de la fotometría de llama (3). Los resultados de dicha investigación mostraron que el empleo de los mismos no da lugar a errores sistemáticos, proporcionales ni constantes, pudiéndose analizar la concentración salina con la misma precisión que con el de referencia.

Sin embargo, el uso de la técnica volumétrica citada tiene el inconveniente de la utilización de sales de mercurio, que precisa la recogida de los residuos de las valoraciones y la separación posterior de dicho elemento en forma metálica o como sulfuro. Ello, evidentemente, implica una complicación en el procedimiento.

Por otra parte, el alto poder de detección de la fotometría de llama y la elevada concentración habitual en NaCl de las salmueras, requiere la realización de una serie de diluciones previas al análisis propiamente dicho. Si esta operación se simplificara se reduciría el tiempo necesario para efectuar el análisis, y se facilitaría su aplicación.

Así pues, con la finalidad de satisfacer las necesidades de la industria que requiere técnicas analíticas precisas, a la vez que suficientemente simples, para poder ser utilizadas de forma rutinaria en las diferentes etapas de la fabricación, en la determinación de la concentración de sal en las salmueras, en este trabajo se estudia la posibilidad de emplear para ello electrodos de ión selectivo tanto para Cl<sup>-</sup> como para Na<sup>+</sup>, así como el efecto de la automatización de las diluciones para simplificar el procedimiento de fotometría de llama.

Además con este último y con el de electrodo selectivo de Na<sup>+</sup> se evalúa, precisamente, la concentración de este elemento que desde un punto de vista nutricional y de salud es, incluso, más interesante que la de cloruros o de la misma sal.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Método de fotometría de llama.

#### *Aparatos.*

- Fotómetro de llama, Meteor modelo NAK - 1, con lectura de 0 a 200 meq/l.
- Diluidor automático, Lic Instrument model 436.

#### *Reactivos.*

- Soluciones patrones de concentraciones: 3, 4, 5, 6, 7, 8 g NaCl/100 ml.

#### *Procedimiento.*

Como ya se ha expuesto, dada la concentración de las salmueras, es necesario realizar previamente la dilución de las mismas. En este caso, dicha operación se lleva a cabo mediante el diluidor automático descrito anteriormente, tomando 0,3 ml de muestra y 10 ml de agua destilada que se colocan en un vaso. Después de agitar se repite con este líquido la anterior operación y la solución resultante se introduce ya directamente en el fotómetro.

La calibración del aparato se efectúa operando de la misma forma con las soluciones patrones. La

concentración de NaCl (g/100 ml) en la salmuera, se obtiene dividiendo por diez la lectura del aparato.

### 2.2. Método del electrodo de ión selectivo de sodio.

#### *Aparatos.*

- Medidor específico de iones, Orion modelo 901, con electrodo selectivo de sodio, modelo 97-11 y electrodo de referencia de doble función, modelo 90-02.
- Agitador magnético.

#### *Reactivos.*

- Ajustador de la fuerza iónica (ISA).- Se prepara colocando 20 g de NH<sub>4</sub>Cl en un matraz aforado de 100 ml de capacidad, que se disuelven en, aproximadamente, 50 ml de agua destilada. Se añaden a continuación 27 ml de solución concentrada de amoníaco, se agita y se lleva a volumen con agua destilada, homogeneizando finalmente el contenido.

- Solución de limpieza de los electrodos.- Se obtiene diluyendo con agua destilada 20 ml de ISA, en matraz aforado de 1 litro.

- Solución de almacenamiento de los electrodos.- Solución 5M de NaCl, que contiene 2 ml de ISA por cada 100 ml.

- Soluciones de llenado del electrodo de referencia.- Cámara interior: solución Orion cat n.º 90-00-02. Cámara exterior: solución 0,1M de NH<sub>4</sub>Cl.

- Soluciones patrones de: 3, 4, 5, 6, 7, 8 g NaCl/100 ml.

#### *Procedimiento.*

Para verificar la pendiente de la medida potenciométrica, es necesario preparar diferentes soluciones estándares en el rango de concentraciones esperadas. Para ello, se colocan 25 ml de éstas en un matraz aforado de 100 ml, se enrasa con agua destilada y se añade 2 ml de ISA. Se agita y se pasa el líquido a un vaso colocado sobre un agitador magnético. Se introducen los electrodos y se lee la concentración una vez alcanzada la estabilización de la medida.

Para trabajar con las muestras el procedimiento es el mismo sustituyendo las soluciones patrones por el mismo volumen de salmuera. Los electrodos han de lavarse con la solución de limpieza y recalibrarse cada dos horas.

### 2.3. Método del electrodo de ión selectivo de cloruros.

#### Aparatos.

– Medidor específico de iones, Orion modelo 901, con electrodo selectivo de cloruros, modelo 94-17, y electrodo de referencia de doble función, modelo 90-02.

– Agitador magnético.

#### Reactivos.

– Ajustador de la fuerza iónica (ISA).- Solución 5M de  $\text{NaNO}_3$ .

– Soluciones de llenado del electrodo de referencia.- Cámara interior: solución Orión cat n.º 90-00-02. Cámara exterior: solución Orión cat n.º 90-00-03.

– Soluciones patrones de: 3, 4, 5, 6, 7, 8 g  $\text{NaCl}$ /100 ml.

#### Procedimiento.

Se opera de la misma forma que cuando se trabaja con el electrodo selectivo de sodio con la salvedad de que el volumen de salmuera o de solución estándar a tomar es de 5 ml.

### 2.4. Diseño de las experiencias.

La comparación de los tres métodos con el de valoración con nitrato de plata se realiza, fundamentalmente, mediante el ajuste de una regresión, por el método de los mínimos cuadrados (4). Para ello se valoran una serie de soluciones patrones, preparadas independientemente, con los procedimientos que se están ensayando y el de referencia, representando los resultados obtenidos. Si con ambos se obtienen los mismos valores, la recta ( $y = bx + a$ ) debe tener una pendiente, b, exactamente la unidad y una ordenada en el origen, a, igual a cero.

El estudio estadístico correspondiente, conduce de forma inmediata a la evaluación de los tres tipos de errores: los aleatorios se calculan a partir de la desviación típica en la dirección y; la aparición del proporcional da lugar a un cambio en el coeficiente angular, b, que debe ser distinto de 1; el sistemático constante produce el desplazamiento de la recta que ya no pasa por el origen y, por tanto, dicha ordenada, a, será diferente de cero.

Para conocer si en la aplicación de los nuevos métodos de análisis se producen errores sistemáticos proporcionales se recurre a experiencias de recupe-

ración en las que a las salmueras de aceitunas se añaden cantidades conocidas de  $\text{NaCl}$ . Al representar los porcentajes adicionados frente a los determinados, el coeficiente angular debe ser, 1, la desviación con respecto a dicho valor indica la existencia de los mismos.

Para confrontar las respectivas precisiones, salmueras de aceitunas estilo sevillano y sin tratamiento alcalino (colocadas directamente en salmuera) se analizan varias veces, estimándose a partir de estos datos las varianzas de los diferentes métodos, que se comparan mediante las correspondientes pruebas de F.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

En la Tabla I se recogen las medias de los tres replicados de la valoración, tanto por el método oficial de Volhard como por los nuevos que se ensayan, de una serie de soluciones patrones con porcentajes de sal dentro de las concentraciones habituales en la elaboración de aceitunas de mesa.

Tabla I

Resultados de la valoración de soluciones patrones de  $\text{NaCl}$ , preparadas independientemente por triplicado, por los diferentes métodos que se ensayan (g/100 ml).

Concentración solución patrón	Valores medios encontrados			
	Volhard ( $\text{AgNO}_3$ )	IÓN selectivo		Fotometría
		Cloruro ( $\text{Cl}^-$ )	Sodio ( $\text{Na}^+$ )	
3	3,03	2,99	3,08	3,06
4	4,05	4,07	4,02	3,93
5	5,01	5,03	4,95	5,03
6	6,00	6,00	6,03	6,06
7	6,98	6,97	6,98	6,96
8	7,95	7,93	7,96	7,98

Tabla II

Estimación de los parámetros (a, b) de las regresiones ( $y = a + bx$ ) en la comparación de cada uno de los métodos instrumentales (y) frente a la valoración con nitrato de plata (x).

Parámetro	Método de análisis		
	IÓN selectivo		Fotometría
	Cloruros	Sodio	
a	0,003	- 0,014	- 0,019
a (límite superior)	0,056	0,109	0,101
a (límite inferior)	- 0,058	- 0,136	- 0,140
b	0,999	1,000	1,002
b (límite superior)	1,009	1,020	1,023
b (límite inferior)	0,989	0,979	0,982
Coefficiente múltiple de correlación (r)	0,999	0,999	0,999

Del estudio estadístico de los resultados obtenidos en la comparación de cada uno de los procedimientos instrumentales frente a la valoración con nitrato de plata (Tabla II), se deduce que en aquellos no se producen errores sistemáticos proporcionales, ni sistemáticos constantes, ya que los límites de confianza ( $p < 0,05$ ) de  $b$  y  $a$  incluyen a los valores 1 y 0, respectivamente.

En la Tabla III se muestran las medias de los resultados de la valoración de muestras de salmueras de aceitunas, al estilo español y sin tratamiento alcalino, a las que se han añadido cantidades conocidas de NaCl (experiencias de recuperación). Los

Tabla III

Resultados de la valoración de muestras de salmueras de aceitunas con y sin tratamiento previo alcalino, con diferentes cantidades añadidas de NaCl, mediante los diferentes métodos que se ensayan (g/100 ml).

Cantidades añadidas (g/100 ml)	Tipo de elaboración					
	Estilo español			En salmuera		
	Ión selectivo			Ión selectivo		
	Cloruros	Sodio	Fotometría	Cloruros	Sodio	Fotometría
0	4,32	4,46	4,36	4,32	4,36	4,36
1	5,30	5,42	5,43	5,31	5,38	5,36
2	6,27	6,43	6,43	6,29	6,34	6,33
3	7,32	7,45	7,43	7,28	7,33	7,30
4	8,31	8,42	8,36	8,33	8,33	8,36
5	9,35	9,44	9,36	9,34	9,34	9,36

parámetros de las regresiones correspondientes se exponen en la Tabla IV, apreciándose que, en todos los casos, los límites de confianza de  $b$ , incluyen al 1. Además, una vez realizadas las pruebas de significación de las diferencias entre las pendientes de estas rectas y las de las obtenidas con soluciones patrones éstas resultan no ser significativas. En consecuencia, ninguno de los nuevos métodos da lugar a la aparición de errores sistemáticos proporcionales en la determinación de la concentración de NaCl en las salmueras de este tipo de aceitunas.

La comparación de las precisiones frente a la del análisis mediante la valoración con nitrato de plata se realiza a partir de los datos de la Tabla V, en la que se recogen los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de NaCl en varias sal-

Tabla IV

Estimación del parámetro,  $b$ , de las regresiones ( $y = a + bx$ ) obtenidas en las experiencias de regeneración con salmueras de aceitunas con y sin tratamiento alcalino.

Parámetro	Tipo de elaboración					
	Estilo español			En salmuera		
	Ión selectivo			Ión selectivo		
	Cloruros	Sodio	Fotometría	Cloruros	Sodio	Fotometría
$b$	1,006	0,998	0,989	1,004	0,994	0,993
$b$ (límite superior)	1,015	1,009	1,008	1,016	1,002	1,011
$b$ (límite inferior)	0,997	0,985	0,971	0,992	0,988	0,975

Tabla V

Resultados de las determinaciones de NaCl en diferentes salmueras de aceitunas sin tratamiento alcalino previo, mediante los distintos métodos que se ensayan (g/100 ml).

	Ión selectivo							
	Volhard		Cloruros		Sodio		Fotometría	
	$\bar{x}(1)$	$S \cdot 10^{-2}(2)$	$\bar{x}$	$S \cdot 10^{-2}$	$\bar{x}$	$S \cdot 10^{-2}$	$\bar{x}$	$S \cdot 10^{-2}$
	6,45	5,0	6,40	2,0	6,42	3,0	6,43	5,7
	6,65	5,0	6,64	3,5	6,62	4,7	6,63	3,6
	6,71	7,6	6,79	5,1	6,78	3,5	6,66	5,7
	5,53	5,7	5,57	4,8	5,47	3,6	5,56	5,7
	6,56	5,7	6,52	5,3	6,52	3,9	6,66	5,7
	5,55	5,0	5,54	4,0	5,68	4,0	5,56	5,7
	5,10	7,6	5,07	4,0	5,15	4,5	5,07	6,0

Desviación standard ponderada

$$S_1 = 0,060$$

$$S_2 = 0,042$$

$$S_3 = 0,039$$

$$S_4 = 0,055$$

Comparación de las varianzas

$$F^* = \frac{S_1^2}{S_2^2} = 2,03 \quad F^{**} = \frac{S_1^2}{S_3^2} = 2,37 \quad F^{***} = \frac{S_1^2}{S_4^2} = 1,21$$

$$F(14,14;0,05) = 2,47$$

NOTAS.- (1) Media de tres determinaciones; (2) Desviación standard.

mueras de fermentación de aceitunas sin tratamiento alcalino previo. El estudio de la relación de las varianzas estimadas para cada método mediante la prueba de F, permite afirmar que, estadísticamente, no hay diferencias entre ellas ( $p < 0,05$ ). Ello implica que, en este tipo de elaboración, la precisión que se obtiene en la determinación de la proporción salina, es la misma aplicando el procedimiento oficial (Volhard) que por cualquiera de los nuevos, ensayados en este trabajo.

A pesar de ello, en la misma Tabla V puede apreciarse que existe una tendencia a que cuando se emplean electrodos de ión selectivo, la precisión del método sea mayor (menor desviación estándar) que en los otros métodos.

Como los valores medios obtenidos para cada salmuera son los mismos, independientemente del procedimiento de medida, se concluye que el análisis de la concentración de NaCl en salmueras de aceitunas sin tratamiento alcalino previo se realiza mediante fotometría de llama y con electrodo selectivo de cloruros o sodio sin errores sistemáticos proporcionales o constantes y con la misma precisión que con el de valoración con nitrato de plata.

Por otra parte, cuando se comparan los resultados obtenidos en el análisis de la concentración de

NaCl en salmueras de aceitunas estilo español (Tabla VI), se observa que los valores medios, así como las precisiones de las determinaciones mediante electrodo selectivo de cloruros y el método de Volhard coinciden. Sin embargo, con el electrodo selectivo de sodio y la fotometría de llama se obtienen unas concentraciones más altas de sal que las realmente existentes.

Ello se debe a que en el "cocido" o tratamiento previo con una solución de NaOH que se da a estos frutos al comienzo de la elaboración, parte del sodio de éstos queda retenido en la pulpa formando sales orgánicas. La cantidad depende del número e intensidad de los lavados. Posteriormente, las mismas van pasando a la salmuera, que entonces, queda con un exceso de iones  $\text{Na}^+$  con lo que se rompe el equilibrio que deberá existir entre  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , si éste último procediera sólo de la sal empleada. No se trata, pues, de ningún defecto sino de la consecuencia lógica de que cada uno de los procedimientos se aplique a un ión diferente del compuesto.

Con objeto de corroborar la existencia de la correlación antes comentada, las diferencias que se tienen entre las medidas con el electrodo selectivo de sodio o las procedentes del fotómetro de llama con

Tabla VI

Resultados de las determinaciones de NaCl en diferentes salmueras de aceitunas estilo español, mediante los distintos métodos que se ensayan (g/100 ml), indicándose los valores de acidez combinada (N).

Volhard		Ión selectivo				Acidez combinada (N)
$\bar{x}(1)$	$S \cdot 10^{-2}(2)$	Cloruros		Sodio	Fotometría	
		$\bar{x}$	$S \cdot 10^{-2}$	$\bar{x}$	$\bar{x}$	
4,37	2,9	4,39	1,7	4,44	4,57	0,062
6,05	5,0	6,02	4,9	6,12	6,46	0,083
6,73	7,6	6,67	2,1	6,83	7,16	0,116
6,65	5,0	6,61	3,6	6,78	7,10	0,126
5,48	2,9	5,54	2,1	5,76	5,96	0,142
5,56	5,7	5,56	8,0	6,04	6,07	0,143
6,00	5,0	6,00	5,7	6,19	6,66	0,152
7,31	5,7	7,32	4,4	7,50	7,86	0,154
5,66	7,6	5,62	2,5	5,98	6,43	0,168
5,70	5,0	5,63	4,2	6,00	6,36	0,176
5,75	5,0	5,76	8,0	6,15	6,56	0,205
5,75	5,0	5,74	4,7	6,20	6,66	0,213

Desviación standard  $S_1 = 0,054$   
ponderada

$S_2 = 0,048$

Comparación de las  
varianzas

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = 1,27$$

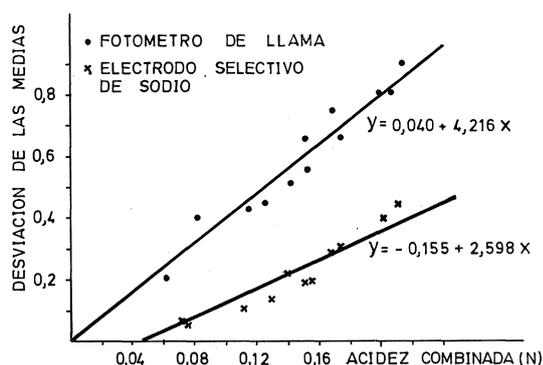
$$F(24,24;0,05) = 1,98$$

NOTAS.- (1) Media de tres determinaciones; (2) Desviación standard.

respecto a la valoración con nitrato de plata, se han representado frente al valor de la lejía residual en la Figura 1.

Figura 1

Desviación de las medias de las medidas de las determinaciones de la concentración de NaCl en diferentes salmueras de aceitunas estilo español mediante fotometría de llama o electrodo selectivo de sodio, con respecto a la valoración con nitrato de plata, en función de los valores de lejía residual.



El análisis de varianza de cada una de las dos regresiones muestra que la significación es muy elevada ( $p < 0,001$ ). Las ecuaciones de las rectas se han recogido también en la Figura 1 y permiten, una vez conocida la lejía residual, estimar la desviación previsible.

Desde un punto de vista práctico, la magnitud de éstos no es relativamente pequeña; sin embargo, desde el de la exactitud de los análisis es necesario tenerla en cuenta. Las dos posibilidades por las que puede optarse son: la utilización en este caso del método del ión selectivo de cloruros exclusivamente o cualquiera de los otros dos, teniendo en cuenta las correcciones oportunas.

De cualquier forma la determinación en este producto de la sal solamente, puede que no sea suficiente en un futuro ya que, como queda demostrado en este trabajo la concentración de sodio en dicho tipo de aceitunas es superior a la calculada a partir de los porcentajes de cloruro sódico. Estos datos se refieren a las salmueras pero es de esperar que sean igualmente extrapolables en la pulpa, con lo que las previsiones en la cantidad ingerida de sodio basadas en el porcentaje de sal puede verse alterada sensiblemente. Es algo que debería tenerse en cuenta en las normas y a lo que, seguro, los especialistas en nutrición pronto prestarán atención.

En consecuencia con todo lo anteriormente expuesto se puede afirmar que la aplicación del método de electrodo selectivo de cloruros para la determinación de la proporción en NaCl de las salmueras de aceitunas, da en cualquier tipo de preparación, los mismos valores que cuando se emplea el método oficial

de valoración con nitrato de plata. Se puede, asimismo, concluir, que con este nuevo procedimiento no se producen errores sistemáticos proporcionales ni constantes. Además, dicho compuesto se analiza con la misma precisión que con el de referencia.

Similares resultados se tienen, cuando se determina la concentración salina mediante fotometría de llama o electrodo selectivo de sodio, en salmuera de aceitunas a las que no se han tratado previamente con soluciones de NaOH. No obstante, si estas dos técnicas se aplican a salmueras de aceitunas estilo español (con tratamiento con lejía) se observa un desplazamiento de los valores en relación a los obtenidos por el método de Volhard. Ello se debe a la lejía residual de las mismas, proveniente de la operación de "cocido", con las que las desviaciones se correlacionan de forma muy significativa.

Sin embargo, se considera que en un futuro estas dos determinaciones pueden ser de gran interés, por determinar concretamente el contenido en sodio, en lugar de los porcentajes de sal, dato que debería sustituir a éste último en la etiqueta de los productos estudiados y, posiblemente, de otros tratados también con hidróxido sódico en algunas de las etapas de su elaboración.

## AGRADECIMIENTO

A la CICYT por la financiación del Proyecto ALI 88-01521-002-01, dentro del cual se ha efectuado esta investigación.

A D.<sup>a</sup> Mercedes Bodineau Bada, por su ayuda técnica en el laboratorio.

## BIBLIOGRAFIA

1. The Society for Analytical Chemistry.- "Official standardized and recommended methods of analysis".- Londres, 1973.
2. Fernández Díez, M. J. et al.- "Biotecnología de la Aceituna de Mesa".- Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.), Madrid-Sevilla, 1985.
3. Garrido Fernández, A. y García García, P.- "Estudio comparativo de métodos para la determinación de NaCl en las salmueras de aceitunas".- Grasas y Aceites **36** (1985) 134-137.
4. Massart, D. L.- "Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures".- Ed. Elsevier, Amsterdam, 1978.

(Recibido: Octubre 1990)