

Estudio de nuevos procedimientos de elaboración de aceitunas verdes tratadas con álcali, no fermentadas, conservadas mediante tratamientos térmicos

Por Francisco Javier Casado, Antonio Higinio Sánchez, Luis Rejano y Alfredo Montaña*

Instituto de la Grasa (C.S.I.C.), Apartado 1078, 41012 Sevilla, Spain
* Tel.: +34 95 4691054, fax: +34 95 4691262, e-mail: amontano@cica.es

RESUMEN

Estudio de nuevos procedimientos de elaboración de aceitunas verdes tratadas con álcali, no fermentadas, conservadas mediante tratamientos térmicos.

En el presente trabajo se han estudiado dos nuevos procedimientos para la elaboración de aceitunas verdes tratadas con álcali no fermentadas, conservadas por esterilización o pasterización, con el objetivo de obtener, en cada caso, un producto de calidad adecuada y de total garantía en cuanto a seguridad. En el producto esterilizado, se demostró que la inclusión de una etapa de deshuesado durante la elaboración conseguía un sabor y textura similares a las aceitunas denominadas «green ripe olives», pero sin necesidad de aplicar un excesivo número de lavados. Sin embargo, la adición de agentes alcalinizantes afectó negativamente a las características organolépticas de este producto. En el caso del producto pasterizado, el deshuesado del fruto consiguió también una notable mejora del sabor sin afectar significativamente a la textura. La adición de extractos de hierbas aromáticas o de glutamato monosódico a la salmuera de envasado enmascaró el característico sabor a «cocinado» de las aceitunas pasterizadas.

PALABRAS-CLAVE: Aceituna de mesa – Conservación – Elaboración – Esterilización – Pasterización – Tratamiento alcalino.

SUMMARY

Study of new procedures of elaboration of alkali-treated green table olives, not fermented, preserved by heat treatments

Two new procedures for the elaboration of alkali-treated green table olives, without fermentation, preserved by sterilization or pasteurization were studied. In each case, the aim was to obtain a product with good quality and guaranteed safety. In the sterilized product, it was demonstrated that by including a pitting step during elaboration, a product was obtained with both flavour and texture similar to those of «green ripe olives», but without the need to apply an excessive number of washes. Alkalizing agents added to the packing solution negatively affected the organoleptic olive properties. In case of the pasteurized product, a pitting step during elaboration was also demonstrated to be effective in improving olive flavour. Fruit texture was not significantly affected by this step. Both herbal extracts and monosodium glutamate added to the packing solution successfully masked the «cooked» flavour of olives associated with pasteurisation.

KEY-WORDS: Alkaline treatment – Pasteurisation – Preservation – Processing – Sterilisation – Table olive.

1. INTRODUCCIÓN

La aceituna es un fruto que, a diferencia de otros habitualmente empleados para la elaboración de encurtidos, tiene el inconveniente del intenso sabor amargo debido al glucósido oleuropeína, que es preciso eliminar total o parcialmente antes de su consumo. Ello impide la elaboración mediante envasado directo, junto con un tratamiento de conservación adecuado (por ejemplo, pasterización), como ocurre con las preparaciones denominadas «fresh pack» en el caso de pepinillos, cebollitas, etc. En consecuencia, de los diversos métodos de elaboración de las aceitunas de mesa conocidas, los más importantes a nivel mundial son aquéllos que incorporan una etapa de tratamiento alcalino o «cocido» con el fin de eliminar dicho amargor. Concretamente, nos referimos a las aceitunas verdes estilo español y a las negras oxidadas estilo californiano (Fernández-Díez *et al.*, 1985). Otras preparaciones que incluyen dicho tratamiento alcalino, aunque de consumo más localizado en países concretos, son las conocidas como estilo Castelvetro en Italia (Marsilio, 1993), estilo Picholine en Francia (COI, 1994), estilo Campo Real en España (De Lorenzo *et al.*, 2000), y las verdes estilo californiano o «green ripe olives» en EE.UU (USDA, 1983); estos procesos tienen en común el hecho de no incluir una fase de fermentación y, como resultado, los productos obtenidos presentan un pH relativamente elevado, lo que obliga, según las Normas de Calidad que regulan el comercio de la aceituna de mesa (Codex Alimentarius, 1981; Ministerio de la Presidencia, 2001), a la aplicación de algún tratamiento térmico, bien de esterilización, o bien de pasterización (previo ajuste del pH final a valores de 4,3 unidades como máximo) para su conservación a largo plazo. En la práctica, sin embargo, sólo las «green ripe olives» incluyen en su proceso de elaboración un tratamiento térmico (esterilización).

Un serio inconveniente de la esterilización en este tipo de producto es la obtención de sabores inaceptables como resultado del amplio abanico de reacciones que se ven favorecidas por el calor a pH básico. Así, la presencia de azúcares reductores y de aminoácidos podría dar lugar a reacciones de pardeamiento no enzimático tipo Maillard con formación de diversos compuestos relacionados con el aroma y sabor (Olano *et al.*, 1996). Navarro *et al.*

(2004) observaron un cambio apreciable en los principales componentes volátiles relacionados con el olor y la aparición de benzaldehído como resultado del tratamiento de esterilización de aceitunas no fermentadas estilo Campo Real. La aplicación de un elevado número de lavados del fruto antes del tratamiento térmico, como se suele hacer en el caso de la elaboración industrial de «green ripe olives» en EE.UU, es la única solución para evitar el inconveniente citado acerca del sabor. Sin embargo, ello repercute negativamente en el volumen de vertidos, por lo que esta forma de preparación no se ha implantado a gran escala en España. Se han investigado diferentes sistemas con el fin de disminuir el número de lavados de este producto y obtener al mismo tiempo un producto aceptable desde el punto de vista organoléptico, pero los resultados no han sido satisfactorios (Brenes and García, 2005). Una modificación no investigada hasta ahora, que haría más eficaz la etapa de lavado y así repercutir favorablemente en el sabor, es la inclusión de una etapa de deshuesado del fruto con posterioridad al tratamiento alcalino. Sin embargo, se desconoce si ello podría afectar negativamente a la textura final del producto.

Otra característica organoléptica deseable en esta forma de elaboración («aceitunas cocidas esterilizadas»), independientemente del sabor, es la obtención de un color verde lo más parecido posible al del fruto fresco, lo que el consumidor tiende a correlacionar con una mayor «frescura» o un «producto más natural o menos elaborado». En estudios preliminares hemos comprobado que dicho color es difícil de mantener, ya que las aceitunas esterilizadas y envasadas evolucionan hacia una tonalidad amarillenta a lo largo del tiempo de almacenamiento. La retención del color verde durante el tratamiento térmico ha sido desde siempre uno de los retos de la industria envasadora de vegetales. Las investigaciones llevadas a cabo han demostrado que la pérdida de color verde durante la esterilización se debe a la formación de feofitinas (color gris-marrón) a partir de las clorofilas (color verde brillante). Para evitarlo, un método investigado en diversos vegetales, pero nunca hasta el momento en aceitunas, consiste en bloquear la sustitución del Mg por H mediante la adición de agentes alcalinizantes, tales como el $MgCO_3$ (Clydesdale *et al.*, 1971).

Por otra parte, la preparación de «aceitunas cocidas pasterizadas» ya fue abordada por nuestro grupo con anterioridad (Montaño *et al.*, 1986). Sin embargo, puesto que el objetivo era obtener un color de fruto similar al del producto tradicional fermentado, el proceso incluía una etapa de mantenimiento de las aceitunas en salmuera acidificada antes del envasado. El envasado directo de las aceitunas, una vez cocidas y lavadas, que acortaría significativamente este proceso, no fue estudiado. Esta modificación obligaría a un ajuste previo del pH del jugo de las aceitunas con el fin de conseguir en el envasado valores menores de 4,3 unidades.

Los objetivos de este trabajo fueron: (1) proponer un nuevo proceso de elaboración de «aceitunas

cocidas esterilizadas» con un número razonable de lavados, estudiando los efectos de tres factores (inclusión de una etapa de deshuesado, empleo de salmuera de envasado con adición de $MgCO_3$ y tiempo de almacenamiento) sobre las características físico-químicas y sensoriales del producto final, y (2) proponer un nuevo proceso de elaboración de «aceitunas cocidas pasterizadas», estudiando los efectos de dos factores (inclusión de una etapa de deshuesado y tiempo de almacenamiento) sobre las características físico-químicas y sensoriales. En el primer caso, como objetivo adicional, se pretende comparar el producto obtenido por el método propuesto con el denominado «green ripe olives» basado en un elevado número de lavados del fruto. En relación con el producto pasterizado, se pretende conocer además si éste resulta adecuado como base para la preparación de aceitunas aliñadas o aceitunas con sabor a anchoa, presentaciones de gran aceptación por parte de los consumidores.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Muestras

El esquema general de elaboración de los dos tipos de aceitunas verdes estudiados en este trabajo se recoge en la Figura 1. Para la elaboración de «aceitunas cocidas esterilizadas» se utilizaron aceitunas verdes de la variedad Hojiblanca, recogidas a finales de Octubre de 2005. Antes de ser procesadas, se hizo una selección de las mismas, eliminando las de color morado o negro y aquellas con signos claros de deterioro. Las aceitunas se colocaron en un recipiente cilíndrico con capacidad para unos 20 kg de aceitunas y se sometieron, a temperatura ambiente, a los siguientes tratamientos: «cocido» con solución de NaOH al 2,2% durante 6 horas (penetración normal hasta 3/4 partes de la distancia al hueso), seguido de dos lavados sucesivos con agua de 3 y 15 horas de duración; a continuación, las aceitunas se deshuesaron y se volvieron a lavar con agua durante 4 horas; finalmente, se envasaron en frascos de vidrio tipo Buckett (capacidad para 160 g de aceitunas y 100 mL de líquido de gobierno) utilizando tres soluciones de envasado diferentes (S1, S2 y S3). La primera (S1) consistió de NaCl al 6% (p/v) y $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ al 0,2% (p/v), la segunda (S2) tenía NaCl al 6% (p/v) y $MgCO_3$ al 0,2% y, la tercera (S3), se preparó con NaCl al 6% (p/v), $MgCl_2$ al 0,5% (p/v) y $NaHCO_3$ al 1,7% (p/v) (ajustando hasta pH 10 con NaOH 5N). Posteriormente, se dejaron los frascos en refrigeración (4 °C) durante 72 horas con el fin de equilibrar salmuera y jugo y, finalmente, se esterilizaron en autoclave (Steriflow SAS, Paris, Francia) a 121 °C durante 15 minutos. Paralelamente, en otro recipiente se efectuó la misma elaboración, con la única diferencia de no incluir la etapa de deshuesado. Las características físico-químicas y sensoriales de las muestras envasadas se determinaron a los 0 (antes de la esterilización), 3, 35, 105 y 330 días de

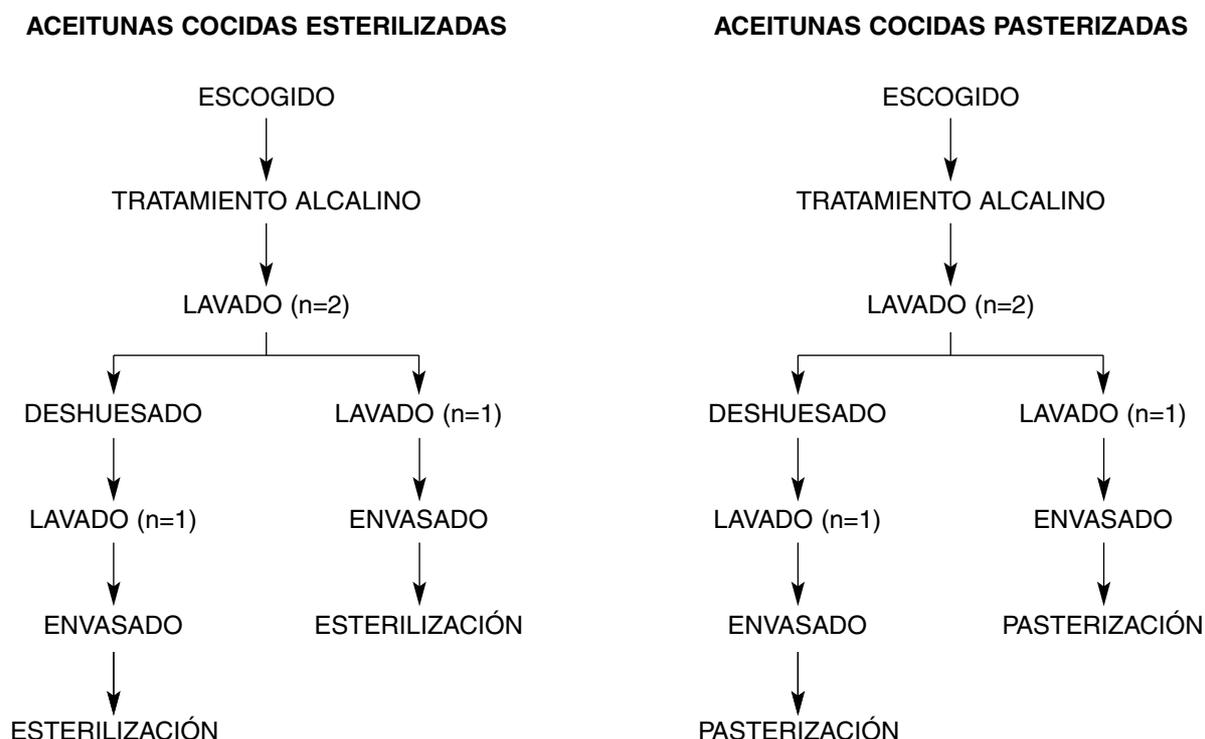


Figura 1

Esquemas de elaboración de aceitunas verdes «cocidas esterilizadas» y «cocidas pasterizadas» estudiados. (n = número de lavados).

almacenamiento a temperatura ambiente. En cada desmuestra se analizaron dos frascos replicados de cada muestra, salvo a los tiempos «0» y «330» en que se analizó un frasco por muestra.

A efectos de comparar el sabor de las aceitunas elaboradas por el procedimiento propuesto y las denominadas «green ripe olives», en una campaña posterior (2006-2007) se llevó a cabo la elaboración simultánea de ambos productos con una misma partida de aceitunas Hojiblanca. El tratamiento alcalino (NaOH al 2,3% durante 6 h) fue el mismo en los dos casos, pero mientras que en el primero las aceitunas se lavaron y deshuesaron como se describió anteriormente, en el segundo («green ripe olives») los frutos se sometieron a 10 lavados consecutivos con una duración de 3 horas el primero y de 6-10 horas los restantes. Finalmente, ambos se envasaron en frascos de vidrio tipo Bucket con una misma solución (S1) y, tras un período de equilibrio de 2-3 días a 7 °C, se sometieron a similar tratamiento de esterilización (121 °C, 20 min).

Para la elaboración de «aceitunas cocidas pasterizadas» se emplearon aceitunas de la variedad Manzanilla, recolectadas a finales de Septiembre de 2005. Después de seleccionadas, las aceitunas se colocaron en un recipiente cilíndrico con capacidad para 5 kg de fruto y se sometieron a una etapa de «cocido» con NaOH al 2,2% durante 6 h y, posteriormente, a dos lavados sucesivos con agua de 2 y 18 h de duración. Tras una etapa de deshuesado, las aceitunas se volvieron a lavar durante 22 h. Las aguas del segundo y tercer lavado fueron acidificadas con ácido láctico (0,3 g ácido/100 mL

agua) con objeto de neutralizar el exceso de NaOH en pulpa y favorecer el ajuste del pH de las aceitunas, una vez envasadas y alcanzado el equilibrio, a 4 unidades aproximadamente. A continuación, las aceitunas se envasaron en envases de vidrio tipo «3¹/₂ Cyl» (capacidad para 62 g aceitunas y 52 mL salmuera) con una salmuera acidificada (5% NaCl, 0,6% ácido láctico) y, finalmente, todos los botes se pasterizaron a 80 °C durante 6 min. Otro recipiente con 5 kg de aceitunas se sometió paralelamente a los mismos tratamientos anteriores y envasado con los mismos líquidos de gobierno, con la diferencia de no incluir la etapa de deshuesado. Las características físico-químicas y sensoriales de las muestras pasterizadas se determinaron a los 20, 50, 150, y 370 días de almacenamiento a temperatura ambiente, analizándose dos frascos replicados por muestra en cada desmuestra. Adicionalmente, en esta forma de elaboración se ensayó el empleo de saborizantes. Para el sabor a «aliñadas», al líquido de envasado citado anteriormente se añadió un extracto de tomillo (Dragoco, Holzminden, Alemania; 30 mg/100 mL líquido) y un extracto de hinojo (Haarmann & Reimer SAE, Parets del Valles, Barcelona; 8 mg/100 mL líquido). Para la obtención del sabor a anchoa se añadió glutamato monosódico (Orsan SA, Francia; 0,86 g/100 mL líquido).

2.2. Análisis físico-químicos de salmueras o jugos

Para las determinaciones de pH, acidez libre, acidez combinada y sal se utilizaron los métodos

usuales seguidos en nuestros laboratorios (Fernández-Díez *et al.*, 1985).

El color de salmuera se determinó como la diferencia de absorbancias a 440 y 700 nm ($A_{440}-A_{700}$) según el método de Montaña *et al.* (1988).

La determinación de polifenoles totales se realizó con el reactivo de Folin-Ciocalteu siguiendo el procedimiento de McDonald *et al.* (2001) con ligeras modificaciones. Se pusieron 20 μ L de salmuera o jugo, 480 μ L de agua desionizada y 0,5 mL del reactivo en un matraz aforado de 10 mL y, después de 3 minutos, se añadió 1 mL de solución acuosa de carbonato sódico al 20%. Finalmente, después de 1 hora de reposo a temperatura ambiente, se enrasó con agua desionizada y se midió la absorbancia de la mezcla a 760 nm frente a un blanco. Los resultados se expresaron como equivalentes de ácido cafeico (g/100 mL jugo).

2.3. Determinación de las características sensoriales del fruto

Las medidas de color (parámetros L^* , a^* , b^* ; índice i) y textura se llevaron a cabo, de forma objetiva, mediante los métodos instrumentales empleados habitualmente en nuestros laboratorios (Sánchez *et al.*, 1997). Como índice de color verde se empleó la relación $-a^*/b^*$ (Hayakawa and Timbers, 1977).

Las evaluaciones de sabor se hicieron generalmente mediante un pequeño panel de catadores (4-5 personas) de nuestro Departamento con amplia experiencia en el análisis sensorial de aceitunas. Para la comparación de las «aceitunas cocidas esterilizadas», elaboradas según el procedimiento propuesto, con las denominadas «green ripe olives» se utilizó el panel completo de catadores del Departamento.

2.4. Análisis estadístico

Los análisis de varianza (ANOVA) se llevaron a cabo utilizando el software STATISTICA versión 6.0 (Statsoft, 2001). Para la comparación de las medias se utilizó el test de Student-Newman-Keuls para un nivel de significación $p < 0,05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Aceitunas cocidas esterilizadas

Los datos obtenidos de las características físico-químicas y sensoriales fueron evaluados mediante análisis de varianza con objeto de conocer la influencia de los factores considerados (Tabla 1). Los valores de pH de las aceitunas deshuesadas fueron ligeramente superiores a los de las aceitunas enteras, aunque esta diferencia sólo fue estadísticamente significativa ($p < 0,05$) en el caso de hacer la determinación en el jugo. Como consecuencia de ello, tanto el color de salmuera como la

Tabla 1
Efectos de la forma de presentación de las aceitunas, salmuera de envasado y tiempo de almacenamiento sobre las características físico-químicas y sensoriales de aceitunas cocidas esterilizadas.

Efectos principales ^b	Características ^a						
	pH salmuera	pH jugo	Color salmuera ($A_{440}-A_{700}$)	Parámetro L^*	Parámetro $-a^*/b^*$	Polifenoles totales ^c	Textura (N/g)
Forma de presentación							
Entera (n=24)	7,53 \pm 0,21a	8,09 \pm 0,16a	2,43 \pm 0,26a	40,04 \pm 0,65b	-0,088 \pm 0,011a	0,31 \pm 0,02b	21,2 \pm 1,7a
Deshuesada (n=24)	7,71 \pm 0,23a	8,45 \pm 0,15b	3,01 \pm 0,25b	38,14 \pm 0,68a	-0,071 \pm 0,013b	0,17 \pm 0,01a	20,7 \pm 1,8a
Salmuera de envasado							
S1 (n=16)	6,89 \pm 0,23a	7,71 \pm 0,18a	1,72 \pm 0,15a	41,01 \pm 0,76c	-0,075 \pm 0,017a	0,21 \pm 0,02a	25,0 \pm 2,0c
S2 (n=16)	7,44 \pm 0,23b	8,17 \pm 0,15b	2,76 \pm 0,25b	39,75 \pm 0,71b	-0,080 \pm 0,016a	0,27 \pm 0,03a	20,3 \pm 1,9b
S3 (n=16)	8,55 \pm 0,17c	8,93 \pm 0,11c	3,69 \pm 0,32c	36,51 \pm 0,66a	-0,084 \pm 0,013a	0,24 \pm 0,03a	17,6 \pm 2,0a
Tiempo (días)							
0 (n=6)	9,37 \pm 0,15c	9,54 \pm 0,10c	0,50 \pm 0,09a	34,69 \pm 0,42a	0,050 \pm 0,016d	NA ^d	40,7 \pm 1,4c
3 (n=12)	7,74 \pm 0,27b	8,29 \pm 0,18b	2,95 \pm 0,32b	37,36 \pm 0,90b	-0,091 \pm 0,010bc	NA	16,8 \pm 1,1a
35 (n=12)	7,22 \pm 0,28ab	8,18 \pm 0,17b	3,15 \pm 0,31b	39,79 \pm 0,62c	-0,071 \pm 0,008c	0,26 \pm 0,02a	18,0 \pm 0,9ab
105 (n=12)	7,40 \pm 0,24ab	7,92 \pm 0,19a	3,08 \pm 0,31b	40,85 \pm 0,89c	-0,109 \pm 0,006b	0,23 \pm 0,03a	19,3 \pm 1,1b
330 (n=6)	6,90 \pm 0,29a	7,83 \pm 0,27a	2,89 \pm 0,34b	42,05 \pm 0,84d	-0,143 \pm 0,011a	0,21 \pm 0,01a	19,0 \pm 1,2b

^aValor medio \pm error estándar. En cada efecto, los valores de una columna con letras diferentes son significativamente distintos ($p < 0,05$). ^b n = número de casos considerados para el cálculo del valor medio y del error estándar. ^c Valores expresados como g ácido cafeico/100 mL jugo. ^dNA = no analizado.

luminosidad del fruto resultaron afectados. Pero, principalmente, hay que destacar la drástica eliminación de componentes hidrosolubles que provocó la etapa de deshuesado, como pone de manifiesto el menor contenido (casi la mitad) de polifenoles totales de las aceitunas deshuesadas en comparación con las enteras. Como se verá más adelante ello tuvo una clara influencia en el sabor. Asimismo, se puso de manifiesto que la textura de las aceitunas no cambió significativamente por efecto del deshuesado (Tabla 1).

Como era de esperar, la adición de salmueras de envasado con agentes alcalinizantes incrementó significativamente el pH del producto, pero ello no tuvo ningún efecto sobre el color verde (parámetro $-a^*/b^*$) del fruto. Por el contrario, favoreció la obtención de salmueras de envasado más oscuras (mayores valores de $A_{440}-A_{700}$) y aceitunas con menor luminosidad (parámetro L^*) y peor textura. La mayor textura de las aceitunas envasadas con el sistema S1 en comparación con las de S2 y S3 podría deberse a la presencia de calcio y al menor valor de pH. El valor medio obtenido en este caso (25,0 N/g) se encuentra dentro de los valores encontrados habitualmente en aceitunas negras oxidadas (20-29 N/g) (de Castro *et al.*, 2007).

El tratamiento térmico provocó una significativa disminución de pH (compárense valores a los 0 y 3 días de almacenamiento). Este hecho fue ya observado con anterioridad en aceitunas negras oxidadas (García *et al.*, 1994) y podría ser debida a la formación de ácidos orgánicos a partir de la degradación de azúcares y/o como consecuencia de la degradación de productos de reacciones de Maillard (van Boekel, 2001). Tampoco hay que descartar una disminución de pH como resultado de la saponificación de los grupos éster de las pectinas (Kratchanova *et al.*, 2004). Dichas hipótesis están siendo investigadas actualmente en nuestro Departamento. Otros productos en los que se ha reportado disminuciones de pH asociadas a tratamiento térmico son el café (Ginz *et al.*, 2000) y la leche (van Boekel, 1998).

Además del pH, otras características se vieron significativamente afectadas por la esterilización. El acusado oscurecimiento de la salmuera entre 0 y 3 días de almacenamiento puede atribuirse a reacciones de tipo Maillard y de autooxidación de fenoles. Ambas reacciones son favorecidas a alto pH (Martins *et al.*, 2001; Cilliers and Singleton, 1989). Paralelamente, las aceitunas ganaron en luminosidad, pero perdieron en color verde y textura. La disminución de esta última fue casi del 60%.

A lo largo del almacenamiento hubo también ligeros cambios en todas las características analizadas, que fueron estadísticamente significativos, salvo en el caso del color de salmuera (Tabla 1).

Las evaluaciones de sabor se hicieron en dos momentos distintos después del envasado: a los 10 días y al cabo de 1 año de almacenamiento (datos no mostrados). En la primera cata se puso de manifiesto que las aceitunas de la serie entera, independientemente del sistema de envasado, presen-

taban demasiado sabor a «cocinado» o a «caramelización» lo que hacía que dichas aceitunas fueran consideradas rechazables por el panel. En cuanto a las aceitunas deshuesadas, las envasadas con el sistema S1 fueron las mejores en sabor y consideradas aceptables por la mayoría de los catadores. Los catadores destacaron el sabor de estas aceitunas como muy parecido al de las aceitunas negras oxidadas, lo que resulta lógico considerando que los procesos de elaboración en ambos casos (sin incluir la fase de ennegrecimiento de las últimas) son similares. Sin embargo, las muestras con el sistema S3 fueron claramente rechazables al mostrar demasiado sabor y olor a «producto caramelizado». La mejora de sabor de la serie deshuesada en relación con la entera se debe presumiblemente a la mayor eliminación, durante la etapa de lavado, de compuestos fenólicos (como queda reflejado en el contenido de polifenoles totales del producto envasado, Tabla 1) y de otros compuestos relacionados directa o indirectamente (p.ej. precursores de reacciones de Maillard) con el sabor. En la cata efectuada después de 1 año, se obtuvo los mismos resultados, aunque aparentemente las diferencias de sabor entre las aceitunas enteras y deshuesadas, para un mismo sistema de envasado, fueron menores.

De los resultados anteriores, se puede proponer el siguiente método para la elaboración de «aceitunas cocidas esterilizadas» de buena calidad: «cocido» normal con solución de NaOH ($\approx 2\%$, p/v), seguido de dos lavados consecutivos con agua de 4 y 14 h de duración, deshuesado del fruto, lavado de 4-7 h de duración, envasado con una solución compuesta de NaCl al 6% (p/v) y $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 0,2% (p/v), almacenamiento en refrigeración durante 2-3 días y, finalmente, esterilización a 121 °C durante 15-20 min.

El volumen de aguas residuales generado por este sistema sería similar al obtenido por el sistema tradicional de elaboración con fermentación (estilo español), ya que el mayor número de lavados del primero (3 frente a 1) queda compensado por la generación de otras aguas residuales en el segundo (salmuera de fermentación, lavado de acondicionamiento antes del envasado), con la ventaja de que no se vierte sal.

Por otro lado, el producto obtenido por este procedimiento fue comparado con el denominado «green ripe olives» elaborado de la forma usual con un total de 10 lavados (véase PARTE EXPERIMENTAL). Ambos fueron preparados a partir de la misma materia prima, con «cocidos» idénticos y los mismos líquidos de envasado y tratamientos de esterilización. Como era de esperar, el menor número de lavados del primer producto se refleja en un valor mayor de acidez combinada que, a su vez, explica el mayor valor de pH (Tabla 2). Sin embargo, es de destacar el mismo nivel de polifenoles totales en los dos productos, lo que explicaría, al menos en parte, que el panel de catadores no manifestara una preferencia significativa por uno u otro producto. Como consecuencia del mayor valor de pH del

Tabla 2
Comparación de las características físico-químicas y sensoriales de aceitunas cocidas esterilizadas (método propuesto con 3 lavados) y las elaboradas como «green ripe olives» (método tradicional con 10 lavados). Análisis a los 2 meses de almacenamiento.

	Método propuesto	Método tradicional
Características físico-químicas		
pH ^a	7,53	5,80
Acidez libre (% ácido láctico) ^a	0,06	0,06
Acidez combinada (N) ^a	0,047	0,029
Sal (% NaCl) ^a	3,67	3,69
Polifenoles totales (% ácido cafeico) ^b	0,15	0,15
Humedad (%; fruto fresco)	72,6	70,8
Grasa (%; fruto fresco)	19,0	20,0
Características sensoriales		
Textura (N/g)	37,1	44,0
Luminosidad (L*)	46,07	47,62
Color verde (-a*/b*)	0,023	-0,095
Color de salmuera (A ₄₄₀ -A ₇₀₀)	1,43	0,78
Sabor (preferencia)	6/13	7/13

^a Análisis realizado en salmuera. ^b Análisis realizado en jugo.

jugo antes del tratamiento térmico, a saber, 8,1 en nuevo producto frente a 6,9 en el tradicional (datos no mostrados), el primero presentó una textura ligeramente inferior y un color de salmuera más acusado, pero el color verde fue más intenso. Finalmente, hay que hacer notar que las características sensoriales del nuevo producto fueron mejores que las obtenidas para el mismo producto en la campaña anterior (2005/2006), lo que puede atribuirse al mejor estado inicial (menos «molestado») de las aceitunas empleadas en esta campaña (2006/2007).

3.2. Aceitunas cocidas pasterizadas

Al igual que en el producto anterior, los datos obtenidos fueron analizados mediante análisis de varianza considerando ahora como factores el tipo de presentación (fruto entero o deshuesado) y el tiempo de almacenamiento (Tabla 3).

El pH fue ligeramente mayor en las aceitunas enteras como resultado de su mayor contenido en lejía residual o acidez combinada. Por otro lado, no hubo cambios significativos de este parámetro a lo largo del tiempo de almacenamiento, lo que indicó que el tratamiento de pasterización fue efectivo para la obtención de un producto estable desde el punto de vista microbiológico.

Respecto al color de las salmueras, aunque el parámetro A₄₄₀-A₇₀₀ aumentó ligeramente con el tiempo, este incremento no fue estadísticamente significativo ($p < 0,05$). Los valores de dicho parámetro fueron en todo momento superiores al límite recomendado (0,23 UA) para salmueras de envasado de aceitunas verdes estilo español (Montaño *et al.*, 1988).

El color del fruto una vez envasado, debido al pH ácido del medio, cambió en pocos días desde verde a amarillo-verdoso, con un incremento en el valor del índice de color *i*. A partir de 50 días de al-

Tabla 3
Efectos de la forma de presentación de las aceitunas y del tiempo de almacenamiento sobre las características físico-químicas y sensoriales de aceitunas cocidas pasterizadas.

Efectos principales ^b	Característica ^a				
	pH salmuera	Acidez combinada (N)	Color salmuera (A ₄₄₀ -A ₇₀₀)	Índice de color (<i>i</i>) ^c	Textura (N/g)
Forma de presentación					
Entera (n=8)	4,50 ± 0,09b	0,063 ± 0,003b	0,40 ± 0,09a	26,7 ± 0,7b	34,5 ± 0,9a
Deshuesada (n=8)	4,21 ± 0,05a	0,041 ± 0,001a	0,41 ± 0,02a	22,9 ± 0,8a	33,2 ± 1,8a
Tiempo (días)					
20 (n=4)	4,28 ± 0,11a	0,046 ± 0,009a	0,31 ± 0,12a	22,7 ± 1,9a	35,4 ± 1,3a
50 (n=4)	4,55 ± 0,20a	0,056 ± 0,013a	0,37 ± 0,01a	25,7 ± 1,6b	34,7 ± 0,1a
150 (n=4)	4,36 ± 0,19a	0,054 ± 0,011a	0,40 ± 0,03a	25,5 ± 1,5b	34,9 ± 1,1a
370 (n=4)	4,22 ± 0,09a	0,052 ± 0,010a	0,53 ± 0,09a	25,2 ± 2,5b	30,3 ± 2,4a

^a Valor medio ± error estándar. En cada efecto, los valores de una columna con letras diferentes son significativamente distintos ($p < 0,05$). ^b n = número de casos considerados para el cálculo del valor medio y del error estándar. ^c $i = (4R_{635} + R_{590} - 2R_{560})/3$ siendo R₆₃₅, R₅₉₀ y R₅₆₀ los valores de reflectancia a 635, 590 y 560 nm.

macenamiento no hubo cambios significativos en dicho índice, que alcanzó un valor $>25,0$. Hay que hacer notar que en el caso del producto tradicional fermentado, var. Manzanilla, un valor del índice i entre 23,7-26,8 se correlaciona con un color aceptable del fruto (Sánchez *et al.*, 1985). Las aceitunas deshuesadas, en comparación con las enteras, mostraron menores valores del índice de color. Ello podría atribuirse a un mayor oscurecimiento del fruto que, a su vez, estaría provocado por una mayor cantidad de oxígeno disuelto y de espacio de cabeza dentro del envase.

Por otra parte, la textura no resultó afectada significativamente ni por el deshuesado ni por el tiempo de almacenamiento (Tabla 3).

Las dos evaluaciones de sabor realizadas, a los 20 días y al año de almacenamiento, pusieron de manifiesto las mismas conclusiones en cuanto al sabor (datos no mostrados). Los miembros del panel destacaron que el producto deshuesado presentaba mejor sabor al poseer menor gusto a "cocinado" en comparación con las aceitunas enteras. Ello se puede atribuir a una mayor eliminación de compuestos relacionados con el sabor, ya sea directamente, como polifenoles, o indirectamente, como es el caso de azúcares reductores y aminoácidos que son capaces de generar tales compuestos por reacción de Maillard durante el tratamiento térmico de pasterización. Finalmente, la adición de saborizantes (extractos de tomillo e hinojo, glutamato monosódico), en general, fue considerada favorable por los miembros del panel, ya que conseguía enmascarar parcial o totalmente el mencionado sabor a «cocinado».

4. CONCLUSIONES

De lo anterior puede concluirse que la elaboración de aceitunas cocidas esterilizadas con un sabor similar al producto denominado "green ripe olives", pero con un número razonable de lavados, es factible si se realiza un deshuesado del fruto durante la etapa de lavado. La adición de agentes alcalinizantes al líquido de envasado con objeto de mantener el color verde inicial de las aceitunas no consigue evitar la pérdida de dicho color que ocurre como consecuencia del tratamiento térmico de esterilización. Además, el empleo de agentes alcalinizantes no resulta recomendable ya que produce sabores indeseables y líquidos de gobierno demasiado oscuros.

La elaboración de aceitunas cocidas pasterizadas puede realizarse siguiendo el mismo esquema, con la diferencia (además del uso de pasterización en lugar de esterilización) del empleo de aguas de lavado acidificadas. Nuevamente, la inclusión de la operación de deshuesado, al favorecer la eliminación de compuestos hidrosolubles relacionados con el sabor, es recomendable para la obtención de un producto con mejor sabor y, por tanto, de mejor calidad. Este tipo de proceso de elaboración podría ser especialmente interesante para la preparación

rápida de productos con diferentes sabores (aliños, anchoa, etc.) cuya base sea la aceituna, ya que el ligero sabor a «cocinado» que imparte la pasterización quedaría enmascarado por los saborizantes añadidos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación AGL2003-03552 financiado por la CICYT-FEDER.

BIBLIOGRAFIA

- Brenes M, García P. 2005. Elaboración de aceitunas denominadas «Green ripe olives» con variedades españolas. *Grasas Aceites* **56**, 188-191.
- Cilliers J.J.L, Singleton V.L. 1989. Nonenzymic autoxidative phenolic browning reactions in a caffeic acid model system. *J. Agric Food Chem.* **37**, 890-896.
- Clydesdale F.M, Goodman A.W, Francis F.J. 1971. The effect of a phosphate buffer and magnesium carbonate on quality attributes of cooked green vegetables. *J. Milk Food Technol.* **34**, 78-81.
- Codex Alimentarius. 1981. Norma del Codex para las aceitunas de mesa. Codex Stan 66-1981 (Rev. 1-1978). Vol. 5º. 1995. COI. 1994. Las aceitunas de mesa. Consejo Oleícola Internacional, Madrid.
- De Castro A, García P, Romero C, Brenes M, Garrido A. 2007. Industrial implementation of black ripe olive storage under acid conditions. *J. Food Eng.* **80**, 1206-1212.
- De Lorenzo C, González M, Iglesias G, Lázaro E, Valiente C, Blázquez N, Vergara G. 2000. La aceituna de Campo Real, IMIA (Ed), Madrid.
- Fernández-Díez M.J, Castro R, Fernández A.G, Cancho F.G, Pellissó F.G, Vega M.N, Moreno A.H, Mosquera I.M, Navarro L.R, Quintana M.C.D, Roldán F.S, García P.G, Castro A. 1985. Biotecnología de la aceituna de mesa, CSIC (Ed), Madrid.
- García P, Brenes M, Garrido A. 1994. Effects of pH and salts on the firmness of canned ripe olives. *Sci. Aliment.* **14**, 159-172.
- Ginz M, Balzer H.H, Bradbury A.G.W, Maier H.G. 2000. Formation of aliphatic acids by carbohydrate degradation during roasting of coffee. *Eur. Food Res. Technol.* **211**, 404-410.
- Hayakawa K, Timbers G.E. 1977. Influence of heat treatment on the quality of vegetables: changes in visual green color. *J. Food Sci.* **42**, 778-781.
- Kratchanova M, Slavov A, Kratchanov C. 2004. Interaction of pectin with amino acids and other amino compounds in aqueous solution. *Food Hydrocol.* **18**, 677-683.
- Marsilio V. 1993. Producción, elaboración y reglamentación de las aceitunas de mesa en Italia. *Olivae* **49**, 6-16.
- Martins S.I.F.S, Jongen W.M.F, van Boekel M.A.J.S. 2001. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modeling. *Trends Food Sci. Technol.* **11**, 364-373.
- McDonald S, Prenzler P.D, Antolovich M, Robards K. 2001. Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts. *Food Chem.* **73**, 73-84.
- Ministerio de la Presidencia. 2001. Real decreto 1230/2001, de 8 de noviembre, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y venta de las aceitunas de mesa. BOE 279/2001.

- Montaño A, Rejano L, Sánchez A.H. 1986. Proceso rápido de elaboración de aceitunas verdes aderezadas. *Grasas Aceites* **37**, 141-147.
- Montaño A, Sánchez A.H, Rejano L. 1988. Método para la determinación del color en salmueras de aceitunas verdes de mesa. *Alimentaria* **193**, 79-83.
- Navarro T, de Lorenzo C, Pérez R.A. 2004. SPME análisis of volatile compounds from unfermented olives subjected to thermal treatment. *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 812-817.
- Olano A, Martínez-Castro I. 1996. Nonenzymatic browning en Nolle LML (Ed.) *Handbook of Food Analysis* 1683-1721. Dekker, New York.
- Sánchez A.H, Rejano L, Montaño A. 1985. Determinaciones del color en las aceitunas verdes aderezadas de la variedad Manzanilla. *Grasas Aceites* **36**, 258-261.
- Sánchez A.H, Montaño A, Rejano L. 1997. Effect of preservation treatment, light, and storage time on quality parameters of Spanish-style green olives. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3881- 3886.
- Statsoft. 2001. Statistica for Windows (Computer Program Manual), Tulsa, OK, USA.
- USDA. 1983. United States Standards for Grades of Canned Ripe Olives. <http://www.ams.usda.gov/standards/cnoliver.pdf>
- van Boekel M.A.J.S. 1998. Effect of heating on Maillard reactions in milk. *Food Chem.* **62**, 403-414.
- van Boekel M.A.J.S. Kinetic aspects of the Maillard reaction: a critical review. 2001. *Nahrung* **45**, 150-159.

Recibido: 9/2/07
Aceptado: 3/4/07