

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 213 número 33 del libro
correspondiente.

Sevilla, 21 FEB 1989

El Jefe del Negociado de Tesis,

Florencia Lauffle

P. 4254

127867174



PASTERIZACION DE ACEITUNAS

VERDES ADEREZADAS

por

ANTONIO HIGINIO SANCHEZ GOMEZ



SEVILLA, Febrero 1989

T
349

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUIMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

PASTERIZACION DE ACEITUNAS

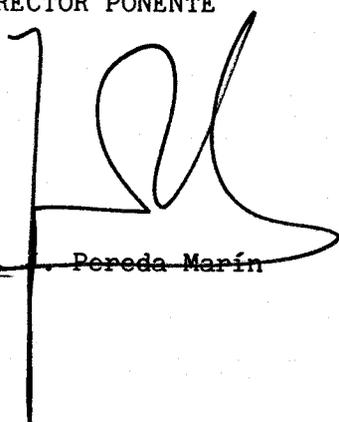
VERDES ADEREZADAS

Memoria presentada por el Ldo.
ANTONIO HIGINIO SANCHEZ GOMEZ
para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas.

Sevilla, Febrero 1989

Vº Bº

EL DIRECTOR PONENTE



f/ Dr. D. Pereda Marín

Vº Bº

EL DIRECTOR DE LA TESIS



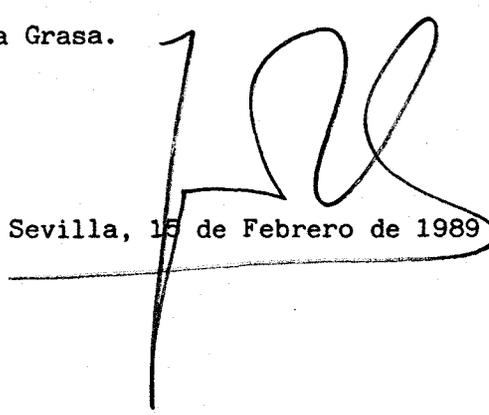
f/ Dr. D. L. Rejano Navarro

D. Juan Pereda Marín, Catedrático del Departamento de
Ingeniería Química de la Facultad de Química de la
Universidad de Sevilla:

CERTIFICA:

Que los trabajos correspondientes a la Tesis
Doctoral presentada por D. ANTONIO HIGINIO
SANCHEZ GOMEZ han sido realizados en su
totalidad en este Departamento y en la Unidad
Estructural de Biotecnología de Alimentos del
Instituto de la Grasa.

Sevilla, 15 de Febrero de 1989

A large, stylized handwritten signature in black ink is written over the date. The signature consists of a vertical line on the left, a large loop on the right, and a horizontal line at the bottom that extends to the left and underlines the date.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. D. Juan Pereda Marín, Catedrático de Ingeniería Química, Director Ponente de esta Tesis.

Al Dr. D. Luís Rejano Navarro, Colaborador Científico del Instituto de la Grasa y sus Derivados, por su eficaz dirección y sus constantes ayudas y orientaciones.

Al Dr. D. Matías J. Fernández Díez, Director del Instituto de la Grasa, por su continuo interés y la confianza demostrada.

Al Dr. D. Alfredo Montaña Asquerino, por la inestimable ayuda prestada durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. D. Antonio Garrido Fernández, Jefe de la Unidad Estructural de Investigación de Biotecnología de Alimentos y al resto de miembros de la citada Unidad que, de una u otra forma, han contribuído a la realización de esta memoria.

A las Sras. D^ª Elena Cabello Ferrera, D^ª Mercedes Bodineau Bada y D^ª M^ª Josefa Revillas Martínez, Ayudantes Diplomadas de Investigación, por el mecanografiado del manuscrito por ordenador.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de una beca de investigación para la realización de esta Tesis.

A mi familia y a Lázara Martín Hernández, por sus constantes muestras de estímulo y apoyo.

INDICE

	Página
1.- INTRODUCCION.....	1
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	
2.1.- ELABORACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS AL ESTILO ESPAÑOL O SEVILLANO.....	4
2.1.1.- Proceso tradicional de elaboración....	4
2.1.1.1.- El tratamiento con lejía y el lavado.....	4
2.1.1.2.- Colocación en salmuera y fermentación.....	6
2.1.2.- Modificaciones del proceso tradicional de aderezo.....	9
2.1.2.1.- Reutilización de las lejías de cocido.....	11
2.1.2.2.- Supresión de las aguas de lavado.....	11
2.1.3.- Operaciones complementarias al proceso de elaboración.....	12
2.1.3.1.- Envasado.....	13
2.2.- TERMORRESISTENCIA DE LOS MICROORGANISMOS.....	17
2.2.1.- Cinética de la destrucción de los microorganismos.....	19
2.2.1.1.- Aspectos cuantitativos.....	19
2.2.1.2.- Parámetros energéticos.....	26
2.2.2.- Parámetros de termorresistencia de los microorganismos en las aceitunas verdes aderezadas.....	27

2.2.2.1.- Levaduras.....	28
2.2.2.2.- Bacterias lácticas y pro- piónicas.....	29
2.2.2.3.- Establecimiento del gráfico de muerte térmica para los microorganismos de las acei- tunas verdes aderezadas.....	30
2.3.- TRANSMISION DE CALOR.....	32
2.3.1.- Conducción.....	33
2.3.2.- Convección.....	35
2.3.3.- Curvas experimentales de calentamiento	37
2.4.- EVALUACION DEL PROCESAMIENTO TERMICO.....	40
2.4.1.- Método General.....	41
2.4.2.- Método de la Fórmula.....	42
2.4.3.- Método de la Masa Media.....	43
3.- OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.....	45
4.- MATERIALES Y METODOS	
4.1.- VARIEDAD DE ACEITUNAS.....	48
4.2.- EQUIPOS Y ACCESORIOS PARA LA MEDIDA DE LAS CURVAS DE PENETRACION DE CALOR.....	49
4.3.- ENVASES DE HOJALATA Y VIDRIO.....	51
4.4.- MEDIDA DEL COLOR SUPERFICIAL	
4.4.1.- Parámetros de reflectancia.....	52

4.4.2.-	Coordenadas L, a, b y valores tries- tímulos Y, X, Z.....	55
4.5.-	MEDIDA DE LA TEXTURA.....	57
4.6.-	ANALISIS ESTADISTICO.....	58
5.-	PARTE EXPERIMENTAL	
5.1.-	PENETRACION DE CALOR EN LAS ACEITUNAS.....	59
5.1.1.-	Variedad Manzanilla.....	60
5.1.2.-	Variedad Hojiblanca.....	63
5.1.3.-	Variedad Gordal.....	64
5.1.4.-	Estudio estadístico de los resultados	
5.1.4.1.-	Parámetro b.....	65
5.1.4.2.-	Parámetro a.....	67
5.2.-	PENETRACION DE CALOR EN ENVASES DE HOJALATA...	70
5.2.1.-	Estudio de la localización del punto frío en el envase.....	70
5.2.1.1.-	Envase 1/2 kg.....	73
5.2.1.2.-	Envase 1 kg neto.....	75
5.2.1.3.-	Envase A-10.....	76
5.2.1.4.-	Envase 5 kg "bajo".....	77
5.2.1.5.-	Envase 5 kg neto.....	78
5.2.2.-	Estudio estadístico de los resultados	
5.2.2.1.-	Localización del punto frío.	78
5.2.2.2.-	Influencia de la temperatura de baño.....	80

5.2.2.3.-	Influencia del tamaño de los frutos y del tipo de envase.	82
5.3.-	PENETRACION DE CALOR EN ENVASES DE VIDRIO.....	85
5.3.1.-	Estudio de la localización del punto frío en el envase.....	86
5.3.1.1.-	Envase 5 Cyl.....	87
5.3.1.2.-	Envase 8 Par.....	89
5.3.1.3.-	Envase 16 Ref.....	89
5.3.1.4.-	Envase 1/2 Galón.....	90
5.3.2.-	Estudio estadístico de los resultados	
5.3.2.1.-	Influencia de temperatura de baño.....	91
5.3.2.2.-	Influencia del tipo de envase.....	92
5.4.-	DEGRADACION DEL COLOR SUPERFICIAL.....	94
5.4.1.-	Métodos de medida.....	94
5.4.2.-	Gráficos de destrucción térmica del color.....	96
5.4.2.1.-	Evolución de los diversos parámetros del color durante el calentamiento.....	97
5.4.2.2.-	Establecimiento del tiempo de reducción decimal, D_T	98
5.4.2.3.-	Influencia del color inicial	100
5.4.2.4.-	Obtención del gráfico T.D.T. para el color.....	102
5.5.-	DEGRADACION DE LA TEXTURA.....	105
5.5.1.-	Gráficos de destrucción térmica de la	

textura.....	106
5.5.1.1.- Establecimiento del tiempo de reducción decimal, D_T	107
5.5.1.2.- Influencia de la textura inicial.....	108
5.5.1.3.- Obtención del gráfico T.D.T. para la textura.....	110
 5.6.- EVALUACION DEL PROCESAMIENTO TERMICO	
5.6.1.- Consideraciones previas.....	112
5.6.2.- Consideraciones sobre el enfriamiento.	117
5.6.3.- Evaluación teórica de la letalidad....	123
5.6.4.- Tiempos reales de pasterización.....	123
5.6.5.- Evaluación de la degradación de las características organolépticas.....	126
5.6.6.- Consideraciones sobre el tamaño de los frutos.....	128
5.6.7.- Comparación de los valores experimen- les con los obtenidos a partir de los modelos desarrollados.....	130
 5.7.- ESTUDIO DE UN NUEVO SISTEMA DE CALENTAMIENTO DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS.....	134
5.7.1.- Proceso de pasterización de aceitunas a granel.....	135
 6.- CONCLUSIONES.....	140
 7.- APENDICE	
7.1.- PROGRAMA DE CALCULO, EN LENGUAJE BASIC, DEL PROCESO DE PASTERIZACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS.....	144

1.- INTRODUCCION

España es el principal país mundial productor y exportador de aceitunas, siendo la industria de elaboración de este producto una de las más desarrolladas tecnológicamente. Los continuos estudios que se realizan en el Instituto de la Grasa (C.S.I.C.) suponen una aportación muy valiosa para la industria relacionada.

Las aceitunas verdes aderezadas es un caso de alimentos de alta acidez en las que el pH de envasado es siempre inferior a 4,6 unidades. Su conservación se ha garantizado tradicionalmente por la obtención en el envasado de unos determinados valores para las características químicas: acidez y sal. En estos alimentos de alta acidez, su conservación puede garantizarse también por la aplicación de tratamientos térmicos que destruyan a los microorganismos que pueden desarrollarse en las condiciones normales de transporte y almacenamiento.

Ahora bien, la evolución experimentada por la industria del aderezo, obligada a una serie de medidas de control interno para la reducción de sus vertidos contaminantes, hace muy difícil obtener los niveles de acidez y sal adecuados para una buena conservación. Existe, además, una preferencia cada vez más acentuada del consumidor por niveles más suaves de acidez y sal, lo que plantea serias objeciones a las citadas prácticas de envasado. Por otro lado, en el caso de las aceitunas rellenas de anchoas se venía empleando el ácido salicílico, actualmente

prohibido, como solución para evitar el desarrollo microbiano y la rápida degradación que experimenta la anchoa.

Estas razones inducen a estudiar los tratamientos térmicos de pasterización como sistema de conservación de las aceitunas verdes aderezadas para conseguir, de este modo, la estabilidad del producto independientemente de los niveles de acidez y sal. Por ello, el presente trabajo se centra en el estudio de la transmisión de calor en aceitunas aisladas y en diferentes tipos de envases para conseguir unos sistemas modelos que permitan su evaluación; también se estudia la degradación de diversos factores de calidad para estimar como el tratamiento térmico afecta a las características organolépticas.

El estudio realizado ha permitido establecer el punto crítico de la transmisión de calor en los diferentes envases, la influencia de su tamaño y material (vidrio y hojalata) y la degradación térmica del color superficial y la textura. También se propone un nuevo sistema de tratamiento térmico de las aceitunas a granel, lo que facilitaría su aplicación dada su sencillez y bajo coste. Todo lo anterior ha permitido el desarrollo de una serie de modelos de cálculo que permiten evaluar fácilmente el sistema de pasterización a aplicar en las aceitunas verdes aderezadas.

Las necesidades futuras de investigación en este campo estarían basadas en la aplicación industrial de estos modelos,

especialmente en el caso de las aceitunas a granel y de las aceitunas aliñadas, así como en establecer el efecto que los tratamientos térmicos tienen sobre el sabor y el valor nutritivo.

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2.1.- ELABORACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS AL ESTILO ESPAÑOL O SEVILLANO.

2.1.1.- Proceso tradicional de elaboración.

En este proceso, los frutos se tratan con una solución diluída de hidróxido sódico para eliminar la mayor parte del glucósido amargo oleuropeína. A continuación, los frutos se lavan varias veces con agua para retirar el exceso de lejía y finalmente se colocan en una salmuera, en la que se produce una fermentación láctica, cuya duración depende de los tratamientos previos, variedad, temperatura, población microbiana, etc.

Se describen a continuación las diferentes etapas, dedicando especial atención a las más relacionadas con nuestro tema de trabajo.

2.1.1.1.- El tratamiento con lejía y el lavado.

La operación fundamental en el aderezo de aceitunas verdes estilo español es el "cocido" de los frutos, ésto es, su tratamiento con solución diluída de hidróxido sódico (Borbolla y Alcalá, 1981). Consiste en cubrir las aceitunas con dicha solución -cuya concentración varía del 2 al 5% (p/v), según la variedad y

las distintas costumbres-. El tratamiento concluye cuando resulta atacado de 2/3 a 3/4 del espesor total de la pulpa.

El hidróxido sódico provoca en la aceituna una serie de cambios muy complejos que tienen una importancia fundamental en el posterior desarrollo de la fermentación. Entre ellos se destacan los siguientes:

- Eliminación y/o transformación del glucósido amargo oleuropeína y demás componentes afines (Cruess y Alsberg, 1934; Panizzi y col., 1960; Vázquez y col., 1961).

- Eliminación y/o transformación de azúcares, materias colorantes, etc. (Borbolla y Alcalá y col., 1956).

- Formación de sales sódicas de ácidos orgánicos (Borbolla y Alcalá y col., 1956)

- Fuerte aumento de la permeabilidad del fruto (Borbolla y Alcalá y Rejano, 1978; Borbolla y Alcalá, 1979).

La formación de sales sódicas de ácidos orgánicos es un hecho importante puesto que constituyen el sistema amortiguador del pH en las salmueras. Durante el cocido se neutralizan los ácidos orgánicos originariamente presentes en el jugo de las aceitunas, como son los ácidos oxálico, málico, cítrico, tartárico

y succínico (Fernández-Díez y González, 1956; Vlahov, 1976) junto con los formados por la hidrólisis alcalina de los hidratos de carbono. Posteriormente los nuevos ácidos producidos durante la fermentación se combinan con el hidróxido sódico que aún queda libre, formándose así un conjunto complejo de sales sódicas, denominado "lejía residual" o acidez combinada, que influye decisivamente en la consecución de un pH final suficientemente bajo, permitiendo así la conservación del producto fermentado.

El lavado consiste en cubrir las aceitunas con agua, una o dos veces inmediatamente después de retirar la lejía (Cruess, 1930; Vaughn, 1943; Mársico, 1946; Borbolla y Alcalá y González, 1964). El principal objetivo de esta etapa es eliminar el exceso de hidróxido sódico que permanece adherido a los frutos y parte del que penetró en su interior (Borbolla y Alcalá y Rejano, 1978). Durante este proceso continúa la eliminación del amargor y otros componentes originalmente solubles o solubilizados durante el cocido, especialmente materia fermentable, sales orgánicas, etc.

2.1.1.2.- Colocación en salmuera y fermentación.

Concluída la etapa anterior, se colocan las aceitunas en los recipientes de fermentación y se cubren con salmuera (Borbolla y Alcalá, 1979). Esta salmuera se transforma, por ósmosis y difusión, a partir de los componentes del fruto, en un medio de

cultivo rico que servirá de sustrato metabólico de la fermentación (Borbolla y Alcalá y Rejano, 1979). Otros efectos de la salmuera son: inhibición de microorganismos no halotolerantes, contribución al sabor e influencia en la textura del producto final.

Las concentraciones habitualmente empleadas oscilan entre el 8 y el 12% (p/v). Este porcentaje desciende rápidamente al equilibrarse con el jugo de la aceituna, situándose entre el 4-6%.

La fermentación mayoritaria de la glucosa es homoláctica, debida en su mayor parte a microorganismos de la especie Lactobacillus plantarum (González, 1963; Vaughn, 1982). También tiene lugar, en menor proporción, otro tipo de fermentación, ya que, debido a las variaciones fisico-químicas de la salmuera, existe una sucesión de especies microbianas que aconseja dividir el proceso en tres fases bien definidas (Borbolla y Alcalá y González, 1975).

En la primera fase, que comprende hasta el comienzo del desarrollo de lactobacilos, se encuentra una gran diversidad de microorganismos: bacilos Gram-negativos, bacilos esporulados Gram-positivos y cocos Gram-positivos (González, 1960, 1963; González y Durán, 1981). Durante ella la salmuera pasa de ser un medio francamente alcalino (pH = 10-12), a ligeramente ácido (pH = 6).

El segundo periodo se caracteriza por el crecimiento exponencial de lactobacilos y abarca hasta la total desaparición de Gram-negativos (Borbolla y Alcalá y González, 1975). La salmuera alcanza al final del mismo un valor de pH de 4,5 unidades. La especie más abundante es Lactobacillus plantarum, si bien pueden encontrarse otras (González, 1963; Vaughn, 1982).

La tercera fase dura hasta que cesa la producción de ácido por agotamiento de la materia fermentable, con lo que el proceso fermentativo se da por concluído. La población microbiana está formada mayoritariamente por lactobacilos y levaduras y el pH llega a alcanzar hasta cuatro unidades o menos (Borbolla y Alcalá y González, 1975).

Las levaduras están presentes a lo largo de todo el proceso, detectándose constantemente (González, 1966). Existe una gran diversidad de especies, encontrándose tanto de tipo fermentativo como de tipo oxidativo.

En un significativo número de casos puede tener lugar una fermentación secundaria que constituye la actualmente denominada cuarta fase (Borbolla y Alcalá y Rejano, 1981), caracterizada por el desarrollo de bacterias pertenecientes al género Propionibacterium capaces de fermentar al ácido láctico y producir los ácidos propiónico y acético y CO₂ (González y col., 1980). Como consecuencia de la menor constante de disociación de estos

ácidos, frente a la del láctico, se produce un incremento de pH que puede variar entre 0,1 y más de 0,4 unidades; en este caso, el pH puede superar el valor crítico de 4,5 unidades, aumentando así la probabilidad de que se altere el producto.

Para evitar esta fermentación secundaria y conseguir una conservación por tiempo indefinido, al concluir la tercera fase se debe aumentar el contenido en cloruro sódico de la salmuera hasta superar el 8%, con lo que se inhibe el desarrollo de los microorganismos responsables (González y col., 1980).

2.1.2.- Modificaciones del proceso tradicional de aderezo.

La preparación comercial de las aceitunas verdes aderezadas genera una serie de residuos que es preciso evacuar y que presentan graves problemas para su tratamiento, motivados tanto por su considerable volumen como por la composición de los mismos (Garrido, 1975). Así, se producen del orden de dos litros de aguas residuales entre lejía, aguas de lavado y salmuera por cada kilogramo de aceitunas elaboradas, en un intervalo de tiempo corto (uno o dos meses), estando además, las industrias que lo producen, muy concentradas comarcalmente.

Existen dos tipos principales de vertidos: alcalinos y ácidos. Los primeros, que se producen durante la campaña, están

constituidos por lejías de cocido (0,5 l/kg de fruto elaborado) y aguas de lavado (1 l/kg), mientras que los segundos se deben a las salmueras de fermentación (0,5 l/kg). Sus características más significativas se recogen en la Tabla I (Garrido y col., 1977, 1979; González y col., 1983; Fernández-Díez y col., 1985).

De estos datos puede destacarse, además de la alta proporción de hidróxido sódico presente en las lejías, que la materia orgánica disuelta supone la mayor parte de sólidos totales, obteniéndose así unos valores de DQO y DBO₅ que impiden arrojar estas aguas residuales a los cauces públicos sin tratamientos previos. Las salmueras de fermentación son soluciones ácidas y con un contenido en sal considerable. Por lo que respecta a la eliminación de ambos tipos de vertidos, su propia composición hace que los tratamientos convencionales no sean de mucha utilidad. Las únicas soluciones posibles son: la inyección en capas profundas, o la evaporación (Batina, 1969); la primera implica un coste elevado; la segunda puede hacerse en lagunas o balsas de evaporación. La climatología de nuestro país hace que este último método sea el más extendido, aumentando continuamente el número de balsas preparadas para recibir los residuos líquidos del aderezo de aceitunas (Fernández-Díez y col., 1985).

Debe considerarse, no obstante, que el empleo de balsas constituye una solución transitoria, mientras se encuentra la metodología adecuada para la depuración de estas aguas residuales.

TABLA - I

Características principales de los vertidos del proceso tradicional de aceitunas verdes estilo español.

Características	Lejía de cocido	Agua primer lavado	Agua segundo lavado	Salmuera de fermentación
pH	12,0-12,3	11,2-12,2	9,8-9,9	3,8-4,2
NaOH libre (g/l)	7,0-11,0	1,5-2,0	0,0-0,9	0
NaCl (g/l)	0	0	0	50,0-97,0
Acidez libre (g láctico/l)	0	0	0	5,0-10,0
Azúcares reductores (g glucosa/l)	4,0-8,6	4,5-8,0	6,0-7,1	0
Polifenoles (g ac. tánico/l)	1,3-4,1	2,0-4,0	2,5-6,3	1,8-6,3
Sólidos en suspensión (g/l)	0,20-0,70	0,20-0,50	0,0-0,8	0,15-0,70
Sólidos en disolución (g/l)				
Totales	30-40	26-46	32-50	66-118
Orgánicos	14-30	18-35	25-40	7-17
Inorgánicos	15-18	7-11	7-10	52-100
DQO (permanganato) (g/l)	13-23	14-24	18-28	8-11
DBO ₅ (g/l)	12-18	12-17	15-21	8-15

DQO: Demanda química de oxígeno

DBO₅: Demanda biológica de oxígeno a los 5 días

En 1975 se inicia, en el Instituto de la Grasa (C.S.I.C.) de Sevilla, un plan de investigación en el que se aborda el estudio de las posibles modificaciones del proceso de elaboración, para reducir o eliminar los vertidos.

2.1.2.1.- Reutilización de las lejías de cocido.

Consiste en aprovechar la lejía procedente de un cocido anterior para el tratamiento alcalino de nuevas partidas de aceitunas. Esta reutilización puede hacerse repetidas veces (del orden de 10 a 14) aumentando la cantidad de materia orgánica solo en los primeros 4 o 5 reusos, por lo que se reduce apreciablemente la carga contaminante (Garrido y col., 1979). Se consigue además reducir el volumen en un 92% y, por último, un ahorro en hidróxido sódico del 40 - 45%.

La reutilización de las lejías no influye, apreciablemente, sobre la evolución del proceso fermentativo ni en las características fisico-químicas y organolépticas del producto final (Fernández-Díez y col., 1985; Castro, 1986).

2.1.2.2.- Supresión de las aguas de lavado.

Las aguas procedentes de los lavados constituyen el 50%

del volumen total de vertidos (Garrido, 1975). Conviene recordar que su objetivo fundamental es la eliminación de parte del hidróxido sódico que penetró en los frutos durante el cocido, lo que obliga a que dicha supresión vaya acompañada de otras modificaciones que sustituyan el efecto de aquella.

Un método alternativo consiste en neutralizar parte del hidróxido sódico con ácido clorhídrico (Garrido y col., 1979), siendo entonces el problema el aumento de la carga orgánica de la salmuera (Garrido y col., 1977, 1979). Este sistema implica ciertos cambios en la flora microbiana (Castro, 1986) -disminución del crecimiento de bacilos Gram-negativos y ligero retraso en la multiplicación de lactobacilos- y en las características químicas -valores superiores de pH, acidez libre, volátil y combinada-.

Las aceitunas así preparadas presentan propiedades organolépticas totalmente aceptables, si bien el sabor se ve afectado por ser éste más intenso. Ello no constituye un serio inconveniente ya que, las diluciones previas al envasado de los frutos son suficientes para que desaparezca toda diferencia con las aceitunas elaboradas por el sistema tradicional.

2.1.3.- Operaciones complementarias al proceso de elaboración.

Desde que concluye la fermentación, hasta que el producto

sale de la industria para el mercado, existen varias etapas intermedias: conservación, escogido y clasificación, deshuesado, relleno y envasado (Fernández-Díez y col., 1985).

En primer lugar, si no se persigue una comercialización inmediata, la aceituna ha de conservarse en su salmuera durante un tiempo variable, incluso más de un año, desde su aderezo. Para que esta conservación sea adecuada es necesario que el pH sea inferior a 4,2 unidades y el contenido en cloruro sódico superior al 8,5%.

Posteriormente, los frutos pasan por una etapa de escogido en la que son retirados los muy defectuosos, rotos o que no han alcanzado un buen color, siendo posteriormente clasificados por tamaños, con lo que se obtienen las distintas categorías comerciales. Opcionalmente serán deshuesados y rellenos con distintos complementos (anchoas, pasta de anchoas, pimiento, pasta de pimiento, almendras, etc.) ampliando así la gama de productos ofertados al consumidor. Frecuentemente este es el momento que se aprovecha para realizar una homogeneización de las características químicas necesarias para el envasado final (Borbolla y Alcalá y González, 1980; Rejano y González, 1985).

2.1.3.1.- Envasado.

La primera finalidad que se persigue con el envasado es

fraccionar la producción en cantidades adecuadas a la capacidad de consumo de los posibles compradores, conservando el producto durante el tiempo normal de comercialización, con unas características organolépticas apetecibles para el consumidor, libre de alteraciones y estable.

Las aceitunas se colocan en distintos recipientes (frascos de vidrio, botes de hojalata, bolsas de plástico, garrafas, etc.) y se cubren con un líquido de gobierno preparado de forma que al equilibrarse con las aceitunas se obtenga, según las Normas (R.T.S., 1983), un pH inferior a 4 unidades, una acidez superior al 0,4%, expresada como láctico, y una concentración mínima de cloruro sódico del 5%.

Esta norma, sin embargo, es insuficiente para conseguir un envasado estable y de calidad. Así, por ejemplo, no tiene en cuenta el gusto como un factor importante de la misma pues el sabor de la aceituna depende, en gran manera, de las concentraciones de ácido y sal, factores entre los que debe existir una proporción armónica dentro de las preferencias específicas de los distintos mercados (González y col., 1965, 1966).

El crecimiento de microorganismos, con posterioridad al envasado, constituye un problema al que han tenido que enfrentarse siempre los envasadores de aceituna estilo sevillano.

Algunos microorganismos que pueden producir alteraciones en este tipo de aceitunas son inhibidos a valores de pH inferiores a 4,5, que siempre se obtienen en condiciones normales de envasado, quedando como únicos gérmenes capaces de desarrollarse, levaduras, lactobacilos y bacterias propiónicas, procedentes de un proceso fermentativo normal y que pueden crecer en determinadas condiciones del medio (González, 1963; Borbolla y Alcalá y col., 1975; Rejano y col., 1978; González y col., 1980).

Con respecto a las levaduras, excluyendo las de tipo oxidativo incapaces de desarrollarse en el envase hermético, se deben considerar las de tipo fermentativo, cuya incidencia puede llegar a ser importante, pero cuyo crecimiento está condicionado por la presencia de una cantidad apreciable de materia fermentable. Estas circunstancias se dan con relativa frecuencia en las aceitunas rellenas de pimientos elaborados al estilo tradicional. Actualmente, el relleno de aceitunas ha sufrido una gran transformación con la aparición y amplia difusión en el mercado de cintas, aglutinados o pastas de pimiento, conseguidos a partir de una mezcla de concentrado o triturado del mismo con espesantes, aglutinantes, etc. Estudios realizados en el Instituto de la Grasa han demostrado que el aporte de materia fermentable es mínimo y no representa riesgo de posibles alteraciones en el envasado de aceitunas rellenas (Minguez y Fernández-Díez, 1981; Minguez y col., 1982a, 1982b).

Los lactobacilos, a quienes se ha atribuido exclusivamente y durante mucho tiempo la formación de turbidez y sedimento en los frascos (Vaughn y col., 1943), sólo pueden desarrollarse habitualmente a valores de pH algo más elevados de los que deben existir en los mismos y, como en el caso de las levaduras, si hay, además, materia fermentable.

La aparición de sedimento, sin embargo, suele estar relacionada con el crecimiento de bacterias propiónicas productoras de ácidos acético y propiónico y anhídrido carbónico a expensas del ácido láctico presente (Borbolla y Alcalá y col., 1975). Con excepción de las aceitunas rellenas de anchoas, este desarrollo microbiano no tiene repercusión en las condiciones sanitarias y apenas, si se prescinde de su aspecto, en la calidad organoléptica del producto. Sin embargo, el enturbiamiento de la salmuera y la pérdida de vacío en los envases, son síntomas que el consumidor suele relacionar con alteraciones peligrosas para la salud, por lo que puede ocasionar importantes pérdidas económicas. Estos microorganismos, considerados como sucesores naturales de los lactobacilos, son inhibidos a valores muy bajos de pH, difíciles de conseguir actualmente en un envasado normal, o bien con valores muy altos de acidez y sal (Borbolla y Alcalá y González, 1972). El uso de concentraciones superiores al 0,6% de acidez y al 7% de sal da siempre excelentes resultados. Valores inferiores de estos parámetros, son solamente efectivas cuando la acidez combinada es igual o inferior a 0,025 N, lo que permite

obtener niveles de pH por debajo de 3,4 unidades.

Por lo que respecta a las aceitunas rellenas de anchoas no es posible detener la alteración mediante el establecimiento de las condiciones fisico-químicas adecuadas, difíciles de conseguir en estos envasados por la notable subida de pH que provoca la anchoa y el aumento progresivo del mismo, debido a la rápida degradación que experimenta este producto (Borbolla y Alcalá y col., 1959, 1965). Este problema se ha resuelto tradicionalmente mediante el empleo de aditivos, prohibidos actualmente en la mayoría de países importadores.

2.2.- TERMORRESISTENCIA DE LOS MICROORGANISMOS.

La termobacteriología es uno de los numerosos casos en los que la Técnica precedió a la Ciencia. Fué el francés Nicolás Appert, en 1810, quien propuso el procedimiento para conservar indefinidamente los alimentos. Este procedimiento consiste en colocar los alimentos en recipientes que se cierran herméticamente. Producto y recipiente se calientan durante un tiempo suficientemente amplio, a una temperatura suficientemente elevada, para inactivar los gérmenes microbianos, las enzimas y, eventualmente, las toxinas. Esta inactivación permite estabilizar el producto.

Para evaluar estos efectos térmicos es necesario conocer la cinética del proceso y establecer lo que se entiende por daño térmico y su cuantificación (Rodrigo y Safón, 1982).

El tratamiento térmico produce en las células bacterianas una gran variedad de cambios estructurales y funcionales que, en determinadas condiciones, ocasionan su muerte (Pellón y col., 1981; Gómez, 1977).

La termorresistencia de los microorganismos se ve afectada por diversos factores: edad y forma vegetativa, concentración, especie, composición del medio, actividad del agua, tiempo y temperatura de calentamiento, forma de aplicar el calentamiento y pH (NCA, 1968; Stumbo, 1973; Rodrigo y col., 1980; ICMSF, 1980). Este último tiene tal importancia que obliga a establecer dos rangos de termorresistencia de microorganismos. A $\text{pH} > 4,6$ el tratamiento térmico debe ser estricto para evitar la supervivencia del Clostridium botulinum (Ito y Chen, 1978), el microorganismo de mayor toxicidad presente en los alimentos. En el caso de $\text{pH} < 4,6$ se toma como microorganismo de referencia aquel que más probablemente se desarrolle en el alimento: mohos, levaduras o bacterias, que son, en general, menos termorresistentes.

Se considera conveniente que esta influencia se estudie y cuantifique en el mismo alimento que es objeto del cálculo térmico

(Ball y Olson, 1957; Michiels, 1982).

2.2.1.- Cinética de la destrucción de microorganismos.

El efecto de inactivación observado en las condiciones normales de estudio depende del tratamiento térmico, es decir, del par de valores: temperatura de exposición y duración de la misma.

Se sabe que la muerte térmica de los microorganismos sigue, generalmente, una ley exponencial de primer orden, similar a la destrucción de un producto químico (Ball y Olson, 1957; Motohiro y Hayakawa, 1983). La relación lineal entre el logaritmo del número de supervivientes y el tiempo de exposición a una temperatura mantenida constante, conduce a un análisis en términos cuantitativos y energéticos de la termorresistencia de los microorganismos.

2.2.1.1.- Aspectos cuantitativos.

La existencia de esta relación lineal, conocida como "primera ley" en la teoría clásica de la termorresistencia, se traduce en el hecho de que en cada intervalo de tiempo, una porción constante de supervivientes pierde su aptitud para reproducirse:

$$\frac{dN}{dt} = -kN$$

siendo,

N: número de microorganismos por unidad de referencia.

t: tiempo de tratamiento.

k: constante de la velocidad de reacción.

Transponiendo términos, integrando y pasando a logaritmos decimales se obtiene:

$$\frac{2,303}{k} \log \frac{N_0}{N_n} = t$$

donde N_0 y N_n son, respectivamente, el valor inicial y final de N en el tratamiento térmico de duración t .

a) Tiempo de reducción decimal, D_T .

Para $N_n = N_0/10$, el tiempo de tratamiento es igual a la constante $2,303/k$. Este valor se denomina tiempo de reducción decimal, se designa por D_T y se define como el tiempo de calentamiento, a la temperatura constante T , necesario para reducir la población microbiana a la décima parte de la población inicial.

Considerando dos gráficos de supervivencia de una misma suspensión microbiana a las temperaturas T_1 y T_2 ($T_2 > T_1$), se observa que al aumentar la temperatura de calentamiento disminuye D_T (Figura 1).

La experiencia demuestra que la variación del tiempo de reducción decimal es proporcional a la temperatura según la ecuación:

$$\frac{dD_T}{dT} = k'D_T$$

Integrando y pasando a logaritmos decimales se obtiene:

$$\log \frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{k'}{2,303} (T_2 - T_1)$$

donde D_{T_1} y D_{T_2} son los tiempos de reducción decimal a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente.

Introduciendo el parámetro $z = 2,303/k'$ la ecuación anterior queda de la forma:

$$\log \frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{(T_2 - T_1)}{z}$$

y para $z = T_2 - T_1$, es $D_{T_2} = D_{T_1} / 10$, por lo que z es el aumento

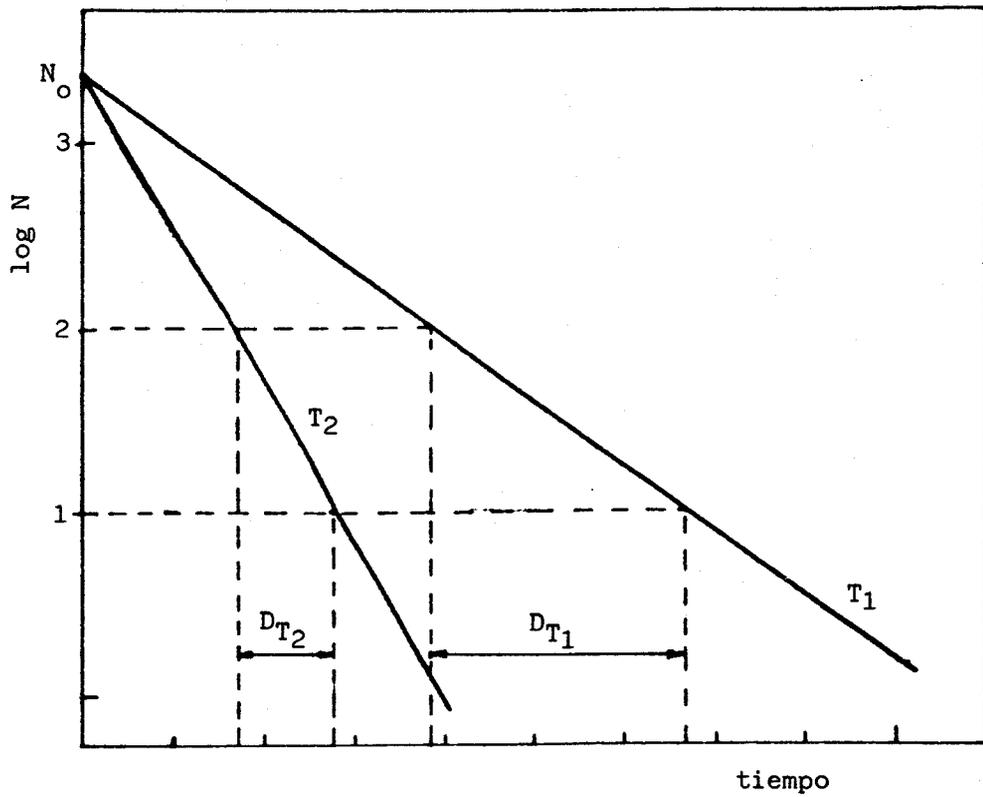


FIGURA 1.- Gráficos de velocidad de destrucción térmica (T.D.R.) a dos temperatura ($T_2 > T_1$).

de temperatura necesario para reducir la constante D_T a la décima parte de su valor.

Se puede representar la curva de los valores D_T o curva de "primera reducción decimal" que da los valores de D_T en función de la temperatura de calentamiento. En coordenadas semilogarítmicas es una recta cuya pendiente es $-1/z$ (Figura 2). El parámetro z es un valor que caracteriza la termorresistencia de una cepa microbiana en suspensión en un medio determinado.

b) Gráfico de tiempos de reducción térmica (T.R.T.).

Generalizando la noción de valor D_T se llega a la conclusión de que la duración de un tratamiento térmico decrece de forma exponencial, en función del aumento de temperatura. Esta última aproximación es señalada en la bibliografía como "Segunda ley" o "Cinética de la termorresistencia en función de la temperatura".

La ecuación anterior se presenta, ahora, de la forma:

$$\log \frac{t_1}{t_2} = \frac{T_2 - T_1}{z}$$

donde t_1 , T_1 y t_2 , T_2 son dos pares de valores tiempo-temperatura que provocan el mismo efecto y que se sitúan sobre el mismo

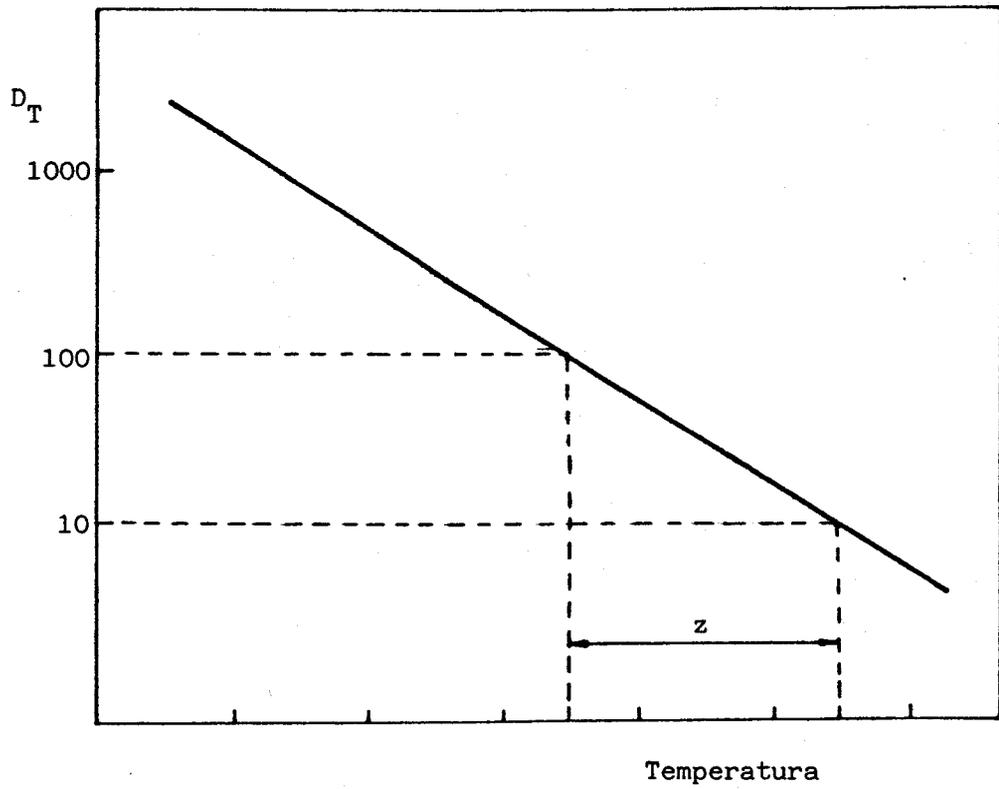


FIGURA 2.- Gráfico de destrucción térmica.

gráfico de tiempos de reducción térmica.

Para cada tasa de reducción microbiana (N_n/N_0) corresponde un gráfico T.R.T.; si se representa la reducción a la décima parte ($N_n/N_0 = 1/10$), se denomina T.R.T.₁ (gráfico de los valores $t = D_T$); si se representa la reducción 10^{-n} , se denomina T.R.T._n ($t = nD_T$) por tanto todos los gráficos T.R.T. son paralelos y el conocimiento de uno de ellos permite deducir todos los otros.

c) Gráfico de tiempos de destrucción térmica (T.D.T.).

Concepto de esterilidad.

De la ecuación que refleja la Primera Ley se deduce que es teóricamente imposible reducir la población microbiana (N_t) a cero, a menos que se conciba un tiempo de calentamiento infinito.

Esto tiene como consecuencia la exclusión del concepto de esterilidad total o absoluta que se sustituye por el concepto de esterilidad práctica. Lo que da lugar a la imposición de una norma que es la de garantizar una cierta tasa de destrucción n , para un microorganismo tipo (el más resistente de todos los patógenos) de un proceso de fabricación.

En la industria se toma frecuentemente $n^* = 12$; el microorganismo considerado es el Clostridium botulinum, peligroso

por su toxina, la botulina, que puede llegar a causar la muerte.

Si la carga microbiana inicial es $N_0 = 10^x$ gérmenes por unidad de referencia, un tratamiento térmico escogido sobre el gráfico T.R.T.₁₂, conduce a una población final $N_t = 10^{x-12}$. Cuando este resultado se alcanza se considera que se ha realizado la esterilidad práctica del producto.

A esta tasa de destrucción n^* corresponde un gráfico T.R.T. _{n^*} que se denomina gráfico de tiempos de destrucción térmica, T.D.T. (Thermal Death Time).

d) Valor esterilizante, F.

Se define el parámetro F, conocido con el nombre de "valor esterilizante de un tratamiento térmico" como el tiempo necesario para obtener una destrucción n del microorganismo tipo a la temperatura de referencia de 121 °C para las esporas bacterianas.

De la ecuación del gráfico T.R.T. _{n^*} :

$$\log \frac{t_1}{t_2} = \frac{T_2 - T_1}{z}$$

se puede obtener la relación:

$$\log \frac{t}{F} = \frac{121 - T}{z}$$

que expresada de otra forma es:

$$\frac{\log t - \log F}{121 - T} = \frac{1}{z}$$

siendo T, la temperatura en grados centígrados.

La ecuación anterior también puede expresarse como:

$$t = F 10^{\frac{121 - T}{z}}$$

e) Unidades de pasterización (UP).

En el proceso de pasterización no existe una temperatura de referencia normalizada para el conjunto de productos alimenticios, por lo que no existe una definición universal de la Unidad de Pasterización. Se suele adoptar la temperatura de 60 °C como temperatura de referencia.

Para calcular esta unidad de pasterización se traza un gráfico T.R.T._i para una población determinada y una tasa de destrucción fija. De este gráfico se deduce que:

$$\frac{\log t - \log P}{60 - T} = \frac{1}{z}$$

o también,

$$P = t 10^{\frac{T - 60}{z}}$$

y si $t = 1$ minuto, entonces:

$$P = 10^{\frac{T - 60}{z}}$$

expresado en unidades de pasterización, UP.

Así P, es el efecto, expresado en UP, provocado en el medio considerado, para un microorganismo determinado, por el mantenimiento durante un minuto a la temperatura T.

2.2.1.2.- Parámetros energéticos.

La destrucción térmica de los microorganismos se puede asimilar a una reacción de desnaturalización de un constituyente vital de la célula, una proteína enzimática, o una molécula de ácido nucléico, por ejemplo.

La relación entre la constante de la velocidad de

reacción k y la temperatura absoluta está dada por la ecuación:

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}}$$

donde:

A = Constante de dimensión t^{-1} , llamada factor preexponencial.

B = Energía de activación.

R = Constante de los gases perfectos.

Esta relación sigue una cinética de primer orden. Corresponde a una relación lineal entre $\log k$ y $1/T$, con una pendiente $-E/2,303 R$. Su representación corresponde a una inversa de la curva T.R.T. por lo que existe una correspondencia entre estas dos relaciones.

2.2.2.- Parámetros de termorresistencia de los microorganismos en las aceitunas verdes aderezadas.

El primer paso para el estudio del tratamiento térmico de pasterización de aceitunas es el conocimiento de los microorganismos que pueden estar presentes en los envasados de las aceitunas estilo sevillano (Fernández-Díez y col., 1985), debiéndose tomar en consideración solamente a aquellos capaces de desarrollarse en las condiciones específicas del envase. Estos

microorganismos pueden ser, ocasionalmente, levaduras, lactobacilos y, en la mayoría de los casos, bacterias propiónicas.

2.2.2.1.- Levaduras.

Fernández-Díez y González (1964, 1966) estudian, según la técnica del tubo simple (Cruess, 1958), treinta y ocho cepas distintas de levaduras aisladas de salmueras de aceitunas verdes aderezadas, en un medio con un 2% de glucosa y un pH = 5,50. Observan una gran diferencia de valores en la resistencia térmica de las diferentes cepas de levaduras, Tabla II, incluso dentro del mismo género y en condiciones análogas de desarrollo. Destaca como más termorresistente una cepa de Cándida krusei, con un valor de 51,0 minutos de UP a 56 °C y una pendiente z de 5 °C. Otras, como la Cryptococcus neoformans, Saccharomyces heterogenicus, Hansenula shneggii y Torulopsis versalitis, ofrecen muy débil resistencia a los tratamientos térmicos.

Doutsias (1977) estudia sesenta y cuatro cepas de levaduras aisladas de salmueras de aceitunas verdes de origen griego, en medio Malt Wickerkam líquido (Wickerman, 1951), seleccionando la más resistente mediante una serie de manipulaciones. Destaca como más termorresistente la Pichia polymorpha (concentración inicial de microorganismos de $1,54 \cdot 10^8$ gérmenes/ml) con un valor de 70,0 minutos de UP a 56 °C y una

TABLA - II

Resistencia térmica de diferentes cepas de levaduras
(Fernández-Díez y González, 1964; 1966)

Género	Especie	UP ₅₆ (min)	z (°C)
Candida	guillermondi	1,20	4
Candida	krusei	51,00	5
Candida	melibiosi	2,00	4
Candida	melinii	2,00	5
Candida	mycoderma	16,00	4
Candida	parapsilosis v.i.	7,80	7
Candida	pelliculosa	1,60	4
Candida	pseudotropicalis	2,50	5
Candida	rugosa	7,00	5
Candida	solani	0,70	5
Candida	tropicalis	4,40	5
Candida	zeylanoides	9,50	5
Cryptococcus	diffluens	12,50	4
Cryptococcus	neoformans	0,06	4
Debaryomyces	kloeckeri	6,00	3
Hansenula	anomala	3,30	5
Hansenula	mrakii	10,50	5
Hansenula	shneggii	0,20	2
Hansenula	subpelliculosa	0,90	7
Pichia	fermentans	1,70	5
Pichia	membranaefaciens	35,00	4
Saccharomyces	bisporus	20,00	5
Saccharomyces	cerevisiae	4,40	6
Saccharomyces	chevalieri	10,00	3
Saccharomyces	fructuum	2,00	3
Saccharomyces	heterogenicus	0,06	4
Saccharomyces	italicus	2,00	3
Saccharomyces	rosei	4,60	4
Saccharomyces	veronae	3,50	5
Torulopsis	colliculosa	2,40	5
Torulopsis	dattila	0,90	4
Torulopsis	famata	17,00	5
Torulopsis	glabrata	3,50	5
Torulopsis	holmii	2,00	5
Torulopsis	sphaerica	1,10	3
Torulopsis	stellata	0,60	4
Torulopsis	versalitis	0,30	4

pendiente z de 4,9 °C.

2.2.2.2.- Bacterias lácticas y propiónicas.

Fernández-Díez y González (1964) estudian cuatro cepas de lactobacilos aisladas de salmueras de aceitunas fermentadas en un medio idéntico al utilizado para las levaduras y con una población inicial de 10^8 gérmenes/ml a tres valores de pH: 3,65, 4,50 y 5,50. Estos autores encuentran que a pH = 5,50 las cuatro cepas de Lactobacillus plantarum tienen parecida resistencia térmica (Tabla III) y además, al disminuir el pH desciende su resistencia.

Estos mismos autores (Fernández-Díez y González, 1967) estudian otras cinco cepas a pH de 4 y 6 unidades. Observan diferencias significativas en las distintas cepas a pH = 4,0 y confirman que la termorresistencia disminuye al decrecer el pH, aunque dicho efecto es más o menos acusado según las diferentes cepas, como se observa en la Tabla IV. Destaca como más termorresistente una cepa con unos valores de $UP_{56} = 3,2$ min y $z = 5$ °C.

González y col. (1975) estudian también la termorresistencia del Lactobacillus plantarum, empleando como medio de cultivo un extracto de levadura y glucosa a un pH de 4 unidades. La concentración inicial de microorganismos es de

TABLA - III

Resistencia térmica de diferentes cepas de Lactobacillus plantarum
a pH de 5,50 (Fernández-Díez y González, 1964)

Cepa	UP ₅₆ (min)	z (°C)
1	2,6	5
2	2,2	6
3	2,5	5
4	2,1	4

TABLA - IV

Resistencia térmica de diferentes cepas de Lactobacillus plantarum
a diferentes valores de pH (Fernández-Díez y González, 1967)

<u>Cepa</u>	<u>pH</u>	<u>UP₅₆ (min)</u>	<u>z (°C)</u>
1	6,10	2,8	5
	4,00	0,04	2
2	6,00	3,2	5
	3,95	1,8	4
3	6,10	1,6	4
	4,10	1,1	5
4	6,00	2,7	5
	4,00	0,9	3
5	6,00	1,7	4
	4,00	0,9	4

$2,5 \cdot 10^7$ gérmenes/ml. Los valores de los parámetros de termorresistencia son $z = 4,9 \text{ }^\circ\text{C}$ y $UP_{56} = 4,6 \text{ min.}$

Doutsias (1977) estudia veintitrés cepas de bacterias lácticas de las especies Lactobacillus plantarum, Lactobacillus brevis y Leuconostoc mesenteroides, en un medio de leche digerida con papaína líquido (Guiffoneau y Chevalier, 1940), a la temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$, una población inicial de $2,83 \cdot 10^5$ gérmenes/ml y en las condiciones de máxima termorresistencia: pH de 6,0 unidades, fase estacionaria (96 horas) y concentración de NaCl del 6%. Destaca como más termorresistente una cepa de Lactobacillus plantarum con unos parámetros $z = 5,2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $UP_{56} = 38,0 \text{ min.}$

Por lo que respecta a las bacterias propiónicas aisladas de salmueras de aceitunas verdes, solo se encuentran en la bibliografía las referidas por González y col. (1975). El medio de cultivo empleado es extracto de levadura-lactado sódico, se incubaban a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ con un pH de 4,5 y una concentración inicial de microorganismos de $5 \cdot 10^7$ gérmenes/ml. La pendiente de la curva de muerte térmica es, en este caso, de $z = 5,2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $UP_{56} = 16,4 \text{ min.}$

2.2.2.3.- Establecimiento del gráfico de muerte térmica para los microorganismos de las aceitunas verdes aderezadas.

Tal como se ha recogido anteriormente, las bacterias propiónicas constituyen, en condiciones normales, un peligro potencial de alteración, por lo que se han de considerar siempre; no se tienen en cuenta los lactobacilos que desaparecen con el tratamiento necesario para eliminar las bacterias del ácido propiónico, por su menor resistencia térmica al pH normal de envasado.

En cuanto a las levaduras, las especies más frecuentes, y otras muchas especies menos frecuentes, desaparecen también con este tratamiento térmico, quedando solamente la Pichia polymorpha y/o Candida krusei que podrán sobrevivir y desarrollarse en el caso, poco probable, de ser especies dominantes y de existir en el medio materia fermentable.

Todo ello lleva a escoger a las bacterias propiónicas como microorganismos de referencia para evaluar la letalidad de los procesos térmicos de las aceitunas verdes aderezadas.

La representación del gráfico de tiempos de destrucción térmica (T.D.T.) de estos microorganismos se recoge en la Figura 3, que responde a la ecuación siguiente (González y col., 1982):

$$\log t = 11,83978 - 0,18974 T \quad p < 0,001$$

Los parámetros característicos de dicha recta son:

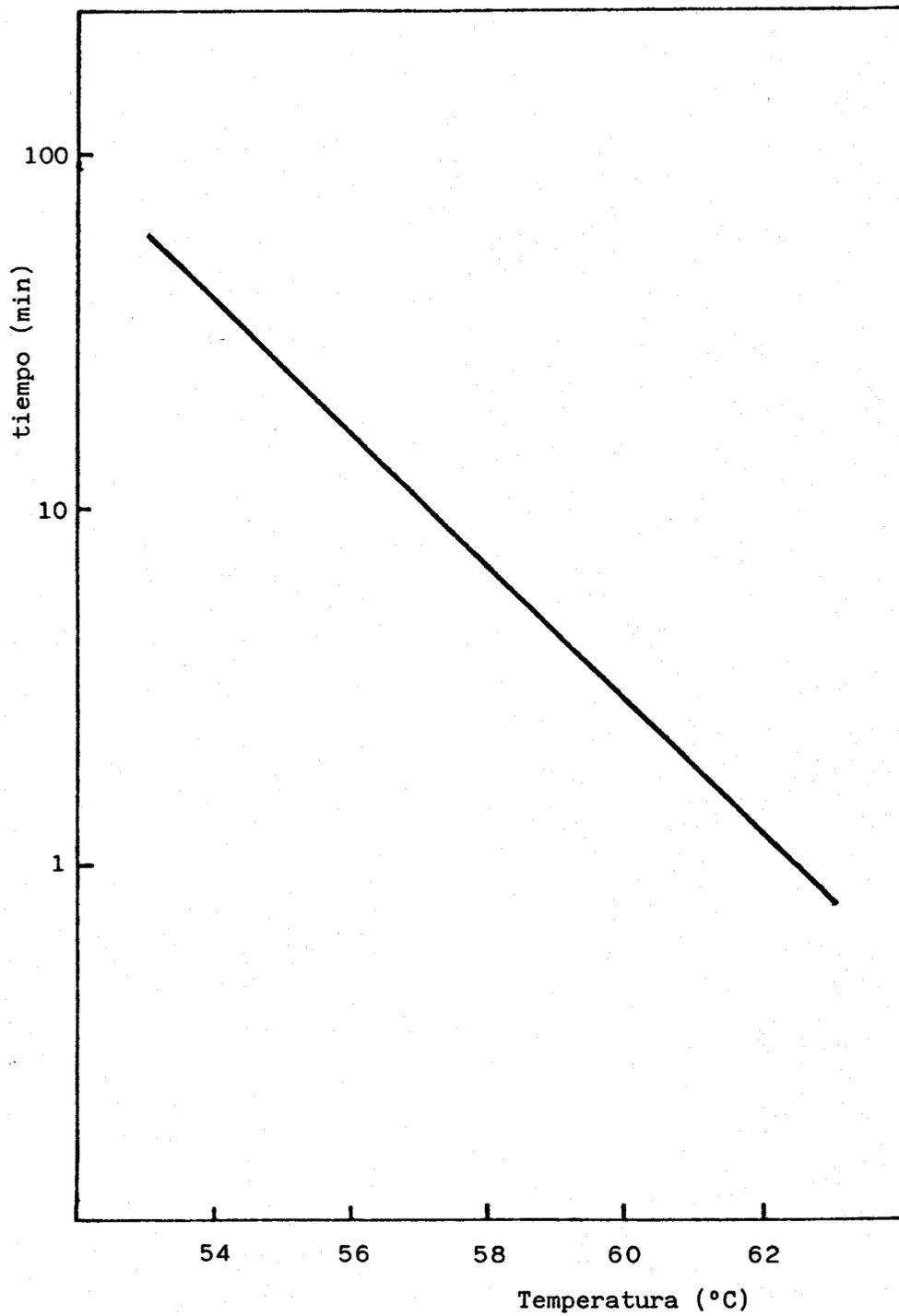


FIGURA 3.- Gráfico T.D.T. de las bacterias propiónicas.

$$z = 5,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$UP_{60} = 2,9 \text{ min}$$

En la Tabla V están recogidos los tiempos de destrucción térmica obtenidos de la ecuación anterior para las temperaturas de calentamiento comprendidas entre 50,0 y 80,5 °C.

2.3.- TRANSMISION DEL CALOR.

La transferencia del calor, normalmente definida como la transmisión de energía desde una región a otra debido al gradiente térmico que existe entre ambas regiones, es la operación principal en muchas industrias de alimentos.

El calor como sistema de conservación de alimentos se emplea para multitud de productos: conservas de zumos, productos envasados con agua, salmuera o almíbar, caldos o sopas, leche, maiz, comida para perros, jamón cocido, mermelada, productos vegetales, cárnicos o marinos, etc.

Se conocen tres modos de transferencia de calor: conducción, convección y radiación. Los dos primeros son los principales mecanismos que intervienen en el calentamiento de las

TABLA - V

Tiempos de destrucción térmica de las bacterias propiónicas

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
50,0	225,31	65,5	0,2581
50,5	181,10	66,0	0,2075
51,0	145,56	66,5	0,1668
51,5	117,00	67,0	0,1340
52,0	94,037	67,5	0,1077
52,5	75,584	68,0	0,0866
53,0	60,752	68,5	0,0696
53,5	48,830	69,0	0,0559
54,0	39,248	69,5	0,0450
54,5	31,546	70,0	0,0361
55,0	25,356	70,5	0,0290
55,5	20,380	71,0	0,0233
56,0	16,381	71,5	0,0188
56,5	13,166	72,0	0,0151
57,0	10,583	72,5	0,0121
57,5	8,5061	73,0	0,0097
58,0	6,8369	73,5	0,0078
58,5	5,4953	74,0	0,0063
59,0	4,4169	74,5	0,0051
59,5	3,5502	75,0	0,0041
60,0	2,8535	75,5	0,0033
60,5	2,2936	76,0	0,0026
61,0	1,8435	76,5	0,0021
61,5	1,4817	77,0	0,0017
62,0	1,1910	77,5	0,0014
62,5	0,9573	78,0	0,0011
63,0	0,7694	78,5	0,0009
63,5	0,6184	79,0	0,0007
64,0	0,4971	79,5	0,0006
64,5	0,3995	80,0	0,0005
65,0	0,3211	80,5	0,0004

conservas, que puede aproximarse, en teoría, a uno u otro modo, según la naturaleza del producto y las condiciones de trabajo durante el calentamiento.

2.3.1.- Conducción.

La transmisión por conducción tiene lugar por interacción física entre moléculas adyacentes que se encuentran a distintas temperaturas. La conducción es el mecanismo de transferencia de energía propio de los medios sólidos. El flujo de calor es el resultado de la transferencia de energía vibracional desde una molécula a otra y en el caso de fluidos se produce además como consecuencia de la transferencia de energía cinética.

Experimentalmente se ha comprobado que la velocidad de transmisión de calor, a través de una superficie finita, es proporcional al gradiente de temperaturas. La conductividad térmica es la constante de proporcionalidad de esta relación, que se conoce como Ley de Fourier de la conducción; para materiales isotrópicos es:

$$C \rho \frac{dT}{dt} = \text{div} (k \text{ grad } T)$$

donde:

C = calor específico.

ρ = densidad.

k = conductividad térmica.

T = temperatura.

t = tiempo.

La transmisión de calor en envases de alimentos tiene lugar siempre en estado no estacionario, es decir, que la temperatura en un punto es función de su posición geométrica y del tiempo transcurrido desde que comenzó el calentamiento. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento, el gradiente térmico entre el centro del envase y su periferia va disminuyendo hasta alcanzarse, en todo el envase, una temperatura prácticamente igual a la del medio calefactor. En la mayor parte de los casos prácticos no se llega a alcanzar este momento.

La mayoría de los investigadores usan soluciones analíticas o numéricas de la ecuación anterior para estudiar la transferencia de calor en los alimentos envasados. Es interesante destacar que normalmente estos investigadores han limitado sus estudios a envases cilíndricos (Ball, 1923; Charm, 1971; Cowell y Evans, 1961; Evans, 1958; Evans y Board, 1954; Hayakawa, 1969; Hayakawa y Ball, 1968, 1969a, 1969b, 1971; Lenz y Lund, 1977a, 1977b; Teixeira y col. 1969, 1975; Thijssen y col., 1978, 1980; Uno y Hayakawa, 1980). Así, para el caso de un envase de este tipo, de radio R y altura L la solución sería, en función de la

posición (r,z), la siguiente:

$$\frac{T_B - T}{T_B - T_0} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(-1)^{m+1}}{\beta_n} \cos\left(n \frac{2z}{L}\right) \frac{2J_0(\beta_n r/R)}{\beta_n J_1(\beta_n)} \exp\left(-\left(\frac{\beta_n^2}{R^2} + \frac{4\beta_m^2}{L^2}\right)\alpha t\right)$$

siendo:

T_0 = temperatura inicial.

T_B = temperatura del medio calefactor.

J_0, J_1 = funciones de Bessel de primera especie de orden cero y uno.

n = solución n-ésima de la ecuación $J_0(\beta_n) = 0$.

$m = (2m-1)\pi/2$.

r = distancia radial.

z = distancia longitudinal.

α = difusividad térmica.

t = tiempo.

Un número limitado de investigadores han estudiado la conducción del calor en alimentos en envases no cilíndricos. Así, en envases rectangulares ha sido investigada por Ball y Olson (1957) y Manson y col. (1970). Thijssen y col. (1978, 1980) y Yamano y col. (1975) estudian envases en forma de pera y Manson y col. (1974) y Okada (1948) lo hacen en envases de forma ovalada.

2.3.2.- Convección.

La transmisión de calor por convección se produce como consecuencia del movimiento del fluido a escala macroscópica en forma de remolinos o corrientes de circulación. Este es el caso más complejo de transferencia de calor, entre otras razones porque la intensidad de las corrientes de convección dependen del gradiente térmico entre los distintos puntos de la masa del alimento, gradiente que, a su vez, dependen de la agitación producida por las corrientes de convección.

La dificultad de analizar matemáticamente este tipo de calentamiento hace que existan pocos trabajos publicados sobre este tema (Okada, 1948; Stevens y col., 1973; Succar, 1980).

En el caso de alimentos líquidos en los que el producto es agitado con suficiente intensidad para que la temperatura sea, en todo momento, uniforme en su masa, se puede aplicar la ecuación:

$$\rho C V \frac{dT}{dt} = U A (T_B - T)$$

siendo:

ρ = densidad.

C = calor específico.

V = volumen específico.

T = temperatura.

T_B = temperatura del medio calefactor.

t = tiempo.

U = coeficiente de transmisión de calor.

A = superficie del envase.

Integrando la ecuación anterior para una temperatura constante del medio (T_B) y pasando a logaritmos decimales resulta:

$$\log u = \log \frac{T_B - T}{T_B - T_0} = - \frac{U A t}{C V 2,303}$$

siendo u la temperatura reducida y T_0 la temperatura inicial del producto.

2.3.3.- Curvas experimentales de calentamiento.

Existen un gran número de alimentos envasados constituidos por partículas sólidas en un medio líquido en los que se realiza una estimación de la transferencia de calor a través de la aplicación de las ecuaciones de balances teóricos de la transmisión de calor, dada su gran dificultad de desarrollo.

En estos casos aún tienen vigencia las fórmulas empíricas desarrolladas por Ball (1923). A partir de las curvas

experimentales, usualmente representadas en papel semilogarítmico, Figura 4, la porción lineal del calentamiento puede estimarse por la siguiente ecuación:

$$(T_B - T) = j (T_B - T_0) 10^{-t/f}$$

también expresada como:

$$\log \frac{T_B - T}{T_B - T_0} = - \frac{t}{f} + \log j$$

donde se han incluido los parámetros f y j.

El coeficiente j se define como:

$$j = \frac{T_B - T_A}{T_B - T_0}$$

siendo:

T_B = temperatura del baño de calentamiento.

T_0 = temperatura inicial del producto.

T_A = temperatura pseudoinicial.

El parámetro j representa el grado de curvatura durante el periodo inicial de ascenso de la temperatura y se denomina "factor de inercia". Representa el retraso térmico inicial y es independiente de las temperaturas T_0 y T_B . El valor inverso de la

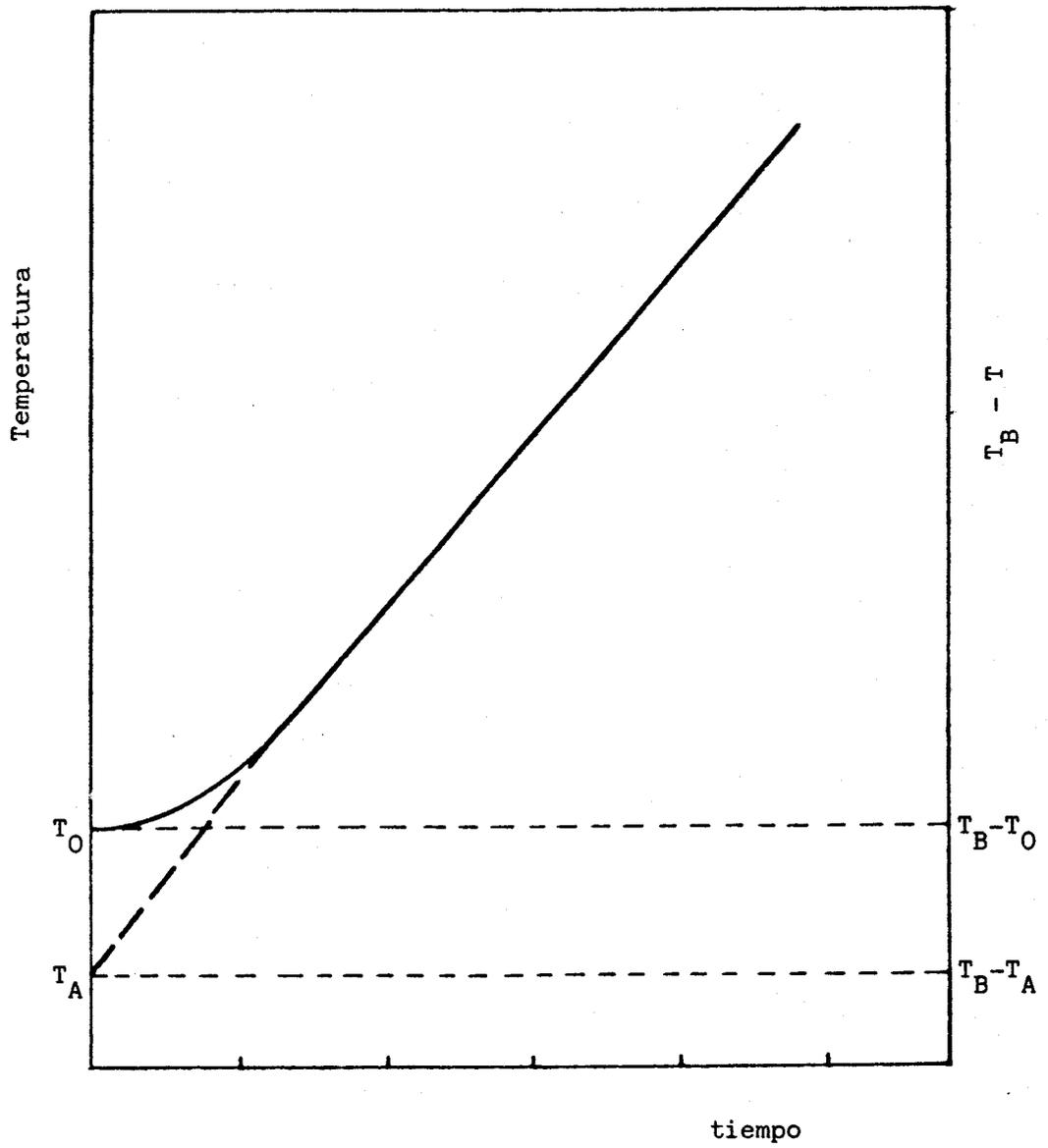


FIGURA 4.- Curva de calentamiento en escala semilogarítmica invertida.

pendiente de la ecuación que representa la transmisión de calor se denomina f y se define como el número de minutos necesarios para que la curva atraviese un ciclo logarítmico.

Muchos autores han desarrollado fórmulas para estimar la porción curvilínea inicial (Ball, 1923; Jakobsen, 1954; Hayakawa, 1970 y 1971; Hayakawa, 1982).

Asimismo otros investigadores han desarrollado fórmulas y tablas para la determinación de f y j en alimentos calentados por conducción mediante soluciones analíticas de las ecuaciones teóricas. Así Ball y Olson (1957); Cowell y Evans (1961); Flambert y Deltour (1974); Hayakawa y Ball (1968 y 1969b), han presentado fórmulas para envases cilíndricos. Ball y Olson (1957) también recogen fórmulas para envases rectangulares. Pflug y col. (1965) desarrollan tablas para estimar los parámetros empíricos en el caso de formas simples como el de una lámina semi-infinita, un cilindro semi-infinito o una esfera. Para envases de forma ovalada han sido desarrolladas por Okada, (1948). Cuando la forma del envase es irregular Smith y col. (1967) usan una estimación de la temperatura media en el alimento. Ikegami (1977) desarrolla un método para predecir la temperatura en el interior de un envase con partículas sólidas en un medio líquido.

Aunque la ecuación anterior está referida al proceso de calentamiento, puede aplicarse igualmente para el enfriamiento,

suponiendo que la distribución de temperaturas en el envase es uniforme al principio del mismo. Solo es necesario sustituir la temperatura T_B por la del baño de enfriamiento y la temperatura T_o por la temperatura inicial al comienzo del enfriamiento. La ecuación queda entonces de la forma siguiente:

$$\log \frac{T - T_{Be}}{T_o - T_{Be}} = - \frac{t}{f_e} + \log j_e$$

2.4.- EVALUACION DEL PROCESAMIENTO TERMICO.

Los procedimientos utilizados para la estimación de un tratamiento térmico se pueden clasificar, según la bibliografía, en dos grupos: los del Grupo I se basan en la evaluación de la letalidad en el punto frío del envase y los del Grupo II consideran la letalidad media de todo el envase como base para la evaluación del tratamiento térmico.

De entre los primeros, destaca el Método General desarrollado por Bigelow (1920) y el Método de la Fórmula (Ball, 1923). De entre los pertenecientes al Grupo II destaca el presentado por Gyllespy (1951) y conocido como Método de la Masa Media.

2.4.1.- Método General.

A partir de los datos de resistencia térmica del microorganismo tomado como referencia se calculan los efectos letales de cada temperatura. Por otra parte, y de forma experimental, se determina la temperatura en el punto de valor más bajo durante el calentamiento. Para obtener el valor esterilizante de un proceso, a la temperatura de referencia de 121 °C, se procede a la integración de la ecuación siguiente:

$$F = \int_0^t 10^{\frac{T - 121}{z}} dt$$

Dicha integración se realiza gráfica o numéricamente. Así, por ejemplo, se toman incrementos de tiempo de un minuto y se considera que la temperatura permanece constante en este intervalo. Se efectúa entonces la suma de los tratamientos térmicos sucesivos de un minuto a cada temperatura T:

$$F = \sum_{i=1}^n 10^{\frac{T - 121}{z}} \Delta t$$

Este método ha sido actualizado por diversos autores: Hayakawa (1968, 1973); Patashnik (1953); Shultz y Olson (1940) y Shapton y Lovetock (1971).

2.4.2.- Método de la Fórmula.

Este método se basa en la aplicación de fórmulas empíricas para la estimación de la temperatura. Fue desarrollado en un principio por Ball (1923). En primer lugar considera la evolución de la temperatura del punto frío hacia la temperatura del medio calefactor (T_B) hasta alcanzar la temperatura (T_g) al final del periodo de calentamiento, considerada como temperatura inicial del enfriamiento. En esta fase la temperatura evoluciona hacia el valor T_C del medio de enfriamiento. Ball representa esta evolución de temperaturas en el calentamiento y en el enfriamiento por dos exponenciales enlazadas, a partir de la temperatura T_g , por una rama de hipérbola. El diagrama de evolución de temperaturas puede representarse en coordenadas semilogarítmicas, obteniéndose así dos rectas, una para el calentamiento y otra para el enfriamiento, siendo las inversas de las pendientes f_h y f_c respectivamente. Para el desarrollo del método se asume que $f_h = f_c$ y j del enfriamiento = 1,41.

La ecuación de la recta de calentamiento es:

$$t = f_h (\log (T_B - T_A) - \log (T_B - T_g))$$

y se deduce que:

$$\log (T_B - T_g) = \log g = \log (T_B - T_A) - t/f_h$$

Los valores de $\log g$ o g , están tabulados en función de z y $(T_B - T_C)$ determinados en función de un factor f_h/U , siendo:

$$U = F \frac{z}{121} 10^{\frac{121 - T_B}{z}}$$

Este valor de f_h/U se introduce entonces en la expresión dando el valor F del tratamiento térmico:

$$F = \frac{z}{121} \frac{f_h}{f_h/U} 10^{\frac{T_B - 121}{z}}$$

Este método ha sido modificado y suprimidas algunas de sus restricciones por diversos autores: Ball y Olson (1957); Hicks (1958); Herndon y col. (1968); Griffin y col. (1969, 1971); Shiga (1976); Jakobsen (1954); Stumbo y Longley (1966); Stumbo (1973); Hayakawa (1970, 1974, 1975); Hayakawa y Downes (1981).

2.4.3.- Método de la Masa Media.

Otros métodos utilizan la letalidad de la masa media, que considera todo el volumen del envase, como la base para la evaluación del tratamiento térmico. Fue presentado por Gillespy (1951) y, en principio, es sólo aplicable a alimentos sólidos. Stumbo (1953) desarrolla su método a través de cálculos similares

a los realizados por Gillespy y obtiene una ecuación para calcular el valor esterilizante y global de toda la masa.

Este procedimiento pretende evaluar el resultado de un proceso térmico en todo el envase, a través del cómputo del efecto en todos los puntos interiores del mismo. Así aparece el concepto de región iso-F (lugar geométrico de los puntos que alcanzan el mismo valor letal) que corresponde al de región iso-j (lugar geométrico de los puntos que tienen el mismo valor j). Mediante una serie de consideraciones se puede llegar a obtener el valor letal integrado de toda la masa del alimento, F_s :

$$F_s = F_c + D \left(1,084 + \log \frac{F_\lambda - F_c}{D} \right)$$

siendo:

F_c = letalidad correspondiente al centro geométrico del envase.

D = tiempo de reducción decimal del microorganismo de referencia.

F_λ = letalidad del punto geométrico donde $j / j_c = 0,5$.

3.- OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

Como se ha mencionado anteriormente, el esfuerzo investigador realizado en el sector de aceitunas de mesa ha sido grande, pero también es verdad, que existen nuevos problemas que abordar como consecuencia de los cambios producidos tanto en los procesos de elaboración como en las preferencias del mercado consumidor.

Actualmente es constante la preocupación por la mejora de la calidad de vida, lo que conduce, en el caso de las aceitunas verdes de mesa, a un nuevo objetivo: reducir los vertidos contaminantes de este tipo de industria, mediante una serie de modificaciones en el proceso de elaboración que no afecten el atractivo económico de la inversión.

Como se sabe, las aceitunas verdes aderezadas al estilo español, una vez que reúnen las características adecuadas para su envasado y consumo, se conservan mediante unas concentraciones límites de pH, acidez y sal que inhiben el desarrollo microbiano en el envase y que, además, mantienen su calidad organoléptica. En la actualidad, las modificaciones anteriormente recogidas hacen difícil la obtención de unas características físico-químicas adecuadas para la conservación de este producto.

Por otro lado, la incorporación de consumidores más informados y exigentes requieren unos productos de mayor calidad y de unas características acordes con una dieta alimenticia

normalizada. Esto ha hecho aumentar, en el caso de las aceitunas de mesa el consumo de elaboraciones con bajo contenido en sodio. Estas concentraciones de sal hacen más difícil su conservación por el sistema tradicional de características químicas.

Además, se ha producido la incorporación de nuevos productos, como son las aceitunas rellenas de anchoas, atún, etc., en los que su estabilidad únicamente se garantiza por el empleo de unos aditivos, actualmente prohibidos. Estas razones hacen aconsejable el tratamiento térmico como solución posible y común a todos los problemas anteriormente citados.

En el presente trabajo se aborda el estudio de la pasterización como sistema de conservación y estabilización de las aceitunas verdes aderezadas al estilo español, incluyendo el objetivo de la optimación del proceso. Para ello se propone llevar a cabo el siguiente plan de trabajo:

1º.- Establecimiento de la transmisión de calor.

Se estudiará la penetración de calor en distintos tipos de envases, tanto de vidrio como de hojalata, en los que se suele presentar este producto, así como, en las propias aceitunas a granel. De acuerdo con ello se obtendrán una serie de modelos matemáticos que reproducen los fenómenos de transferencia de calor para este producto en concreto.

2°.- Establecimiento de la degradación térmica de diversos factores de calidad.

Como máximos exponentes de calidad se prestará especial atención a la degradación que, como consecuencia del tratamiento térmico, sufren tanto el color como la textura de las aceitunas verdes aderezadas. Se obtendrán los correspondientes gráficos de degradación térmica.

3°.- Establecimiento del sistema de pasterización óptimo.

Dicho sistema se establecerá en función de aquellos tratamierntos térmicos que, garantizando una adecuada pasterización del producto, tengan como consecuencia una menor degradación de las características organolépticas fundamentales.

4°.- Aplicación a la pasterización de aceitunas a granel.

Con objeto de favorecer el empleo de la pasterización como sistema de conservación, se estudiará también la posibilidad de su aplicación a los frutos calentados directamente antes de su envasado, lo que tendrá la ventaja de poder utilizar las instalaciones industriales actuales, sin necesidad de la compra de nueva maquinaria.

4.- MATERIALES Y METODOS

4.1.- VARIETADES DE ACEITUNAS.

Las variedades de olivo cultivado, cuyos frutos se emplean para la elaboración de aceitunas verdes de mesa, son muy diversas (Barranco y Rallo, 1985), habiéndose utilizado para los distintos estudios aquellas que han alcanzado una mayor difusión por su importancia comercial: Gordal, Manzanilla y Hojiblanca.

a) Gordal.

Es el fruto del Olea europaea Regalis, clemente; recibe los nombres de Gordal, Gordal sevillano, sevillano o sevillana. Es una aceituna de tamaño grande, entre 100 y 120 frutos por kilo, de forma elipsoidea y con un ligero aspecto acorazonado. Su relación pulpa a hueso aproximada es de 7,5 : 1, lo que junto a su fina epidermis y agradable textura contribuyen a que el fruto bien fermentado posea excepcionales características organolépticas.

b) Manzanilla.

Es el fruto del Olea europaea pomiformis; recibe generalmente los nombres de Manzanilla o Manzanillo. Es de un tamaño mediano (200 a 280 frutos por kilo), simétrica y de forma parecida a una manzana. Su relación pulpa a hueso es de 6 : 1 y posee también una piel fina y excelente textura, siendo junto a la

Gordal las dos variedades de más renombre internacional como verdes aderezadas en salmuera.

c) Hojiblanca.

Es el fruto del Olea europaea arolensis. Se presenta en un gran intervalo de tamaños, aproximadamente de 230 a 700 frutos por kilo y es de una forma regular. La relación pulpa a hueso oscila entre 4,9 y 6,6 : 1. Su elaboración como verdes aderezadas se ha extendido ampliamente durante los últimos años.

4.2.- EQUIPOS Y ACCESORIOS PARA LA MEDIDA DE LA PENETRACION DE CALOR.

Para la clasificación por tamaños se considera su diámetro ecuatorial máximo, para lo cual se pasan las aceitunas a través de unas galgas de acero inoxidable de diámetros comprendidos entre 14 y 23 milímetros a intervalos de 0,5 mm.

La medida de la temperatura se realiza con un termómetro digital CRISON, modelo 620/3, con tres entradas para sondas de platino, Pt-100, de 4 mm de diámetro, 20 mm de zona sensible y de 0,1 °C de precisión y 20 segundos de respuesta.

El tiempo se ha medido con un cronómetro HEUER de una precisión de 20 centésimas de segundo.

Para la determinación de la temperatura en el interior del fruto, una vez deshuesado, se coloca a su través una sonda debidamente recubierta de pulpa de aceituna, por ser el diámetro del hueso ligeramente superior a la sección de la sonda, como se muestra en la Figura 5.

Para el estudio de la penetración de calor en los frutos pasterizados individualmente, se utiliza un baño termostático de tres litros de capacidad.

Cuando se determina la temperatura en el interior de un envase, la sonda se pasa por la tapa si éste es de vidrio, o por la pared lateral si éste es de hojalata. Con la ayuda de un prensaestopa se mantiene la estanqueidad del recipiente. En este caso la zona sensible de la sonda, se introduce también en el interior de una aceituna.

Para el estudio de la penetración de calor en los envases de vidrio y hojalata y para la degradación de los factores organolépticos investigados, se utiliza un pasterizador de laboratorio con agitación, de cuarenta litros de capacidad y temperatura constante en menos de 0,5 °C.

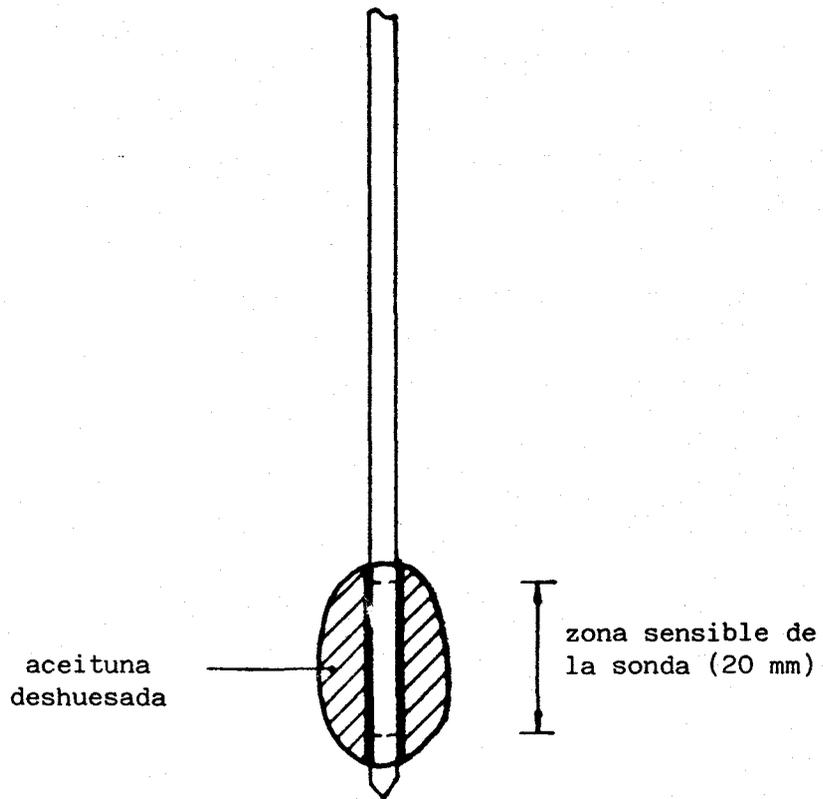


FIGURA 5.- Disposición de la sonda para la medida de la temperatura en el interior de los frutos.

4.3.- ENVASES DE HOJALATA Y VIDRIO.

Los tipos de envase de hojalata utilizados son los comúnmente empleados por la industria envasadora de aceitunas, barnizados totalmente en su interior.

Los diferentes envases y sus dimensiones características son las siguientes:

Tipo de envase Denominación comercial	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Capacidad a verter (ml)	Peso neto escurrido (g)
1/2 kg	71,5	117,7	480	250
1 kg neto	110,0	191,0	1.815	1.000
A-10	153,7	177,0	3.284	1.701
5 kg "bajo"	153,7	245,0	4.546	2.750
5 kg neto	216 x 144	260,0	8.143	5.000

Por lo que respecta a los envases de vidrio, tipo sílice, se seleccionan los más diferentes de los que se utilizan con más frecuencia en el envasado de las aceitunas aderezadas:

Tipo de envase Denominación comercial	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Capacidad a verter (ml)	Peso neto escurrido (g)
5 Cyl	42,6	150	151	85
8 Par	56,3	136	244	142
16 Ref	80,4	113	445	283
1/2 Galón	122,5	218	2.020	1.247

Las tapas metálicas usadas para los envases de vidrio son del tipo TWIST-OFF capaces de soportar temperaturas superiores a los 100 °C.

4.4.- MEDIDA DEL COLOR SUPERFICIAL.

4.4.1.- Parámetros de reflectancia.

La determinación de esta característica organoléptica se realiza según el método de Sánchez y col.,(1985), de forma objetiva, mediante un índice, definido en función de los porcentajes de reflectancia a 560, 590 y 635 nm, el cual permite clasificarlas en pésimas, malas, aceptables, buenas y excelentes.

Las medidas de reflectancia se evalúan con un colorímetro

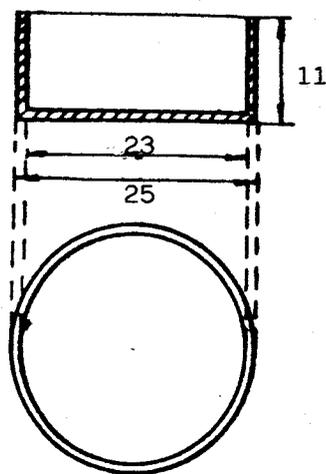
Spectronic 20, de la firma Baush and Lomb Optical Co. New York, provisto de un accesorio de reflectancia especialmente adaptado para este tipo de medidas.

Cada aceituna se secciona longitudinalmente de manera que el corte esté próximo al hueso, como se muestra en la Figura 6. Seguidamente se coloca en una cazoleta cilíndrica de plexiglás, transparente y adaptable al dispositivo de reflectancia y cuyas dimensiones se especifican en la misma Figura, usando una similar para el calibrado. La superficie de la piel se coloca hacia abajo, tal como se indica en la Figura 7, ejerciendo a continuación la suficiente presión, con un tapón, para aplanar el trozo de aceituna contra la lámina transparente del fondo, sin que se rompa la piel, pero excluyendo al mismo tiempo las burbujas de aire entre ambas.

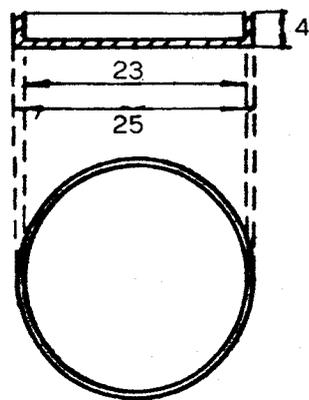
Para la determinación del color en partidas de homogeneidad apreciable, es suficiente tomar una muestra de 10 unidades, obteniéndose el valor del índice de color a partir de los datos medios correspondientes a cada una de las tres reflectancias seleccionadas, según la expresión:

$$i = \frac{R_{560} + R_{590} + R_{635}}{3} - (R_{560} - R_{635}) = \frac{-2 R_{560} + R_{590} + 4 R_{635}}{3}$$

Zona de medida



Cazoleta de medida



Cazoleta de calibrado

FIGURA 6.- Forma de cortar las aceitunas para la medida del color y dimensiones de las cazoletas empleadas (en mm).

- 1.- Esfera de reflectancia
- 2.- Cazoleta de medida
- 3.- Corte longitudinal del fruto
- 4.- Tapón de goma
- 5.- Pantalla protectora

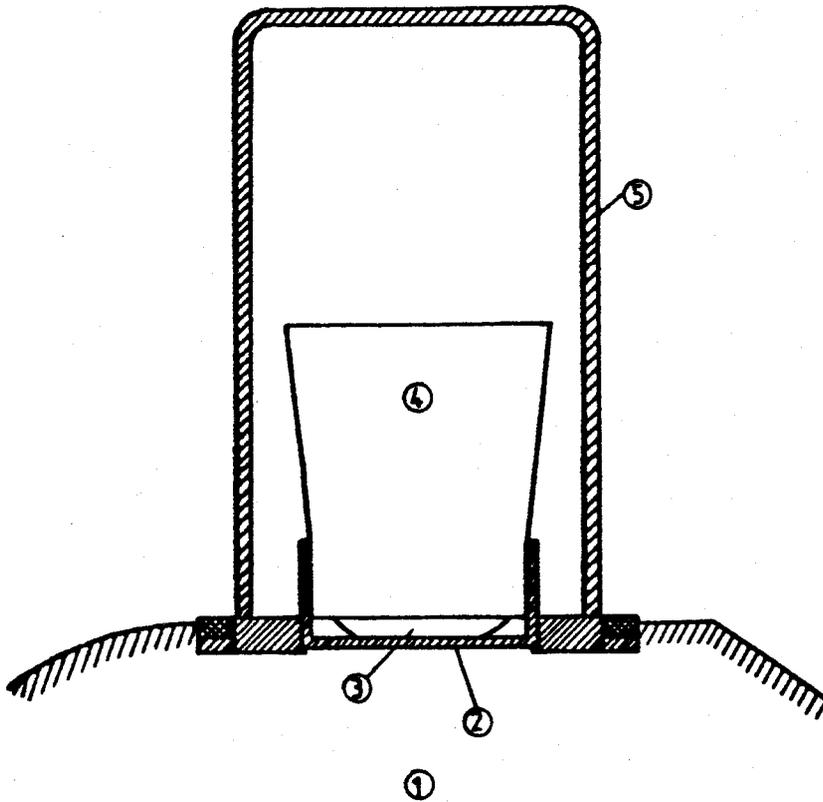


FIGURA 7.- Dispositivo de medida del color de la aceituna.

Dicho índice guarda una buena correlación con la valoración subjetiva, de acuerdo con la siguiente escala (Sánchez y col., 1985):

Color subjetivo	Intervalo de i	Puntuación
Excelente	30,2 - 33,6	1
Bueno	26,8 - 30,2	2
Aceptable	23,7 - 26,8	3
Malo	21,0 - 23,7	4
Pésimo	< 21,0	5

por lo que resulta un método rápido y sencillo para la determinación del color de las aceitunas verdes aderezadas.

Las correlaciones existentes entre la puntuación subjetiva, con el índice y otros parámetros, son las siguientes:

Correlación entre	Línea de regresión	Coefficiente correlación
P y R_{560}	$P = - 0,27 R_{560} + 10,0$	- 0,87
P y R_{590}	$P = - 0,25 R_{590} + 10,3$	- 0,89
P y R_{635}	$P = - 0,31 R_{635} + 10,6$	- 0,95
P y S (*)	$P = - 0,09 S + 10,5$	- 0,92
P y i	$P = - 0,29 i + 10,3$	- 0,96

(*) $S = R_{560} + R_{590} + R_{635}$

Todos los parámetros guardan una correlación altamente significativa con la puntuación subjetiva y permiten, por tanto, la evaluación del color superficial de las aceitunas verdes aderezadas.

4.4.2.- Coordenadas L, a, b y valores triestímulos Y, X, Z.

Para la medida del color superficial de los frutos se cree interesante utilizar, además, un fotocolorímetro triestímulo, aparato ampliamente utilizado en la actualidad para la medida del color en los alimentos, siendo el colorímetro Hunter el más representativo de ellos (Durán, 1980).

El colorímetro utilizado es el modelo Hunter Lab D25-2M de la firma Hunter Associates Laboratory, Inc. Virginia que previamente se estandariza con una placa negra ($Y, X, Z = 0,0$) y se calibra con una placa blanca patrón de valores $L = 90,8$; $a = -1,1$; $b = 0,5$; $Y = 82,5$; $X = 80,3$; $Z = 96,6$. En este aparato la luz, procedente de una fuente luminosa constante, incide con un ángulo de 45° sobre la muestra, y la luz reflejada verticalmente pasa a través de los correspondientes juegos de filtros y fotocélulas, para dar valores de los parámetros L, a, b del sistema HunterLab. Dichos valores están relacionados con los del sistema CIE, iluminante C, 2° observador standard, según las ecuaciones:

$$L = 10 \sqrt{Y}$$

$$a = \frac{17,5 (1,02 X - Y)}{\sqrt{Y}}$$

$$b = \frac{7,0 (Y - 0,847 Z)}{\sqrt{Y}}$$

El parámetro L indica la luminosidad y varía entre 0 y 100; el parámetro a indica tonalidades verdes (valores negativos) y rojas (valores positivos) y el parámetro b refleja las azules (valores negativos) y amarillas (valores positivos).

En nuestro caso, y dado que la abertura de la unidad óptica, por donde se presenta la muestra para la medida del color, tiene un diámetro de 51 mm se prepara una cápsula de metacrilato de 60 mm x 60 mm de tamaño y de una profundidad de 2,5 mm (Figura 8) en donde se coloca la muestra a medir.

Para la preparación de dicha muestra se realizan, para cada aceituna, tres cortes longitudinales como el que se muestra en la Figura 9. Los tres trozos, de aproximadamente 3 mm de grosor, se cortan de forma rectangular (7,5 mm x 10 mm), tal como se indica en la misma Figura. Son necesarios, por tanto, 48 de estos rectángulos colocados sobre la cápsula con la superficie hacia arriba. A continuación se hace necesario realizar una ligera

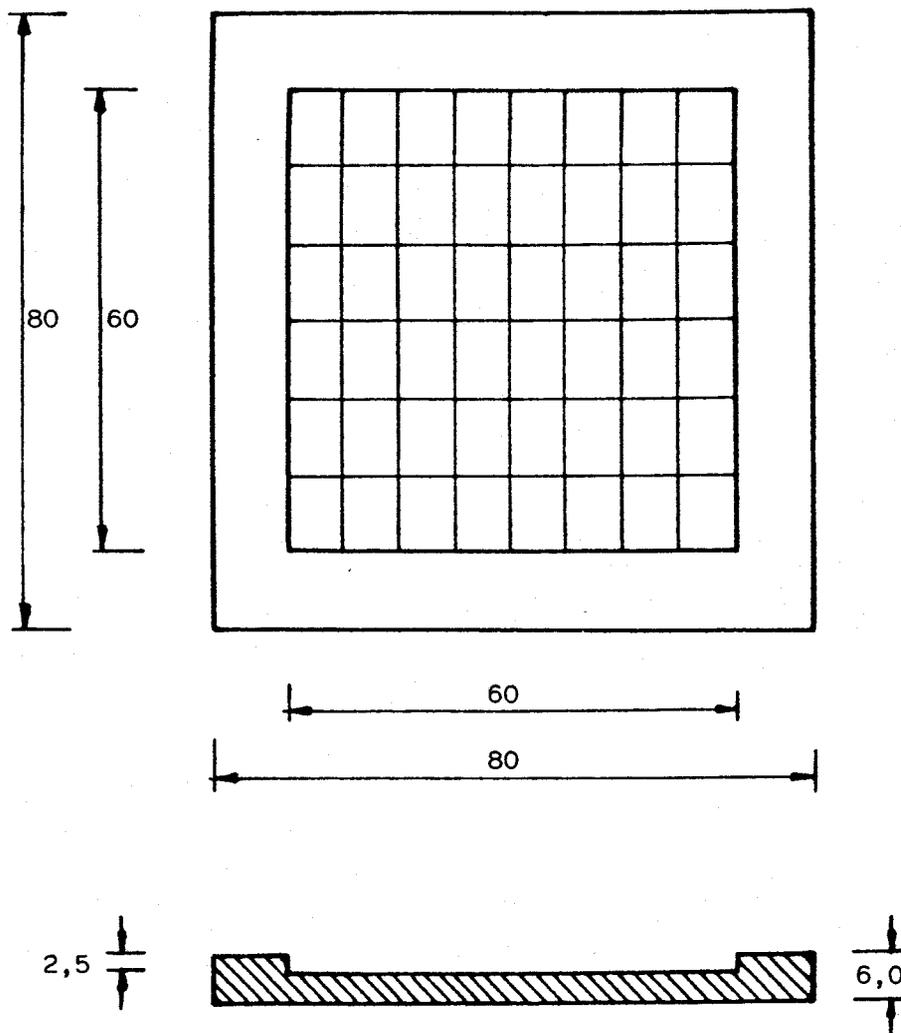
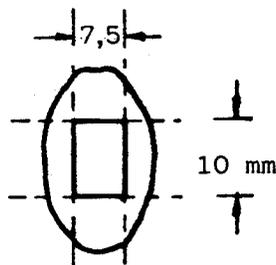


FIGURA 8.- Tamaño de la cápsula empleada (en mm) y forma de presentación de la muestra de aceitunas.



Primer corte longitudinal
del fruto



Preparación de la muestra

FIGURA 9.- Modo de cortar la aceituna y su preparación para la medida.

presión sobre la capa de aceitunas para conseguir una superficie plana y en la que los intersticios entre los trozos de aceituna no dejen pasar la luz a su través. Previamente a la medida, hay que secar la capa de aceitunas del jugo que ha salido por la presión realizada.

4.5.- MEDIDA DE LA TEXTURA.

La determinación de la textura de los frutos se realiza por compresión-cizallamiento, que es la forma en que se actúa durante la masticación sobre la aceituna, y utilizando un texturómetro, especialmente diseñado para este fruto en el Instituto de la Grasa (Garrido y col., 1975).

El instrumento se esquematiza en la Figura 10. Para realizar las medidas se han de seguir los siguientes pasos:

1º.- Fijar la presión de trabajo del aparato. Prácticamente en la mayoría de los casos es suficiente una presión de 4 atm.

2º.- Se coloca la muestra de aceitunas deshuesadas en la célula y se introduce el cabezal en la misma, de forma que las láminas de cizallamiento estén perfectamente situadas en las guías

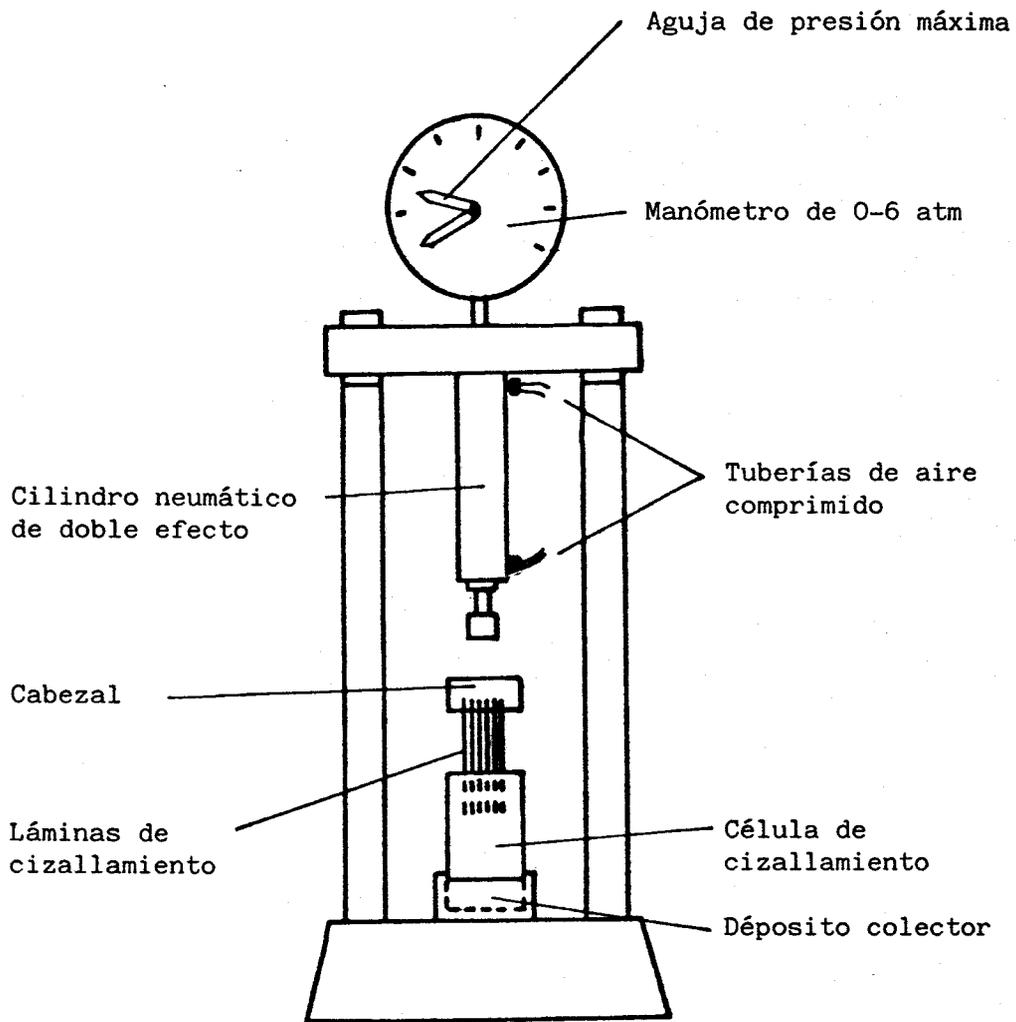


FIGURA 10.- Texturómetro (Garrido, 1975).

correspondientes.

3º.- Se acciona la válvula de manera que el pistón descienda y comience a presionar sobre el cabezal manteniéndola en esta posición hasta que se produzca el cizallamiento. En este momento se interrumpe la entrada de aire.

Se deben tomar entre 10 y 20 gramos de frutos deshuesados, según la madurez del mismo, procurando que la presión oscile entre 1 - 3 kgf/cm² para obtener resultados comparables y no forzar el aparato. El número de replicados necesarios para obtener una medida representativa es de 10.

Los resultados se expresan en kgf/cm² y 100 g de fruto deshuesado.

4.6.- ANALISIS ESTADISTICO.

Los diversos análisis de varianza, covarianza, regresión, etc., se realizan con el paquete de programas estadísticos BMDP (Anónimo, 1987) ejecutados en los ordenadores de la firma Digital-Eq, de la familia de procesadores VAX, del Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla.

5.- PARTE EXPERIMENTAL

5.1.- PENETRACION DE CALOR EN LAS ACEITUNAS.

Con el objetivo de establecer las condiciones óptimas de pasterización se realiza el estudio de la transmisión de calor en los frutos sometidos de forma directa, por inmersión en agua, a un tratamiento térmico para determinar, por un lado, la posibilidad del empleo del sistema de pasterización a granel en comparación con la pasterización de aceitunas previamente envasadas en frascos de vidrio o botes de hojalata y, por otro, analizar la influencia del tamaño y la variedad del fruto en la transmisión de calor.

Dicho estudio se realiza sobre las tres variedades de mayor importancia por su comercialización: Manzanilla, Hojiblanca y Gordal. Las dos primeras suelen presentarse en un intervalo de tamaños que va desde los 200 a 500 frutos por kilo y, la otra, entre 100 y 180 frutos por kilo.

El trabajo se ha desarrollado con aceitunas verdes fermentadas. Para su clasificación en los distintos tamaños se ha atendido a su diámetro ecuatorial máximo (en adelante denominado diámetro), estando éste comprendido para las variedades Manzanilla y Hojiblanca entre 14 y 20 mm y entre 19 y 23 mm para la variedad Gordal. Los diferentes valores de diámetro estudiados han sido los comprendidos entre esos límites a intervalos de 0,5 mm. Las curvas de penetración de calor se han realizado para diversas

temperaturas de baño: 70, 80 y 90 °C, para lo cual se disponía de un baño termostático de 3 litros de capacidad. La evolución de la temperatura con el tiempo de tratamiento se ha seguido en el centro de los frutos, a intervalos de 30 segundos.

En la Tabla VI se recoge el valor medio del peso, de doce replicados, para cada uno de los diámetros estudiados en cada variedad. Se observa que, para iguales diámetros, el peso de las aceitunas de la variedad Hojiblanca es mayor que en la variedad Manzanilla debido a la forma más alargada que presenta la primera. Se puede establecer, lógicamente, una relación entre el peso y el diámetro, siendo la que mejor se ajusta y que presenta, por tanto, un mejor coeficiente de correlación, la obtenida por regresión del peso frente al diámetro al cuadrado. Las relaciones así obtenidas son las siguientes:

$$\text{Manzanilla: } \text{Peso(g)} = 0,01664 D^2(\text{mm}) - 1,42; \quad r = 0,999$$

$$\text{Hojiblanca: } \text{Peso(g)} = 0,01673 D^2(\text{mm}) - 1,33; \quad r = 0,998$$

$$\text{Gordal: } \text{Peso(g)} = 0,02252 D^2(\text{mm}) - 2,49; \quad r = 0,991$$

5.1.1.- Variedad Manzanilla.

En la Tabla VII se recogen los datos tiempo-temperatura para la curva de penetración de calor en uno de los ensayos realizados con aceitunas de la variedad Manzanilla de 18 mm de

TABLA - VI

Peso de las aceitunas en función del diámetro y la variedad

Diámetro (mm)	Peso (g)		
	Manzanilla	Hojiblanca	Gordal
14,0	1,84	1,98	-
14,5	2,13	2,27	-
15,0	2,36	2,50	-
15,5	2,64	2,62	-
16,0	2,76	3,03	-
16,5	3,10	3,10	-
17,0	3,34	3,45	-
17,5	3,58	3,70	-
18,0	3,94	4,10	-
18,5	4,34	4,32	-
19,0	4,65	4,79	5,73
19,5	4,98	5,10	6,21
20,0	5,19	5,40	6,21
20,5	-	-	6,82
21,5	-	-	8,18
22,0	-	-	8,48
22,5	-	-	9,02
23,0	-	-	9,27

TABLA - VII

Curva de penetración de calor. Aceitunas Manzanillas
 Diámetro: 18mm. Baño a 80 °C.

<u>t (min)</u>	<u>T (°C)</u>
0,0	17,4
0,5	26,1
1,0	44,1
1,5	57,2
2,0	66,0
2,5	71,0
3,0	74,6
3,5	76,6
4,0	77,9
4,5	78,7
5,0	79,2
5,5	79,5
6,0	79,6

diámetro, a una temperatura de baño de 80 °C. En la Figura 11 se representan estos datos en coordenadas cartesianas, y en la Figura 12 en coordenadas semilogarítmicas (logaritmo de la temperatura reducida, $u = (T_B - T)/(T_B - T_o)$, frente al tiempo).

Como puede observarse en la Figura anterior, y si exceptuámos los datos correspondientes al tramo curvo inicial y final, existe una linealidad entre el log u y el tiempo.

Con objeto de obtener los parámetros propios de una curva de penetración de calor: f (tiempo necesario para que la curva atravesase un ciclo logarítmico) y j (factor de retraso) se realiza una regresión del log u frente al tiempo, de forma que los valores obtenidos por esta regresión están relacionados con dichos parámetros f y j por las fórmulas siguientes:

$$\log \frac{T_B - T}{T_B - T_o} = a t + b$$

$$f = - \frac{1}{a}$$

$$j = \text{antilog } b$$

donde f es el inverso, cambiando de signo, de la pendiente de la recta de regresión y j el antilogaritmo del término independiente.

Para el ejemplo anterior resulta:

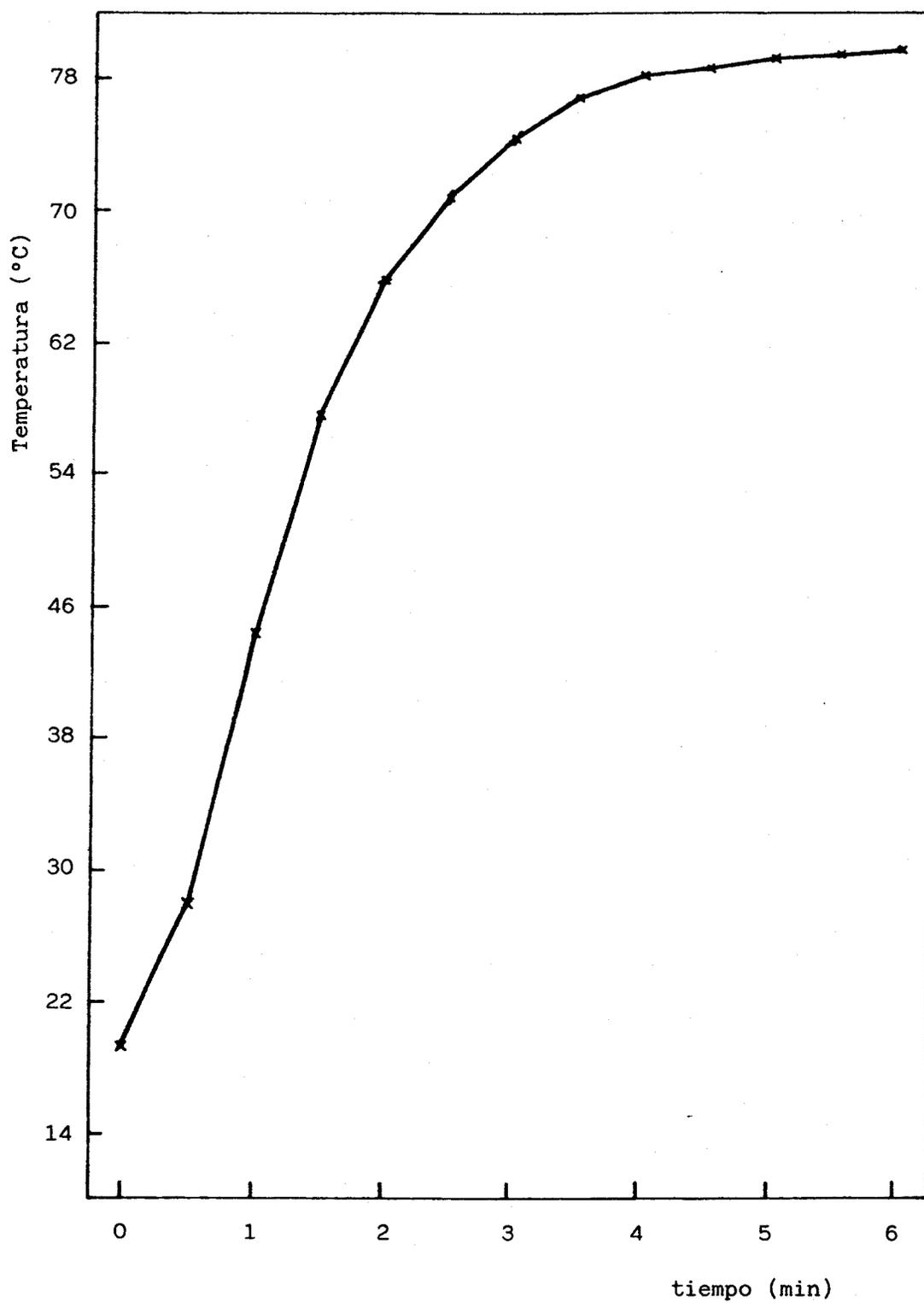


FIGURA 11.- Curva de penetración de calor. Aceituna Manzanilla.
18 mm de diámetro. Baño a 80 °C.

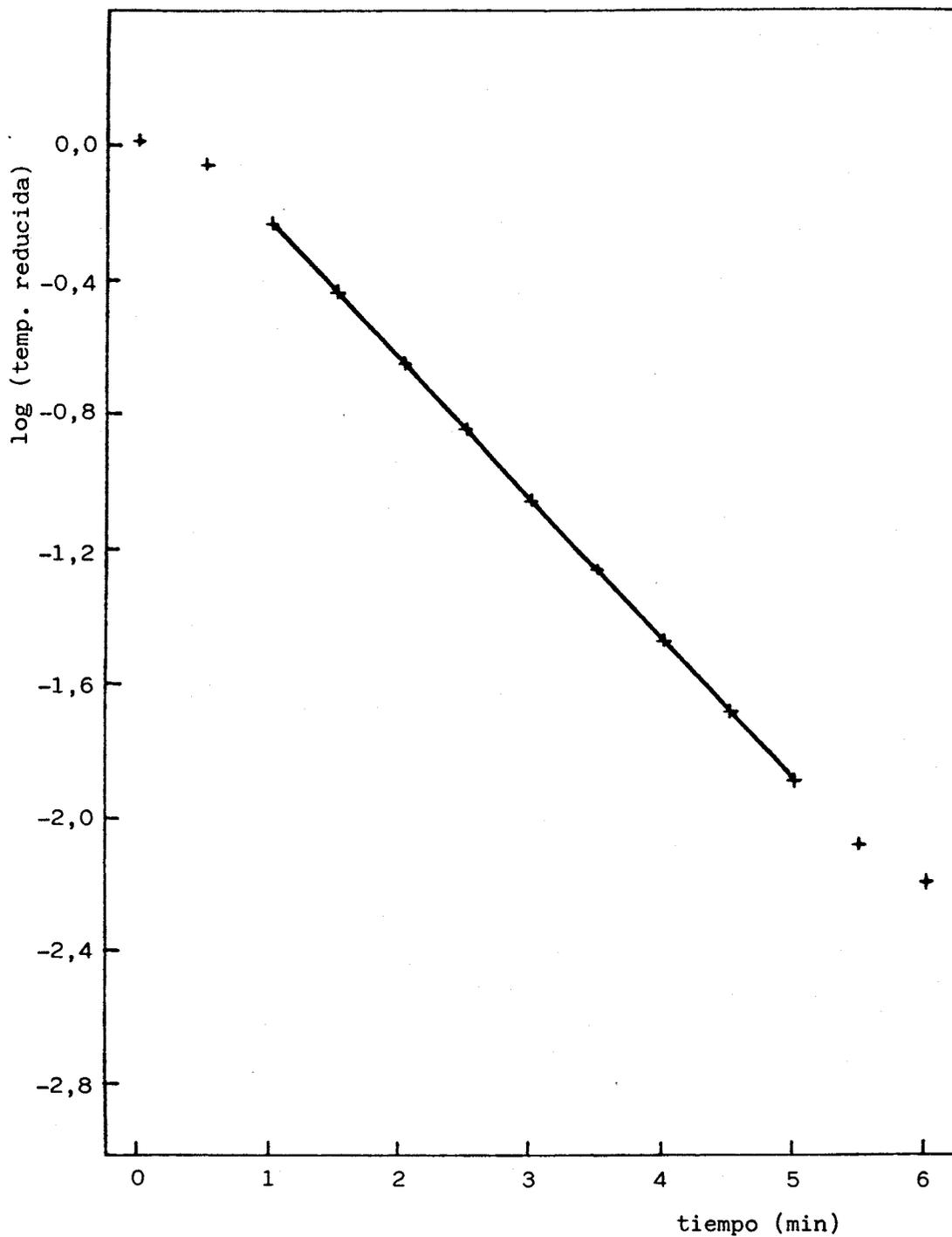


FIGURA 12.- Evolución del logaritmo de la temperatura reducida frente al tiempo. Aceituna Manzanilla. 18 mm de diámetro. Baño a 80 °C.

$$\log \frac{80 - T}{80 - 17,4} = -0,4064 t + 0,1700$$

que dada en función de los parámetros f y j, y de una forma general, resulta ser:

$$t = 2,46 \log \left(1,48 \frac{T_B - T_0}{T_B - T} \right)$$

donde

$$f = \frac{1}{0,4064} = 2,46 \text{ min}$$

$$j = \text{antilog } 0,1700 = 1,48$$

En la Tabla VIII se recogen los valores obtenidos por regresión, tanto para la pendiente "a" como para el término independiente "b", en los frutos cuyo diámetro es de 17 mm y a las distintas temperaturas de baño estudiadas: 70, 80 y 90 °C. Los valores de "a" oscilan entre -0,4035 y -0,4809 (que se corresponden con valores de f de 2,48 y 2,08 minutos), mientras que los de "b" lo hacen entre 0,1353 y 0,2316 (1,37 y 1,70 para j, respectivamente).

Los valores medios de la pendiente de la recta de regresión y del término independiente para cada uno de los diámetros estudiados, así como su correspondiente desviación

TABLA - VIII

Valores de la pendiente (a) y del término independiente (b) obtenidos por regresión. Aceitunas Manzanillas (Diámetro: 17 mm).

Temperatura (°C)	a(min ⁻¹)	b
70	-0,4035	0,2126
70	-0,4151	0,1999
70	-0,4425	0,2316
70	-0,4398	0,1847
80	-0,4506	0,2148
80	-0,4183	0,1991
80	-0,4809	0,2475
80	-0,4894	0,1709
90	-0,4229	0,1868
90	-0,4206	0,1950
90	-0,4265	0,1839
90	-0,4029	0,1353

típica se indican en la Tabla IX.

De los resultados anteriores se deduce una clara influencia del diámetro del fruto en el valor de "a" y, por tanto, de f; entre -0,5876 y -0,3547 para los diámetros de 14 y 20 mm respectivamente (valores de f de 1,70 y 2,82 minutos). Lógicamente al aumentar el tamaño, el tiempo necesario para alcanzar una determinada temperatura en el interior del fruto se hace mayor. Los valores medios de "b" para los distintos diámetros varían entre 0,1679 y 0,2190 que corresponden a valores de j de 1,47 y 1,66 respectivamente, sin que se observe influencia alguna del diámetro de los frutos.

El valor medio de "b" y su desviación típica para el conjunto de todos los ensayos realizados con aceitunas Manzanillas es:

$$b = 0,1835; \quad s = 0,0284$$

por lo que el valor medio del parámetro j sería en este caso de:

$$j = 1,53$$

5.1.2.- Variedad Hojiblanca.

TABLA - IX

Valores medios y desviación típica de los parámetros obtenidos por regresión en aceitunas Manzanillas.

Diámetro (mm)	Nº de ensayos	a(mir ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
14,0	12	-0,5876	0,0399	0,1802	0,0189
14,5	4	-0,5402	0,0145	0,1864	0,0134
15,0	12	-0,5146	0,0284	0,1840	0,0195
15,5	4	-0,4909	0,0124	0,1913	0,0170
16,0	12	-0,4681	0,0184	0,1807	0,0337
16,5	4	-0,4690	0,0128	0,2190	0,0338
17,0	12	-0,4344	0,0278	0,1968	0,0290
17,5	4	-0,4261	0,0173	0,1895	0,0356
18,0	12	-0,3743	0,0343	0,1679	0,0314
18,5	4	-0,3835	0,0055	0,1626	0,0384
19,0	12	-0,3523	0,0203	0,1787	0,0318
19,5	4	-0,3670	0,0118	0,1912	0,0223
20,0	4	-0,3547	0,0236	0,1823	0,0115

El estudio realizado con las aceitunas de la variedad Hojiblanca es similar al anterior. En la Tabla X se recogen los valores medios de "a" y "b", así como sus desviaciones típicas.

Los valores obtenidos para el parámetro "a" son similares a los obtenidos para el caso de aceitunas Manzanillas y oscilan entre -0,5913 y -0,3369 para los diámetros de 14 y 20 mm respectivamente (valores de f entre 1,69 y 2,97 minutos). Los valores medios de "b" para los distintos diámetros varían entre 0,1479 y 0,2097, que corresponden a valores de j de 1,41 y 1,62. Al igual que en el caso anterior, no parece observarse ninguna influencia del diámetro de los frutos en los valores de "b".

El valor medio para este parámetro y su desviación típica para el conjunto de los ensayos realizados con aceitunas Hojiblancas es:

$$b = 0,1810; \quad s = 0,0328$$

por lo que el valor medio del parámetro j, será en este caso de:

$$j = 1,52$$

5.1.3.- Variedad Gordal.

TABLA - X

Valores medios y desviación típica de los parámetros
obtenidos por regresión en aceitunas Hojiblancas

Diámetro (mm)	Nº de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
14,0	12	-0,5913	0,0365	0,1808	0,0230
14,5	4	-0,5427	0,0196	0,1694	0,0184
15,0	12	-0,5016	0,0240	0,1715	0,0083
15,5	4	-0,4944	0,0202	0,2080	0,0325
16,0	12	-0,4570	0,0203	0,2040	0,0331
16,5	4	-0,4486	0,0149	0,1849	0,0261
17,0	12	-0,4350	0,0155	0,1872	0,0281
17,5	4	-0,4321	0,0152	0,1805	0,0246
18,0	12	-0,3909	0,0361	0,1774	0,0298
18,5	4	-0,3704	0,0111	0,2096	0,0049
19,0	12	-0,3424	0,0162	0,1479	0,0467
19,5	4	-0,3470	0,0175	0,2097	0,0241
20,0	4	-0,3369	0,0091	0,1573	0,0264

Para esta variedad los tamaños investigados son los comprendidos entre 19 y 23 mm de diámetro, siendo el peso medio, tal como se observa en la Tabla VI, superior, para diámetros iguales, al de las otras dos variedades.

Los valores medios de los parámetros de la regresión para los diferentes tamaños investigados se presentan en la Tabla XI. Los de "a" oscilan entre -0,3760 y -0,2526 (f entre 2,66 y 3,96 minutos); los valores medios de "b" lo hacen entre 0,1514 y 0,1922 (1,42 y 1,56 para j, respectivamente).

De manera semejante a los dos casos anteriores no parece existir ninguna influencia del diámetro en el valor de "b", por lo que su valor medio resulta:

$$b = 0,1768; \quad s = 0,0234$$

y el parámetro j sería, en este caso, de:

$$j = 1,50$$

5.1.4. Estudio estadístico de los resultados.

5.1.4.1.- Parámetro b.

TABLA - XI

Valores medios y desviación típica de los parámetros
obtenidos por regresión en aceitunas Gordales

Diámetro (mm)	Nº de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
19,0	11	-0,3760	0,0124	0,1765	0,0320
19,5	12	-0,3649	0,0148	0,1911	0,0170
20,0	12	-0,3222	0,0151	0,1514	0,0273
20,5	12	-0,3184	0,0204	0,1738	0,0160
21,5	12	-0,2802	0,0120	0,1757	0,0233
22,0	12	-0,2794	0,0083	0,1922	0,0143
22,5	12	-0,2597	0,0098	0,1822	0,0138
23,0	12	-0,2526	0,0090	0,1718	0,0156

El estudio de los datos anteriores referentes al parámetro "b" realizado con el programa P2V (análisis de varianza-covarianza con medidas repetidas) del paquete de programas estadísticos BMDP nos indica, tal como se recoge en la Tabla XII:

a) No existen diferencias significativas entre las tres variedades de aceitunas: Manzanilla, Hojiblanca y Gordal ($p = 0,637$).

b) La temperatura del baño de calentamiento no influye de manera significativa en el parámetro "b" ($p = 0,083$).

c) Asimismo, dicho parámetro, no se ve afectado por el diámetro que tienen los distintos frutos investigados ($p = 0,125$).

Por todo ello se propone para "b", el valor medio de los 295 casos estudiados. Dicho valor, así como, su desviación típica, límites superior e inferior (para un nivel de significación del 5%), y correspondientes valores de j, son los siguientes:

$$\bar{b} = 0,1805; \quad s = 0,0284; \quad s_{\bar{b}} = 0,0017$$

$$b_s = 0,1805 + 0,0017 \times 1,96 = 0,1838$$

$$b_i = 0,1805 - 0,0017 \times 1,96 = 0,1772$$

$$j = \text{antilog } 0,1805 = 1,515$$

$$j_s = \text{antilog } 0,1838 = 1,527$$

TABLA - XII

Análisis de varianza-covarianza para el parámetro b. Factor: Variedad y Temperatura. Covariable: Diámetro.

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Variedad	0,00074	2	0,00037	0,46	0,637
Temperatura	0,00393	2	0,00199	2,48	0,083
Diámetro	0,00186	1	0,00186	2,32	0,125
Error	0,23195	289	0,00080		

$$j_i = \text{antilog } 0,1772 = 1,504$$

5.1.4.2.- Parámetro a.

Por lo que respecta a la pendiente de las rectas de regresión, y por tanto al parámetro f, se observa una clara dependencia de ésta con el diámetro de los frutos, que aumenta al aumentar el mismo.

El estudio estadístico realizado también con el programa P2V nos indica, tal como se recoge en la Tabla XIII lo siguiente:

a) Existen diferencias significativas entre las tres variedades de aceitunas ($p < 0,0001$), lo cual es lógico ya que los tamaños de la variedad Gordal son superiores a los de las otras dos variedades y por tanto los valores medios de "a" son claramente distintos:

- Variedad Manzanilla, a = -0,4490
- Variedad Hojiblanca, a = -0,4450
- Variedad Gordal, a = -0,3059

b) El parámetro a no está relacionado con la temperatura del baño a la cual se ha realizado el estudio de penetración de calor ($p = 0,150$).

TABLA - XIII

Análisis de varianza-covarianza para el parámetro a. Factor: Variedad y Temperatura. Covariable: Diámetro.

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Variedad	0,03152	2	0,01576	25,29	<0,0001
Temperatura	0,00236	2	0,00118	1,89	0,150
Diámetro	1,33290	1	1,33290	2.138,50	<0,0001
Error	0,18013	289	0,00062		

c) Dicho parámetro está claramente correlacionado con el diámetro que presentan los frutos investigados ($p < 0,0001$).

El tratamiento térmico de las aceitunas a granel es un caso en el que la transmisión de calor se realiza hacia el interior de la aceituna por un mecanismo de conducción. Tal como se ha visto anteriormente, y se recoge en el apartado 2.3.1, existe una cierta relación entre la penetración de calor y las dimensiones características del producto o envase en cuestión, principalmente a través del radio al cuadrado.

Es por ello, por lo que se ha investigado la relación existente entre f y D^2 para cada una de las variedades estudiadas.

Un análisis de regresión realizado con el programa P1R nos da las relaciones (Tabla XIV) que se indican a continuación:

- Aceitunas Manzanillas: $f(\text{min}) = 0,0062 D^2(\text{mm}) + 0,5433$; $r=0,922$
- Aceitunas Hojiblancas: $f(\text{min}) = 0,0065 D^2(\text{mm}) + 0,4716$; $r=0,946$
- Aceitunas Gordales: $f(\text{min}) = 0,0079 D^2(\text{mm}) - 0,1515$; $r=0,945$

En la Tabla XV se recoge un análisis de regresión conjunta para las tres variedades donde se demuestra, mediante una prueba de F, que no existen diferencias entre los valores de f obtenidos, en función del diámetro al cuadrado, para cada una de las tres variedades.

TABLA - XIV

Análisis de regresión del parámetro f frente a D^2

A. MANZANILLAS

Origen de varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión	14,16997	1	14,16997	554,15	<0,0001
Residual	2,50591	98	0,02557		

Variable	Coficiente	Desv. Típica	t	p
Ordenada origen	0,54329			
D^2	0,00618	0,00026	23,54	<0,0001

$r = 0,922$

A. HOJIBLANCAS

Origen de varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión	15,74026	1	15,74026	838,46	<0,0001
Residual	1,83975	98	0,01877		

Variable	Coficiente	Desv. Típica	t	p
Ordenada origen	0,47157			
D^2	0,00651	0,00022	28,96	<0,0001

$r = 0,946$

A. GORDALES

Origen de varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión	19,21895	1	19,21895	779,59	<0,0001
Residual	2,29271	93	0,02465		

Variable	Coficiente	Desv. Típica	t	p
Ordenada origen	-0,15153			
D^2	0,00786	0,00028	27,92	<0,0001

$r = 0,945$

TABLA - XV

Análisis de regresión conjunta del parámetro f frente a D^2 . Test de diferencia entre variedades.

Origen de varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión	116,36896	1	116,36896	4.688,19	<0,0001
Residual	7,27276	293	0,02482		

Variable	Coeficiente	Desv. Típica	t	p
Ordenada origen	0,44286			
D^2	0,00657	0,00010	68,47	<0,0001

$r = 0,970$

Análisis de varianza sobre igualdad de f entre variedades

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión sobre var.	0,10992	2	0,05496	2,23	0,107
Residual igualdad var.	7,16284	291	0,02461		
Residual conjunta	7,27276	293			

Por todo lo anterior se propone la siguiente ecuación que relaciona al parámetro f , con el diámetro del fruto, para cualquier variedad de las aceitunas estudiadas:

$$f(\text{min}) = 0,0066 D^2(\text{mm}) + 0,4429; \quad r = 0,970$$

También se ha estudiado, dada la relación existente entre D^2 y el peso del fruto, la relación entre f y el peso. Las ecuaciones obtenidas por mínimos cuadrados son, para las distintas variedades, las que se indican a continuación:

- Aceitunas Manzanillas: $f(\text{min}) = 0,3943 P(\text{g}) + 0,9973; \quad r = 0,973$
- Aceitunas Hojiblancas: $f(\text{min}) = 0,3919 P(\text{g}) + 0,9824; \quad r = 0,955$
- Aceitunas Gordales: $f(\text{min}) = 0,3229 P(\text{g}) + 0,9229; \quad r = 0,934$

En este caso sólo las variedades Manzanilla y Hojiblanca no se diferencian de forma significativa en los valores de f obtenidos en función del peso de los frutos. Es por ello por lo que se propone una ecuación conjunta para el caso de dichas variedades:

- Aceitunas Manzanillas y Hojiblancas:

$$f(\text{min}) = 0,3924 P(\text{g}) + 0,9920; \quad r = 0,963$$

5.2.- PENETRACION DE CALOR EN ENVASES DE HOJALATA.

Gran parte de la comercialización de las diferentes preparaciones de las aceitunas verdes aderezadas se realiza en este tipo de envases por lo que el estudio de la transmisión de calor en ellos se hace imprescindible.

Se eligen cinco tipos de envases que cubren la gama de presentación, desde 250 hasta 5 kilogramos de producto. La denominación comercial de estos cinco tipos es la siguiente: 1/2 kg, 1 kg neto, A-10, 5 kg "bajo" y 5 kg neto. Todos ellos tienen forma cilíndrica, excepto el último que tiene forma rectangular.

Se ha prestado atención también a los distintos tamaños en que pueden presentarse las aceitunas. Se ha considerado, para ello, su clasificación comercial, basada en el número de frutos que hay por cada kilogramo. Los seleccionados para el estudio son: Manzanilla 300/320, Manzanilla 240/260, Gordal 140/150 y Gordal 100/110.

5.2.1.- Estudio de la localización del punto frío en el envase.

Se denomina punto frío, o punto crítico, de un envase a aquella parte del mismo, que durante un proceso de calentamiento

tiene, en todo momento, la temperatura más baja. Por ello, a la hora de considerar un tratamiento térmico, que garantice la conservación del producto, debe referirse a la zona más desfavorable del mismo, lo que implica también la destrucción de los microorganismos en cualquier otra región del envase.

Es perfectamente conocida la localización del punto frío en alimentos que se calientan por conducción -centro geométrico del envase-, mientras que para el caso de alimentos líquidos, y debido a las corrientes de convección, el punto frío se encuentra situado ligeramente por debajo del centro geométrico. El caso de aceitunas en salmuera, es decir partículas sólidas en un medio líquido, donde el fenómeno de transmisión de calor se produce desde el exterior hacia el líquido de gobierno y de éste hacia el interior de la aceituna, no se ajusta a ninguno de los dos casos extremos de conducción o convección pura. Por tanto se hace necesario investigar la transmisión de calor en diversas posiciones del envase, desde el centro hasta el fondo del mismo, que es lógicamente donde debe situarse el punto frío. Es por ello, por lo que se estudia para uno de los envases, en concreto el denominado 5 kg "bajo", distintas localizaciones, todas ellas situadas a lo largo del eje central del mismo, y a unas distancias del fondo del envase expresadas en términos de la altura como sigue: $4/8 H$, $3/8 H$, $2/8 H$ y $1/8 H$, Figura 13.

Dicho estudio se realiza por triplicado con aceitunas de

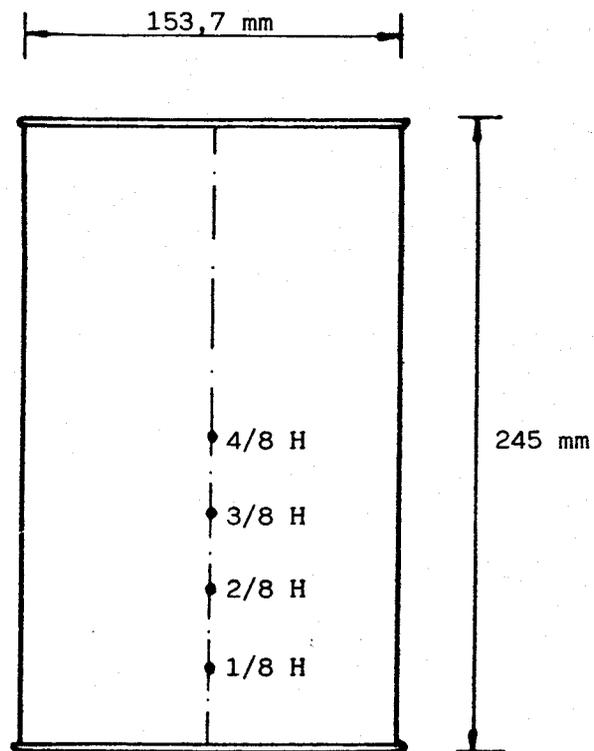


FIGURA 13.- Localización de las distintas posiciones estudiadas en el envase 5 kg "bajo".

la variedad Manzanilla de 240/260 frutos por kilogramo. Los valores de los parámetros a y b, obtenidos por regresión de la recta de penetración de calor, se recogen en la Tabla XVI. Como puede observarse los valores de "a" son bastante similares para las posiciones 3/8, 2/8 y 1/8 H y ligeramente mayores (en valor absoluto) para la posición 4/8 H. Por lo que respecta al parámetro b éstos son bastante parecidos para las posiciones 4/8, 3/8 y 2/8 H y menores para la posición 1/8 H. Todo ello puede observarse más claramente con los datos recogidos en la Tabla XVII, en la que se muestran los valores "a" y "b" obtenidos para cada una de las posiciones, por medio de una regresión conjunta de los tres replicados. A medida que nos acercamos al fondo del envase los valores de "a" son menores (en valor absoluto), siendo en esta localización también significativamente menor el valor de "b".

En la Tabla XVIII se recogen los datos de las temperaturas obtenidas a partir de las ecuaciones anteriores, contenidas en la Tabla XVII, para el supuesto de considerar una temperatura de baño de 80 °C y una temperatura inicial de 40 °C. Como se observa, el punto frío se localiza a 2/8 H del fondo del envase, ya que aunque la posición 1/8 H presenta un valor de "a" ligeramente menor (en valor absoluto), el valor de "b" bastante menor tiene como consecuencia unos valores de temperatura mayores que en el caso del punto 2/8 H. Las temperaturas en el centro geométrico del envase, posición 4/8 H, son siempre superiores a las otras, si se exceptúa el periodo inicial.

TABLA - XVI

Valores de los parámetros a y b obtenidos por regresión para la penetración del calor. Lata 5 kg "bajo". Manzanilla 240/260. Influencia de la posición.

Posición	a(min ⁻¹)	b
4/8 H	-0,0927	0,1544
	-0,1000	0,1462
	-0,1093	0,1553
3/8 H	-0,0836	0,1345
	-0,0905	0,1547
	-0,1911	0,1897
2/8 H	-0,0794	0,1586
	-0,0903	0,1709
	-0,0850	0,1281
1/8 H	-0,0767	0,0489
	-0,0842	0,1126
	-0,0851	0,0752

TABLA - XVII

Parámetros a y b obtenidos por regresión conjunta de tres replicados. Lata 5 kg "bajo". Manzanilla 240/260. Influencia de la posición.

Posición	a(min ⁻¹)	b	r
4/8 H	-0,1021	0,1596	-0,979
3/8 H	-0,0934	0,1689	-0,990
2/8 H	-0,0860	0,1592	-0,990
1/8 H	-0,0838	0,0899	-0,995

TABLA - XVIII

Evolución de la temperatura (°C) durante el tiempo de tratamiento.
 Lata 5 kg "bajo". Manzanilla 240/260. $T_B = 80$ °C; $T_o = 40$ °C.
 Influencia de la posición.

t (min)	Posición			
	4/8 H	3/8 H	2/8 H	1/8 H
2	43,9	41,6	41,2	46,6
4	57,5	55,0	53,9	57,3
6	65,9	63,8	62,4	64,5
8	71,2	69,4	68,2	69,5
10	74,5	73,1	72,0	72,9
12	76,6	75,5	74,6	75,1

De acuerdo con los resultados anteriores, se decide realizar el estudio de penetración de calor, para todos los envases, en los puntos $1/8 H$ y $2/8 H$, con la finalidad de confirmar las conclusiones anteriormente citadas y también, para su comparación, en el centro geométrico del envase.

Con objeto de comprobar, la no influencia de la temperatura de baño en los valores de f y j -tal como ha quedado reflejado para la penetración de calor en aceitunas a granel-, se realizan diferentes ensayos considerando tres temperaturas de baño: 70, 80 y 90 °C.

5.2.1.1.- Envase 1/2 kg.

El estudio de penetración de calor realizado para este envase comprende los cuatro tamaños de frutos indicados.

En la Tabla XIX se recogen los datos tiempo-temperatura para la curva de penetración de calor de uno de los ensayos realizados en este envase con aceitunas de la variedad Gordal, de 100/110 frutos por kilogramo, en la posición $2/8 H$ y a 80 °C de temperatura de baño.

Los valores de "a" y "b" obtenidos por regresión para los datos comprendidos entre los minutos 1,5 y 7,5 son:

TABLA - XIX

Curva de penetración de calor. Lata 1/2 kg. Gordal 100/110.
 Posición 2/8 H. $T_B = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. $T_o = 39,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

<u>t (min)</u>	<u>T (°C)</u>	<u>t (min)</u>	<u>T (°C)</u>
0,5	39,3	5,5	70,1
1,0	41,2	6,0	71,7
1,5	44,5	6,5	72,9
2,0	49,1	7,0	73,8
2,5	53,0	7,5	74,6
3,0	57,1	8,0	75,3
3,5	60,7	8,5	75,8
4,0	63,7	9,0	76,3
4,5	66,2	9,5	76,7
5,0	68,3	10,0	76,9

$$a = -0,1402 \text{ min}^{-1}$$

$$b = 0,1610$$

y por tanto los parámetros f y j son los siguientes:

$$f = 1/0,1402 = 7,13 \text{ min}$$

$$j = \text{antilog } 0,1610 = 1,45$$

En la Tabla XX se muestran los valores de "a" y "b" obtenidos por los diversos ensayos realizados con aceitunas de la variedad Gordal 100/110. Se realizan dos replicados para cada temperatura de baño ensayada: 70, 80 y 90 °C y en las posiciones anteriormente seleccionadas: 1/8, 2/8 y 4/8 de la altura del envase sobre el fondo del mismo. Los valores medios de la pendiente de la recta de regresión "a" y del término independiente "b" para todos los tamaños, así como su correspondiente desviación típica se indican en la Tabla XXI.

Para la posición 1/8 H los valores de "a" varían entre -0,1365 (f = 7,33) para Gordal 100/110 y -0,1639 (f = 6,10) para Manzanilla 300/320. Los valores de "b" varían entre 0,1315 y 0,1401 (j entre 1,35 y 1,38) para Gordal 140/150 y Manzanilla 300/320, respectivamente.

En la posición 2/8 H los valores de "a" oscilan entre -0,1383 y -0,1716 (valores f de 7,23 y 5,83) y los del parámetro

TABLA - XX

Valores de la pendiente (a) y del término independiente (b) obtenidos por regresión. Lata 1/2 kg. Gordal 100/110. Influencia de la temperatura de pasterización y la posición.

Temperatura de baño (°C)	a(min ⁻¹)	b
POSICION 1/8 H		
70	-0,1249	0,1287
70	-0,1404	0,1305
80	-0,1293	0,1371
80	-0,1399	0,1222
90	-0,1282	0,1587
90	-0,1566	0,1599
POSICION 2/8 H		
70	-0,1247	0,1674
70	-0,1394	0,1555
80	-0,1295	0,1767
80	-0,1402	0,1610
90	-0,1379	0,1392
90	-0,1584	0,1896
POSICION 4/8 H		
70	-0,1330	0,1456
70	-0,1535	0,1648
80	-0,1454	0,1860
80	-0,1560	0,1766
90	-0,1451	0,1598
90	-0,1689	0,1882

TABLA - XXI

Valores medios y desviación típica de los parámetros de la regresión. Lata 1/2 kg. Influencia del tamaño del fruto y la posición.

Tamaño fruto/ Posición	Nº de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
Gordal 100/110					
1/8 H	6	-0,1365	0,0117	0,1395	0,0161
2/8 H	6	-0,1383	0,0116	0,1649	0,0174
4/8 H	6	-0,1503	0,0122	0,1702	0,0165
Gordal 140/150					
1/8 H	6	-0,1641	0,0116	0,1315	0,0095
2/8 H	6	-0,1628	0,0115	0,1550	0,0139
4/8 H	6	-0,1739	0,0158	0,1518	0,0207
Manzanilla 240/260					
1/8 H	6	-0,1604	0,0182	0,1395	0,0318
2/8 H	6	-0,1598	0,0130	0,1401	0,0416
4/8 H	6	-0,1753	0,0176	0,1352	0,0304
Manzanilla 300/320					
1/8 H	6	-0,1639	0,0150	0,1401	0,0381
2/8 H	6	-0,1716	0,0209	0,1610	0,0167
4/8 H	6	-0,1919	0,0169	0,1504	0,0658

b entre 0,1401 y 0,1649 (valores de j entre 1,38 y 1,46).

Para la posición 4/8 H los valores de "a" varían entre -0,1503 (f = 6,65) en Gordal 100/110 y -0,1919 (f = 5,21) en Manzanilla 300/320. Por lo que respecta a los valores del parámetro b éstos varían entre 0,1352 (j = 1,37) y 0,1702 (j = 1,48).

Existe, por tanto, una clara influencia del tamaño de los frutos en los valores de "a" -y por tanto de f-; lógicamente al aumentar el tamaño de los frutos disminuye "a" (en valor absoluto) y aumenta f. Asimismo, se destaca una gran similitud entre las posiciones 1/8 y 2/8 H, mientras que la posición 4/8 H presenta valores más negativos de "a", lo que implica menores valores de f.

Por lo que se refiere al parámetro b, y por ende al parámetro j, no se observa influencia apreciable del tamaño de los frutos, y sí una ligera tendencia a valores más bajos de j en la posición 1/8 H.

5.2.1.2.- Envase 1 kg neto.

El estudio realizado para este envase es similar al anterior y comprende tanto las diversas temperaturas de baño, como los distintos tamaños de frutos, además de las tres localizaciones

en el eje del envase.

En la Tabla XXII se recogen los valores medios de los parámetros a y b, obtenidos por regresión; así como, sus correspondientes desviaciones típicas.

Para la posición 2/8 H los valores de "a" varían entre -0,1128 (f = 8,87) para Gordal 100/110 y -0,1268 (f = 7,89) para Manzanilla 300/320. En la posición 1/8 H los datos son similares, mientras que la posición 4/8 H presenta valores más negativos de "a".

El parámetro b parece verse afectado únicamente por la posición, siendo en la 1/8 H inferior a las otras dos.

5.2.1.3.- Envase A-10.

El estudio realizado es semejante al de los otros dos envases. En la Tabla XXIII se resumen los valores medios de "a" y "b", tanto para las tres posiciones, como para los cuatro tamaños de frutos estudiados.

Los valores extremos de "a", en la posición 2/8 H son: -0,0863 (f = 11,59) para Gordal 100/110 y -0,1012 (f = 9,88) para Manzanilla 240/260 y 300/320. Para el parámetro b estos son 0,1004

TABLA - XXII

Valores medios y desviación típica de los parámetros de la regresión. Lata 1 kg neto. Influencia del tamaño del fruto y la posición.

Tamaño fruto/ Posición	N° de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
Gordal 100/110					
1/8 H	6	-0,1098	0,0106	0,0767	0,0279
2/8 H	6	-0,1128	0,0101	0,1653	0,0341
4/8 H	6	-0,1170	0,0109	0,1323	0,0302
Gordal 140/150					
1/8 H	6	-0,1185	0,0081	0,0118	0,0225
2/8 H	6	-0,1206	0,0130	0,1377	0,0144
4/8 H	6	-0,1303	0,0131	0,1192	0,0172
Manzanilla 240/260					
1/8 H	9	-0,1253	0,0104	0,0260	0,0415
2/8 H	9	-0,1248	0,0099	0,1554	0,0405
4/8 H	9	-0,1360	0,0109	0,1460	0,0337
Manzanilla 300/320					
1/8 H	6	-0,1256	0,0096	0,0324	0,0168
2/8 H	6	-0,1268	0,0098	0,1427	0,0277
4/8 H	6	-0,1414	0,0110	0,1391	0,0240

TABLA - XXIII

Valores medios y desviación típica de los parámetros de la regresión. Lata A-10. Influencia del tamaño de los frutos y la posición.

Tamaño fruto/ Posición	N° de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
Gordal 100/110					
1/8 H	7	-0,0917	0,0063	0,0688	0,0518
2/8 H	7	-0,0863	0,0100	0,1450	0,0318
4/8 H	7	-0,0940	0,0103	0,1497	0,0331
Gordal 140/150					
1/8 H	6	-0,0990	0,0051	0,0133	0,0157
2/8 H	6	-0,0911	0,0091	0,1004	0,0229
4/8 H	6	-0,1011	0,0090	0,1009	0,0262
Manzanilla 240/260					
1/8 H	7	-0,1006	0,0070	0,0300	0,0453
2/8 H	7	-0,1012	0,0076	0,1025	0,0473
4/8 H	7	-0,1113	0,0095	0,1070	0,0510
Manzanilla 300/320					
1/8 H	7	-0,1003	0,0087	0,0275	0,0300
2/8 H	7	-0,1012	0,0136	0,1499	0,0462
4/8 H	7	-0,1098	0,0106	0,1287	0,0373

(j = 1,26) en Gordal 140/150 y 0,1499 (j = 1,41) en Manzanilla 300/230.

Se observa, igual que en los casos anteriores, una clara influencia del tamaño del fruto en los valores de "a". Cabe destacar, de los ensayos realizados para este envase, la semejanza en los valores de "a", en Manzanillas 240/260 y 300/320, lo que parece indicar que al aumentar el tamaño del envase, la influencia del tamaño de los frutos, tiene un efecto menor en los parámetros de la penetración de calor.

5.2.1.4.- Envase 5 kg "bajo".

En la Tabla XXIV se recogen los valores medios de los parámetros a y b, obtenidos por regresión del logaritmo de la temperatura reducida frente al tiempo.

Como se ha comentado anteriormente, la influencia de los distintos tamaños de frutos sobre los valores de "a", es en este caso menor que en los anteriores. Así para la posición 2/8 H este es de -0,0793 (f = 12,61), en Gordal 100/110 y -0,0872 (f = 11,47) en Manzanilla 300/320. Cabe destacar que para el caso de Gordal 140/150 a = -0,0768 (f = 13,02), valor ligeramente superior al presentado por el tamaño mayor de aceitunas gordales.

TABLA - XXIV

Valores medios y desviación típica de los parámetros de la regresión. Lata 5 kg "bajo". Influencia del tamaño del fruto y la posición.

Tamaño fruto/ Posición	N° de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
Gordal 100/110					
1/8 H	3	-0,0797	0,0030	0,1149	0,0230
2/8 H	6	-0,0793	0,0059	0,1437	0,0236
4/8 H	3	-0,0890	0,0087	0,1538	0,0270
Gordal 140/150					
1/8 H	6	-0,0777	0,0044	0,0578	0,0378
2/8 H	6	-0,0768	0,0065	0,0928	0,0151
4/8 H	6	-0,0871	0,0072	0,0928	0,0138
Manzanilla 240/260					
1/8 H	7	-0,0822	0,0069	0,0013	0,0799
2/8 H	9	-0,0853	0,0096	0,1227	0,0549
4/8 H	6	-0,0964	0,0107	0,0969	0,0614
Manzanilla 300/320					
1/8 H	11	-0,0855	0,0087	0,0060	0,0479
2/8 H	10	-0,0872	0,0094	0,1148	0,0295
4/8 H	10	-0,0905	0,0094	0,0955	0,0304

En el parámetro b se observa una clara influencia de la localización y que no depende del tamaño de los frutos.

5.2.1.5.- Envase 5 kg neto.

En este envase solamente se han realizado estudios para los dos tamaños de la variedad Manzanilla, por ser los que se presentan más frecuentemente en este formato.

En la Tabla XXV se encuentran recogidos los valores medios de "a" y "b". La posición 2/8 H es la que presenta valores menores de "a" (en valor absoluto). La influencia del tamaño del fruto es de signo inverso a lo que cabía esperarse, y puede achacarse a que en estos envases tan grandes, el diferente tamaño de los frutos no tiene un efecto muy acusado, en la velocidad de la transmisión de calor.

5.2.2.- Estudio estadístico de los resultados.

5.2.2.1.- Localización del punto frío.

Con objeto de discernir de entre las tres las posiciones estudiadas: 4/8, 2/8 y 1/8 H cual de ellas es la que durante el

TABLA - XXV

Valores medios y desviación típica de los parámetros de la regresión. Lata 5 kg neto. Influencia del tamaño del fruto y la posición.

Tamaño fruto/ Posición	Nº de ensayos	a(min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
Manzanilla 240/260					
1/8 H	6	-0,0760	0,0054	0,0585	0,0871
2/8 H	6	-0,0713	0,0065	0,0752	0,0366
4/8 H	6	-0,0803	0,0074	0,0484	0,0498
Manzanilla 300/320					
1/8 H	2	-0,0661	0,0011	0,0293	0,0192
2/8 H	2	-0,0590	0,0088	0,0671	0,0604
4/8 H	2	-0,0693	0,0054	0,0682	0,0340

tratamiento térmico presenta una menor temperatura y por tanto se considera el punto frío del envase, se obtienen los valores medios de "a" y "b" de los recogidos en las Tablas XXI a XXIV para los cuatro envases: 1/2 kg, 1 kg neto, A-10 y 5 kg "bajo" en los que se ha estudiado la influencia de los cuatro tamaños de fruto. No se recogen los del envase de 5 kg neto, ya que, en éste, sólo se ha estudiado los tamaños de la variedad Manzanilla y los datos medios anteriores quedarían distorsionados.

Estos datos medios para las distintas posiciones son los que se muestran en la Tabla XXVI. La localización 1/8 H es la que presenta un mayor valor de "a" (-0,1138) aunque muy parecido a la 2/8 H (-0,1141); la posición 4/8 H tiene un valor medio de $a = -0,1247$ claramente menor que las otras dos, por lo que el valor de f será también menor, lo que significa que en este último caso la velocidad de la penetración de calor es mayor y por tanto los valores de la temperatura en este punto, van a ser mayores que en el punto frío.

Por lo que respecta al valor de "b" este es mayor en la posición 2/8 H ($b = 0,1371$), aunque bastante similar al de la posición 4/8 H ($b = 0,1293$); la localización 1/8 H tiene un valor bastante inferior al de las otras dos ($b = 0,0547$), lo que indica que en este caso el factor de retraso j es menor, por encontrarse este punto en una zona más próxima al fondo del envase.

TABLA - XXVI

Influencia de la posición en los parámetros a y b

Localización	a(min ⁻¹)	b
1/8 H	-0,1138	0,0547
2/8 H	-0,1141	0,1371
4/8 H	-0,1247	0,1293

De acuerdo con los datos anteriores, y como puede verse en la Tabla XXVII, para el supuesto de una temperatura de baño de 80 °C y una inicial de 40 °C, la temperatura más fría en el interior del envase es la que corresponde a la localización 2/8 H. La temperatura más alta se da en la primera fase del calentamiento para la posición 4/8 H y en una segunda etapa para la localización 1/8 H.

5.2.2.2.- Influencia de la temperatura de baño.

Una vez determinada la localización del punto frío en la zona denominada 2/8 de la altura del envase, se realiza un análisis de varianza-covarianza, con el programa P2V para establecer la influencia, entre otros factores, de la temperatura de baño sobre los parámetros a y b de la curva de penetración de calor.

En las Tablas XXVIII y XXIX se recogen los resultados de estos análisis para los parámetros b y a respectivamente.

Por lo que se refiere al valor de "b" se puede concluir:

a) No existen diferencias significativas para las diferentes temperaturas de baño ($p = 0,563$).

TABLA - XXVII

Evolución de la temperatura (°C) durante el tiempo de tratamiento para las distintas posiciones. $T_B = 80$ °C. $T_o = 40$ °C.

t(min)	Posición		
	4/8 H	2/8 H	1/8 H
2	53,1	47,6	49,7
4	64,1	60,8	62,9
6	70,6	68,7	70,4
8	74,4	73,3	74,6
10	76,7	76,0	76,9

TABLA - XXVIII

Análisis de varianza-covarianza para el parámetro b. Grupo: Temperatura. Covariable: Envase y Tamaño fruto.

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Temperatura	0,00143	2	0,00072	0,59	0,563
Envase	0,04413	1	0,04413	36,20	<0,0001
Tamaño	0,00111	1	0,00111	0,91	0,656
Error	0,13654	112	0,00122		

TABLA - XXIX

Análisis de varianza-covarianza para el parámetro a. Grupo: Temperatura. Covariable: Envase y Tamaño fruto.

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Temperatura	0,00007	2	0,00003	0,32	0,725
Envase	0,09764	1	0,09764	917,42	<0,0001
Tamaño	0,00509	1	0,00509	47,83	<0,0001
Error	0,01192	112	0,00011		

b) El parámetro b no se encuentra correlacionado con el tamaño de los frutos ($p = 0,656$).

c) Dicho parámetro se ve claramente influenciado por el tipo de envase, de forma que al aumentar la capacidad de éste disminuye " b " ($p < 0,0001$).

Por lo que respecta al parámetro a , las conclusiones que se pueden extraer de los resultados presentados en la Tabla XXIX son las siguientes:

a) La temperatura de baño no afecta de forma significativa al valor de " a " ($p = 0,725$).

b) El parámetro a , se encuentra correlacionado con el tamaño de los frutos ($p < 0,0001$), de forma que al aumentar éste, también lo hace " a ".

c) Dicho parámetro se encuentra aún más fuertemente correlacionado con el tipo de envase ($p < 0,0001$), de forma que al aumentar la capacidad del mismo también aumenta el parámetro a .

Queda claro, por tanto, que la temperatura de baño no manifiesta ninguna influencia significativa en los parámetros de la recta de penetración de calor, tal como se había concluido para el caso de las aceitunas a granel.

5.2.2.3.- Influencia del tamaño de los frutos y del tipo del envase.

Como ha quedado destacado del análisis de varianza-covarianza realizado en el apartado anterior y como podemos comprobar en los datos medios, agrupados por tipo de envase y por tamaño de fruto, recogidos en la Tabla XXX, se observa una influencia importante del tipo de envase en los valores de a , de forma que para el envase más pequeño, 1/2 kg, $a = -0,1581$ ($f = 6,33$) y para el envase mayor, 5 kg "bajo", $a = -0,0821$ ($f = 12,18$). Asimismo el tipo de envase incide también en el parámetro b , que disminuye al aumentar el tamaño del envase; así para la lata 1/2 kg, $b = 0,1552$ ($j = 1,43$) y para la lata 5 kg "bajo", $b = 0,1185$ ($j = 1,31$).

Por lo que respecta al tamaño de los frutos, la incidencia de éste, en los valores de " a ", es apreciablemente menor que en el caso anterior aunque, como es lógico y con algunas variaciones, disminuye ligeramente al disminuir el tamaño de las aceitunas. En cuanto al parámetro b , no se observa una clara influencia del tamaño de los frutos, como queda comprobado en el análisis de varianza-covarianza mencionado con anterioridad, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los estudios de penetración de calor en las aceitunas a granel, donde se deduce que el valor de " b " no varía con el diámetro de los frutos.

TABLA - XXX

Valores medios de los parámetros a y b en el punto frío del envase (2/8 H). Influencias del tipo envase y del tamaño fruto.

Tamaño fruto	Tipo de envase				Valor medio
	1/2 kg	1 kg neto	A-10	5 kg "bajo"	
PARAMETRO a					
G 100/110	-0,1383	-0,1128	-0,0863	-0,0793	-0,1042
G 140/150	-0,1628	-0,1206	-0,0911	-0,0768	-0,1128
M 240/260	-0,1598	-0,1248	-0,1012	-0,0853	-0,1178
M 300/320	-0,1716	-0,1268	-0,1012	-0,0872	-0,1217
Valor medio	-0,1581	-0,1212	-0,0949	-0,0821	
PARAMETRO b					
G 100/110	0,1649	0,1653	0,1450	0,1437	0,1547
G 140/150	0,1550	0,1377	0,1004	0,0928	0,1215
M 240/260	0,1401	0,1554	0,1025	0,1227	0,1302
M 300/320	0,1610	0,1427	0,1499	0,1148	0,1421
Valor medio	0,1552	0,1503	0,1244	0,1185	

Al igual que para el caso de aceitunas pasterizadas directamente, en las que se encuentra una buena correlación entre el valor de f y el diámetro al cuadrado o el peso de los frutos, se trata, ahora, de obtener para los envases de hojalata una relación entre dicho valor f y las dimensiones características del envase, además se considerará la posible influencia del tamaño de los frutos.

De todas las relaciones estudiadas aquella que mejor resultado da es el cociente entre el peso neto escurrido de aceitunas que se colocan en el envase y el producto del diámetro por la altura (P/DH). De esta forma, se considera el efecto de la diferente altura para un mismo diámetro (caso de los envases A-10 y 5 kg "bajo") y el efecto que pueden tener las diferentes relaciones peso de fruto / volumen de salmuera, que también influyen en el valor de f (González y col., 1982). Además esta relación debe incluir la incidencia del tamaño del fruto, mediante el valor f obtenido en función de las ecuaciones dadas para los frutos individuales y que lo relacionan con su peso.

En la Tabla XXXI se recogen para cada tipo de envase, el peso escurrido de frutos con el que se ha trabajado (en función del cual se obtiene la relación P/DH) y el peso medio de una aceituna (en función del cual y de la variedad de que se trate se obtiene el valor de f).

TABLA - XXXI

Relación P/DH para los envases de hojalata y valores de f de las aceitunas en función de su peso.

Envase	Peso neto(g)	P/DH (g/mm ²)	Tamaño	Peso(g) aceituna	f(min) aceituna
1/2 kg	225	0,0300	G 100/110	8,80	3,76
			G 140/150	6,28	2,95
			M 240/260	4,07	2,59
			M 300/320	3,23	2,26
1 kg neto	1.000	0,0476	G 100/110	8,80	3,76
			G 140/150	6,28	2,95
			M 240/260	4,07	2,59
			M 300/320	3,23	2,26
A-10	1.701	0,0609	G 100/110	8,80	3,76
			G 140/150	6,28	2,95
			M 240/260	4,07	2,59
			M 300/320	3,23	2,26
5 kg "bajo"	2.750	0,0721	G 100/110	8,80	3,76
			G 140/150	6,28	2,95
			M 240/260	4,07	2,59
			M 300/320	3,23	2,26
5 kg neto	5.000	0,0839(*)	M 240/260	4,73	2,85
			M 300/320	3,23	2,26

(*) El diámetro se obtiene para este envase como $D = 2(L_1 + L_2)/\pi$

Por tanto, para obtener el valor de f en función de la relación P/DH y del valor de f , para el fruto individual, se ha realizado una regresión múltiple. En la Tabla XXXII se recoge el análisis de varianza para esta regresión, realizado con el programa P2R. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$f = -0,77 + 150,01 (P/DH) + 0,81 f_{\text{granel}}; r = 0,920$$

Los límites de confianza para los diferentes coeficientes, para un nivel de significación $\alpha = 0,05$, son:

$$b' = -0,77 \pm 1,25$$

$$a'_1 = 150,01 \pm 11,79$$

$$a'_2 = 0,81 \pm 0,37$$

Por lo que respecta al parámetro b , y por tanto a j , se realiza un ajuste por regresión únicamente con la relación P/DH ya que, como se ha visto anteriormente, el tamaño de los frutos no influye sobre dicho parámetro. Para este caso, el análisis realizado con el programa P1R, Tabla XXXIII, da la siguiente ecuación:

$$j = 1,56 - 3,54 (P/DH); r = -0,478$$

Los límites de confianza para los respectivos coeficientes y un nivel de significación $\alpha = 0,05$ son:

TABLA - XXXII

Análisis de varianza para la regresión múltiple de f (envase) frente a la relación P/DH y f (granel). Envases de hojalata.

Origen varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión	807,91	2	403,95	324,76	<0,0001
Residual	145,53	117	1,2438		

Variable	Coeficiente	Desv. Típica	t	p
Ordenada origen	-0,76983			
P/DH	150,01	5,95751	25,18	<0,0001
f (granel)	0,80816	0,18536	4,36	<0,0001

r = 0,920

TABLA - XXXIII

Análisis de varianza para la regresión de j (envase) frente a la relación P/DH. Envases de hojalata.

Origen varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
Regresión	0,43855	1	0,43855	33,58	<0,0001
Residual	1,54088	118	0,01306		

Variable	Coeficiente	Desv. típica	t	p
Ordenada origen	1,55833			
P/DH	-3,53597	0,61023	-5,79	<0,0001

r = -0,478

$$b' = 1,56 \pm 0,07$$

$$a' = -3,54 \pm 1,21$$

5.3.- PENETRACION DE CALOR EN ENVASES DE VIDRIO.

La mayor parte de la producción de aceitunas verdes aderezadas se comercializa en envases de vidrio, los cuales presentan gran variedad de formas y tamaños, siendo más frecuentes los de capacidades pequeñas, inferiores a 1/2 litro.

Los formatos estudiados reflejan la amplia gama de presentación utilizada y van desde los 85 hasta los 1250 gramos de aceitunas. La denominación comercial de los cuatro tipos y su peso neto escurrido es la siguiente: 5 cyl (85 g), 8 par (140 g), 16 Ref (280 g) y 1/2 Galón (1250 g).

La investigación se realiza únicamente con aceitunas de la variedad Manzanilla de tamaño 240/260, por ser éste un tamaño intermedio de entre aquellos que comunmente se envasan, y existir tan sólo una ligera influencia del tamaño de los frutos en la penetración de calor, tal como se ha observado en los envases de hojalata. Además, ensayos preliminares han indicado que en estos envases dicha influencia es menor, debido a la mayor resistencia que opone el vidrio a la transmisión de calor.

5.3.1.- Estudio de la localización del punto frío en el envase.

De forma semejante al estudio realizado en los envases de hojalata para la localización del punto frío se han estudiado, para uno de los formatos, 1/2 Galón, diversas localizaciones a lo largo del eje central, que expresadas en término de la altura del envase son: 4/8 H, 2/8 H y 1/8 H.

Los valores de los parámetros de la curva de penetración de calor, para cada una de las tres posiciones, obtenidas por regresión conjunta de los tres replicados realizados, se recogen en la Tabla XXXIV. A medida que la localización se aproxima al fondo del envase los valores de "a" son menores (en valor absoluto), siendo para las posiciones 1/8 y 2/8 H, similares y ligeramente superior para la 4/8 H. La posición 2/8 H es la que presenta un valor mayor de "b", lo que va a tener como consecuencia, que este sea el punto frío del envase.

En la Tabla XXXV se resumen los datos obtenidos de aplicar las ecuaciones de la Tabla XXXIV, para el supuesto de considerar una temperatura de baño de 80 °C y una temperatura inicial de 40 °C. Las temperaturas en el centro geométrico del envase, posición 4/8 H, son siempre superiores a las otras dos. La posición 1/8 H presenta temperaturas intermedias, aunque a medida que transcurre el calentamiento su temperatura se aproxima a la del punto frío.

TABLA - XXXIV

Parámetros a y b obtenidos por regresión conjunta de tres replicados. Frasco 1/2 Galón. Influencia de la posición.

Posición	$a(\text{min}^{-1})$	b	r
EJE CENTRAL (r = 0)			
4/8 H	-0,0501	0,0901	-0,980
2/8 H	-0,0473	0,1229	-0,997
1/8 H	-0,0462	0,0928	-0,996
PLANO (2/8 H)			
r = 0	-0,0473	0,1229	-0,997
r = R/2	-0,0473	0,1126	-0,994
r = R	-0,0482	0,0708	-0,981

TABLA - XXXV

Evolución de la temperatura (°C) durante el tiempo de tratamiento.
 Frasco 1/2 Galón. $T_B = 80$ °C; $T_o = 40$ °C.

Posición			
EJE CENTRAL			
t(min)	4/8 H	2/8 H	1/8 H
4	49,0	45,7	47,6
6	55,4	52,4	53,8
8	60,4	57,8	58,9
10	64,5	62,1	62,9
12	67,7	65,6	66,2
14	70,2	68,4	68,8
16	72,2	70,7	71,0
18	73,8	72,5	72,7
20	75,1	74,0	74,1
22	76,1	75,2	75,2

PLANO 2/8 H			
	r = 0	r = R/2	r = R
4	45,7	46,5	49,8
6	52,4	53,0	55,8
8	57,8	58,3	60,6
10	62,1	62,6	64,5
12	65,6	66,0	67,6
14	68,4	68,7	70,0
16	70,7	70,9	72,0
18	72,5	72,7	73,6
20	74,0	74,1	74,9
22	75,2	75,3	75,9

También se ha realizado un estudio de penetración de calor en diversas posiciones más o menos distanciadas de la pared del envase. En la Tabla XXXIV se recogen, para el plano situado a $2/8 H$ del fondo del envase, los parámetros a y b de las rectas obtenidas en los puntos situados en el eje central ($r=0$), en la pared del envase ($r=R$) y a una distancia intermedia entre los dos anteriores ($r=R/2$). Puede observarse que los valores de " a " son muy similares en estas localizaciones y que el parámetro b disminuye a medida que nos acercamos a la pared del envase.

De la evolución de la temperatura, para el supuesto recogido en la Tabla XXXV se observa que ésta es mayor a medida que nos acercamos al lateral del envase, aunque las diferencias que existen entre estas tres localizaciones son relativamente pequeñas, debido al efecto amortiguador que presenta el envase de vidrio a la transmisión de calor.

Se realiza el estudio de penetración de calor para los diversos frascos en el punto frío, localizado a $2/8$ de la altura del fondo del envase. Asimismo, para confirmar la no influencia de la temperatura de baño, como sucede para las aceitunas a granel y en los envases de hojalata, se realizan los ensayos a las tres temperaturas de baño de 70, 80 y 90 °C.

5.3.1.1.- Envase 5 Cyl.

En la Tabla XXXVI se recogen los datos tiempo-temperatura para la curva de penetración de calor de uno de los ensayos realizados a 80 °C.

Los valores "a" (pendiente) y "b" (término independiente) para los datos del tramo recto comprendido entre los minutos 1,5 y 8, obtenidos por regresión del logaritmo de la temperatura reducida frente al tiempo, son:

$$a = -0,1269 \text{ min}^{-1}$$

$$b = 0,1372$$

y por tanto, los parámetros f y j son los siguientes:

$$f = 1/0,1269 = 7,88 \text{ min}$$

$$j = \text{antilog } 0,1372 = 1,37$$

En la Tabla XXXVII se recogen los valores medios de "a" y "b" obtenidos para los diversos ensayos realizados, al menos tres replicados, para cada temperatura de baño ensayada. Los valores medios de "a" y "b", así como su desviación típica son los siguientes:

$$a = -0,1327 \text{ min}^{-1} ; s = 0,0079$$

$$b = 0,1285 ; s = 0,0292$$

TABLA - XXXVI

Curva de penetración de calor. Frasco 5 cyl.
 Manzanilla 240/260. Baño a 80 °C.

t (min)	T(°C)
-----	-----
0,0	38,0
0,5	40,1
1,0	41,8
1,5	44,6
2,0	48,1
2,5	51,8
3,0	55,4
3,5	58,8
4,0	61,8
4,5	64,4
5,0	66,6
5,5	68,5
6,0	70,1
6,5	71,5
7,0	72,6
7,5	73,6
8,0	74,4
8,5	75,1
9,0	75,6
9,5	76,1
10,0	76,6
10,5	76,9

TABLA - XXXVII

Valores de la pendiente (a) y del término independiente (b) obtenidos por regresión. Frasco 5 Cyl. Influencia de la temperatura de pasterización.

Temperatura de baño (°C)	N° de ensayos	a (min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
70	4	-0,1408	0,0029	0,1323	0,0220
80	4	-0,1267	0,0072	0,1327	0,0435
90	3	-0,1297	0,0025	0,1173	0,0214

y en principio, no se observa una influencia clara de la temperatura de baño tanto en uno como en otro parámetro.

5.3.1.2.- Envase 8 Par.

El estudio realizado para este envase es semejante al llevado a cabo en el frasco 5 Cyl.

En la Tabla XXXVIII se recogen los valores medios de "a" y "b" para cada temperatura de baño. Los valores medios de los treinta y dos ensayos realizados con este formato así como sus respectivas desviaciones típicas son:

$$a = -0,0915 \text{ min}^{-1} ; s = 0,0056$$

$$b = 0,1215 ; s = 0,0296$$

Al ser este un frasco de mayor tamaño, el valor de la pendiente es lógicamente menor (en valor absoluto), que para el frasco 5 Cyl. El valor de "b" es también ligeramente menor.

5.3.1.3.- Envase 16 Ref.

Este envase tiene una capacidad aproximada de 280 gramos de aceitunas, por tanto, la velocidad de penetración de calor va a

TABLA - XXXVIII

Valores de la pendiente (a) y del término independiente (b) obtenidos por regresión. Frasco 8 par. Influencia de la temperatura de pasterización.

Temperatura de baño (°C)	N° de ensayos	a (min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
70	10	-0,0911	0,0046	0,1158	0,0150
80	12	-0,0911	0,0055	0,1091	0,0338
90	10	-0,0922	0,0069	0,1422	0,0259

ser apreciablemente menor que en los dos casos anteriores.

Los valores de "a" y "b" de los treinta replicados realizados, agrupados por temperatura de baño, se indican en la Tabla XXXIX. Los valores medios son los siguientes:

$$a = -0,0717 \text{ min}^{-1} ; s = 0,0048$$

$$b = 0,0834 ; s = 0,0383$$

Se comprueba que tanto el parámetro a (en valor absoluto) como el parámetro b son claramente inferiores a los obtenidos para los otros dos envases anteriores, tal como cabía esperar que sucediera.

5.3.1.4.- Envase 1/2 Galón.

Este envase es el de mayor capacidad estudiado, 1.250 gramos de peso neto escurrido y aproximadamente 690 mililitros de salmuera. El estudio realizado es similar al de los tres envases anteriores; en total se han hecho 24 ensayos a las temperaturas de baño de 70, 80 y 90 °C.

Los valores de la pendiente y del término independiente de la recta de penetración de calor se recogen, agrupados por temperatura de baño, en la Tabla XL. Los datos medios son:

TABLA - XXXIX

Valores de la pendiente (a) y del término independiente (b) obtenidos por regresión. Frasco 16 Ref. Influencia de la temperatura de pasterización.

Temperatura de baño (°C)	N° de ensayos	a (min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
70	9	-0,0682	0,0019	0,0710	0,0210
80	12	-0,0723	0,0037	0,0716	0,0411
90	9	-0,0746	0,0061	0,1112	0,0370

TABLA - XL

Valores de la pendiente (a) y del término independiente (b) obtenidos por regresión. Frasco 1/2 Galón. Influencia de la temperatura de pasterización.

Temperatura de baño (°C)	N° de ensayos	a (min ⁻¹)		b	
		Media	s	Media	s
70	6	-0,0462	0,0011	0,0608	0,0194
80	12	-0,0493	0,0033	0,0754	0,0467
90	6	-0,0535	0,0015	0,0908	0,0080

$$a = -0,0496 \text{ min}^{-1} ; s = 0,0036$$

$$b = 0,0756 ; s = 0,0355$$

5.3.2.- Estudio estadístico de los resultados.

5.3.2.1.- Influencia de la temperatura de baño.

De igual forma que para los envases de hojalata, se realiza en este caso un análisis de varianza-covarianza para establecer la influencia de la temperatura de baño.

En las Tablas XLI y XLII se recogen los resultados de este análisis, realizados con el programa P2V, para los parámetros b y a respectivamente. Las conclusiones que se pueden extraer de los anteriores resultados son las siguientes:

a) No existen diferencias significativas entre las tres temperaturas de baño ensayadas para los parámetros b y a ($p = 0,556$ y $p = 0,670$, respectivamente).

b) El valor de "b" se ve claramente influenciado ($p < 0,0001$) por el tipo de envase, de forma que al aumentar su capacidad, disminuye su valor.

TABLA - XLI

Análisis de varianza-covarianza para el parámetro b.
 Grupo: Temperatura. Covariable: Tipo envase.

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
Temperatura	0,00139	2	0,00069	0,60	0,556
Envase	0,03791	1	0,03791	32,69	<0,0001
Error	0,10784	93	0,01116		

TABLA - XLII

Análisis de varianza-covarianza para el parámetro a.
 Grupo: Temperatura. Covariable: Tipo envase.

Origen de la varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
Temperatura	0,00008	2	0,00004	0,41	0,670
Envase	0,09189	1	0,09189	945,33	<0,0001
Error	0,00904	93			

c) El parámetro a , se encuentra correlacionado significativamente ($p < 0,0001$) con el tamaño del envase, al aumentar su capacidad, disminuye " a " (en valor absoluto).

Queda comprobado, por tanto, que para un mismo formato la temperatura de baño no manifiesta ninguna influencia significativa en los parámetros de la curva de penetración de calor, tal como se había concluido para el caso de las aceitunas a granel y el de los envases de hojalata.

5.3.2.2.- Influencia del tipo de envase.

Se trata de encontrar una buena relación entre el valor de la pendiente f y las dimensiones características del envase.

Como ha quedado destacado del análisis de varianza-covarianza realizado en el apartado anterior, y como se puede comprobar con los datos medios recogidos con anterioridad, se observa una clara influencia del tipo de envase en los valores de " a ". Así para el envase más pequeño, 5 cyl, $a = -0,1327$ ($f = 7,54$) y para el envase mayor, 1/2 Galón, $a = -0,0496$ ($f = 20,16$). También el tipo de envase influye algo en el parámetro b , que disminuye al aumentar el tamaño del envase; así para el formato 5 cyl, $b = 0,1285$ ($j = 1,34$) y para el formato 1/2 Galón, $b = 0,0756$ ($j = 1,19$).

De varias relaciones estudiadas se ve que el parámetro f guarda una estrecha correlación con el cociente P/DH , Tabla XLIII.

Esta relación se obtiene por mínimos cuadrados con el programa PlR. En la Tabla XLIV se recoge el análisis de varianza para esta regresión. La ecuación es la siguiente:

$$f = 4,00 + 342,77 (P/DH); r = 0,965$$

Los límites de confianza para los respectivos coeficientes y un nivel de significación, $\alpha = 0,05$, son:

$$b' = 4,00 \pm 0,59$$

$$a' = 342,77 \pm 19,12$$

Por lo que se refiere al parámetro j , factor de retraso, el resultado del análisis de regresión, Tabla XLV, frente a la relación P/DH , permite obtener la siguiente ecuación:

$$f = 1,40 - 4,84 (P/DH); r = -0,506$$

Los límites de confianza para estos coeficientes y un nivel de significación $\alpha = 0,05$, son los siguientes:

$$b' = 1,40 \pm 0,05$$

$$a' = -4,84 \pm 1,69$$

TABLA - XLIII

Relación P/DH para los envases de vidrio

Envase	Peso neto escurrido (g)	P/DH (g/mm ²)
5 Cyl	85	0,0133
8 Par	140	0,0183
16 Ref	280	0,0308
1/2 Galón	1.250	0,0468

TABLA - XLIV

Análisis de varianza para la regresión de f (envase) frente a la relación P/DH. Envases de vidrio.

Origen varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Regresión	1.652,49	1	1.652,49	1.270,64	<0,0001
Residual	123,55	95	1,30053		

Variable	Coeficiente	Desv. típica	t	p
-----	-----	-----	-----	-----
Ordenada origen	4,00237			
P/DH	342,773	9,61601	35,65	<0,0001

r = 0,965

TABLA - XLV

Análisis de varianza para la regresión de j (envase) frente a la relación P/DH. Envases de vidrio.

Origen varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Regresión	0,32998	1	0,32998	32,64	<0,0001
Residual	0,96043	95	0,01011		

Variable	Coeficiente	Desv. Típica	t	p
-----	-----	-----	-----	-----
Ordenada origen	1,40053			
P/DH	-4,84371	0,84783	-5,71	<0,0001

r = -0,506

5.4.- DEGRADACION DEL COLOR SUPERFICIAL.

El color de los alimentos constituye uno de los atributos de calidad de mayor importancia por ser una de las características que más influye para su aceptación por el consumidor, ya que le permite establecer diferencias entre los distintos productos que se presenten a su consideración.

Dentro de las diversas preparaciones de aceitunas de mesa, la coloración del fruto se emplea para clasificar los distintos tipos como: verdes, de color cambiante, negras y negras naturales. Para las aceitunas verdes aderezadas al estilo español o sevillano, el color, dentro de las características organolépticas ocupa un lugar destacado, pues incluso se toma, como índice de una correcta fermentación.

5.4.1.- Métodos de medida.

En las industrias del sector se determina por la apreciación subjetiva de personas entendidas que indican si una aceituna esta "a color" o no lo está.

El primer método objetivo para la medida del color de las aceitunas verdes aderezadas, recogido en el apartado 4.4.1, fué

desarrollado por Sánchez y col., (1985). Se trata de un método basado en la medida de los porcentajes de reflectancia a determinadas longitudes de onda significativas para este producto. Por tanto, resulta de una gran sencillez y comodidad guardando una buena correlación con la apreciación subjetiva.

En este trabajo se ha desarrollado un segundo método para la medida del color de las aceitunas mediante la utilización de un colorímetro HunterLab, lo que permite clasificar a las aceitunas en función de los valores triestímulos Y, X, Z, o de las coordenadas L, a y b (del sólido de color del sistema HunterLab), parámetros ampliamente utilizados en la actualidad para la medida del color de los alimentos.

En la Tabla XLVI se muestran los valores obtenidos con el colorímetro Spectronic-20 y con el colorímetro HunterLab D25-2M, para distintos tipos de aceitunas, de acuerdo con su color: excelente (1), bueno (2), aceptable (3), malo (4) y pésimo (5).

De un total de 29 determinaciones, se han buscado, con el programa P9R, las distintas correlaciones posibles, entre los valores obtenidos para los distintos parámetros de ambos sistemas de medida.

En la Tabla XLVII se muestran las mejores correlaciones obtenidas de las que cabe destacar lo siguiente:

TABLA - XLVI

Color de aceitunas verdes aderezadas. Medidas de reflectancia (Spectronic-20) y valores triestímulos (Y, X, Z) y coordenadas L, a, b (HunterLab D25 2-M).

Muestra	R_{560}	R_{590}	R_{635}	L	a	b	Y	X	Z
1	29,5	33,0	29,4	47,9	-0,4	21,6	22,9	22,3	9,4
2	28,8	31,8	27,5	47,5	-1,2	21,0	22,5	21,7	9,5
3	27,7	31,1	25,9	47,1	-0,9	21,5	22,0	21,3	8,7
4	23,3	24,3	22,2	43,1	0,0	18,2	18,5	18,2	8,4
5	21,0	23,2	19,0	39,9	-1,9	15,2	15,9	15,1	8,4

- La reflectancia a 560 nm (zona del verde) se encuentra correlacionada con el parámetro a (verde-rojo) y la luminosidad, L . También guarda una buena relación con los valores triestímulos Y y X .

- La reflectancia a 635 nm (zona del rojo) presenta un comportamiento similar a la anterior.

- La reflectancia a 590 nm (zona del amarillo) se relaciona únicamente con la luminosidad L o el valor triestímulo Y .

- La suma de las tres reflectancias S , se relaciona con las coordenadas L y a , o con los valores triestímulos Y y X . Resultados semejantes se dan para el índice de color, i .

Como vemos, la mayoría de estos parámetros, pueden servir para la medida objetiva del color y también para estudiar su degradación con el tratamiento térmico.

5.4.2.- Gráficos de destrucción térmica del color.

El estudio de la degradación del color de las aceitunas verdes aderezadas, cuando se someten a un tratamiento térmico, se ha realizado exclusivamente con aceitunas de la variedad

Manzanilla, ya que en éstas, el color del producto, como atributo de calidad, es más importante que en las otras dos variedades.

El calentamiento se realiza directamente sobre los frutos en un pasterizador de 40 litros de capacidad. Los ensayos se llevan a cabo a tres temperaturas de baño: 70, 80 y 90 °C.

5.4.2.1.- Evolución de los diversos parámetros del color durante el calentamiento.

Se parte de una cantidad suficiente de aceitunas con color homogéneo. El tratamiento térmico se aplica, por inmersión en el baño termostatado, y a intervalos de 5 minutos se toma la cantidad de frutos necesarios para la medida del color. A continuación las aceitunas se enfrían en agua a temperatura ambiente.

Posteriormente se realiza la determinación de los porcentajes de reflectancia, a las longitudes de onda anteriormente mencionadas, y de los valores triestímulos y las coordenadas L, a, b.

En las Tablas XLVIII y IL se recoge la evolución de los distintos parámetros con el tiempo de tratamiento en un ensayo realizado a 80 °C. Como se observa, el tratamiento térmico tiene como consecuencia una disminución de los valores de reflectancia,

TABLA - XLVIII

Influencia del tiempo de pasterización sobre el color superficial
(medidas de reflectancia). Ensayo a 80 °C.

Tiempo (min) -----	R ₅₆₀ -----	R ₅₉₀ -----	R ₆₃₅ -----	S -----	i -----
Inicial	30,3	33,5	30,4	94,2	31,5
5	28,8	31,4	28,3	88,5	29,0
10	27,6	30,4	28,8	86,8	30,1
15	26,0	29,5	29,0	84,5	31,2
20	25,5	28,1	28,2	81,8	30,0
25	24,1	28,1	26,9	79,1	29,2
30	23,7	27,2	27,8	78,7	30,3
35	22,5	25,9	25,8	74,2	28,0
40	22,9	26,3	26,5	75,7	28,8
45	21,9	25,3	25,8	73,0	28,2
50	21,6	25,0	26,4	73,0	29,2
55	21,1	24,6	24,6	70,3	26,9
60	21,1	24,4	24,4	69,9	26,6

TABLA - IL

Influencia del tiempo de pasterización sobre el color superficial
(valores triestímulos y coordenadas L, a, b). Ensayo a 80 °C.

Tiempo (min)	L	a	b	Y	X	Z
Inicial	46,1	0,0	19,5	21,2	20,8	9,7
5	44,6	0,2	18,5	19,9	19,5	9,3
10	44,8	1,0	18,6	20,1	19,9	9,4
15	43,0	1,5	17,8	18,5	18,4	8,6
20	42,8	1,4	17,8	18,3	18,2	8,5
25	42,7	2,0	16,8	18,1	18,2	9,2
30	42,5	2,4	17,0	18,0	18,2	8,8
35	40,9	2,1	16,5	16,7	16,9	8,1
40	41,6	2,2	16,5	17,3	17,4	8,6
45	40,5	2,4	16,4	16,4	16,6	7,9
50	40,6	2,9	15,8	16,4	16,7	8,4
55	41,3	2,8	15,9	17,0	17,3	8,8
60	40,2	3,1	15,8	16,1	16,5	8,1

lo que significa una pérdida de luminosidad para las aceitunas (se vuelven más oscuras), y también una disminución del índice de color, por lo que su apreciación subjetiva empeora. Asimismo se observa un aumento del parámetro a con el tiempo de pasterización (las aceitunas toman una tonalidad más roja) y un descenso de b (decrece el tono amarillo). Los valores triestímulos Y, X y Z sufren también una disminución.

Todos estos efectos son más acusados al aumentar la temperatura de calentamiento, como se observa en las Tablas L y LI.

5.4.2.2.- Establecimiento del tiempo de reducción decimal, D_T .

Es conocido (Holdsworth, 1985; Rodrigo y Safón, 1982) que la degradación de cualquier factor de calidad sigue una cinética que, en primera aproximación, puede calificarse de primer orden. Por lo cual, si se denomina C al parámetro que indica el color visual aparente del producto, y si su degradación sigue una ley de primer orden, tenemos que:

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

que una vez integrada toma la forma:

TABLA - XLVII

Correlación entre las medidas de reflectancia y los valores triestímulos o las coordenadas L, a, b.

Correlación	Ecuación	Coeficiente correlación
$R_{560} = f(L, a)$	$R_{560} = -18,00 + 0,97 L - 0,28 a$	0,941
$R_{560} = f(Y, X)$	$R_{560} = 3,54 + 2,14 Y - 1,07 X$	0,940
$R_{590} = f(L)$	$R_{590} = -25,88 + 1,21 L$	0,962
$R_{590} = f(Y)$	$R_{590} = 0,53 + 1,38 Y$	0,961
$R_{635} = f(L, a)$	$R_{635} = -16,11 + 0,93 L + 1,03 a$	0,956
$R_{635} = f(Y, X)$	$R_{635} = 3,12 - 2,94 Y + 4,14 X$	0,955
$S = f(Y, X)$	$S = 7,36 + 0,32 Y + 3,32 X$	0,963
$S = f(L, a)$	$S = -59,67 + 3,10 L + 0,79 a$	0,964
$i = f(L, a)$	$i = -21,78 + 1,07 L - 1,05 a$	0,919
$i = f(Y, X)$	$i = 2,87 + 5,18 Y - 4,10 X$	0,918

lo que significa una pérdida de luminosidad para las aceitunas (se vuelven más oscuras), y también una disminución del índice de color, por lo que su apreciación subjetiva empeora. Asimismo se observa un aumento del parámetro a con el tiempo de pasterización (las aceitunas toman una tonalidad más roja) y un descenso de b (decrece el tono amarillo). Los valores triestímulos Y , X y Z sufren también una disminución.

Todos estos efectos son más acusados al aumentar la temperatura de calentamiento, como se observa en las Tablas L y LI.

5.4.2.2.- Establecimiento del tiempo de reducción decimal, D_T .

Es conocido (Holdsworth, 1985; Rodrigo y Safón, 1982) que la degradación de cualquier factor de calidad sigue una cinética que, en primera aproximación, puede calificarse de primer orden. Por lo cual, si se denomina C al parámetro que indica el color visual aparente del producto, y si su degradación sigue una ley de primer orden, tenemos que:

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

que una vez integrada toma la forma:

TABLA - L

Valores medios del color referidos a su valor inicial (C/Co).
Influencia de la temperatura y del tiempo de pasterización.
Parámetros obtenidos por medidas de reflectancia.

<u>Tiempo(min)</u>	<u>R₅₆₀</u>	<u>R₅₉₀</u>	<u>R₆₃₅</u>	<u>S</u>	<u>i</u>
70 °C					
10	0,916	0,912	0,928	0,918	0,930
20	0,865	0,864	0,907	0,878	0,918
30	0,861	0,873	0,906	0,879	0,923
40	0,816	0,831	0,886	0,844	0,911
50	0,798	0,795	0,848	0,813	0,860
60	0,784	0,783	0,872	0,812	0,897
80 °C					
10	0,922	0,925	0,952	0,932	0,964
20	0,874	0,876	0,911	0,886	0,923
30	0,824	0,860	0,912	0,865	0,952
40	0,809	0,826	0,857	0,830	0,878
50	0,773	0,766	0,839	0,791	0,856
60	0,757	0,758	0,816	0,776	0,835
90 °C					
10	0,947	0,930	0,921	0,932	0,908
20	0,873	0,864	0,862	0,866	0,857
30	0,833	0,831	0,866	0,843	0,874
40	0,821	0,797	0,840	0,819	0,837
50	0,782	0,765	0,795	0,780	0,793
60	0,717	0,716	0,757	0,729	0,767

TABLA - LI

Valores medios del color referidos a su valor inicial (C/Co).
Influencia de la temperatura y del tiempo de pasterización.
Parámetros obtenidos con el colorímetro HunterLab.

Tiempo(min)	L	b	Y	X	Z
70 °C					
10	0,986	0,971	0,974	0,977	0,994
20	0,962	0,935	0,932	0,941	0,977
30	0,960	0,925	0,924	0,933	0,978
40	0,936	0,879	0,877	0,890	0,964
50	0,925	0,874	0,856	0,870	0,933
60	0,922	0,869	0,852	0,870	0,932
80 °C					
10	0,977	0,989	0,955	0,960	0,932
20	0,946	0,931	0,894	0,903	0,914
30	0,938	0,905	0,880	0,892	0,925
40	0,917	0,868	0,843	0,857	0,902
50	0,902	0,854	0,814	0,831	0,890
60	0,893	0,832	0,979	0,817	0,883
90 °C					
10	0,961	0,982	0,926	0,934	0,900
20	0,928	0,935	0,863	0,872	0,856
30	0,916	0,898	0,842	0,854	0,873
40	0,887	0,857	0,786	0,800	0,834
50	0,871	0,844	0,760	0,775	0,796
60	0,867	0,827	0,752	0,766	0,812

$$\frac{C_n}{C_o} = 10^{-kt/2,303}$$

donde C_o y C_n son el valor inicial y final, respectivamente, del color antes y después del tratamiento de duración t .

En las Tablas L y LI se recogen los valores medios del color referidos a su valor inicial (C/C_o), considerando los distintos parámetros, a las diferentes temperaturas y tiempos de pasterización. No se incluye el parámetro a ya que, tal como se observa en la Tabla IL, aunque aumenta con el tiempo de pasterización, algunas veces puede tomar valores negativos.

Para obtener la cinética de esta degradación se calcula en primer lugar el tiempo de reducción decimal D_T -tiempo necesario, a una temperatura determinada, para que el valor del color disminuya a su décima parte-. Para ello se realiza, en cada ensayo, la regresión del $\log (C/C_o)$ frente al tiempo, exceptuando el dato del punto inicial (tiempo = 0).

Para los datos correspondientes al ensayo recogido en las Tablas XLVIII y IL las ecuaciones así obtenidas, para cada uno de los parámetros, son las siguientes:

$$R_{560} : \log C/C_o = -0,00246 t - 0,0249$$

$$R_{590} : \log C/Co = -0,00201 t - 0,0273$$

$$R_{635} : \log C/Co = -0,00130 t - 0,0117$$

$$S : \log C/Co = -0,00191 t - 0,0214$$

$$i : \log C/Co = -0,00086 t - 0,0087$$

$$L : \log C/Co = -0,00081 t - 0,0131$$

$$b : \log C/Co = -0,00136 t - 0,0174$$

$$Y : \log C/Co = -0,00165 t - 0,0249$$

$$X : \log C/Co = -0,00135 t - 0,0241$$

$$Z : \log C/Co = -0,00089 t - 0,0219$$

De acuerdo con la ecuación que rige una cinética de primer orden, el tiempo de reducción decimal es, precisamente, el inverso del valor de la pendiente, cambiando de signo, de las rectas anteriormente indicadas.

De esta forma, se obtiene, por regresión del log (C/Co) frente al tiempo, la pendiente de dicha ecuación y a partir de la misma, el valor del tiempo de reducción decimal. Las mejores correlaciones son las que resultan para la reflectancia a 590 nm, la suma de las tres reflectancias (S), la luminosidad (L) y el valor triestímulo (Y). En todos los ensayos realizados, la probabilidad de que dichas correlaciones se deban al azar es, para los cuatro parámetros anteriores, siempre inferior a 0,01.

5.4.2.3.- Influencia del color inicial.

Ya que los ensayos realizados han sido con aceitunas de diferentes partidas, para analizar la posible influencia debida al color inicial de las mismas, se lleva a cabo un análisis estadístico, mediante la prueba de F, a fin de comparar las ecuaciones correspondientes a una misma temperatura. En la Tabla LIII se recogen estas ecuaciones, para el parámetro S, a la temperatura de 70 °C.

La ecuación global para este parámetro, a dicha temperatura, suponiendo la igualdad de los valores de la pendiente, es:

$$70 \text{ °C} : \log S/S_0 = -0,00115 t - 0,0270$$

y de acuerdo con la prueba de F aplicada resulta que no existen diferencias significativas ($p = 0,790$) entre las distintas pendientes y por tanto entre los tiempos de reducción decimal para los ensayos realizados a 70 °C.

Las ecuaciones globales, para las temperaturas de 80 y 90 °C, en las que de forma igual a la anterior se llega a la conclusión de que no existen diferencias significativas, entre los diversos D_T , son las siguientes:

$$80 \text{ °C} : \log S/S_0 = -0,00166 t - 0,0182$$

$$90 \text{ °C} : \log S/S_0 = -0,00197 t - 0,0155$$

TABLA - LII

Destrucción térmica del color superficial (parámetro S).
Influencia del color inicial. Temperatura 70 °C.

Ensayo	So	Ecuación	Suma de cuadrados error	F
1	95,4	$\log S/S_o = -0,00090 t - 0,0266$	0,03883	21,9
2	95,4	$\log S/S_o = -0,00139 t - 0,0238$	0,03021	66,2
3	95,3	$\log S/S_o = -0,00107 t - 0,0335$	0,01850	64,5
4	95,3	$\log S/S_o = -0,00115 t - 0,0320$	0,02042	67,3
5	92,1	$\log S/S_o = -0,00114 t - 0,0337$	0,02565	17,6
6	92,1	$\log S/S_o = -0,00134 t - 0,0305$	0,01824	9,7
7	86,7	$\log S/S_o = -0,00109 t - 0,0291$	0,02665	11,4
8	86,7	$\log S/S_o = -0,00109 t - 0,0214$	0,04555	10,8

MODELO REDUCIDO

$$\log S/S_o = -0,00115 t - 0,0270 \quad 0,22660 \quad 209,2$$

Análisis de varianza para igualdad de tiempos de reducción decimal

Origen de varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
Fuera ensayos	0,00255	7	0,00036	0,56	0,790
Dentro ensayos	0,22405	344	0,00065		
Residual conjunta	0,22660	351			

De forma semejante se pueden obtener estas ecuaciones para los otros tres parámetros mejor correlacionados: R_{590} , Y y L, siendo la conclusión la misma: no existe influencia alguna del color inicial de los frutos en los valores de D_T .

5.4.2.4.- Obtención del gráfico T.D.T. para el color.

La segunda ley de la cinética de destrucción de microorganismos o de un factor de calidad, es la que relaciona el tiempo de destrucción térmica (T.D.T.) o el tiempo de reducción decimal (D_T) con la temperatura. Matemáticamente se puede expresar como:

$$D_T = D_{Tr} 10^{\frac{Tr - T}{z}}$$

siendo D_{Tr} el tiempo de reducción decimal a la temperatura de referencia Tr y z el número de grados requeridos para que la velocidad de destrucción térmica aumente o disminuya diez veces.

Para obtener el parámetro z , característico de esta degradación, se puede realizar, para las tres temperaturas, la regresión de los valores D_T frente a la temperatura, lo cual tiene el inconveniente de que al ser solamente tres pares de valores, los márgenes de confianza para z serán muy amplios. Se realiza

entonces la regresión del $\log D_T$ frente a la temperatura para los 22 ensayos, con la particularidad de que al presentar dichos valores de D_T diferentes desviaciones típicas (como puede verse indirectamente por el estadístico F, Tabla LII), se aplica un análisis de regresión ponderado, con objeto de dar más importancia en la regresión a aquellos valores de D_T con una menor desviación típica y viceversa. Para cada D_T , correspondiente a un ensayo, los factores de ponderación se calculan mediante la relación $(\text{pendiente})^2/s$, que es precisamente el estadístico F. Este análisis se lleva a cabo con el programa P1R y la mejor correlación entre D_T y la temperatura es la que se da para la suma de las tres reflectancias, S. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$\log D_T = -0,01346 T + 3,8496$$

con una probabilidad de que sea debida al azar de $p < 0,0001$.

Por tanto, la suma de las tres reflectancias (S), se elige como parámetro para establecer el gráfico de tiempos de destrucción térmica del color de las aceitunas verdes aderezadas.

El inverso de la pendiente, es el correspondiente valor de z, característico de la degradación de este factor de calidad y que en este caso resulta:

$$z = 1/0,01346 = 74,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

El siguiente paso es fijar el nivel de degradación del color que se considera significativo (de forma semejante al caso de destrucción de microorganismos en el que se fija que: $\log Co/C = 12$). Para nuestro caso y según el trabajo de Sánchez y col., (1985) supondremos significativo el tratamiento que tenga como consecuencia que unas aceitunas con un color aceptable ($S = 83,33$) pasen a tener un color rechazable ($S = 80,56$), con lo cual sería:

$$\log So / S = 0,015$$

De acuerdo con esta consideración el tiempo de destrucción térmica es:

$$T.D.T. = 0,015 D_T$$

por lo que la ecuación que relaciona el tiempo de destrucción térmica y la temperatura queda de la siguiente manera:

$$\log T.D.T. = \log 0,015 + \log D_T$$

resultando, al sustituir en la ecuación anterior para D_T ,:

$$\log T.D.T. = -0,01346 T + 2,0176$$

Esta ecuación puede expresarse en función de z , basta para ello quitar el logaritmo y dividir por dicho valor z , resultando la siguiente expresión:

$$\text{T.D.T.} = 10 \frac{149,9 - T}{74,3}$$

o tomando la temperatura de 60 °C como referencia:

$$\text{T.D.T.} = 16,2 \cdot 10^{\frac{60 - T}{74,3}}$$

que tiene el significado de que un tratamiento de 16,2 minutos a 60 °C produce una degradación significativa en el color de las aceitunas verdes aderezadas.

Las tres últimas ecuaciones representan, por tanto, la degradación que sufre el color de las aceitunas verdes aderezadas cuando se someten a un tratamiento térmico.

5.5.- DEGRADACION DE LA TEXTURA.

La textura es un atributo de calidad de reconocida importancia en los alimentos que, por su naturaleza, son más susceptibles que otros en presentar problemas de ablandamiento. En muchas conservas vegetales este fenómeno se debe a la conversión de la protopectina en pectina soluble en agua, por hidrólisis ácida durante el tratamiento térmico. La degradación de la textura

por el calor es necesaria en los alimentos cuya comestibilidad se hace posible o se mejora por cocción, pero es perjudicial en los que se pretende mantener la textura natural, como es el caso de las aceitunas verdes aderezadas.

El método utilizado para la determinación de la textura en las aceitunas es el recogido en el apartado 4.5. El análisis se realiza mediante un aparato por compresión-cizallamiento que es la forma en que se actúa sobre la aceituna, durante la masticación. Este sistema es muy adecuado para la medida objetiva de este atributo de calidad (Garrido y col., 1975).

5.5.1.- Gráficos de destrucción térmica de la textura.

El estudio de la degradación de la textura para las aceitunas verdes aderezadas se realiza, únicamente, con aceitunas de la variedad Manzanilla, ya que las aceitunas de la variedad Hojiblanca presentan siempre valores de textura sensiblemente superiores. En las aceitunas de la variedad Gordal estos valores son similares, probablemente debido a la semejanza en su composición de sustancias pécticas y del contenido en fibra (Castro y col., 1980).

El estudio ha comprendido cuatro temperaturas de pasterización: 70, 80, 90 y 100 °C. Los tiempos de tratamiento

están comprendidos entre 5 y 60 minutos, a intervalo de 5 minutos.

El tratamiento térmico se realiza directamente sobre los frutos. Se parte de una cantidad suficiente de aceitunas, de una misma partida, la cual se somete a los diferentes tipos de calentamientos; una vez finalizado, los frutos se enfrían rápidamente y con posterioridad se realiza la determinación de la textura.

Se realizan un total de 48 ensayos, 12 para cada una de las temperaturas anteriormente citadas. En la Tabla LIII se recoge la evolución de la textura con el tiempo de tratamiento para uno de los casos a 80 °C. Como se observa, al aumentar la duración del calentamiento, disminuye la textura de las aceitunas verdes aderezadas. Así a los 5 minutos se reduce hasta el 94%, a los 30 minutos hasta un 86% y a los 60 minutos es un 75% del valor inicial.

En la Tabla LIV se recogen, para todos los ensayos realizados, los valores medios de la textura referidos a su valor inicial (T/T_0) en función de la temperatura y del tiempo de tratamiento. Lógicamente las temperaturas de calentamiento más altas dan lugar a una mayor reducción de la textura inicial.

5.5.1.1.- Establecimiento del tiempo de reducción decimal, D_T .

TABLA - LIII

Influencia del tiempo de pasterización en la textura de las aceitunas. Ensayo a 80 °C.

Tiempo (min)	Textura (kgf/cm ² y 100 g fruto deshuesado)
Inicial	11,19
5	10,48
10	10,32
15	10,07
20	9,73
25	9,67
30	9,62
35	9,30
40	9,11
45	8,93
50	8,76
55	8,58
60	8,43

TABLA - LIV

Valores medios de la textura referidos a su valor inicial.
Influencia de la temperatura y del tiempo de pasterización.

Tiempo (min)	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
10	0,9643	0,9317	0,8752	0,8619
20	0,9377	0,8814	0,8102	0,8230
30	0,9268	0,8519	0,8334	0,7269
40	0,8946	0,8162	0,7817	0,7168
50	0,8750	0,7845	0,7699	0,6720
60	0,8448	0,7358	0,7430	0,6305

Para obtener los parámetros de esta degradación, se supone, al igual que para el color superficial, una cinética de primer orden (Holdsworth, 1985; Rodrigo y Safón, 1982). Así, se realiza para cada ensayo la regresión del log (T/To) frente al tiempo, exceptuando el dato correspondiente al punto inicial. De esta forma se calcula el tiempo de reducción decimal, D_T (tiempo necesario, a una temperatura determinada, para que el valor de la textura disminuya a su décima parte).

La ecuación así obtenida, para el ejemplo de la Tabla LIII, es la siguiente:

$$\log T/To = -0,00167 t - 0,0223$$

con una probabilidad de que sea debida al azar $p < 0,001$.

En este caso el tiempo de reducción decimal, resulta:

$$D_T = 1/0,00167 = 597,4 \text{ min}$$

5.5.1.2.- Influencia de la textura inicial.

La textura inicial de las muestras con las que se han realizado los ensayos cubre un amplio margen, comprendido entre 10 y 20 kgf/cm^2 y 100 g frutos deshuesados. Con el objetivo de

analizar la posible influencia que este valor puede tener en la obtención de los tiempos D_T , se realiza un análisis estadístico, mediante la prueba de F, para las distintas ecuaciones obtenidas con una misma temperatura.

En la Tabla LV se recogen los resultados del análisis realizado para la temperatura de 80 °C. La ecuación global en el supuesto de que los valores de las pendientes son iguales, es la siguiente:

$$80 \text{ °C} : \log T/T_0 = -0,00193 t - 0,0153$$

y de acuerdo con la prueba de F aplicada, resulta que no existen diferencias significativas ($p = 0,599$) entre las distintas pendientes, y por tanto entre los tiempos de reducción decimal, para los diferentes ensayos realizados a 80 °C.

El análisis estadístico aplicado a las ecuaciones de las restantes temperaturas, indica que tampoco existen diferencias significativas. Estas son las siguientes:

$$70 \text{ °C} : \log T/T_0 = -0,00097 t - 0,0091$$

$$90 \text{ °C} : \log T/T_0 = -0,00140 t - 0,0429$$

$$100 \text{ °C} : \log T/T_0 = -0,00366 t - 0,0228$$

TABLA - LV

Destrucción térmica de la textura. Influencia de la textura inicial. Temperatura 80 °C.

Ensayo	To	Ecuación	Suma de cuadrados error	F
1	20,4	$\log T/T_0 = -0,00258 t - 0,0200$	0,04604	14,6
2	19,4	$\log T/T_0 = -0,00148 t - 0,0489$	0,03375	6,6
3	19,4	$\log T/T_0 = -0,00282 t + 0,0132$	0,03461	23,2
4	19,3	$\log T/T_0 = -0,00177 t - 0,0384$	0,03999	8,0
5	11,5	$\log T/T_0 = -0,00161 t - 0,0097$	0,03452	9,5
6	11,5	$\log T/T_0 = -0,00116 t - 0,0398$	0,02094	8,1
7	11,2	$\log T/T_0 = -0,00167 t - 0,0223$	0,02672	13,2
8	11,0	$\log T/T_0 = -0,00154 t - 0,0219$	0,02912	10,2
9	10,1	$\log T/T_0 = -0,00193 t + 0,0069$	0,02367	4,6
10	9,9	$\log T/T_0 = -0,00125 t - 0,0095$	0,03672	1,2
11	9,9	$\log T/T_0 = -0,00075 t - 0,0470$	0,01703	1,0
12	9,9	$\log T/T_0 = -0,00225 t + 0,0081$	0,01589	9,4

MODELO REDUCIDO

$$\log T/T_0 = -0,00193 t - 0,0153 \quad 0,37597 \quad 107,4$$

Análisis de varianza para igualdad de tiempos de reducción decimal

Origen varianza	Suma de cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F	p
Fuera ensayos	0,01697	11	0,00154	0,84	0,599
Dentro ensayos	0,35900	196	0,00183		
Residual conjunta	0,37597	207			

5.5.1.3.- Obtención del gráfico T.D.T. para la textura.

Para el establecimiento del gráfico T.D.T. para la degradación de la textura por el tratamiento térmico, se procede de forma semejante a lo realizado para el color superficial de las aceitunas.

Se estudia la relación que existe entre el tiempo de reducción decimal y la temperatura. Así se realiza un análisis de regresión del $\log D_T$, obtenido para cada ensayo, frente a la temperatura a la que se hace. Se tiene en cuenta, también, los factores de ponderación (pendiente)²/(s); la ecuación obtenida es la siguiente:

$$\log D_T = -0,01591 T + 4,0776$$

con una probabilidad de que sea debida al azar, $p < 0,0001$.

El valor z característico de esta degradación es el de:

$$z = 1/0,01591 = 62,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Para obtener, a partir de la ecuación anterior, el gráfico de tiempos de destrucción térmica (T.D.T.) es necesario conocer el nivel de degradación que se considera significativo para este factor de calidad (el de color se fijó en $\log S_0/S =$

0,015). Dado que, para este caso, no existen relaciones conocidas entre las determinaciones objetivas de textura y las valoraciones subjetivas dadas por un panel de catadores, se propone como nivel significativo aquel que de lugar a una pérdida en textura del orden del porcentaje de variabilidad. Este nivel es más exigente cuanto mayor es el valor de la textura inicial. Para los ensayos realizados, el de mayor valor inicial es de 20,4 kgf/cm² y 100 g frutos deshuesados, siendo en este caso el porcentaje de variabilidad del 4,5% (semejante al valor medio de este parámetro encontrado para todas las pruebas realizadas). Por tanto es significativo el tratamiento que tiene como consecuencia que la textura disminuya de 20,4 a 19,5 kgf/cm² y 100 g frutos deshuesados en cuyo caso el log To/T, toma el siguiente valor:

$$\log To/T = \log (20,4/19,5) = 0,020$$

ligeramente mayor que el resultante para el caso de la degradación del color superficial de las aceitunas. Por tanto:

$$T.D.T. = 0,020 D_T$$

y sustituyendo en la ecuación anterior para D_T , resulta:

$$\log T.D.T. = -0,01591 T + 2,3786$$

Esta ecuación puede expresarse de forma exponencial y en

función del valor de z, resultando de la siguiente forma:

$$\text{T.D.T.} = 10 \frac{149,5 - T}{62,8}$$

que en el caso de referirla a 60 °C como temperatura de referencia es:

$$\text{T.D.T.} = 26,6 \cdot 10^{\frac{60 - T}{62,8}}$$

Es decir, un tratamiento de 26,6 minutos sobre aceitunas verdes aderezadas pasterizadas directamente a 60 °C da lugar a una pérdida significativa de textura.

5.6.- EVALUACION DEL PROCESAMIENTO TERMICO.

5.6.1.- Consideraciones previas.

Hasta ahora se han establecido las ecuaciones empíricas que rigen la penetración de calor tanto en los frutos calentados directamente, como en el interior de envases de hojalata o vidrio, estableciendo en cada caso el punto frío correspondiente.

Ahora bien, para conocer el efecto del tratamiento térmico sobre la destrucción de microorganismos y sobre las características organolépticas, color y textura, es necesario disponer también de la curva de destrucción o degradación térmica correspondiente. Como ya se ha indicado, para aceitunas se toma el gráfico T.D.T. de las bacterias porpiónicas y para el color y la textura se han establecido en los apartados 5.4.2.4 y 5.5.1.3. Por tanto, estamos ya en condiciones de estudiar que tratamientos térmicos son necesarios para lograr la pasteurización del producto y analizar como, dichos tratamientos, afectan a las características organolépticas. Este estudio permitirá fijar cuales son las condiciones tiempo-temperatura más adecuados para garantizar la conservación de las aceitunas, sin que se altere su color y textura.

En el apartado 2.4 se recogen los diversos métodos para la evaluación de los procesos térmicos. En nuestro caso se sigue el Método General que utiliza la curva de penetración de calor en el punto crítico del envase para calcular los efectos letales correspondientes. Los métodos generales de cálculo de procesos se basan en dos principios fundamentales: en el concepto de esterilización parcial y en la consideración de que estos efectos parciales, cuando se suceden sin interrupción, son aditivos (Ball y Olson, 1957).

Si el tiempo de destrucción térmica de un microorganismo,

u otro efecto, a una temperatura T, es ρ y los calentamos durante t minutos a esa temperatura, la esterilización o degradación alcanzada será:

$$E = \frac{t}{\rho}$$

Por ejemplo, las bacterias propiónicas tienen a 59 °C un tiempo de destrucción térmica de 4,4 min. Si calentamos a esa temperatura durante $t_1 = 1,5$ min, la esterilización obtenida es:

$$E = \frac{1,5}{4,4} = 0,34$$

o lo que es lo mismo un 34% del total.

Si la temperatura es de 61,5 °C, a la que corresponde un valor de 1,5 min de tiempo de destrucción térmica, y el tiempo de calentamiento es $t_2 = 1$ min, resulta:

$$E = \frac{1}{1,5} = 0,66$$

que equivale a un 66% de letalidad.

Ahora bien, si suponemos que ambos tratamientos se han

verificado sin interrupción, uno a continuación del otro; esto es, que los microorganismos han alcanzado instantáneamente los 59 °C, han permanecido durante un minuto y medio a esa temperatura, e inmediatamente después ha subido a 61,5 °C, manteniéndose durante un minuto, ambos efectos podrán sumarse y

$$E = E_1 + E_2 = 0,34 + 0,66 = 1$$

es decir, se ha alcanzado una letalidad del 100%.

De la fórmula anterior se obtiene la ecuación siguiente:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{\rho}$$

es decir, que la velocidad de esterilización o coeficiente letal, para una temperatura dada, es el recíproco del tiempo de muerte térmica. Si la temperatura es variable, como sucede en la práctica, se integra

$$E = \int \frac{dt}{\rho}$$

donde ahora ρ es una variable que depende de la temperatura, y los límites de la integral son los del comienzo y el final del calentamiento.

La resolución de dicha integral se puede hacer de modo gráfico, construyendo una curva del efecto letal, correspondiente a las distintas temperaturas, frente al tiempo y el área se obtiene por el método de Simpson. Otra forma práctica de resolver dicha integral, es mediante el sistema operativo que, a modo de ejemplo, se indica seguidamente: se construye una tabla, como la Tabla LVI, en la primera y segunda columna figuran los tiempos de calentamiento y las temperaturas correspondientes; en este caso para la curva de penetración de calor en un frasco 5 cyl de aceitunas Manzanillas 240/260, siendo la temperatura de baño de 70 °C y la temperatura inicial de 43,5 °C. En la tercera columna aparecen los tiempos de muerte térmica para cada temperatura, obtenidos del gráfico T.D.T. de las bacterias propiónicas, y a continuación los inversos de estos valores o coeficientes letales. En el caso que nos ocupa, se ha considerado los incrementos de tiempo en medio minuto, por lo que a continuación, figuran los valores correspondientes al producto de dicho valor por los coeficientes letales (coef. let. x 0,5 min). Ahora bien, para hacer el cálculo acumulativo de la letalidad se puede suponer que durante los 2,5 primeros minutos de calentamiento la letalidad alcanzada equivale a la que se obtendría exponiendo las bacterias a 52,9 °C durante medio minuto (0,008), en cuyo caso se obtiene un valor de letalidad por exceso; o por el contrario, si despreciamos el calor recibido hasta los 2,5 min y suponemos que desde los dos minutos y medio hasta los tres minutos la temperatura ha permanecido estacionaria a 52,9 °C, la letalidad alcanzada al

TABLA - LVI

Valores de letalidad. Frasco 5 cyl. T_B: 70 °C. To: 43,5 °C.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	T.D.T. (min)	1/T.D.T. Coef. letal	Coef. letal x 0,5	Letalidad exceso	Letalidad defecto
0	43,5					
2,5	52,9	63,46	0,016	0,008	0,008	
3,0	55,4	21,29	0,047	0,023	0,031	0,008
3,5	57,6	8,14	0,123	0,061	0,092	0,031
4,0	59,5	3,55	0,282	0,141	0,233	0,092
4,5	61,1	1,76	0,567	0,283	0,516	0,233
5,0	62,6	0,92	1,091	0,546	1,062	0,516

final de ese tiempo es de 0,008 (letalidad por defecto). Estos valores se encuentran en las columnas 6ª y 7ª, a los que, como vemos, se van sumando los obtenidos al final de cada incremento de tiempo de 0,5 minutos, calculados de la misma forma.

Se puede facilitar el trabajo realizando los cálculos con la ayuda de un ordenador, partiendo de la ecuación que refleja la penetración de calor y resolviendo la integral de forma semejante a la anterior; cabe además la posibilidad de computar los valores de letalidad a intervalos de tiempo mucho más reducidos, de forma que no existan diferencias significativas entre los valores de letalidad acumulada por defecto y exceso. Un intervalo de tiempo aconsejable es de 0,01 minutos, para el cual las diferencias entre los valores de letalidad por defecto y exceso resultan inferiores a 0,1 unidades.

5.6.2.- Consideraciones sobre el enfriamiento.

Normalmente, en la evaluación de los procesamientos térmicos de los alimentos no se computa, como margen de seguridad, la letalidad generada durante la fase de enfriamiento. Sin embargo, para cierto tipo de envases, como los más grandes de vidrio, el tiempo durante el cual las temperaturas son relativamente elevadas puede justificar que sea considerada dicha fase, tanto para determinar cuanto aumenta la letalidad como para

evaluar la degradación que sufren las características organolépticas. En este caso se hace necesario disponer de las ecuaciones de transmisión de calor que reflejen el proceso de enfriamiento.

Al igual que para el calentamiento, en todos los casos, se obtienen los parámetros f y j a partir de la relación entre el logaritmo de la temperatura reducida, $u = (T_B - T)/(T_B - T_0)$, frente al tiempo. Para el enfriamiento la temperatura reducida resulta, $u = (T - T_B)/(T_0 - T_B)$, donde T_B es ahora la temperatura del baño de enfriamiento y T_0 la temperatura inicial en dicho enfriamiento, o lo que es lo mismo, la temperatura alcanzada al final de la etapa de calentamiento.

Como se ha indicado, se dispone, para cada ensayo, de los valores f y j del calentamiento y del enfriamiento. Se encuentra una gran similitud entre estos parámetros, como se deduce de la observación de los datos presentados en la Tabla LVII, correspondientes a los valores de la pendiente "a" de las rectas de penetración de calor para el calentamiento y el enfriamiento, en el caso del frasco 16 Ref. Un estudio estadístico realizado mediante la prueba de t , para ver si existen diferencias significativas entre estas muestras pareadas, refleja lo siguiente:

El valor medio de las diferencias y su desviación típica

TABLA - LVII

Valores de la pendiente de la recta de penetración de calor durante el calentamiento y enfriamiento. Frasco 16 Ref.

Ensayo	a(min ⁻¹) Calentamiento	a(min ⁻¹) Enfriamiento	Diferencias a _c - a _e
1	-0,0691	-0,0651	-0,0040
2	-0,0741	-0,0748	0,0007
3	-0,0727	-0,0616	-0,0111
4	-0,0666	-0,0601	-0,0065
5	-0,0670	-0,0835	0,0165
6	-0,0738	-0,0686	-0,0052
7	-0,0637	-0,0635	-0,0002
8	-0,0684	-0,0716	0,0032
9	-0,0697	-0,0759	0,0062
10	-0,0763	-0,0625	-0,0138
11	-0,0699	-0,0645	-0,0054
12	-0,0753	-0,0754	0,0001
13	-0,0762	-0,0629	-0,0133
14	-0,0724	-0,0577	-0,0147
15	-0,0678	-0,0708	0,0030
16	-0,0716	-0,0683	-0,0033
17	-0,0788	-0,0613	-0,0175
18	-0,0669	-0,0713	0,0044
19	-0,0727	-0,0736	0,0009
20	-0,0739	-0,0618	-0,0121
21	-0,0682	-0,0740	0,0058
22	-0,0727	-0,0793	0,0066
23	-0,0767	-0,0637	-0,0130
24	-0,0728	-0,0682	-0,0046
25	-0,0670	-0,1040	0,0370
26	-0,0740	-0,0744	0,0004
27	-0,0680	-0,0704	0,0024
28	-0,0669	-0,0787	0,0118
29	-0,0670	-0,0875	0,0205
30	-0,0849	-0,0720	-0,0129

son:

$$\bar{D} = -0,0006; s_D = 0,0117$$

en este caso $s_{\bar{D}} = s_D/n = 0,0021$ y por tanto el estadístico t es:

$$t = \bar{D}/s_{\bar{D}} = -0,0006/0,0021 = -0,282$$

y al ser $t_{0,05;12,29} = 2,045$, indica que no existen diferencias significativas entre los valores de la pendiente, para el calentamiento y el enfriamiento.

Un estudio similar realizado en los otros envases, tanto de vidrio como de hojalata, para los parámetros a y b de la recta de penetración de calor, refleja los mismos resultados; lo que sin duda facilita la estimación del tratamiento térmico de pasterización en su etapa de enfriamiento.

Ahora bien, para considerar el enfriamiento se ha de tener en cuenta que los primeros minutos del mismo son los de mayor importancia pues existe un aumento, más o menos grande, de la temperatura en el punto crítico, como consecuencia del gradiente térmico residual existente. También ocurre que durante esta fase existe un retraso térmico, similar al que se da al principio del calentamiento y por tanto, no rigen aún las ecuaciones anteriormente referidas. Diversos autores, Ball y Olson (1957); Hayakawa (1969) y (1970); Hayakawa y Downes (1981), han

resuelto este problema deduciendo una serie de ecuaciones empíricas, más o menos complejas, o mediante la realización de una serie de tablas. En nuestro caso se propone la siguiente hipótesis, que hace relativamente fácil la estimación de esta parte inicial de la fase de enfriamiento:

Se supone que la temperatura se mantiene constante desde el final del calentamiento, y no aumenta, durante el tiempo que transcurre hasta que se alcanza dicha temperatura en la correspondiente recta de enfriamiento; a partir de este instante, se utiliza la ecuación que refleja dicho enfriamiento. Este tiempo, en que se supone se mantiene constante la temperatura, se deduce fácilmente de la ecuación de enfriamiento, dado que en el caso supuesto $T = T_0$, la temperatura reducida u sería:

$$u = (T - T_B) / (T_0 - T_B) = 1$$

por lo que

$$t = (\log j) / f$$

A continuación se presenta un ejemplo para el cálculo de la letalidad alcanzada incluyendo la fase de enfriamiento, de acuerdo con las consideraciones realizadas anteriormente. En la Figura 14 se recoge la evolución de la temperatura para un ensayo realizado en un frasco 16 Ref pasteurizado a 70 °C durante 15 minutos, con una temperatura inicial de 40 °C, y enfriado

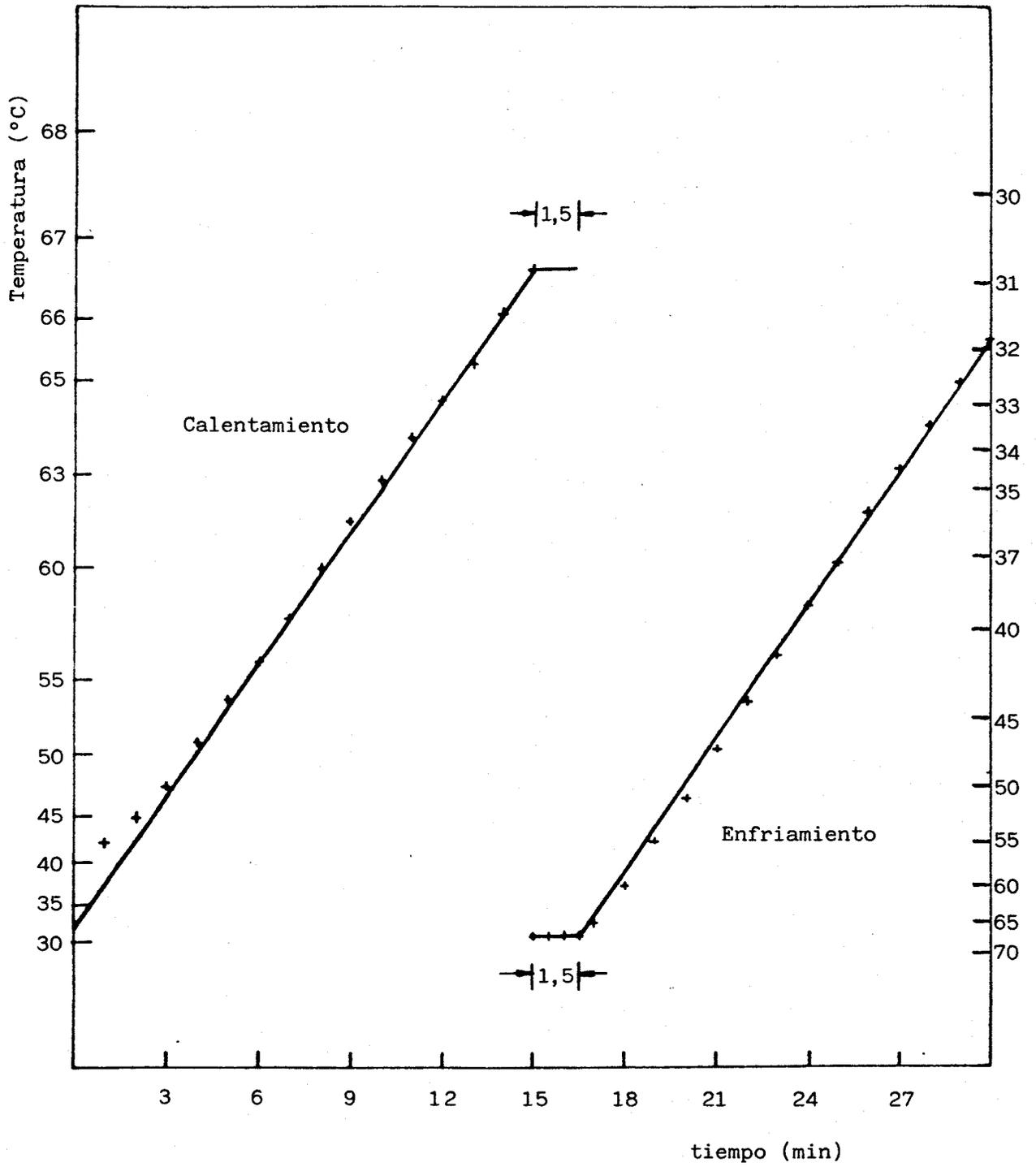


FIGURA 14.- Gráfico de penetración de calor en un frasco 16 Ref. Datos reales (+) y estimados (continuo).

posteriormente en un baño a 27,5 °C durante otros 15 minutos. También se recoge la evolución obtenida mediante las ecuaciones deducidas por regresión del logaritmo de la temperatura reducida frente al tiempo:

$$\text{Calentamiento: } \log \frac{70 - T}{70 - 40} = -0,0710 t + 0,1061$$

$$\text{Enfriamiento: } \log \frac{T - 27,5}{66,7 - 27,5} = -0,0710 t + 0,1061$$

Como es lógico, los datos estimados, tanto para el calentamiento como el enfriamiento, se aproximan bastante a los experimentales, si se exceptúan los tramos curvos iniciales.

La temperatura alcanzada al final del calentamiento, se calcula según la ecuación:

$$\log \frac{70 - T}{30} = -0,0710 \times 15 + 0,1061$$

resulta $T = 66,7$ °C y se mantiene el tiempo necesario hasta que pueda ser evaluada por la ecuación de enfriamiento que se supone tiene los mismos parámetros que la del calentamiento, según se ha establecido con anterioridad.

Por tanto, si $T = 66,7$ °C, se tiene:

$$\log \frac{66,7 - 27,5}{66,7 - 27,5} = -0,0710 t + 0,1061$$

de donde $t = 1,5$ min; por lo que los datos reales y estimados en este periodo de tiempo son los siguientes:

Tiempo (min)	Temperatura real (°C)	Temperatura estimada (°C)
CALENTAMIENTO		
Hasta 15 min		Según, $\log u = -0,0710 t + 0,1061$
5,0	53,6	53,1
10,0	62,8	62,5
15,0	66,7	66,7
ENFRIAMIENTO		
0,5	66,7	66,7
1,0	66,8	66,7
1,5	66,1	66,7
Hasta 15 min		Según, $\log u = -0,0710 t + 0,1061$
2,0	64,7	63,6
5,0	50,8	49,6
10,0	37,2	37,3
15,0	31,8	31,8

Como se observa, los datos experimentales y los deducidos por las ecuaciones correspondientes, según la hipótesis supuesta, son prácticamente similares. Así, se puede estimar fácilmente la evolución de la temperatura en un proceso de pasterización y, a partir de dicha evolución, conocer los valores de letalidad generados durante todo el tratamiento.

5.6.3.- Evaluación teórica de la letalidad.

En la Tabla LVIII se recoge el ensayo anterior del frasco 16 Ref. A partir de los datos reales, al final del calentamiento, la letalidad alcanzada por defecto es de 17,3 y por exceso de 20,6 unidades. Si también se realiza el cómputo de la letalidad generada durante el enfriamiento esta es, entonces, de 31,9 unidades. Este mismo cálculo, en base a las ecuaciones presentadas en el apartado 5.3.2.2 donde:

$$f_{16 \text{ Ref}} = 4,00 + 342,77 \times 0,031 = 14,63$$

$$j_{16 \text{ Ref}} = 1,40 - 4,84 \times 0,031 = 1,25$$

y computada la letalidad a intervalos de 0,01 min, con la ayuda de un ordenador, da unos valores de 16,2 unidades para el calentamiento, 8,2 unidades para el intervalo comprendido entre el calentamiento y la zona curva del enfriamiento y 2,3 unidades para el resto del enfriamiento, lo que hace un total de 26,7 unidades; valores similares a los obtenidos según el cálculo realizado a partir de los datos reales.

5.6.4.- Tiempo reales de pasterización.

Para fijar los tiempos que se han de aplicar en los tratamientos prácticos de pasterización, se debe conocer la

TABLA - LVIII

Valores de letalidad. Fracos 16 Ref. T_B: 70 °C, To: 40°C, T_{Be} : 27,5 °C, Toe = 66,7 °C.

Tiempo (min)	Temper (°C)	T.D.T. (min)	1/T.D.T. Coef. letal	Coef. letal x 0,5	Letalidad	
					Exceso	Defecto
CALENTAMIENTO						
4,0	50,8	158,9	0,006	0,003	0,003	0,0
4,5	52,4	79,0	0,013	0,006	0,009	0,0
5,0	53,6	46,7	0,021	0,011	0,020	0,0
5,5	54,9	26,5	0,038	0,019	0,039	0,0
6,0	56,0	16,4	0,061	0,031	0,070	0,0
6,5	57,2	9,7	0,103	0,052	0,122	0,0
7,0	58,1	6,5	0,153	0,076	0,198	0,1
7,5	59,2	4,0	0,247	0,124	0,322	0,2
8,0	60,0	2,9	0,350	0,175	0,497	0,3
8,5	60,8	2,0	0,497	0,249	0,746	0,5
9,0	61,6	1,4	0,705	0,353	1,099	0,7
9,5	62,2	1,1	0,916	0,458	1,557	1,1
10,0	62,8	0,8	1,191	0,595	2,152	1,6
10,5	63,4	0,6	1,548	0,774	2,926	2,2
11,0	63,8	0,5	1,843	0,922	3,848	2,9
11,5	64,3	0,4	2,294	1,147	4,995	3,8
12,0	64,6	0,4	2,615	1,307	6,302	5,0
12,5	65,0	0,3	3,114	1,557	7,859	6,3
13,0	65,4	0,3	3,709	1,854	9,713	7,9
13,5	65,8	0,2	4,417	2,208	11,921	9,7
14,0	66,1	0,2	5,035	2,517	14,438	11,9
14,5	66,4	0,2	5,741	2,870	17,308	14,4
15,0	66,7	0,2	6,545	3,272	20,580	17,3
ENFRIAMIENTO						
15,5	66,7	0,2	6,545	3,272	23,852	20,6
16,0	66,8	0,1	6,837	3,417	27,269	23,9
16,5	66,1	0,2	5,035	2,517	29,786	27,3
17,0	64,7	0,4	2,731	1,366	31,152	29,8
17,5	62,3	1,0	0,957	0,479	31,631	31,2
18,0	60,1	2,7	0,366	0,183	31,814	31,6
18,5	57,4	8,9	0,113	0,056	31,870	31,8
19,0	55,2	23,2	0,043	0,022	31,892	31,9
19,5	52,8	66,3	0,015	0,008	31,900	31,9
20,0	50,8	158,9	0,006	0,003	31,903	31,9

influencia de determinados factores, y establecer cuantas veces se debe aplicar, como mínimo, la letalidad teórica unidad para así garantizar que los tratamientos térmicos aplicados industrialmente estabilizan al producto durante su vida de mercado.

Estudios realizados por González y col., (1982) y González y Rejano, (1984) en los que analizan la influencia de varios factores en la efectividad de diversos tratamientos térmicos de pasteurización, demuestran la gran importancia que tienen tanto el pH como la carga contaminante inicial.

Estos autores encuentran que tratamientos en los que se consigue una letalidad de tres unidades (para la que solo consideran la etapa de calentamiento) son siempre efectivos en muestras cuyos pH varían entre 3,65 y 4,15 unidades; mientras que tratamientos en los que se alcanzan valores de letalidad de 1,5 son efectivos únicamente para valores de pH entre 3,65 y 3,80 unidades. Otros ensayos en los que, partiendo de un mismo nivel inicial de gérmenes, realizan un envasado sin lavar los frutos y otro extremando las condiciones de asepsia, tienen como consecuencia que una letalidad de 3 es efectiva para pH comprendido entre 3,5 y 4,1, en el caso de la aceituna lavada, y no lo es, en ningún caso, en el envasado realizado con la aceituna sin lavar.

Queda claro, por tanto, la influencia que tienen estos

dos factores, por lo que se hace necesario aplicar, al menos, tratamientos que, considerando únicamente la etapa de calentamiento, alcancen un valor de letalidad superior a 3 unidades. Aunque si nos referimos a una práctica de elaboración de tipo industrial, en la que el grado de contaminación lógicamente es mayor que a nivel de laboratorio, este valor debe ser más elevado.

Antes de fijar definitivamente que niveles de letalidad son recomendables a nivel industrial, conviene establecer la incidencia que tiene el uso de las ecuaciones propuestas sobre los valores de letalidad generados en los distintos envases. Para ello, se calculan los valores de letalidad acumulada, mediante el empleo de los valores medios de los parámetros de las curvas de penetración de calor correspondientes a cada tipo de envase, y los obtenidos de acuerdo con las ecuaciones propuestas en los apartados 5.2.2.3 (para envases de hojalata) y 5.3.2.2 (para envases de vidrio). En la Tabla LIX se recogen, los tiempos necesarios (a una temperatura de baño de 80 °C y una temperatura inicial de 40 °C) para que los valores de letalidad teórica acumulada, de acuerdo con las ecuaciones propuestas, sean al menos de tres unidades, y también los que se obtienen a partir de los datos medios de cada formato. Como puede observarse, existen tres envases -8 par, 1/2 Galón y 1/2 kg- para los que cuando se alcanzan las tres unidades de letalidad, los valores que se obtienen al aplicar los datos medios de los parámetros son

TABLA - LIX

Valores de letalidad y tiempos de pasteurización

Tipo envase	Tiempos a 80 °C	Letalidad (valores medios)	Letalidad (estimados)
5 Cyl	5,0	11,6	4,0
8 Par	6,0	2,9	4,7
16 Ref	8,0	9,1	4,7
1/2 Galón	10,0	4,2	4,8
1/2 kg	4,0	6,7	8,3
1 kg neto	5,0	4,7	3,1
A - 10	6,0	8,9	3,6
5 kg "bajo"	7,0	5,9	5,4
5 kg neto	7,5	5,6	3,5

inferiores. Este hecho aconseja fijar el nivel de letalidad teórica acumulada al menos en cinco unidades.

5.6.5.- Evaluación de la degradación de las características organolépticas.

Una vez fijado el tratamiento mínimo necesario para garantizar la destrucción de los microorganismos de referencia, es conveniente averiguar como influye dicho tratamiento sobre la degradación de los factores de calidad estudiados: color superficial y textura, considerando las ecuaciones obtenidas en los apartados anteriores 5.4.2.4 y 5.5.1.3:

$$\text{Color: } \log \text{ T.D.T.} = 2,0176 - 0,01346 T$$

$$\text{Textura: } \log \text{ T.D.T.} = 2,3786 - 0,01591 T$$

En la Figura 15 se representan estas ecuaciones junto con la referida a la destrucción de las bacterias propiónicas. Como se observa, los gráficos de destrucción del color y textura se encuentran por encima del correspondiente al microorganismo de referencia, lo que indica que los tiempos aplicables para destruir las bacterias propiónicas son muy inferiores a los necesarios para disminuir la calidad organoléptica. También puede observarse como los gráficos de degradación térmica son prácticamente horizontales, lo que indica que la temperatura tiene una

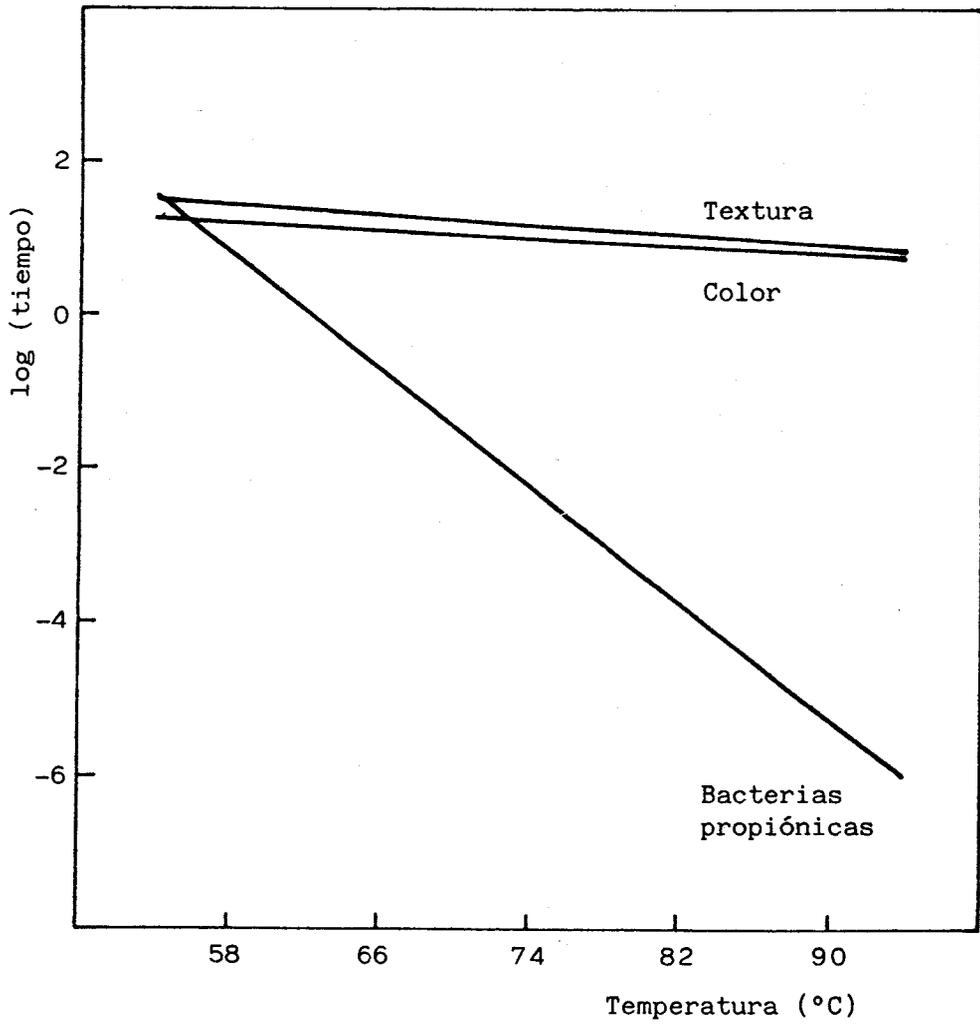


FIGURA 15.- Gráficos T.D.T. para las bacterias propiónicas y las características organolépticas color y textura.

incidencia relativamente pequeña, en comparación con la destrucción de las bacterias propiónicas, donde al aumentar la temperatura desciende rápidamente el tiempo de destrucción térmica.

Se puede, por tanto, afirmar que:

- Los tratamientos necesarios para la pasteurización de aceitunas verdes aderezadas no tienen una influencia apreciable en la degradación del color superficial y de la textura.

- Los tratamientos a temperaturas más elevadas, como implican tiempos más cortos, son más favorables para el mantenimiento de las características organolépticas color y textura.

Tal como se ha observado, en el caso de la penetración de calor en envases de vidrio, la temperatura es muy semejante tanto en el centro del envase como en las paredes del mismo; así, la degradación que sufre tanto el color como la textura de las aceitunas es semejante, independientemente de la zona del envase. Esto permite evaluar la degradación de las características organolépticas a partir de las ecuaciones obtenidas por la penetración de calor en el punto frío, ya que los valores obtenidos, en las distintas zonas del envase, son muy similares.

Esta degradación es prácticamente insignificante, tal como se demuestra en el ejemplo recogido en la Tabla LX para el frasco 5 cyl, pasterizado durante 5 minutos a 80 °C. Así al final del calentamiento se obtiene un valor de letalidad de 6,0 unidades mientras que para la degradación del color esta es de 0,2 unidades y para la textura de 0,1 unidades. Si se computa también la letalidad alcanzada en el enfriamiento esta llega a ser de 36,0 unidades, mientras que la degradación sufrida por el color y la textura es de 0,5 y 0,3 unidades respectivamente.

5.6.6.- Consideraciones sobre el tamaño de los frutos.

A continuación se considera la importancia que puede llegar a tener el diferente tamaño de los frutos en el establecimiento del tratamiento térmico a aplicar. De acuerdo con las consideraciones realizadas para los tiempos reales de pasterización se hace necesario aplicar tratamientos térmicos que, teniendo en cuenta solo la etapa de calentamiento, deben de dar lugar a valores de letalidad acumulada, al menos de 5 unidades.

En la Tabla LXI están recogidos los tiempos necesarios para la pasterización de envases de hojalata, en función de que el tamaño de la aceituna sea un 240/260 de Manzanilla o bien un 100/110 de Gordal, calculados a partir de las ecuaciones obtenidas para la transmisión de calor, en función del peso de los frutos y

TABLA - LX

Evaluación del tratamiento térmico. Frasco 5 cyl. Pasterización: 5 minutos a 80 °C. Temperatura inicial: 38 °C. Temperatura enfriamiento: 27,7 °C.

Tiempo(min)	Temp(°C)	Coef letal/2	Letalidad	Coeficiente degr color/2	Degradac. Color	Coef. degr. textura/2	Degradac. Textura
CALENTAMIENTO							
2	50,0	0,002	0,002	0,023	0,013	0,013	0,013
2,5	53,5	0,010	0,012	0,025	0,048	0,015	0,028
3	56,8	0,043	0,055	0,028	0,076	0,017	0,045
3,5	59,8	0,161	0,216	0,031	0,107	0,019	0,064
4	62,6	0,546	0,762	0,033	0,140	0,021	0,085
4,5	64,9	1,490	2,252	0,036	0,176	0,023	0,108
5	67,0	3,731	5,983	0,038	0,214	0,024	0,132
ENFRIAMIENTO							
0,5	68,9	8,556	14,539	0,041	0,255	0,026	0,158
1	69,7	12,136	26,675	0,042	0,297	0,027	0,185
1,5	68,5	7,184	33,859	0,040	0,337	0,026	0,211
2	65,3	1,775	35,634	0,036	0,373	0,023	0,234
2,5	61,2	0,296	35,930	0,032	0,405	0,020	0,254
3	57,0	0,047	35,977	0,028	0,433	0,017	0,271
3,5	53,1	0,009	35,986	0,025	0,458	0,015	0,286

TABLA - LXI

Valores de letalidad y tiempo de pasterización. Envases de hojalata. Influencia del tamaño de los frutos. Temperatura de baño: 80 °C. Temperatura inicial: 40 °C.

Tipo envase	Tiempo(min)	Manzanilla 240/260		Gordal 100/110	
		T (°C)	Letalidad	T (°C)	Letalidad
1/2 kg	4,0	68,0	8,2	65,1	2,2
	4,5	70,2	23,3	67,4	6,7
1 kg neto	5,5	67,5	8,0	65,5	3,3
	6,0	69,1	17,4	67,2	7,4
A - 10	6,5	67,1	7,6	65,5	3,8
	7,0	68,5	14,8	66,9	7,3
5 kg "bajo"	7,0	66,1	5,3	64,8	2,9
	7,5	67,4	9,7	66,1	5,4
5 kg neto	8,0	66,5	7,1	65,4	4,2
	8,5	67,6	11,9	66,4	7,1

de las características del envase. Como se observa, las diferencias, entre un tipo u otro de fruto, son del orden de 0,5 minutos. Es decir, se necesita medio minuto más de tratamiento para los envases con aceitunas Gordales 100/110 con respecto a los envases de Manzanilla 240/260, para obtener valores similares de letalidad.

Esta pequeña diferencia indica que se puede, por tanto, aplicar las ecuaciones anteriormente citadas referidas al caso de aceitunas Manzanillas 240/260 para todo tipo de frutos, sin más que exigir unos niveles de letalidad más altos. Así, si en lugar de fijar un nivel de 5 unidades se establece uno de 15 unidades, se pueden utilizar las ecuaciones anteriores para frutos de mayor tamaño; dado que ésto viene a implicar medio minuto más de tratamiento.

La ecuación que relaciona, en envases de hojalata, el parámetro f con el cociente P/DH y con el valor f de los frutos a granel es:

$$f = -0,77 + 150,01 (P/DH) + 0,81 f_{\text{granel}}$$

Si no se considera la influencia del tamaño de los frutos y se simplifica para el caso de aceitunas Manzanillas 240/260, donde:

$$f_{\text{granel}} = 2,59$$

resulta:

$$f = 1,33 + 150,01 (P/DH)$$

que se aplica, independientemente del tamaño de los frutos. Aunque los valores de letalidad que se tienen que alcanzar son superiores (15 unidades), se garantiza que en el caso más desfavorable (Gordal 100/110) se obtengan al menos cinco unidades.

5.6.7.- Comparación de los valores experimentales con los obtenidos a partir de los modelos desarrollados.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, se realiza un programa de ordenador, en lenguaje BASIC, recogido en el Apéndice, que permite establecer en función de las condiciones de pasterización y de las características del envase, el tratamiento térmico necesario para conseguir una determinada letalidad; o bien, la que se alcanzada en un determinado tiempo de calentamiento. Dicho programa admite, además la posibilidad de computar la letalidad alcanzada durante el proceso de enfriamiento, y también, la degradación del color y la textura que se obtiene durante todo el tratamiento.

Los datos solicitados para la ejecución del programa, son los siguientes:

- Tipo de envase: Granel, Vidrio, Hojalata.
- Peso: De la aceituna individual, si es granel; o el peso neto escurrido del envase en los otros casos.
- Altura y Diámetro del envase.
- Temperatura inicial.
- Temperatura del baño de pasterización.
- Letalidad que se desea alcanzar, o tiempo de tratamiento que se desea.

Cuando se considera el enfriamiento, se precisa además:

- Temperatura del baño de enfriamiento.
- Temperatura deseada al final del enfriamiento.

Un ejemplo de la ejecución del programa, es el siguiente:

PASTERIZACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS

VIDRIO
8 PAR
OPCION LETALIDAD

Peso(g)	= 140,0
Diámetro(mm)	= 56,3
Altura(mm)	= 136,0
Pendiente f(min)	= 10,27
Factor de retraso j	= 1,312

Temperatura del baño de calentamiento = 70,0
 Temperatura inicial = 40,0
 Tiempo de calentamiento = 11,28
 Letalidad durante calentamiento = 15,0
 Degradación color calentamiento = 0,53
 Degradación textura calentamiento = 0,33

Temperatura del baño de enfriamiento = 20,0
 Temperatura final enfriamiento = 40,0
 Tiempo de enfriamiento = 5,01
 Letalidad durante enfriamiento = 10,1
 Degradación color enfriamiento = 0,21
 Degradación textura enfriamiento = 0,13

Tiempo total = 16,29
 Letalidad total = 25,1
 Degradación total color = 0,74
 Degradación total textura = 0,46

HISTORIA DE LA PASTERIZACION

Tiempo	Temperat	Exceso Letal.
1,50	41,9	0,0
2,00	44,9	0,0
2,50	47,5	0,0
3,00	49,9	0,0
3,50	52,1	0,0
4,00	54,0	0,0
4,50	55,7	0,0
5,00	57,2	0,1
5,50	58,5	0,2
6,00	59,8	0,3
6,50	60,8	0,6
7,00	61,8	1,0
7,50	62,7	1,6
8,00	63,5	2,3
8,50	64,2	3,4
9,00	64,8	4,8
9,50	65,3	6,6
10,00	65,8	8,9
10,50	66,3	11,6
11,00	66,7	14,8
12,49	66,9	25,3
12,99	61,9	25,7
13,49	57,4	25,7
13,99	53,5	25,7
14,49	49,9	25,7
14,99	46,8	25,7
15,49	43,9	25,7
15,99	41,4	25,7

En las Tablas LXII y LXIII se recogen, para los 30 ensayos realizados con el frasco 16 Ref, y los 27 con el envase A-10, las temperaturas reales y los valores de letalidad alcanzados por defecto (computados a intervalos de 0,5 min), y las temperaturas estimadas, así como, los valores de letalidad obtenidos por la aplicación del programa.

Para el envase de vidrio se observan diferencias muy pequeñas entre los valores reales y estimados: valor medio de 0,6 °C para la temperatura y 4,6 unidades para la letalidad. Se ha comprobado que para los otros envases de vidrio las diferencias, tanto en temperatura como en letalidad, son pequeñas y únicamente en el caso del frasco 8 par son de signo negativo; es decir, los valores reales son menores que los estimados.

Para el envase de hojalata A-10 las diferencias tienen un valor medio de 0,7 °C para la temperatura y 2,2 unidades para la letalidad. Estas diferencias son negativas únicamente en el caso de considerar aceitunas Gordales 100/110, por presentar un mayor tamaño que el supuesto para la realización del programa. Cabe destacar que las mayores diferencias entre los datos reales y estimados corresponden, precisamente, al tamaño 240/260 de Manzanillas, tomado en el modelo. Los datos reales presentan menos diferencias con respecto a los estimados para el caso de aceitunas Manzanillas 300/320, lo que se interpreta como confirmación de la hipótesis supuesta, de que la influencia del tamaño de los frutos,

TABLA - LXII

Comparación de los valores reales y estimados para la temperatura y la letalidad. Frasco 16 Ref.

N° ensayo	Temper. baño(°C)	tiempo (min)	Temper. real(°C)	Temper. estimada(°C)	Letalidad defecto	Letalidad estimada
1	70	14,0	65,8	66,6	10,3	16,0
2	70	14,0	65,9	66,6	10,9	16,6
3	70	14,0	66,0	66,6	11,0	16,1
4	70	14,0	65,9	66,6	11,8	16,0
5	70	13,5	65,4	66,5	8,3	15,1
6	70	14,0	66,3	66,6	15,0	16,5
7	70	10,0	63,3	63,2	2,1	2,2
8	70	10,0	63,2	63,8	2,0	3,1
9	70	10,0	63,7	63,6	2,5	2,8
10	80	9,5	70,9	68,8	39,6	17,5
11	80	10,0	71,4	69,2	53,9	21,4
12	80	9,5	71,1	69,3	48,6	22,1
13	80	10,0	70,4	68,9	33,8	18,8
14	80	10,0	70,4	69,0	31,5	19,8
15	80	10,0	70,6	69,0	36,2	19,8
16	80	10,0	70,6	68,9	36,5	18,8
17	80	10,0	69,6	69,1	20,3	20,3
18	80	10,0	70,5	69,0	34,3	19,6
19	80	10,0	68,2	69,2	10,3	21,7
20	80	10,0	68,8	69,1	13,4	21,1
21	80	10,0	70,4	69,3	31,8	23,1
22	90	7,5	69,3	70,3	9,1	20,6
23	90	7,5	70,9	69,8	19,1	16,1
24	90	7,5	71,8	71,2	33,9	32,4
25	90	7,5	71,9	71,1	27,0	29,6
26	90	7,5	70,6	70,3	13,5	20,6
27	90	7,0	73,6	70,3	56,2	20,5
28	90	7,5	69,6	70,3	7,8	20,6
29	90	7,5	70,5	70,4	12,3	21,4
30	90	7,5	73,3	70,7	49,6	24,7

TABLA - LXIII

Comparación de los valores reales y estimados para la temperatura y la letalidad. Lata A-10.

Nº ensayo	Temper. baño(°C)	tiempo (min)	Temper. real (°C)	Temper. estimada(°C)	Letalidad defecto	Letalidad exceso
Gordal 100/110						
1	70	12,0	65,4	66,9	6,8	16,7
2	70	12,0	65,4	67,1	7,8	18,3
3	80	7,5	68,4	69,4	7,7	19,5
4	80	7,5	66,9	69,9	4,4	23,5
5	80	7,0	68,3	69,2	7,0	17,4
6	90	6,0	73,1	72,0	30,6	37,2
7	90	6,0	71,2	71,8	14,3	32,9
Gordal 140/150						
8	70	12,0	65,9	67,0	10,8	17,5
9	70	11,0	65,8	66,9	8,0	16,2
10	80	7,5	70,4	69,8	23,6	22,2
11	80	7,5	69,6	69,3	14,2	17,1
12	90	6,0	73,7	71,4	43,0	26,5
13	90	6,0	72,9	71,3	31,6	24,7
Manzanilla 240/260						
14	70	12,5	67,9	66,9	31,7	17,8
15	70	11,5	66,7	67,0	16,4	17,2
16	80	7,0	71,0	67,7	32,0	8,2
17	80	8,0	70,1	69,4	16,7	20,0
18	80	7,0	71,4	69,4	38,9	18,2
19	90	5,0	72,6	66,4	19,8	2,6
20	90	5,0	73,9	69,1	41,4	8,9
Manzanilla 300/320						
21	70	11,5	66,5	67,1	12,8	18,5
22	70	12,0	66,0	67,1	10,8	17,9
23	80	7,0	70,3	69,4	18,4	18,1
24	80	7,0	69,3	69,4	9,8	17,8
25	80	7,0	70,2	69,4	20,0	18,5
26	90	5,5	74,7	71,2	53,3	24,1
27	90	5,5	73,9	71,0	47,0	22,0

tiene una incidencia relativamente pequeña en la velocidad de transmisión del calor y por tanto, en el proceso de pasterización. Para los otros envases de hojalata se constatan los mismos resultados, es decir, diferencias pequeñas entre los valores estimados de letalidad y temperatura frente a los reales.

5.7.- ESTUDIO DE UN NUEVO SISTEMA DE CALENTAMIENTO DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS.

El tratamiento térmico convencional de pasterización del producto envasado, en frascos de vidrio o botes de hojalata, es un sistema óptimo para garantizar la conservación de las aceitunas verdes aderezadas. Para su empleo en las industrias envasadoras es necesario disponer de las instalaciones adecuadas, siendo fundamental la existencia de un tren de pasterización, equipo costoso por sus propias características: excesivo tamaño (entre 15 y 30 metros de longitud); versatilidad para muy diferentes tipos de envases; necesidad de depósitos auxiliares para el almacenamiento de las aguas de calentamiento, preenfriamiento y enfriamiento; equipos para el control de tiempos y temperaturas; equipo de bombeo para el trasiego de las distintas aguas, etc.

En este trabajo, se propone un sistema de pasterización que, básicamente, consiste en el tratamiento térmico de las

aceitunas a granel, en una máquina similar a la usada para el lavado de los frutos, y un posterior llenado del producto en las condiciones más asépticas posibles; la adición de la salmuera caliente, y el cerrado de los envases con inyección de vapor, destruiría la posible contaminación superficial del producto y del envase, durante el proceso de llenado de los recipientes. Este sistema lo pueden emplear fácilmente las pequeñas industrias envasadoras que no disponen de un tren de pasteurización y también las grandes industrias como complemento al uso de pasteurizadores. Únicamente es necesario disponer de un equipo generador de vapor y del correspondiente control de temperaturas.

5.7.1.- Proceso de pasteurización de aceitunas a granel.

En la Figura 16 se recoge un esquema del desarrollo de este nuevo procedimiento que consta de los siguientes pasos:

- a) Tolva de alimentación de las aceitunas.

- b) Pasteurización de los frutos por inmersión en una máquina lavadora con agua, acidulada o no, a una temperatura determinada, donde se mantienen las aceitunas durante un cierto tiempo de residencia.

- c) Llenado de los envases con las aceitunas una vez

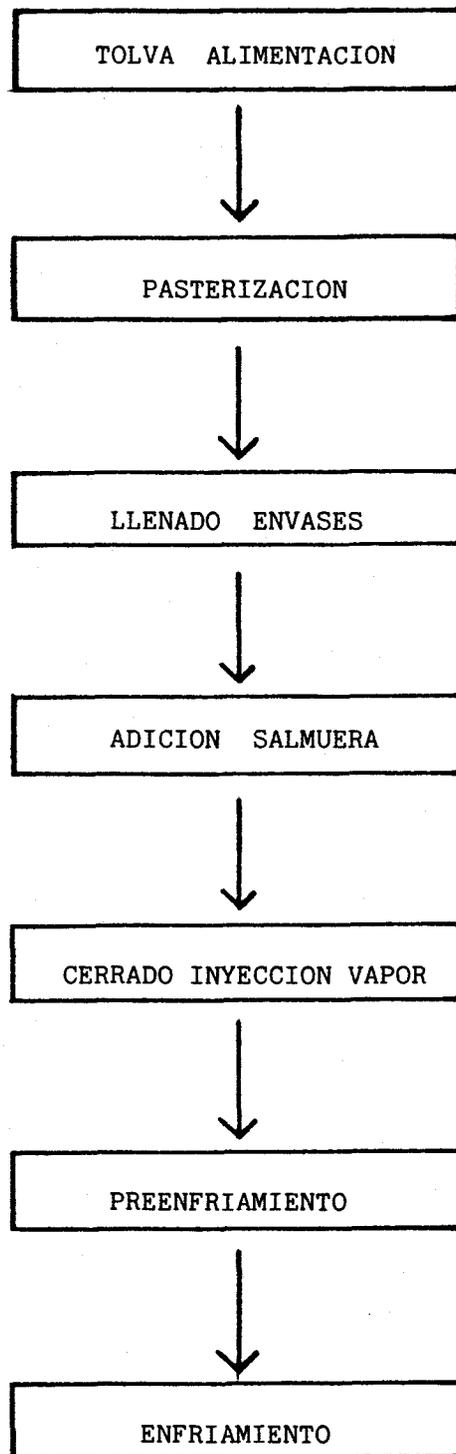


FIGURA 16.- Esquema del procedimiento para la pasteurización de aceitunas a granel.

calentadas.

- d) Adición de la salmuera a una determinada temperatura que destruya la contaminación superficial de las aceitunas y la del interior de los envases.
- e) Cerrado de los mismos con inyección de vapor.
- f) Preenfriamiento de los envases de vidrio para evitar la posible rotura de los mismos.
- g) Enfriamiento hasta una temperatura fijada por inmersión en un baño de agua fría.

La etapa fundamental de este nuevo proceso es la de pasterización de los frutos en la máquina lavadora, para lo cual se hace necesario estudiar el tiempo de residencia de las aceitunas en el interior de la misma. Este tiempo de residencia depende fundamentalmente de la temperatura inicial del fruto, de la del agua en la máquina lavadora y del diámetro de la aceituna, como ya ha quedado demostrado en apartados anteriores de este trabajo.

Con objeto de estudiar la efectividad de este nuevo sistema de pasterización, y sus posibles diferencias, en cuanto a las características organolépticas de color y textura, con

respecto al sistema tradicional de pasterización de aceitunas previamente envasadas, se plantean una serie de ensayos en los que además de aplicar la pasterización a granel, se pasteriza también en envases de vidrio. Estas experiencias se realizan a 70, 80 y 90 °C, con dos niveles de esterilidad, 5 y 15 unidades.

Dichos ensayos se llevan a cabo con aceitunas Manzanillas 280/300 de 18 mm de diámetro y peso medio de 3,5 gramos. Para el envasado se emplean frascos 8 par. Los tiempos de tratamiento aplicados según la temperatura de calentamiento y el nivel de letalidad deseado son los siguientes:

Nivel de letalidad	Aceitunas a Granel			Aceitunas en 8 par		
	70 °C	80 °C	90 °C	70 °C	80 °C	90 °C
5	3,5	2,5	1,5	10,0	7,0	5,5
15	4,5	3,0	2,0	12,0	8,0	6,0

Las características fisico-químicas y microbiológicas de estas aceitunas, previas a su envasado, son las siguientes:

pH = 4,22

Color, S = 86,25; i = 28,66

Textura, T = 12,87 kgf/cm² y 100 g fruto deshuesado

Levaduras: 1,7 10⁵ u.f.c./ml

Bacterias lácticas: 1,0 10⁶ u.f.c./ml

Bacillus: 200 u.f.c./ml

Todas las muestras se envasan con salmuera caliente a 70 °C, una vez finalizado el envasado y la pasteurización se enfrían, excepto la muestra testigo, que aunque se envasa con salmuera caliente, no se enfría. Se realizan diversos replicados, parte de los cuales se conservan a temperatura ambiente y el resto en cámara termostática a 30 °C.

El primer desmuestre se realiza a los 40 días para los frascos conservados en cámara, y a los 50 días para los conservados a temperatura ambiente. Las muestras correspondientes al testigo conservados a 30 °C presentan pérdida de vacío y formación de sedimento en el fondo del envase; las restantes muestras, incluso el testigo mantenido a temperatura ambiente, no tienen estos síntomas.

El correspondiente análisis microbiológico es positivo únicamente en el caso de los frascos testigos, siendo negativo en todos los envases pasteurizados, bien por el sistema convencional, bien a granel:

- Testigo conservado a 30 °C:

Levaduras: 650 u.f.c./ml

Bacterias lácticas: $4 \cdot 10^5$ u.f.c./ml

- Testigo conservado al ambiente:

Levaduras: $4,3 \cdot 10^3$ u.f.c./ml

Bacterias lácticas: $1,3 \cdot 10^4$ u.f.c./ml

Otro posterior desmuestre a los 330 días sigue dando los mismos resultados, es decir, tan solo las muestras correspondientes a las dos series testigo presentan pérdida de vacío y formación de sedimento; no observándose la presencia de levaduras ni bacterias lácticas en los frascos pasteurizados.

En la Tabla LXIV se recogen los datos de color y textura para cada uno de los tratamientos. Por lo que respecta al color superficial, no se observa influencia alguna de las distintas variables consideradas y es similar al que presenta la muestra testigo. En cuanto a la textura, es ligeramente menor en las muestras pasteurizadas aunque independiente de la temperatura de tratamiento empleada, del nivel de letalidad alcanzado y del tipo de pasteurización realizada -a granel o en frasco de vidrio-.

Estos resultados confirman que el sistema de pasteurización a granel es perfectamente válido para la conservación de las aceitunas verdes aderezadas, resultando las características organolépticas prácticamente inalteradas, de forma semejante a lo que ocurre con la pasteurización de las aceitunas previamente envasadas.

TABLA - LXIV

Color y textura de muestras pasterizadas a los 330 días del envasado.
Conservadas al ambiente.

Muestra		Color (S)	Textura (kgf/cm ² 100 g)
Temp. baño(°C)	Letalidad		
Testigo		90,15	12,75
Granel			
70	5	94,10	9,48
70	15	89,50	10,25
80	5	83,15	10,31
80	15	88,25	10,63
90	5	93,35	9,89
90	15	95,15	11,60
Frasco 8 Par			
70	5	89,00	11,72
70	15	96,20	9,65
80	5	91,80	9,23
80	15	90,25	9,63
90	5	85,22	10,63
90	15	90,20	9,72

calentadas.

- d) Adición de la salmuera a una determinada temperatura que destruya la contaminación superficial de las aceitunas y la del interior de los envases.
- e) Cerrado de los mismos con inyección de vapor.
- f) Preenfriamiento de los envases de vidrio para evitar la posible rotura de los mismos.
- g) Enfriamiento hasta una temperatura fijada por inmersión en un baño de agua fría.

La etapa fundamental de este nuevo proceso es la de pasterización de los frutos en la máquina lavadora, para lo cual se hace necesario estudiar el tiempo de residencia de las aceitunas en el interior de la misma. Este tiempo de residencia depende fundamentalmente de la temperatura inicial del fruto, de la del agua en la máquina lavadora y del diámetro de la aceituna, como ya ha quedado demostrado en apartados anteriores de este trabajo.

Con objeto de estudiar la efectividad de este nuevo sistema de pasterización, y sus posibles diferencias, en cuanto a las características organolépticas de color y textura, con

6.- CONCLUSIONES

- 1.- En el calentamiento directo de las aceitunas se ha encontrado que para j , factor de retraso, no influyen el tamaño de los frutos, la variedad de aceitunas y la temperatura de baño, siendo el valor medio correspondiente:

$$j = 1,515$$

- 2.- Para el parámetro f , pendiente de la recta de penetración de calor, se observa una clara dependencia con el diámetro y con el peso de los frutos, mientras que la diferente temperatura de baño no manifiesta una influencia significativa. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

- Aceitunas Manzanillas y Hojiblancas:

$$f(\text{min}) = 0,3924 P(\text{g}) + 0,9920$$

- Aceitunas Gordales:

$$f(\text{min}) = 0,3229 P(\text{g}) + 0,9229$$

- 3.- La localización del punto frío en el interior de los envases de vidrio y de hojalata está situada, en todos los casos, sobre el eje central y a una distancia del fondo de $1/4$ de la altura del envase.
- 4.- El parámetro j de la penetración de calor se encuentra relacionado, en envases de hojalata, con la capacidad del mismo. La mejor relación es la que tiene con el cociente

P/DH:

$$j = 1,56 - 3,54 (P/DH)$$

El parámetro f se encuentra relacionado, además, con el tamaño de los frutos según la ecuación:

$$f = -0,77 + 150,01 (P/DH) + 0,81 f(\text{granel})$$

5.- En envases de vidrio, la velocidad de la penetración de calor es menor, siendo las relaciones anteriores, para frutos de tamaño 240/260, las siguientes:

$$j = 1,40 - 4,84 (P/DH)$$

$$f = 4,00 + 342,77 (P/DH)$$

6.- Se propone un nuevo método de determinación del color superficial, que relaciona los parámetros del sólido de color HunterLab, con la medidas de reflectancia utilizadas para la determinación objetiva de este factor de calidad:

$$S = -59,67 + 3,10 L + 0,79 a$$

$$i = -21,78 + 1,07 L - 1,05 a$$

7.- El tratamiento térmico afecta ligeramente al color superficial de las aceitunas. Se establece una ecuación

basada en el parámetro S que permite evaluar la degradación del color en función de la temperatura:

$$\log T.D.T. = -0,01346 T(^{\circ}C) + 2,0176$$

con un valor $z = 74,3$ °C.

8.- El tratamiento térmico da lugar a una ligera pérdida de textura de las aceitunas. La ecuación obtenida para esta degradación es:

$$\log T.D.T. = -0,01591 T(^{\circ}C) + 2,3786$$

con un valor $z = 62,8$ °C.

9.- Los parámetros obtenidos para la penetración de calor durante el enfriamiento no difieren significativamente de los obtenidos para el calentamiento. Si se considera como hipótesis que las rectas de calentamiento y enfriamiento se encuentran enlazadas por otra recta de temperatura constante, se encuentra que los valores de letalidad son prácticamente coincidentes con los experimentales.

10.- Para el establecimiento de los tiempos reales de pasterización se considera, teniendo en cuenta la influencia que presenta el pH y la carga contaminante inicial, que los niveles de letalidad deben estar comprendidos entre 5 y 15 unidades.

- 11.- Se ha desarrollado un programa de cálculo por ordenador que permite establecer el tratamiento térmico necesario para conseguir una determinada letalidad. La comparación de estos valores estimados con los reales demuestra que las diferencias existentes son muy pequeñas, inferiores a 0,5 minutos.

- 12.- Se establecen las condiciones óptimas para el desarrollo de un nuevo sistema de pasteurización, de fácil aplicación por las pequeñas industrias envasadoras: Esta operación se basa en el calentamiento a granel de las aceitunas y su posterior envasado con salmuera caliente y cerrado de los envases con inyección de vapor.

7.- APENDICE

7.1.- PROGRAMA DE CALCULO, EN LENGUAJE BASIC, DEL PROCESO DE
PASTERIZACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS.

```
10 REM PASTERIZACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZADAS
100 REM Generalidades
110 CLS
120 DEFDBL C,D,F,H,J,L,P,R,T
130 X$="#####.#":Y$="####.##":Z$="##.###"
140 PRINT "ESTE PROGRAMA CALCULA EL PROCESO DE PASTERI
ZACION EN ENVASES DE VIDRIO, HOJALATA Y GRANEL":PRINT
150 LPRINT "PASTERIZACION DE ACEITUNAS VERDES ADEREZAD
AS":LPRINT
500 REM Tipo de envase
510 PRINT "INTRODUZCA EL TIPO DE ENVASE"
520 INPUT "Granel(g), Vidrio(v), Hojalata(h): ",A$
530 IF A$<>"g" AND A$<>"G" AND A$<>"v" AND A$<>"V" AND
A$<>"h" AND A$<>"H" THEN 520
540 IF A$="g" OR A$="G" THEN A$="GRANEL":GOTO 600
550 IF A$="v" OR A$="V" THEN A$="VIDRIO":GOTO 700
560 IF A$="h" OR A$="H" THEN A$="HOJALATA":GOTO 800
600 REM Granel
610 PRINT A$:LPRINT A$
620 INPUT "Variedad de aceitunas: Manzanilla(m), Hojib
lanca(h), Gordal(g): ",B$
630 IF B$<>"m" AND B$<>"M" AND B$<>"h" AND B$<>"H" AND
B$<>"g" AND B$<>"G" THEN 620
640 INPUT "Introduzca el peso medio (g) de la aceituna
: ",P:PRINT
650 IF B$="m" OR B$="M" THEN B$="MANZANILLA":F=.3924*P
+.992:J=10^.1805
660 IF B$="h" OR B$="H" THEN B$="HOJIBLANCA":F=.3924*P
+.992:J=10^.1805
670 IF B$="g" OR B$="G" THEN B$="GORDAL":F=.3229*P+.92
29:J=10^.1805
680 LPRINT B$
690 GOTO 1000
700 REM Vidrio
710 PRINT A$:LPRINT A$
720 INPUT "Introduzca la denominación del envase: ",B$
:LPRINT B$
730 INPUT "Diámetro(mm): ",D
740 INPUT "Altura(mm): ",H
```

```

750 INPUT "Peso neto escurrido(g): ",P:PRINT
760 F=342.77*P/D/H+4;J=-4.84*P/D/H+1.4
770 GOTO 1000
800 REM Hojalata
810 PRINT A$:LPRINT A$
820 INPUT "Introduzca la denominación del envase: ",B$
:LPRINT B$
830 INPUT "Forma envase: Rectangular(r), Cilíndrico(c)
: ",D$
840 IF D$<>"r" AND D$<>"R" AND D$<>"c" AND D$<>"C" THE
N 830
850 IF D$="c" OR D$="C" THEN GOTO 890
860 INPUT "Ancho(mm): ",L1
870 INPUT "Largo(mm): ",L2
880 D=2*(L1+L2)/3.1416:GOTO 900
890 INPUT "Diámetro(mm): ",D
900 INPUT "Altura(mm): ",H
910 INPUT "Peso neto escurrido(g): ",P:PRINT
920 F=150.01*P/D/H+1.33;J=-3.54*P/D/H+1.562
1000 REM Condiciones de Pasterización
1010 PRINT "CONDICIONES DE LA PASTERIZACION"
1020 INPUT "Introduzca la temperatura del baño: ",TBC
1030 INPUT "Introduzca la temperatura inicial: ",TOC
1040 PRINT
1100 REM Opciones de cálculo
1110 INPUT "ELIJA UNA OPCION:Tiempo deseado(t) o Letal
idad alcanzada(l): ",C$
1120 IF C$<>"t" AND C$<>"T" AND C$<>"l" AND C$<>"L" TH
EN 1110
1130 IF C$="t" OR C$="T" THEN C$="OPCION TIEMPO":GOSUB
2500
1140 IF C$="l" OR C$="L" THEN C$="OPCION LETALIDAD":GO
SUB 3000
1150 LPRINT "Peso(g) = ";:LPRINT USING X$;P
1160 IF D<>0 THEN LPRINT "Diámetro(mm) = ";:LPRINT U
SING X$;D
1170 IF H<>0 THEN LPRINT "Altura(mm) = ";:LPRINT U
SING X$;H
1180 LPRINT "Pendiente f(min) = ";:LPRINT USING Y$;F
1190 LPRINT "Factor de retraso j = ";:LPRINT USING Z$;
J:LPRINT
1200 LPRINT "Temperatura del baño de calentamiento = "
;:LPRINT USING X$;TBC

```

```
1210 LPRINT "Temperatura inicial = "
;:LPRINT USING X$;TOC
1220 LPRINT "Temperatura final calentamiento = "
;:LPRINT USING X$;T
1230 LPRINT "Tiempo de calentamiento = "
;:LPRINT USING Y$;TC
1240 LPRINT "Letalidad durante calentamiento = ";:LPRINT USING X$;LC
1250 LPRINT "Degradación color calentamiento = ";:LPRINT USING Y$;CC
1260 LPRINT "Degradación textura calentamiento = ";:LPRINT USING Y$;DC
1500 REM Enfriamiento
1510 PRINT
1520 INPUT "CONSIDERA EL ENFRIAMIENTO (s/n)? ",D$
1530 IF D$<>"s" AND D$<>"S" AND D$<>"n" AND D$<>"N" THEN 1520
1540 IF D$="n" OR D$="N" THEN 1830
1550 INPUT "Temperatura del baño de enfriamiento : ",TBE
1560 IF TBE>T THEN 1550
1570 INPUT "Temperatura final deseada : ",TFE
1580 IF TFE<TBE THEN 1570
1590 RT=F*(LOG(J)/LOG(10)):TOE=T
1600 LE=RT*(10^(.18974*TOE-11.83978))
1610 CE=RT*(10^(.01346*TOE-2.0176))
1620 DE=RT*(10^(.01591*TOE-2.3786))
1630 FOR K=(RT+.01)*100 TO 5000
1640 TE=K/100
1650 T=TBE+((TOE-TBE)*(10^((-TE/F)+(LOG(J)/LOG(10))))))
1660 IF T>=50 THEN LE=LE+(.01*(10^(.18974*T-11.83978)))
1670 IF T>=50 THEN CE=CE+(.01*(10^(.01346*T-2.0176)))
1680 IF T>=50 THEN DE=DE+(.01*(10^(.01591*T-2.3786)))
1690 IF T<=TFE THEN 1710
1700 NEXT K
1710 LPRINT
1720 LPRINT "Temperatura del baño de enfriamiento = "
;:LPRINT USING X$;TBE
1730 LPRINT "Temperatura final enfriamiento = "
;:LPRINT USING X$;T
1740 LPRINT "Tiempo de enfriamiento = "
;:LPRINT USING Y$;TE
```

```

1750 LPRINT "Letalidad durante enfriamiento = ";LPRINT USING X$;LE
1760 LPRINT "Degradación color enfriamiento = ";LPRINT USING Y$;CE
1770 LPRINT "Degradación textura enfriamiento = ";LPRINT USING Y$;DE
1780 LPRINT
1790 LPRINT "Tiempo total = ";LPRINT USING Y$;TC+TE
1800 LPRINT "Letalidad total = ";LPRINT USING X$;(LC+LE)
1810 LPRINT "Degradación total color = ";LPRINT USING Y$;CC+CE
1820 LPRINT "Degradación total textura = ";LPRINT USING Y$;DC+DE
1830 LPRINT
2000 REM Historia del tratamiento
2010 LPRINT "HISTORIA DE LA PASTERIZACION"
2020 LPRINT "          Letal."
2030 LPRINT "  Tiempo  Temperat  Exceso"
2040 FOR I=0 TO TC*2
2050 TEN=I/2
2060 T=TBC-((TBC-TOC)*(10^((-TEN/F)+(LOG(J)/LOG(10))))))
2070 LETA=LETA+(.5*(10^(.18974*T-11.83978)))
2080 IF T>TOC THEN LPRINT USING Y$;TEN,;LPRINT USING X$;T,LETA
2090 NEXT I
2100 T=TBC-((TBC-TOC)*(10^((-TC/F)+(LOG(J)/LOG(10))))))
2110 RT=F*(LOG(J)/LOG(10))
2120 LETA=LETA+((RT+TC-TEN)*(10^(.18974*T-11.83978)))
2130 LPRINT USING Y$;(TC+RT),;LPRINT USING X$;T,LETA
2140 IF D$="n" OR D$="N" THEN 2220
2150 FOR I=(RT+.5)*2 TO TE*2
2160 TEN=I/2
2170 T=TBE+((TOE-TBE)*(10^((-TEN/F)+(LOG(J)/LOG(10))))))
2180 LETA=LETA+(.5*(10^(.18974*T-11.83978)))
2190 LPRINT USING Y$;(TEN+TC),;LPRINT USING X$;T,LETA
2200 NEXT I
2210 LPRINT
2220 END
2500 REM Opción tiempo de pasterización
2510 PRINT C$;LPRINT C$;LPRINT

```

```
2520 INPUT "Tiempo de pasterización (min): ",TC
2530 FOR I=0 TO TC*100
2540 TC=I/100
2550 T=TBC-((TBC-TOC)*(10^((-TC/F)+(LOG(J)/LOG(10)))))
2560 IF T>=50 THEN LC=LC+(.01*(10^(.18974*T-11.83978))
)
2570 IF T>=50 THEN CC=CC+(.01*(10^(.01346*T-2.0176)))
2580 IF T>=50 THEN DC=DC+(.01*(10^(.01591*T-2.3786)))
2590 NEXT I
2600 RETURN
3000 REM Opción letalidad deseada
3010 PRINT C$:LPRINT C$:LPRINT
3020 INPUT "Valor de letalidad deseado: ",L
3030 FOR I=0 TO 5000
3040 TC=I/100
3050 T=TBC-((TBC-TOC)*(10^((-TC/F)+(LOG(J)/LOG(10)))))
3060 IF T>=50 THEN LC=LC+(.01*(10^(.18974*T-11.83978))
)
3070 IF T>=50 THEN CC=CC+(.01*(10^(.01346*T-2.0176)))
3080 IF T>=50 THEN DC=DC+(.01*(10^(.01591*T-2.3786)))
3090 IF LC>=L THEN RETURN
3100 NEXT I
3110 RETURN
```

8.- BIBLIOGRAFIA

- Anónimo (1987). "B.M.D.P. Statistical Software". Management Science Associates, Inc. Pittsburgh.
- Ball, C. (1923). "Thermal process time for canned food". Bull, Natl. Res. Council, 37, 7-1, Washington, D.C.
- Ball, C. y Olson, F. (1957). "Sterilization in Food Technology" McGraw Hill Co., New York.
- Barranco, D. y Rallo, L. (1985). "Las variedades de olivo cultivadas en España". Olivae, II, 16-20.
- Batina, R. (1969). "Practical approaches to canning wastes treatment problems". 48th Annual Technical Report of the California Olive Association, 66-72.
- Bigelow, W., Bohart, G., Richardson, A. y Ball, C. (1920). "Heat penetration in processing canned foods". Bull. Res. Lab. Natl. Cannery Assn., 16-L, Washington, D.C.
- Borbolla y Alcalá, J. (1979). "Sobre la preparación de la aceituna estilo sevillano. La aceituna en salmuera". Grasas y Aceites, 30, 31-36.
- Borbolla y Alcalá, J. (1981). "Sobre la preparación de la aceituna estilo sevillano. El tratamiento con lejía". Grasas y Aceites, 32, 181-189.
- Borbolla y Alcalá, J. y González, F. (1964). "Estudio sobre el aderezo de aceitunas verdes. XXII. Correlación acidez-pH". Grasas y Aceites, 15, 233-236.
- Borbolla y Alcalá, J. y González, F. (1972). "Estudio sobre aceitunas envasadas estilo español. XI. La inhibición del sedimento". Grasas y Aceites, 23, 107-117.
- Borbolla y Alcalá, J. y González, F. (1980). "Corrección de las diferentes características químicas en las aceitunas aderezadas estilo sevillano". Grasas y Aceites, 31, 197-203.
- Borbolla y Alcalá, J. y González, Fdo. (1975). "Preparación de aceitunas en verde". II Seminario Oleícola Mediterráneo, Córdoba.
- Borbolla y Alcalá, J. y Rejano, L. (1978). "Sobre la preparación de la aceituna estilo sevillano. El lavado de los frutos tratados con lejía". Grasas y Aceites, 29, 281-291.
- Borbolla y Alcalá, J. y Rejano, L. (1979). "Sobre la preparación de la aceituna estilo sevillano. La fermentación. I". Grasas y Aceites, 30, 175-185.
- Borbolla y Alcalá, J. y Rejano, L. (1981). "Sobre la preparación

de la aceituna estilo sevillano. La fermentación. II". *Grasas y Aceites*, 32, 103-113.

Borbolla y Alcalá, J., Rejano, L. y Nosti, M. (1975). "La formación de ácido propiónico durante la conservación de las aceitunas verdes de mesa". *Grasas y Aceites*, 26, 153-160.

Borbolla y Alcalá, J., Fernández-Díez, M., González, Fdo. y González, F. (1965). "La preparación y conservación de las aceitunas rellenas de anchoas". Comunicación privada a la industria, Sevilla.

Borbolla y Alcalá, J., Fernández Díez, M., González, Fdo. y Vioque, E. (1959). "Estudios sobre la preparación y conservación de aceitunas rellenas de anchoas". Comunicación privada a la industria, Sevilla.

Borbolla y Alcalá, J., Gómez, C., González, Fdo., Fernández-Díez, M., Gutierrez, R., Izquierdo, A., González, F., Vázquez, R. y Guzmán, R. (1956). "El aderezo de aceitunas verdes". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

Castro, A. (1986). "Fermentación y conservación de aceitunas verdes estilo español en procesos de elaboración modificados para reducir vertidos". Tesis Doctoral, Fac. C. Biológicas, Univ. Sevilla.

Castro, R., Nosti, M. y Vázquez, R. (1980). "Estudio comparativo del valor nutritivo de la aceituna de mesa. Efecto de la variedad del fruto, del tipo de elaboración y del envasado". *Alimentaria XVII*, 115, 21-24.

Charm, S. (1978). "Fundamentals of Food Engineering". 3rd Ed. Avi Publishing Co., Westport, Connecticut.

Cowell, N. y Evans, H. (1961). "Studies in canning processes. IV. Lag factors and slopes of tangents to heat penetration curves for canned foods heating by conduction". *Food Technol.*, 15, 407-409.

Cruess, W. (1930). "Pickling green olives". *Univ. Calif. Agric. Exp. Sta. Bull.* 498.

Cruess, W. (1958). "Commercial Fruit and Vegetable Products". McGraw-Hill Co., New York.

Cruess, W. y Alsberg, C. (1934). "The bitter glucoside of the olive". *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2115-2117.

Doutsias, G. (1977). "Etude de la thermorésistance de souches de levures et de bactéries lactiques isolées de saumures d'olives vertes". *Fac. S. Vie et Env.*, Univ. Dijon.

- Durán, L. (1980). "El color en tecnología de alimentos". Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 20, 1-12.
- Evans, H. (1958). "Studies in canning processes. II. The effects of the variation with temperature of the thermal properties of foods". Food Technol., 12, 276.
- Evans, H. y Board, P. (1954). "Studies in canning processes. I. Effect of head space on heat penetration in products heating by conduction". Food Technol., 8, 258-262.
- Fernández-Díez, M. (1985). "Aceitunas de mesa: hacia la calidad por la investigación". Olivae, II, 11-15.
- Fernández-Díez, M. y González, F. (1956). "Cambios en la composición de las aceitunas durante su desarrollo. II. Acidez y pH del jugo. Determinación de los ácidos oxálico, cítrico y málico". Grasas y Aceites, 7, 185-189.
- Fernández Díez, M. y González, Fdo. (1964). "Resistencia térmica de lactobacilos y levaduras". Microbiol. Españ., 17, 225-237.
- Fernández-Díez, M. y González, Fdo. (1966). "Resistencia térmica de lactobacilos y levaduras. II". Microbiol. Españ., 19, 119-129.
- Fernández-Díez, M. y González, Fdo. (1967). "Resistencia térmica del lactobacillus plantarum". Rev. Ciencia Aplicada, 115, 117-120.
- Fernández-Díez, M., Castro, R., Garrido, A., González, Fdo., González, F., Nosti, M., Heredia, A., Minguéz, M., Rejano, L., Durán, C., Sánchez, F., García, P. y Castro, A. (1985). "Biotecnología de la aceituna de mesa". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.
- Flambert, C. y Deltour, J. (1974). "Facteur de retard j et pente logarithmique f sur les axes de symetrie des conserves cylindriques". Lebensm.-Wiss. u Technol., 7, 348.
- Garrido, A. (1975). "Tratamiento de las aguas residuales de la industria del aderezo. Métodos para su eliminación o reacondicionamiento para su posterior empleo". Grasas y Aceites, 26, 237-244.
- Garrido, A., Cordon, J. y Fernández-Díez, M. (1975). "Diseño y estudio de un texturómetro experimental para su empleo en diversos tipos de aceitunas aderezadas". Grasas y Aceites, 26, 195-202.
- Garrido, A., Cordon, J., Rejano, L., González, Fdo. y Sánchez, F. (1979). "Elaboración de aceitunas verdes estilo español con reutilización de lejías y supresión de lavados". Grasas y Aceites, 30, 227-231.

Garrido, A., González, F., González, Fdo., Sánchez, F., Rejano, L., Cordón, J. y Fernández-Díez, M. (1977). "Modificación de los procesos de elaboración y envasado de aceitunas verdes de mesa en relación con la eliminación y reuso de vertidos". *Grasas y Aceites*, 28, 267-285.

Gillespy, T. (1951). "Estimation of sterilizing values of processes as applied to canned foods. I. Packs heating by conduction". *J. Sci. Food Agric.*, 2, 107-125.

Gómez, R. (1977). "Nucleic acid damage in thermal inactivation of vegetative microorganisms". *Adv. Biochem. Eng.*, 5, 49-67.

González, F. y Rejano, L. (1984). "La pasterización de aceitunas estilo sevillano. II". *Grasas y Aceites*, 35, 235-239.

González, F., González, Fdo. y Rejano, L. (1975). "Resistencia térmica de *Lactobacillus plantarum* y "difteroides" aislados de salmueras de aceitunas verdes estilo español". II Seminario Oleícola Internacional, Córdoba.

González, F., Gutierrez, R. y Borbolla y Alcalá, J. (1965). "Estudios sobre aceitunas envasadas. VI. Ensayos organolépticos". Comunicación privada a la industria. Sevilla.

González, F., Gutierrez, R. y Borbolla y Alcalá, J. (1966). "Estudios sobre aceitunas envasadas. VII. Ensayos organolépticos (continuación)". Comunicación privada a la industria. Sevilla.

González, F., Rejano, L. y González, Fdo. (1982). "La pasterización de aceitunas estilo sevillano. I". *Grasas y Aceites*, 33, 201-207.

González, Fdo. (1960). "Estudios sobre el aderezo de aceitunas verdes. XVIII. Bacilos Gram-negativos no esporulados en las salmueras de aceitunas". *Grasas y Aceites*, 11, 125-131.

González, Fdo. (1963). "Microorganismos que se desarrollan en el aderezo de aceitunas verdes estilo español". *Microbiol. Españ.*, 16, 221-230.

González, Fdo. (1966). "Levaduras en la fermentación de aceitunas verdes estilo español. I". *Rev. Ciencia Aplicada*, 108, 24-31.

González, Fdo. y Durán, M. (1981). "Bacterias cocáceas del ácido láctico en el aderezo de aceitunas verdes". *Grasas y Aceites*, 32, 373-379.

González, Fdo., Rejano, L. y Borbolla y Alcalá, J. (1980). "La formación de ácido propiónico durante la conservación de aceitunas verdes de mesa. III. Microorganismos responsables". *Grasas y aceites*, 31, 245-250.

- González, Fdo., Rejano, L., Durán, M., Sánchez, F., García, P., Castro, A. y Garrido, A. (1983). "Influencia de la adición de HCl en la fermentación de aceitunas estilo sevillano". *Grasas y Aceites*, 34, 375-379.
- Griffin, R., Herndon, D. y Ball, C. (1969). "Use of computer-derived tables to calculate sterilizing processes for packaged foods. 2. Application to brokenline heating curves". *Food Technol.*, 23(4), 121-126.
- Griffin, R., Herndon, D. y Ball, C. (1971). "Use of computer-derived tables to calculate sterilizing processes for packaged foods. 3. Application to cooling curves". *Food Technol.*, 25(2), 36-45.
- Guittoneau, G. y Chevalier, R. (1940). "Nouvelles techniques de préparation d'un milieu de culture a base de lait digéré. Le lait digéré o la papaine". *Ann. Techn. Agr.*, III, 7-13.
- Hayakawa, K. (1968). "A procedure for calculating sterilizing value of a thermal process". *Food Technol.*, 22, 905-907.
- Hayakawa, K. (1969). "Estimating the central temperature of canned food during the initial heating or cooling period of heat process". *Food Technol.*, 23, 1473-1477.
- Hayakawa, K. (1970). "Experimental formulas for accurate estimate of food temperature and their application to thermal process evaluation". *Food Technol.*, 24, 1407-1418.
- Hayakawa, K. (1971). "Estimation food temperatures during various heating or cooling treatments". *J. Food Sci.*, 36, 378-385.
- Hayakawa, K. (1973). "Modified lethal paper technique for thermal process evaluation". *J. Can. Inst. Food Technol.*, 6, 295.
- Hayakawa, K. (1974). "Improved procedeur for mathematical evaluation of heat processes". *J. Foo Sci.*, 39, 849-850.
- Hayakawa, K. (1975). "Estimating heat processes in canned foods". *ASHRAE Journal*, 17(9), 36.
- Hayakawa, K. (1982). "Empirical formulae for estimating non-linear survivor curves of thermally vulnerable factors". *J. Can. Inst. Food Sci. and Technol.*, 15(2), 116-119.
- Hayakawa, K. y Ball, C. (1968). "A note on theoretical heating curve of a cylindrical can of thermally conductive food". *J. Can. Inst. Food Technol.*, 1, 54-60.
- Hayakawa, K. y Ball, C. (1969a). "Charts for calculating average temperature of thermally conductive food in a cylindrical can

- during heat processing". J. Can. Inst. Food Technol., 2, 12-19.
- Hayakawa, K. y Ball, C. (1969b). "A note on theoretical cooling curve of a cylindrical can of thermally conductive food". J. Can. Inst. Food Technol., 2, 115-119.
- Hayakawa, K. y Ball, C. (1971). "Theoretical formulas for temperature in cans of solid food and for evaluating various heat processes". J. Food Sci., 36, 306-310.
- Hayakawa, K. y Downes, T. (1981). "New parametric values for thermal process estimation by using temperatures and z values expressed in degree celsius units". Lebensm.-Wiss u Technol., 14, 60.
- Herndon, D., Griffin, R. y Ball, C. (1968). "Use of computer-derived tables to calculate sterilizing processes for packaged foods". Food Technol., 22, 473-484.
- Hicks, E. (1958). "A revised table of the P_h function of Ball and Olson". Food Res., 23, 396.
- Holdsworth, S. (1985). "Optimisation of Thermal Processing - A Review". J. Food Eng., 4, 89-116.
- ICMSF (1980). "Ecología microbiana de los alimentos. I." Ed. Acribia, Zaragoza.
- Ikegami, Y. (1977). "Heat penetration in canned food containing solid and liquid". Canners Journal, 56, 548.
- Ito, K. y Chen, J. (1978). "Effects of pH on growth of Clostridium botulinum in foods". Food Technol., 32, 71-72.
- Jakobsen, F. (1954). "A note on process evaluation". Food Res., 19, 66-79.
- Lenz, M. y Lund, D. (1977a). "The lethality-Fourier number method: Experimental verification of a model for calculating temperature profiles and lethality in conduction-heating canned food". J. Food Sci., 42, 989-996.
- Lenz, M. y Lund, D. (1977b). "The lethality-Fourier number method: Experimental verification of a model for calculating average quality factor retention in conduction-heating canned food". J. Food Sci., 42, 997-1007.
- Manson, J., Zahradnick, J. y Stumbo, C. (1970). "Evaluation of lethality and nutrient retentions of conduction-heating food in rectangular containers". Food Technol., 24, 1297-1301.
- Manson, J., Stumbo, C. y Zahradnick, J. (1974). "Evaluation of

thermal processes for conducting heating foods in pear-shaped containers". J. Food Sci., 39, 276-281.

Mársico, D. (1946). "Elaboración de aceitunas verdes en salmuera". Ministerio de Agricultura, Buenos Aires.

Michiels, L. (1982). "La transferencia de calor en los productos alimenticios en relación con el cálculo de los baremos de esterilización de las conservas". Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 22, 51-64.

Minguez, M. y Fernández-Díez, M. (1981). "Pimiento rojo español maduro (género capsicum). Relación entre los pigmentos carotenoides rojos y amarillos". Grasas y Aceites, 32, 293-298.

Minguez, M, Franquelo, A. y Fernández-Díez, M. (1982a). "Pastas de pimiento. I. Normalización de la medida del color". Grasas y Aceites, 33, 1-3.

Minguez, M., Heredia, A. y Fernández-Díez, M. (1982b). "Pastas de pimiento. II. Detección de colorantes y del porcentaje de pimiento empleado en su elaboración". Grasas y Aceites, 33, 140-145.

Motohiro, T. y Hayakawa, K. (1983). "Heat sterilization of food". Koseisha-Koseikaku Co., Ltd., Tokio.

NCA (1968). "Laboratory Manual for Food Canners and Processors". 3rd Ed. Avi Publishing Co. Westport, Connecticut.

Okada, M. (1948). "Physics of canned food. Science of Canning Technology". Koseikaku, Tokio.

Panizzi, L., Scarpati, M. y Oriente, E. (1960). "Constituzione della oleuropeina, glucoside amaro e ad azione ipotensiva dell'olivo". Gazz. Chim. Ital., 90, 1449-1485.

Patashnik, M. (1953). "A simplified procedure for thermal process evaluation". Food Technol., 7, 1-6.

Pellón, J., Sanz, B. y Gómez, R. (1981). "Daño térmico y viabilidad celular en bacterias". Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 21, 211-224.

Pflug, I., Blaisdell, J. y Kopelman, I. (1965). "Developing temperature-time curves for objects that can be approximate by a sphere, infinite plate, or infinite cylinder". ASHRAE Trans., 71, 238.

Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, circulación y venta de las aceitunas de mesa (1983). B.O.E. nº 108., 12619-12625, Madrid.

Rejano, L. y González, F. (1985). "Corrección de las características químicas en aceitunas verdes aderezadas. Nuevos procedimientos de cálculo". *Grasas y Aceites*, 36, 207-216.

Rejano, L., González, Fdo. y Borbolla y Alcalá, J. (1978). "La formación de ácido propiónico durante la conservación de las aceitunas verdes de mesa. II". *Grasas y Aceites*, 29, 203-210.

Rodrigo, M. y Safón, J. (1982). "Optimización del proceso de esterilización-cocción. Bases científicas". *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 22, 22-38.

Rodrigo, M., Lorenzo, P. y Safón, J. (1980). "Optimización de las técnicas de esterilización de alimentos por el calor. II. Concepto actualizado de la esterilización por el calor y efectos de la misma sobre los alimentos. Cinética y parámetros". *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 20, 425-443.

Sánchez, A., Rejano, L. y Montaña, A. (1985). "Determinación del color en las aceitunas verdes aderezadas de la variedad Manzanilla". *Grasas y Aceites*, 36, 258-261.

Schultz, O. y Olson, F. (1940). "Thermal processing of canned foods in tin containers. III. Recent improvements in the general method of thermal process calculations - A special coordinate paper and methods of converting initial and retort temperatures". *Food Res.*, 5, 339-349.

Shapton, D. y Lovelock, D. (1971). "The evaluation of sterilization and pasterization processes from temperature measurements in degree Celsius ($^{\circ}\text{C}$)". *J. Appl. Bacteriol.*, 34, 491.

Shiga, I. (1976). "A new method of estimating thermal process time for a given F-value". *J. Food Sci.*, 41, 461.

Smith, R., Nelson, G. y Henrickson, R. (1967). "Application of geometry analysis of anomalous shapes to problems in transient heat transfer". *ASAE*, 10, 236-245.

Stevens, P., Zahradnik, J., Dixon, J., Zinsmeister, G., Stumbo, C. y Torrance, K. (1973). "Convection heating food: Lethality calculation including product circulation. 33rd Annual Meeting, *Inst. Food Technol.*

Stumbo, C. (1953). "New procedures for evaluating thermal processes for foods in cylindrical containers". *Food Technol*, 7, 309-315.

Stumbo, C. (1973). "Thermobacteriology in food processing". 2nd Ed. Academic Press, New York.

- Stumbo, C. y Longley, R. (1966). "New parameters for process calculation". *Food Technol.*, 20, 341-345.
- Succar, J. (1980). "Correction factor for the come-up heating of packaged liquid food". M.S. Thesis Food Sci. Dept., Rutgers Univ., New Brunswick.
- Teixeira, A., Stumbo, C. y Zahradnik, J. (1975). "Experimental evaluation of mathematical and computer models for thermal process evaluation". *J. Food Sci.*, 40, 653-655.
- Teixeira, A., Dixon, J., Zahradnik, J. y Zinsmeister, G. (1969). "Computer determination of spore survival distributions in thermally processed conduction-heated foods". *Food Technol.*, 23, 78-80.
- Thijssen, H. y Kochen, L. (1980). "Calculation of optimum sterilization conditions for packed conduction-type foods". *J. Food Sci.*, 45, 1267-1272.
- Thijssen, H., Kerkhof, P. y Liefkens, A. (1978). "Short-cut method for calculation of sterilization conditions yielding optimum quality retention for conduction-type heating of packaged food". *J. Food Sci.*, 43, 1096-1101.
- Uno, J. y Hayakawa, K. (1980). "A method for estimating thermal diffusivity of heat conduction food in a cylindrical can". *J. Food Sci.*, 45, 692-695.
- Vaughn, R. (1982). "Industrial Microbiology". 4th Ed. Avi Publishing Co. Westport, Connecticut.
- Vaughn, R., Douglas, H. y Gililland, R. (1943). "Production of Spanish type green olives". *Univ. Calif. Agric. Exp. Sta. Bull.* 678.
- Vázquez, A., Janer, M. y González, F. (1961). "El principio amargo de las aceitunas". *Grasas y aceites*, 12, 19-22.
- Vlahov, G. (1976). "Gli acidi organici delle olive: il rapporto málico/cítrico quale indice di maturazione". *Ann. Ist. Sper. Elaiot.*, VII, 93-112.
- Wickerham, L. (1951). "Taxonomy of yeasts". *Tech. Bull. U.S. Sep. Agric.* n° 1029, 1-56.
- Yamano, Y., Ejin, K., Endo, J. y Senda M. (1975). "Heat penetration into flexible packaged of food-simulants". *Nihon Shyokuhin Kogyogakkaishi*, 22, 199.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Antonio Fiquinis Sánchez Gómez
titulada "Pasteurización de aceitunas verdes
aderezadas"

acordó otorgarle la calificación de apto "cum laude"

Sevilla, 31 de Marzo 1989

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

El Presidente

El Secretario,

El Doctorado,

Juan Martínez
Ceballos

A. Sánchez