

## Orujos de dos fases almacenados en balsas

Por **Álvaro E. Ramos Hinojosa** y **M<sup>a</sup> Victoria Ruiz Méndez\***

Instituto de la Grasa.CSIC. Avda. P. García Tejero, 4 - 41012 - Sevilla. E mail: [mvruiz@cica.es](mailto:mvruiz@cica.es)  
Telf. 954 690110. Fax: 954 691262

### RESUMEN

#### Orujos de dos fases almacenados en balsas.

Durante la campaña 1999-2000 se han tomado muestras reales de orujo de balsas de almacenamiento, cada mes hasta un máximo de 5 meses, y de lotes de orujo de dos fases almacenados en el laboratorio, en recipientes cerrados y abiertos, a 36° C durante 0, 2, 4 y 6 meses, correspondientes a masas centrifugadas una y dos veces (repasada). Se han analizado la humedad y riqueza grasa de las muestras y la acidez, composición en ácidos grasos, compuestos polares y triglicéridos de los aceites extraídos con disolvente.

Los resultados indican que no es aconsejable el almacenamiento del orujo de dos fases en balsas por un tiempo superior a dos meses ya que podría suponer un serio detrimento a la calidad del aceite obtenido, siendo mayor en aquellos de masas centrifugadas dos veces (repasadas) y, sobre todo, en las zonas superficiales, por lo que las balsas deberían tener una relación superficie/volumen lo menor posible.

**PALABRAS-CLAVE:** : *Aceite de orujo - Ácidos grasos - Compuestos polares - Orujos de dos fases - Triglicéridos.*

### SUMMARY

#### Two phases olive pomace stored in ponds.

During the harvesting period 1999-2000, real samples of two phases olive pomace were taken from storage ponds in two extraction facilities located in Southern region of Spain, every month until a maximum of five months. In addition, lots of two phases olive pomace and second-centrifuged two phases olive pomace were divided in closed recipients and, also, in opened recipients, and were stored in laboratory at 36°C for 0, 1, 2, 4 and 6 months. Samples were analysed for moisture and fat content, and solvent-extracted; the resulting oils were analysed for acidity, fatty acid composition, polar compounds and triglycerides.

The results indicate that oil deterioration increases throughout the storage period, particularly those oils extracted from surface and from second-centrifuged two phases olive pomace. The surface/volume ratio in the ponds should be as low as possible. Special attention should be paid to the storage of two phases olive pomace, establishing a maximum of two months in all cases.

**KEY-WORDS:** *Fatty acid - Polar compounds - Pomace olive oil - Triglycerides - Two phases olive pomace.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Se denomina "orujo de oliva" al subproducto sólido obtenido en la extracción de aceite de oliva y que está formado por trozos de piel, pulpa, hueso y almendra. Del peso de la aceituna, la pulpa representa un 70-90%, el hueso un 9-27% y la semilla un 2-3%. Actualmente se dan tres tipos de orujo de oliva según sea el sistema de extracción al que se somete la

aceituna: orujo de prensa, orujo de sistema continuo con separación centrífuga de tres fases (aceite, alpechín y orujo), al que se denomina "orujo de tres fases", y orujo procedente del sistema con separación continua de dos fases (aceite y orujo –en el que se encuentra absorbida el agua de vegetación de la aceituna– sin producción de alpechín al no necesitar aporte de agua para el centrifugado) u "orujo de dos fases" (Alba *et al.*, 1994). A este subproducto de las almazaras aún se le consigue extraer entre un 50 - 70% del aceite que contiene sometiéndolo, fresco o almacenado, a una segunda centrifugación en un 'decanter' (Alba *et al.*, 1996).

Mientras que los orujos tradicionales tenían una humedad entre 25 y 30% en sistema de prensas y 45% en centrifugas de 3 fases, los orujos de dos fases tienen una humedad cercana al 70%, están más agotados y contienen una cierta cantidad de azúcares como consecuencia de la presencia del agua de vegetación. Para ser sometidos a un proceso de extracción con disolvente se ha hecho necesario modificar las operaciones básicas de transporte, almacenamiento y secado, encareciendo el procesamiento a la vez que disminuyen los beneficios en materia grasa. En particular, el almacenamiento se lleva a cabo en balsas abiertas impermeabilizadas y en campañas de gran producción, el tiempo que pasan a la intemperie puede ser superior a 4 meses.

El objetivo de este estudio ha sido comprobar la evolución de las características de los orujos como materia prima para las extractoras durante el almacenamiento en balsas y la del aceite obtenido de ellos, tomando muestras en dos balsas correspondientes a dos extractoras del sur de España. Se han analizado la humedad y riqueza grasa de los orujos así como la acidez, composición en ácidos grasos, fracción de compuestos polares y triglicéridos de los aceites obtenidos. Se han comparado los resultados con los obtenidos de muestras sometidas a condiciones de almacenamiento similares en el laboratorio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Muestras tomadas de las balsas

A lo largo de la campaña 2000 se tomaron muestras (25 kg aproximadamente) de orujo de las balsas

de almacenamiento, tanto de la parte superior como de la interior, de dos extractoras del sur de Andalucía, cada mes hasta un máximo de 5 meses. Las muestras fueron analizadas, secadas y extractadas mediante el método de Soxhlet con hexano, en un lapso de tiempo no superior a una semana. El aceite se almacenó a  $-18^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis.

### Muestras almacenadas en el laboratorio

Un lote de 20 kg de orujo de aceitunas del sistema de dos fases y 20 kg de su correspondiente centrifugado por segunda vez, se repartieron por duplicado en recipientes de aproximadamente 1 kg, tanto en recipientes cerrados como en recipientes abiertos, que se almacenaron a  $36^{\circ}\text{C}$  durante los siguientes periodos de tiempo: **0, 1, 2, 4, 6 meses.**

Después del almacenamiento, las muestras se secaron en estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  y el aceite se obtuvo mediante el método de extracción Soxhlet con hexano.

### Análisis de las muestras

A las muestras de orujo recogidas en las balsas de las extractoras y a las almacenadas en estufa en el laboratorio se les determinó la humedad y materias volátiles según el método indicado en la norma UNE 55-031-73, así como el contenido en materia grasa total, siguiendo el procedimiento especificado en el Anexo XV del Reglamento CEE 2568/91. Siguiendo los procedimientos establecidos en el citado Reglamento, a las muestras de aceites obtenidas se le han realizado los siguientes análisis: grado de acidez (según Anexo II) y determinación de ácidos grasos por cromatografía gaseosa (según Anexo X).

Por otra parte, se ha analizado el contenido en fracción polar siguiendo la metodología propuesta para grasas de frituras, Método 2.507 (IUPAC, 1987). Brevemente, el método consiste en la separación en columna de sílice de 1 gramo de grasa en condiciones bien normalizadas. Mediante la elución con éter de petróleo:éter etílico 87:13, se obtienen los triglicéridos no alterados y en una posterior elución con éter etílico se recogen los compuestos más polares, donde se encuentran los compuestos de polimerización, oxidación e hidrólisis de los triglicéridos y, por tanto, los triglicéridos oxidados y los diglicéridos, determinándose ambas fracciones gravimétricamente.

Sobre la fracción de triglicéridos no alterados se ha procedido a la determinación de la composición porcentual de triglicéridos aplicando el Método 2.324 (IUPAC, 1987).

La fracción minoritaria eluída con éter etílico, que contiene todos los compuestos con mayor polaridad que los triglicéridos no alterados, se ha separado en sus componentes mayoritarios siguiendo el método propuesto por Dobarganes *et al.* (1988). Para ello, la fracción se redissuelve en tetrahidrofurano, hasta una

concentración de 5-10 mg/mL. A continuación, 10  $\mu\text{L}$  de muestra así preparada se inyectan en un cromatógrafo líquido HP-1050 utilizando dos columnas de PL-gel Hewlett-Packard 100 y 500 Å, conectadas en serie, de 30 x 0,75 cm (diámetro interior), utilizando un detector de Índice de Refracción HP-1047A, siendo la fase móvil tetrahidrofurano, con un flujo de 1 mL/min.

La cuantificación de los distintos grupos de compuestos se lleva a cabo a partir de su porcentaje sobre el área total obtenida, ya que cada uno de los picos cromatográficos corresponde a un complejo grupo de compuestos y se asume la igualdad de los factores de respuesta.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar cabe destacar la dificultad de la toma de muestras de las balsas de almacenamiento. Aunque siempre se intentaban tomar en un mismo punto, el más alejado de la zona de vaciado, el movimiento en el interior de la balsa no garantiza que las muestras se correspondan de una toma a otra. El aspecto del orujo en la parte superior de la balsa es distinto al que presenta en el interior: la superficie se oscurece rápidamente y disminuye su volumen durante el almacenamiento, formando una costra seca tanto más consistente cuanto mayor es el tiempo de almacenamiento. En la Tabla I se recogen las características de las muestras de orujo tomadas en las balsas de las extractoras. Desde un primer momento la humedad que presentaban las costras superficiales de las balsas era menor a la que presentaban las muestras obtenidas de la parte inferior, y por ello el contenido en materia grasa aparece incrementado. Las diferencias encontradas en los valores de estas determinaciones durante el periodo de tiempo analizado se pueden atribuir a las circunstancias climáticas y meteorológicas a las que están expuestas las balsas.

La acidez del aceite es un parámetro de especial interés, no sólo porque pone de manifiesto su alteración hidrolítica, sino también porque repercute en las pérdidas en el proceso de refinación que este aceite pueda sufrir. Como se puede observar en la Tabla I, la acidez aumenta con el tiempo de almacenamiento en todos los casos, aunque en los obtenidos de la costra superior de la balsa es mayor.

En la Tabla II se recoge la composición porcentual de los ácidos grasos correspondientes los aceites obtenidos de estas muestras. Como era de esperar, la parte superficial presenta un porcentaje inferior en ácidos grasos poli-insaturados, ya que éstos son más susceptibles a la oxidación, y, en consecuencia, un porcentaje superior de ácidos grasos saturados. Teniendo en cuenta que los ácidos grasos saturados se mantienen prácticamente en los niveles iniciales, esto significa que se ha producido una considerable pérdida en el contenido de ácidos grasos poli-insaturados.

Tabla I  
**Humedad (%) y riqueza grasa (% sobre muestra seca) de muestras de orujo tomadas de la parte superior e inferior de las balsas de dos extractoras, así como acidez del aceite obtenido**

|         |             | HUMEDAD (%) |        | RG (% sobre seco) |        | ACIDEZ (% oléico) |        |
|---------|-------------|-------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|
|         |             | Interior    | Costra | Interior          | Costra | Interior          | Costra |
| ENERO   | Extractor 1 | 79,16       | 62,08  | 10,26             | 11,23  | 3,83              | 3,92   |
|         | Extractor 2 | 68,25       | 61,66  | 10,68             | 12,00  | 2,18              | 4,03   |
| FEBRERO | Extractor 1 | 66,12       | 54,17  | 9,95              | 11,35  | 4,77              | 5,38   |
|         | Extractor 2 | 59,56       | 49,26  | 9,38              | 9,34   | 4,01              | 8,24   |
| MARZO   | Extractor 1 | 66,76       | 64,49  | 11,28             | 11,49  | 5,61              | 6,49   |
|         | Extractor 2 | 62,68       | 57,30  | 9,64              | 10,37  | 7,26              | 9,77   |
| ABRIL   | Extractor 1 | 65,14       | 62,36  | 11,32             | 11,72  | 7,00              | 7,21   |
|         | Extractor 2 | 62,01       | 61,74  | 9,79              | 10,55  | 7,98              | 9,69   |
| MAYO    | Extractor 1 | 62,28       | 53,60  | 9,73              | 10,94  | 8,48              | 8,83   |
|         | Extractor 2 | 65,18       | 58,54  | 8,73              | 9,56   | 7,20              | 12,13  |

En la Tabla III se presenta el porcentaje de fracción no alterada (%FnP), y la composición porcentual de triglicéridos analizados sobre dicha fracción, la cual se obtiene mediante cromatografía en columna siguiendo el método propuesto por la IUPAC (1987) para grasas de fritura, y posteriormente se cuantifica gravimétricamente. Más del 99% de la fracción la constituyen los triglicéridos no alterados del aceite, además de ceras e hidrocarburos. De los resultados obtenidos se deduce que la proporción de aceite no alterado es mayor en el que se obtiene del interior de la balsa que en el que se obtiene de la costra, aunque sin embargo no muestran diferencias apreciables en la composición en triglicéridos.

Si se considera la fracción polar, en la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para dicha fracción, que permite considerar mejor el grado de alteración total que sufren los aceites. Las muestras que presentan una alteración mayor son las primeras, tomadas en Enero, lo que se puede atribuir a que en la balsa, aún sin llenar, hubiese restos de orujo de la campaña anterior. Inicialmente, la muestra 2 presenta un contenido en fracción polar superior a la muestra 1, lo cual sería indicativo de una peor calidad, y esta diferencia se mantiene hasta el mes de Abril, en el que el contenido de este tipo de compuestos en el aceite obtenido del orujo del interior de las balsas se equipara en ambas muestras, aunque no en el obtenido de las costras, que siempre es mayor. La evolución a lo largo del período de toma de muestras es prácticamente paralela, no sólo en los valores obtenidos para las dos muestras sino también, y de forma acusada, para las costras con respecto al interior de las balsas. Estos resultados se pueden atribuir a que en la costra, al estar más expuesta a la intemperie,

la grasa es más susceptible de sufrir una degradación oxidativa e hidrolítica. Sin embargo, debido a que en la superficie de las balsas se produce una fermentación de tipo aerobio o facultativo, cabe la posibilidad de que se origine otro tipo de compuestos como consecuencia de descomposiciones microbianas de la materia orgánica.

La fracción polar obtenida en cada caso se ha separado mediante cromatografía de exclusión en sus componentes mayoritarios y mediante este análisis se pueden diferenciar las principales vías de degradación. En la Tabla IV se recoge la cantidad presente en las muestras de los grupos mayoritarios de compuestos que forman esta fracción: los dímeros

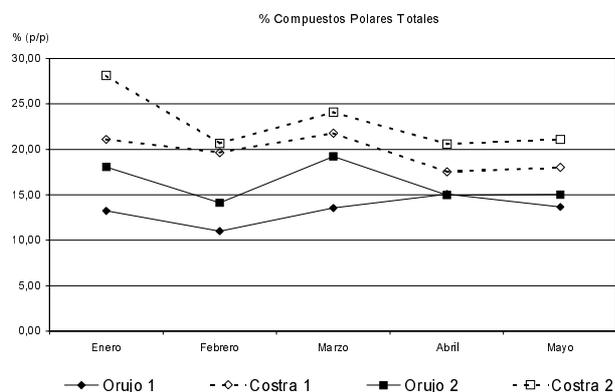


Figura 1  
 Porcentajes de Compuestos Polares Totales que presentan las muestras de aceites extraídas del orujo y de la costra tomados de las balsas

Tabla II  
**Composición en ácidos grasos (%) que presentan los aceites obtenidos de muestras mensuales de orujo de la parte superficial y de la parte interior de dos balsas de almacenamiento durante un período de toma de muestra de 5 meses**

| AG        | ENERO |        | FEBRERO |        | MARZO |        | ABRIL |        | MAYO  |        |
|-----------|-------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|           | Orujo | Costra | Orujo   | Costra | Orujo | Costra | Orujo | Costra | Orujo | Costra |
| Muestra 1 |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| 14:0      | 0,04  | 0,35   | 0,04    | 0,21   | 0,04  | 0,20   | 0,04  | 0,16   | 0,04  | 0,03   |
| 16:0      | 10,25 | 11,21  | 9,94    | 11,11  | 10,21 | 11,31  | 10,04 | 11,31  | 9,89  | 10,34  |
| 16:1      | 0,52  | 0,59   | 0,53    | 0,64   | 0,56  | 0,62   | 0,57  | 0,64   | 0,53  | 0,64   |
| 17:0      | 0,15  | 0,15   | 0,14    | 0,15   | 0,15  | 0,15   | 0,13  | 0,15   | 0,14  | 0,15   |
| 17:1      | 0,22  | 0,22   | 0,22    | 0,23   | 0,23  | 0,22   | 0,22  | 0,22   | 0,22  | 0,22   |
| 18:0      | 1,39  | 1,47   | 1,14    | 1,47   | 1,24  | 1,49   | 1,02  | 1,42   | 1,00  | 1,11   |
| 18:1      | 75,70 | 74,67  | 75,05   | 74,93  | 74,37 | 75,05  | 74,16 | 75,13  | 75,38 | 76,55  |
| 18:2      | 9,19  | 8,63   | 10,48   | 8,50   | 10,62 | 8,57   | 11,36 | 8,55   | 10,30 | 8,75   |
| 18:3      | 0,90  | 0,73   | 0,96    | 0,76   | 1,06  | 0,79   | 1,08  | 0,75   | 1,01  | 0,86   |
| 20:0      | 0,48  | 0,51   | 0,48    | 0,53   | 0,45  | 0,52   | 0,39  | 0,53   | 0,44  | 0,57   |
| 20:1      | 0,38  | 0,36   | 0,38    | 0,35   | 0,37  | 0,36   | 0,38  | 0,35   | 0,39  | 0,36   |
| 22:0      | 0,28  | 0,23   | 0,26    | 0,25   | 0,27  | 0,17   | 0,27  | 0,22   | 0,27  | 0,21   |
| 24:0      | 0,49  | 0,88   | 0,39    | 0,89   | 0,42  | 0,56   | 0,33  | 0,56   | 0,39  | 0,21   |
| Muestra 2 |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| 14:0      | 0,02  | 0,03   | 0,03    | 0,04   | 0,02  | 0,03   | 0,03  | 0,03   | 0,03  | 0,03   |
| 16:0      | 11,57 | 13,99  | 11,85   | 12,37  | 11,33 | 11,47  | 11,08 | 11,50  | 12,72 | 12,48  |
| 16:1      | 0,72  | 0,71   | 0,82    | 0,82   | 0,67  | 0,74   | 0,69  | 0,75   | 0,85  | 0,92   |
| 17:0      | 0,06  | 0,08   | 0,11    | 0,09   | 0,07  | 0,08   | 0,10  | 0,11   | 0,09  | 0,09   |
| 17:1      | 0,12  | 0,14   | 0,17    | 0,14   | 0,13  | 0,13   | 0,17  | 0,15   | 0,15  | 0,16   |
| 18:0      | 0,00  | 1,29   | 0,00    | 0,96   | 0,00  | 0,62   | 0,48  | 0,95   | 0,00  | 0,90   |
| 18:1      | 77,69 | 75,83  | 76,23   | 75,81  | 78,36 | 77,75  | 76,90 | 76,27  | 77,29 | 76,36  |
| 18:2      | 7,81  | 4,62   | 8,52    | 7,42   | 7,17  | 6,98   | 8,42  | 8,13   | 6,47  | 6,84   |
| 18:3      | 0,63  | 0,40   | 0,83    | 0,71   | 0,77  | 0,73   | 0,85  | 0,77   | 0,64  | 0,69   |
| 20:0      | 0,52  | 1,44   | 0,45    | 0,74   | 0,49  | 0,69   | 0,42  | 0,56   | 0,57  | 0,69   |
| 20:1      | 0,30  | 0,99   | 0,34    | 0,31   | 0,31  | 0,33   | 0,33  | 0,32   | 0,40  | 0,36   |
| 22:0      | 0,22  | 0,21   | 0,28    | 0,24   | 0,24  | 0,23   | 0,23  | 0,22   | 0,30  | 0,26   |
| 24:0      | 0,36  | 0,26   | 0,36    | 0,35   | 0,43  | 0,23   | 0,30  | 0,25   | 0,49  | 0,24   |

de triglicéridos, productos secundarios de la oxidación y marcadores de la alteración térmica, los triglicéridos oxidados monómeros relacionados con la acción del oxígeno, y diglicéridos y ácidos grasos libres marcadores de la alteración hidrolítica. Como era de esperar, en todos los casos, los componentes mayoritarios son los diglicéridos y ácidos grasos, debido tanto a su menor susceptibilidad a la oxidación, como a la existencia de una alteración hidrolítica significativa. El pico cuantificado como ácidos grasos incluye también aquellos compuestos polares del insaponificable que presenten un

peso molecular similar, como es el caso de algunos alcoholes alifáticos y esteroides. Es por ello, que los valores no resulten completamente coincidentes con la acidez libre relacionada en la Tabla I.

Cabe destacar la diferencia encontrada entre ambas muestras en los contenidos en los triglicéridos oxidados y los diglicéridos. Ambos grupos de componentes menores presentes en los aceites crudos permanecen mayoritariamente en los mismos después de una buena refinación, dadas sus características de polaridad y volatilidad (Ruiz Méndez *et al.*, 1997). La suma de ambos es siempre superior en la

Tabla III  
**Porcentaje de fracción no polar y composición en triglicéridos (%) que presentan los aceites obtenidos de muestras mensuales de orujo de la parte superficial y de la parte interior de dos balsas de almacenamiento durante un período de toma de muestra de 5 meses**

|           | ENERO |        | FEBRERO |        | MARZO |        | ABRIL |        | MAYO  |        |
|-----------|-------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|           | Orujo | Costra | Orujo   | Costra | Orujo | Costra | Orujo | Costra | Orujo | Costra |
| Muestra 1 |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| % FnP     | 86,77 | 78,90  | 88,99   | 80,35  | 86,46 | 78,20  | 84,92 | 82,47  | 86,35 | 82,00  |
| TG (%)    |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| LLL       | 0,8   | 0,3    | 1,0     | 0,3    | 1,2   | 0,3    | 0,9   | 0,3    | 0,9   | 0,8    |
| LnLO      | 0,2   | 0,2    | 0,2     | 0,2    | 0,2   | 0,2    | 0,2   | 0,2    | 0,2   | 0,0    |
| OLL+PoLO  | 2,8   | 2,6    | 2,7     | 2,5    | 2,8   | 2,4    | 2,7   | 2,5    | 2,5   | 2,5    |
| PLL+LnOO  | 1,8   | 1,7    | 1,8     | 1,7    | 1,9   | 1,7    | 1,8   | 1,7    | 1,7   | 1,7    |
| POLn      | 0,4   | 0,4    | 0,5     | 0,4    | 0,5   | 0,5    | 0,5   | 0,4    | 0,4   | 0,4    |
| LOO       | 13,6  | 13,7   | 13,5    | 13,2   | 13,2  | 13,2   | 13,5  | 13,4   | 13,3  | 13,0   |
| LOP       | 5,1   | 5,2    | 5,3     | 5,1    | 5,1   | 5,1    | 5,1   | 5,2    | 5,1   | 4,9    |
| LPP       | 0,4   | 0,4    | 0,5     | 0,4    | 0,4   | 0,4    | 0,4   | 0,4    | 0,4   | 0,4    |
| OOO       | 44,0  | 43,8   | 43,1    | 44,3   | 42,6  | 44,2   | 43,6  | 43,5   | 43,7  | 43,5   |
| OOP       | 19,9  | 20,3   | 19,7    | 20,7   | 19,6  | 20,5   | 19,8  | 20,4   | 19,6  | 19,9   |
| POP       | 2,5   | 2,5    | 2,5     | 2,6    | 2,6   | 2,6    | 2,6   | 2,6    | 2,4   | 2,4    |
| EOO       | 0,6   | 0,7    | 0,7     | 0,6    | 0,8   | 0,6    | 0,8   | 0,7    | 0,8   | 0,7    |
| SOO       | 5,8   | 5,9    | 6,1     | 5,9    | 6,3   | 6,0    | 5,9   | 6,2    | 6,5   | 6,1    |
| POS       | 1,2   | 1,3    | 1,4     | 1,3    | 1,5   | 1,3    | 1,3   | 1,3    | 1,3   | 1,4    |
| AOO       | 0,9   | 0,9    | 1,0     | 0,9    | 1,0   | 1,1    | 0,9   | 1,1    | 0,9   | 1,2    |
| Muestra 2 |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| % FnP     | 81,94 | 71,89  | 85,89   | 79,34  | 80,80 | 75,89  | 85,03 | 79,42  | 84,98 | 78,90  |
| TG (%)    |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| LLL       | 0,2   | 0,2    | 0,2     | 0,0    | 0,2   | 0,3    | 0,3   | 0,3    | 0,2   | 0,2    |
| LnLO      | 0,0   | 0,1    | 0,0     | 0,0    | 0,1   | 0,1    | 0,2   | 0,2    | 0,2   | 0,1    |
| OLL+PoLO  | 1,4   | 1,6    | 1,4     | 1,5    | 2,1   | 2,2    | 2,3   | 2,3    | 1,9   | 1,9    |
| PLL+LnOO  | 0,9   | 1,4    | 0,9     | 0,7    | 1,7   | 1,5    | 1,6   | 1,6    | 1,5   | 1,5    |
| POLn      | 0,0   | 0,5    | 0,0     | 0,0    | 0,4   | 0,4    | 0,4   | 0,4    | 0,4   | 0,4    |
| LOO       | 7,7   | 9,1    | 7,7     | 9,2    | 9,9   | 9,8    | 11,8  | 11,9   | 10,6  | 10,3   |
| LOP       | 3,1   | 3,9    | 3,1     | 3,8    | 3,7   | 4,3    | 5,1   | 5,0    | 4,9   | 4,8    |
| LPP       | 0,1   | 0,3    | 0,1     | 0,3    | 0,1   | 0,4    | 0,5   | 0,4    | 0,6   | 0,4    |
| OOO       | 47,3  | 47,5   | 47,3    | 47,1   | 47,1  | 45,3   | 44,2  | 43,9   | 45,0  | 41,0   |
| OOP       | 25,5  | 23,7   | 25,5    | 24,8   | 22,8  | 22,5   | 22,2  | 22,2   | 23,2  | 22,1   |
| POP       | 4,0   | 3,1    | 4,0     | 3,3    | 2,9   | 3,1    | 2,8   | 2,9    | 3,2   | 3,1    |
| EOO       | 1,0   | 0,6    | 1,0     | 0,8    | 0,4   | 0,8    | 0,6   | 0,8    | 0,5   | 0,6    |
| SOO       | 6,2   | 5,4    | 6,2     | 6,5    | 5,5   | 6,4    | 5,6   | 5,8    | 5,1   | 5,1    |
| POS       | 1,8   | 1,2    | 1,8     | 1,3    | 1,4   | 2,1    | 1,4   | 1,9    | 1,6   | 1,4    |
| AOO       | 0,8   | 1,3    | 0,8     | 0,8    | 1,5   | 0,9    | 1,1   | 0,5    | 1,1   | 7,0    |

P: ácido palmítico (16:0); S: ácido esteárico (18:0); O: ácido oleico (18:1); L: ácido linoleico (18:2); Ln: ácido linolénico (18:3) .E: ácido eicosanoico (20:0)

muestra 2, la cual mostraría mayor susceptibilidad al deterioro y ello puede influir en usos posteriores del aceite refinado.

Debido a la dificultad de toma de muestras en las balsas y a la vista de los resultados obtenidos, se intentó simular el proceso en muestras controladas en el laboratorio, estableciendo condiciones similares a las que podían encontrarse en las balsas. Para ello se mantuvieron en una estufa a 36°C, durante un período de 6 meses, muestras de orujo fresco y del correspondiente sometido a una segunda centrifugación en la almazara de nuestro centro. El almacenamiento se realizó en recipientes abiertos,

simulando lo que ocurriría en la superficie, y cerrados, simulando lo que ocurre en el interior. En la Tabla V se recogen las características generales de las muestras almacenadas de esta forma en el laboratorio.

Con respecto a la humedad, las muestras no presentan diferencias muy importantes ni con el tiempo ni con el tipo de almacenamiento con este método de determinación, que es el habitual en las industrias del sector. El hecho de que los recipientes se mantengan cerrados podría evitar el que se secase el orujo. Sin embargo, aún permaneciendo en recipientes abiertos, la humedad permanece en valores

muy cercanos a los iniciales debido a que en la parte superficial el orujo parece solidificarse y no permite que el producto se seque en el interior hasta límites inferiores. A partir del cuarto mes, el grado de degradación que presentan las muestras mantenidas en recipientes cerrados no permiten una cuantificación de la humedad y riqueza grasa, ya que la fermentación es tal que no se puede alcanzar el punto final por el método de estufa, debido a la continua formación de volátiles. Una vez tratado con disolvente, la formación de emulsiones durante la extracción y posterior secado complica la cuantificación de la grasa. Esta alteración es mayor cuando la muestra corresponde a orujo repasado.

En los recipientes cerrados, el contenido graso se mantiene durante los dos primeros meses, siendo, como era de esperar, menor en las muestras sometidas a dos procesos de extracción por centrifugación. Cuando se almacenan en recipientes abiertos, tratando de simular lo que ocurre en la superficie de la balsa, el contenido graso parece aumentar ligeramente con el tiempo de tratamiento en ambos casos, siendo superior el incremento en las muestras correspondientes a orujo sin reparar. Por su parte, el aceite obtenido presenta una acidez muy superior a la que registran los procedentes de las muestras cerradas, al igual que ocurriría en las muestras de aceites obtenidas de orujos tomados de las balsas. La acidez durante el almacenamiento del aceite del orujo repasado es siempre superior al del orujo fresco, mostrando un incremento muy importante a partir de las muestras correspondientes al 4º mes. Este incremento tan acusado no se manifiesta en aquellas muestras procedentes de orujo fresco que se mantuvieron en recipientes cerrados. Esta misma evolución se pone de mani-

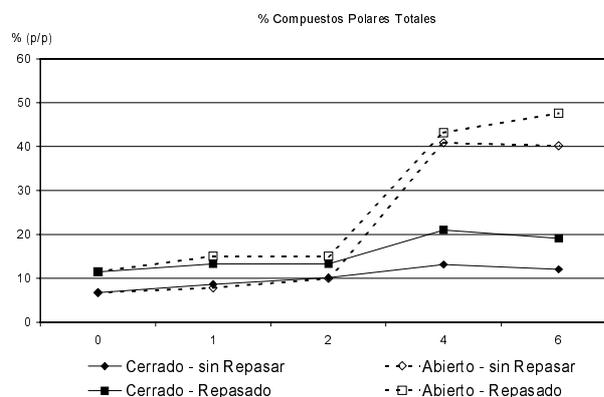


Figura 2  
Porcentaje en peso de Compuestos Polares Totales que presentan los aceites obtenidos de las muestras de orujo sin reparar y repasados, mantenidas en estufa a 36°C en recipientes abiertos y cerrados.

fiesto en el contenido total en compuestos polares, como se muestra en la Figura 2, fundamentalmente porque la contribución de los ácidos grasos libres es muy importante en esta fracción. En contraste con los aceites obtenidos de los orujos tomados de las balsas, la evolución de este tipo de compuestos no es paralela entre muestras conservadas abiertas y cerradas. En los dos primeros meses de almacenamiento en el laboratorio no hay diferencias acusadas entre las muestras abiertas y cerradas, pero al 4º mes las diferencias son mucho mayores que en el caso real.

En la Tabla VI se recogen los resultados correspondientes a la distribución de los compuestos polares en los aceites de las muestras mantenidas en el

Tabla IV  
Contenido en compuestos polares en aceites obtenidos de muestras de orujo de dos fases tomadas de la parte superior e inferior de dos balsas de almacenamiento

|                        | ENERO |        | FEBRERO |        | MARZO |        | ABRIL |        | MAYO  |        |
|------------------------|-------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|                        | Orujo | Costra | Orujo   | Costra | Orujo | Costra | Orujo | Costra | Orujo | Costra |
| Muestra 1 (g/kg)       |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| Dímeros                | 5,7   | n.d.   | 4,2     | 25,2   | 7,2   | 18,7   | 5,1   | 11,2   | n.d.  | n.d.   |
| Triglicéridos oxidados | 24,2  | 9,9    | 30,2    | 60,8   | 29,5  | 46,6   | 21,2  | 39,2   | 16,8  | 17,0   |
| Diglicéridos           | 61,4  | 25,4   | 52,0    | 55,8   | 45,6  | 65,3   | 56,5  | 54,2   | 48,0  | 54,6   |
| Acidos Grasos          | 61,9  | 96,9   | 23,6    | 54,8   | 53,0  | 76,6   | 70,6  | 70,7   | 71,6  | 91,0   |
| Muestra 2 (g/kg)       |       |        |         |        |       |        |       |        |       |        |
| Dímeros                | 13,0  | 19,8   | n.d.    | 14,9   | 7,8   | 15,5   | 3,60  | 10,9   | 12,2  | 8,4    |
| Triglicéridos oxidados | 72,2  | 82,3   | 28,1    | 58,8   | 48,3  | 63,3   | 36,5  | 73,2   | 53,2  | 37,0   |
| Diglicéridos           | 42,2  | 99,8   | 41,9    | 49,1   | 62,1  | 64,3   | 56,8  | 67,5   | 36,50 | 97,4   |
| Acidos Grasos          | 53,2  | 78,5   | 71,1    | 73,7   | 98,7  | 97,9   | 62,8  | 54,2   | 48,3  | 88,8   |

Tabla V  
**Riqueza grasa y humedad del orujo mantenido en estufa de laboratorio a 36°C en recipiente cerrado y abierto, así como acidez del aceite obtenido \***

|         |          | HUMEDAD (%) |         | RG (% sobre seco) |         | ACIDEZ (% oleico) |         |
|---------|----------|-------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|
|         |          | Cerrado     | Abierto | Cerrado           | Abierto | Cerrado           | Abierto |
| INICIAL | Fresco   | 61,50       | 61,79   | 6,76              | 6,51    | 2,77              | 2,92    |
|         | Repasado | 62,00       | 63,00   | 5,04              | 4,32    | 4,51              | 4,42    |
| 1º mes  | Fresco   | 61,06       | 57,50   | 6,80              | 10,82   | 6,28              | 3,15    |
|         | Repasado | 64,23       | 64,23   | 5,29              | 6,06    | 7,16              | 5,30    |
| 2º mes  | Fresco   | 61,44       | 62,57   | 6,99              | 9,40    | 7,08              | 5,43    |
|         | Repasado | 62,23       | 65,23   | 5,30              | 5,87    | 7,46              | 16,76   |
| 4º mes  | Fresco   |             | 52,58   | 6,80              | 12,12   | 8,10              | 50,57   |
|         | Repasado |             | 60,57   |                   | 7,44    | 53,00             | 78,93   |
| 6º mes  | Fresco   |             | 63,81   | 6,67              | 13,75   | 11,48             | 67,66   |
|         | Repasado |             | 43,27   |                   | 6,58    | 76,08             | 73,70   |

Tabla VI  
**Contenido en compuestos polares en aceites obtenidos de muestras de orujo de dos fases sin repasar (masa centrifugada 1 vez) y repasado (masa centrifugada 2 veces), mantenido en estufa de laboratorio a 36°C en recipiente cerrado y abierto**

|                           |      | 1 mes   |         | 2 meses |         | 4 meses |         | 6 meses |         |
|---------------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                           |      | Inicial | Cerrado | Abierto | Cerrado | Abierto | Cerrado | Abierto | Cerrado |
| <b>SIN REPASAR (g/kg)</b> |      |         |         |         |         |         |         |         |         |
| Dímeros                   | n.d. | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    |
| Triglicéridos oxidados    | 20.7 | 23.0    | 17.2    | 26.0    | 23.2    | 23.5    | 13.4    | 14.2    | 11.3    |
| Diglicéridos              | 29.3 | 34.1    | 31.8    | 41.9    | 40.1    | 38.6    | 90.8    | 61.9    | 62.8    |
| Acidos Grasos             | 17.6 | 29.5    | 29.4    | 33.5    | 34.5    | 37.4    | 304.8   | 42.3    | 334.9   |
| <b>REPASADO (g/kg)</b>    |      |         |         |         |         |         |         |         |         |
| Dímeros                   | n.d. | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    |
| Triglicéridos oxidados    | 42.2 | 38.4    | 32.1    | 36.9    | 23,9    | 27.0    | 20,2    | 46,4    | 33,6    |
| Diglicéridos              | 34.4 | 51.4    | 49.9    | 53.9    | 54,6    | 85.3    | 56,0    | 81,9    | 56,4    |
| Acidos Grasos             | 35.1 | 43.4    | 38.4    | 68.9    | 167,2   | 97.9    | 355,6   | 60,5    | 386,3   |

laboratorio. Inicialmente, la muestra de aceite de repaso muestra un contenido en triglicéridos oxidados (TG ox) superior a la muestra sin repasar. En todas las muestras la cantidad de este tipo de compuestos disminuye durante el almacenamiento, siendo más importante la alteración de tipo hidrolítico, que se pone de manifiesto en un mayor contenido en diglicéridos (DG) y ácidos grasos libres (AGL). Como ya se comentó anteriormente, en la parte superficial de

las balsas, que corresponde a las muestras almacenadas en recipientes abiertos, se produce una fermentación de tipo aerobio o fermentativo. Sin embargo, en los recipientes cerrados se produce el paulatino descenso de las condiciones aerobias, presencia de oxígeno, hasta su completa desaparición, comenzando la etapa anaerobia en la que los microorganismos encargados de la descomposición de la materia orgánica comienzan un proceso que se

resume en la conversión del material orgánico complejo en ácidos orgánicos y otros productos intermedios. En ninguna de las muestras se advierte la presencia de dímeros de triglicéridos, posiblemente porque la temperatura se ha mantenido baja de forma constante.

La composición en ácidos grasos totales y triglicéridos no alterados no parecen afectarse por el tiempo de almacenamiento (datos no mostrados).

Por lo tanto, no es aconsejable el almacenamiento del orujo de dos fases en balsas por un tiempo superior a dos meses, ya que podría suponer un serio detrimento a la calidad del aceite obtenido. El deterioro de la calidad es mayor en los aceites de masas centrifugadas dos veces (repasadas) y, sobre todo, en las zonas superficiales de la balsa, por lo que estas deberían tener una relación superficie/volumen lo menor posible.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por CICYT-FEDER, a través del proyecto 1FD97-0600. Los autores quieren expresar su agradecimiento a D. Manuel Serrano García y a D. Francisco C. Rodríguez Berbel por su colaboración en este trabajo, así como a COREYSA por su asistencia técnica

#### REFERENCIAS

- Alba Mendoza, J., Ruiz Gómez, M<sup>a</sup> A., Hidalgo Casado, F., Martínez Román, F. y Moyano Pérez, M<sup>a</sup> J. (1994). Impacto ecológico y ambiental originado por el nuevo proceso de elaboración del aceite de oliva. *Dossier Oleo* 1er. Trimestre, 25-34.
- Alba Mendoza, J., Hidalgo Casado, F., Ruiz Gómez, M<sup>a</sup> A., Martínez Román, F., Moyano Pérez, M<sup>a</sup> J., Cert Ventulá, A., Pérez-Camino, M<sup>a</sup> C. y Ruiz-Méndez, M<sup>a</sup> V. (1996). Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación. *Grasas y Aceites*, **47**, 163-181.
- Dobarganes, M.C., Pérez-Camino, M.C. y Márquez Ruiz, G. (1988). High Performance Size Exclusion Chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *Fat Sci. Technol.*, **90**, 308-311.
- IUPAC (1987). Standard Methods for the analysis of Oils, Fats, and Derivatives, 7<sup>th</sup> Edition. Blackwell Scientific Publications.
- Ruiz-Méndez, M.V., Márquez-Ruiz, G. y Dobarganes, M.C. (1997). Relationships between quality of crude and refined edible Oils based on quantitation of minor glyceridic compounds. *Food Chem.*, **60**, 549-554.
- REGLAMENTO (CEE) N<sup>o</sup> 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, *Diario Oficial L248*, de 5 de septiembre.

Recibido: Diciembre 2001  
Aceptado: Enero 2004