

El proceso de desamarizado de la aceituna

POR MARIELA MALDONADO

CONICET Argentina. INTA EEA Mendoza.

Generalmente el desamarizado de las aceitunas verdes de mesa se realiza con el objeto de disminuir el amargor conferido por el glucósido oleuropeína. Además es su objetivo secundario el de permeabilizar la epidermis y la pulpa y tornarla permeable a los solutos que deben entrar y salir para la formación del medio de cultivo. En ese medio de cultivo ocurrirá luego una fermentación eminentemente láctica.

El estudio de los procesos difusionales durante varios años no solo ha arrojado luz sobre la velocidad de entrada de sodio, sino que ha permitido, conociendo los constituyentes de la matriz de la aceituna presentar a manera de modelo los cambios más elementales que se van produciendo en la aceituna desde el punto de vista físico-químico, que son presentados de manera dinámica y sencilla.

Inicialmente, las pectinas de la laminilla media en las aceitunas forman cadena enrolladas ligada por puente calcio: esto se podría mostrar esquemáticamente como en la se muestra en la Figura 1; la adhesión célula-célula es controlada por los Ca^{+2} , el

cual es removido y reemplazado por los iones Na^+ durante el desamarizado, lo que se traduce en una reducción de la firmeza.

Al principio del tratamiento con soda, el NaOH entra en contacto con la superficie de la piel y demora cierto tiempo en remover la cera epicuticular, facilitando así la difusión hacia el interior de la pulpa. El desamarizado demora entre 7 y 8 horas y se consume aproximadamente el 37% de la concentración de soda inicial y a veces más. En una lejía de 2,5% el valor final luego de 7,5 horas disminuye a 1,5% NaOH , aproximadamente. En paralelo, el pH inicial de la aceituna de 5 asciende a pH 12.

La lejía es una solución electrolítica de iones sodio y oxidriliones completamente disociados (Ver Fig. 2). Las especies disociadas tienen distinta carga eléctrica de acuerdo a su nivel de dilución. Tienen distinto grado de solvatación. Consecuentemente su afinidad y distinta capacidad de combinación diferencial y selectiva con los componentes de la matriz de la aceituna (pectinas, ácidos grasos, taninos, etc.), como también tienen diferen-



Figura 1. Esquema simple de las pectinas de la pared celular de las aceitunas.

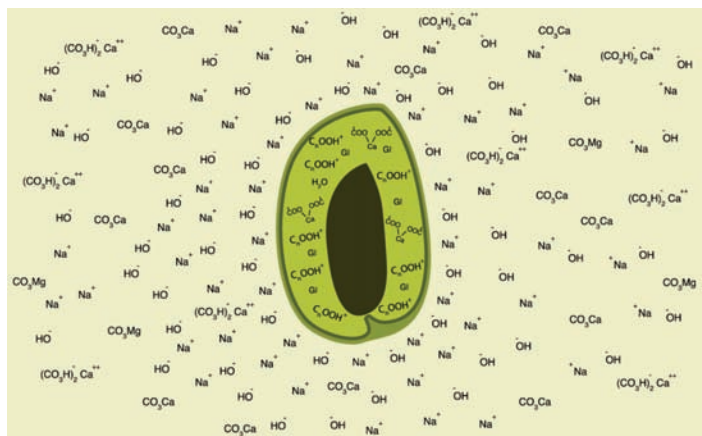


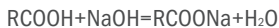
Figura 2. Colocación de las aceitunas en la solución de lejía.

te tamaño de partícula. Por lo tanto debido a su grado de selectividad de combinación, reactividad y tamaño particular se puede asumir que cada partícula tiene una difusión diferencial.

Probablemente cuando el ión hidroxilo difunde dentro de la célula de la epidermis de la aceituna reacciona formando agua con los protones hidrógeno, provenientes de los grupos carboxilos de los ácidos grasos y de la hidrólisis de la oleoeuropeína, pectinas, etc., hidratando parcialmente las aceitunas durante el desamarizado. De esta manera el ión hidroxilo es el ión verdaderamente reactivo. Un análisis de la difusión basado en este ión debiera incluir el término de reacción de la segunda ley de Fick

Por otro lado los iones sodio también reaccionan con los ácidos grasos pero no se transforma en una especie que desaparece. Por esta razón se puede seguir su difusividad en términos de difusión total en el espacio teniendo en cuenta que puede estar libre o combinado.

Basado en estas consideraciones, la reacción general que ocurre entre los ácidos grasos de la cutícula y de las células puede proponerse de manera general como:



La Fig. 3 muestra la variación de la concentración del ión sodio dentro de la pulpa durante el tratamiento con lejía. Las distancias representan la localización del punto medio de cada muestra desde el carozo hacia la epidermis.

El promedio inicial de concentración de sodio en el fruto fue de 0,0045 meq Na/g de aceituna. La figura muestra un incremento progresivo en la concentración con el tiempo en todas las secciones. Como es de esperar el aumento es más pronunciado en la zona cercana a la superficie. Al final del desamarizado la concentración promedio de Na en la aceituna fue de 0,305 meq. Na/g, con un mínimo de 0,200 meq Na/g en la zona más cercana al carozo y 0,395 meq Na/g en la zona que contiene la epidermis. Lo mismo pasa con el calcio por la concentración elevada de sales de Ca en el agua (dureza). Por esta razón el contenido de calcio que se midió tanto en el líquido como en la pulpa y mientras en este fue disminuyendo en la pulpa aumentó pero mas levemente.

La concentración de calcio en el líquido disminuyó de 29,12 meq Ca /l a 24,40 meq Ca/l al final del desamarizado. La concentración de calcio en la lejía se debe a la presencia de sales nativas como

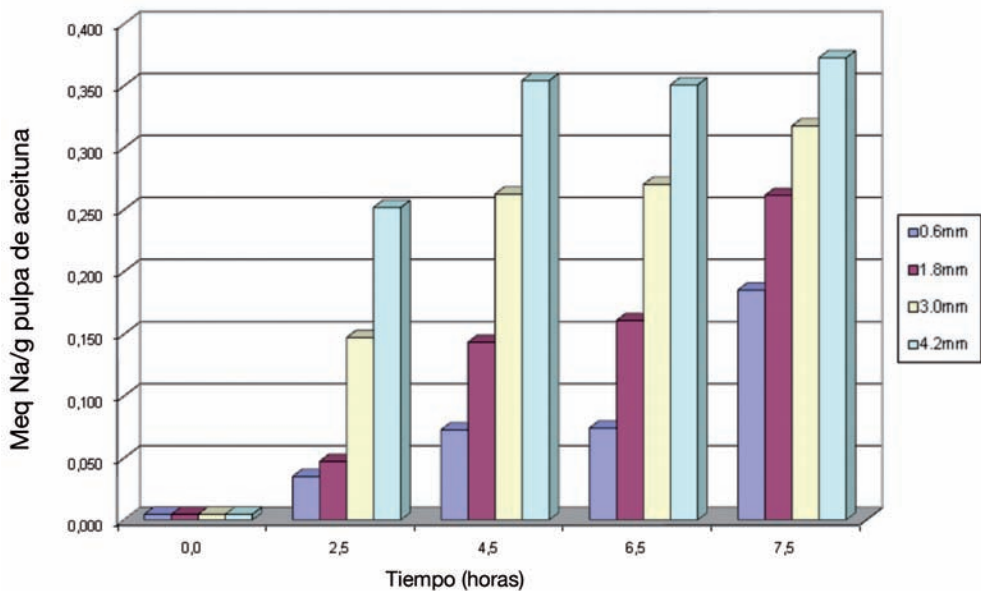


Figura 3. Distribución de sodio en la aceituna a distintas horas y distancias desde carozo a epidermis durante el tratamiento alcalino.

el CaCO_3 ; $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})$ y SO_3Ca presente en la dureza del agua con que se prepara la soda. Como este calcio difundió hacia el interior de la pulpa se observa un suave incremento en la pulpa, siendo más acentuado cerca de la epidermis que en las regiones cercanas al carozo. La difusión de calcio en la pulpa fue dos ordenes de magnitud menor que la difusión de sodio. La concentración de calcio en la pulpa aumentó de $0,018\ 023\text{Meq Ca/g}$ a solo $0,023\text{Meq Ca/g}$ y ocurrió debido al gradiente de concentración en el liquido de tratamiento siendo este gradiente menor que el de sodio existente en la lejía.

Los coeficientes resultaron par el sodio en la pulpa: $6,25\ 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ y para la piel $7,58\text{x}\ 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ para piel. En ambos casos el coeficiente de difusión de Na fue mayor que el de Ca que mostró valores de $5,16\text{x}\ 10^{-10}$ y para la piel de $6,26\text{x}\ 10^{-12}$.

La difusión podría facilitarse por el radio iónico más pequeño del sodio: $0,95^\circ\text{A}$ respecto del Ca: $0,99^\circ\text{A}$ para el Ca^{+2} , teniendo en cuenta que este último se encuentra en diferentes formas como CO_3Ca en estado coloidal muy poco soluble en agua y de radio particular mucho mayor por no estar disociado, luego el Ca^{+2} que entraría es el del bicarbonato de calcio en forma disociada. Otro factor a tener en cuenta es la electronegatividad de dichos iones: $0,93$ para el Na y $1,0$ para el calcio. Por esto el calcio tiende a establecer un tipo de unión más fuerte con los COO^- de las pectinas que el sodio, pero estos últimos entran en competencia por estar en mayor cantidad. En definitivas ambos iones difunden hacia el interior interaccionando de diferentes maneras con las paredes y canales de la pared celular

Como se mencionó, el contenido inicial de calcio sería el responsable de la firmeza de la aceituna, la cual disminuye durante el desamarizado de $375\ \text{gf}$ a $235\ \text{gf}$ en $7,5$ horas.

Cuando las aceitunas son inicialmente colocadas

en la soda, los iones se encuentran con la cutícula que forma una barrera no polar y de naturaleza lipofílica constituida por ceras, cutina, celulosa, pectinas ácido cratecolico, ácido eleanólico, hidrocarburos, etc. y debe ser disuelta en primera instancia por el NaOH. Una vez sorteada esta barrera, el flujo de difusión comienza a ser controlada por la estructura de la piel y de la pulpa como por la concentración de iones.

El pH inicial de la aceituna es ácido pH:5 por la alta concentración de ácidos grasos, y presencia de otros ácidos como el ácido málico, cítrico, oxálico y otros. Los mismos confieren una carga eléctrica positiva a la aceituna, en un principio aislada de la solución por medio de la cutícula. Luego que los iones hidroxilos (representados en la zona cercana a la aceituna como una carga negativa) han disuelto la cutícula exponen la carga positiva del interior de la aceituna. (Ver Fig. 4). De allí que reaccionan con las pectinas de la pared celular de la epidermis formando agua con los protones hidrógeno de los grupos carboxilos y simultáneamente abriendo camino para la difusión de los iones Na^+ hacia el interior de la pulpa, donde se combina con grupos COO^- de las pectinas, ácidos grasos formando jabones, ácidos orgánicos formando una distribución de carga como se muestra en la figura.

Debido a la competencia de los iones Na^+ con el Ca^{+2} de las pectinas, estas pierden su forma espiralizada provocando el desenrollamiento y generando una estructura más lineal y más laxa

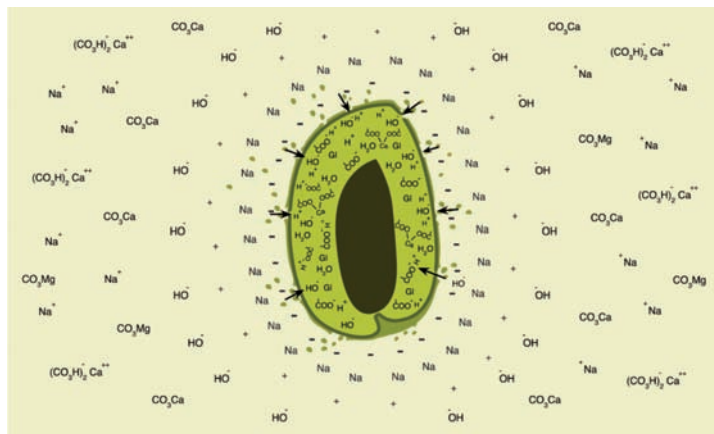


Figura 4. Modelo sencillo del ordenamiento y entrada de los iones una vez que se disuelve la capa cerosa. Gl indica glucosa.

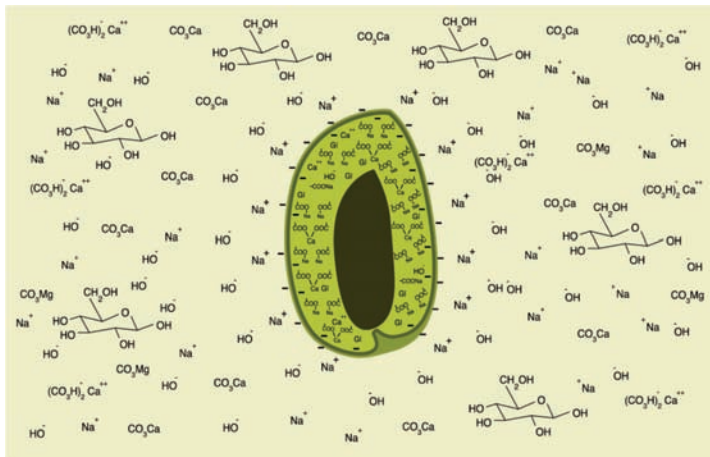


Figura 5. Salida de azúcares reductores y acetina con exceso de carga negativa al final del tratamiento alcalino.

que provoca el ablandamiento del fruto. Así todo el porcentaje de calcio de iones Ca^{+2} es pequeño, pero suficiente como para generar el ablandamiento. También la pérdida de firmeza está asociada a la disrupción de la estructura del tejido, lo que facilita la difusión de azúcares solubles y de otros compuestos producto de la ruptura de la oleuropeína, compuestos fenólicos y demás hacia fuera del fruto.

Al reaccionar con los componentes de la pared celular y demás la carga positiva que tenía la acetina va decreciendo, incrementándose el pH hasta llegar a la neutralidad donde la mayoría de los grupos COO^- se encuentran ionizados. Durante este proceso que ocurre en el interior, la distribución de carga en la superficie se ordenaría en forma dinámica como se muestra en la siguiente figura. Luego el exceso de iones hidroxilos incrementa el pH a 12, el cual luego durante el proceso fermentativo volverá a ser revertido por la actividad microbiana hasta pH cercano a 4,5.

La pérdida de azúcares reductores (ver Fig. 5) durante el desamarizado es aproximadamente de un 26% del contenido inicial de azúcares reductores. Una fracción importante del remanente también se perderá durante los lavados. Por esta razón tanto el tratamiento alcalino como los lavados deben ser cuidadosamente controlados para evitar una pérdida total de los azúcares que son utilizados como fuente de

carbono por las bacterias lácticas.

Se ha dicho que el desamarizado modifica los polisacáridos de la pared celular, rompiendo enlaces y degradando azúcares. En contraste con esta hipótesis se propone que lo que podría ocurrir es el incremento de moléculas reductoras debido a la degradación de la cadena hidrocarbonada en medio alcalino. En estas condiciones muchas moléculas de longitud más corta con

poder reductor podrían formarse a partir la glucosa, lo que debería ser verificado mediante más estudios.

Bibliografía

1. MARIELA B. MALDONADO, CARLOS A. ZURITZ, RODOLFO G. WUILLOUD, CARLOS R. BAGETA, JORGE TERRENI, MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ. 2010. "A simple model of the diffusion phenomena taking place during the debittering process of green table olives". *Journal of Fats and Oils. Revista Grasas y Aceites*. 62 (1), enero-marzo, 39-48
2. WHITTEN, K.H. y GAILEY, K. L. 1988. *Química General*. Interamericana. México DF.
3. JIMÉNEZ, A.; GUILLÉN, R.; SÁNCHEZ, C.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J; and HEREDIA, A. 1995. "Changes in texture and cell wall polysaccharides of olive fruit during Spanish Green Olive processing". *J. Agric. Food Chem.* 43, 2240-2246.
4. MALDONADO, M.B.; ZURITZ, C.A.; and ASSOF, M. 2008(a). "Diffusion of glucose and sodium chloride in green olives during curing as affected by lye treatment". *J. Food Eng.* 84, 224-230.
5. MALDONADO, M.B.; ZURITZ, C.A.; and MIRAS, N. 2008(b). "Influence of brine concentration on sugar and sodium chloride diffusion during the processing of the green olive variety Arauco". *Grasas y Aceites*. 59, 265-271.