

TESIS



Universidad de Jaén

ESCUELA DE DOCTORADO

IMPACTO DE LA DEGRADACIÓN Y MIGRACIÓN EN ACEITES VEGETALES COMESTIBLES ENVASADOS EN PET

Autor: Pablo González Torres

Director de la tesis: María Dolores La Rubia García
Alberto J. Moya López

Departamento: Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

Fecha: 03/05/2024

RUJJA

Dña. **María Dolores La Rubia García**, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, miembro del Grupo de Investigación Bioprocesos (TEP-138) de la Universidad de Jaén y Tutora de **D. Pablo González Torres**,

Informa:

Que el trabajo contenido en esta Memoria, titulado "*Impacto de la degradación y migración en aceites vegetales comestibles envasados en PET*", fue llevado a cabo por D. Pablo González Torres en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén. Este proyecto estuvo supervisado por los Dres. Dña. María Dolores La Rubia García y D. Alberto J. Moya López, como requisito para obtener el Grado de Doctor con Mención Internacional por la Universidad de Jaén.

Jaén, mayo de 2024

Fdo.: María Dolores La Rubia García

Fdo.: Alberto J. Moya López

La presente Memoria de Tesis, titulada *“Impacto de la degradación y migración en aceites vegetales comestibles envasados en PET”*, ha sido elaborada por D. Pablo González Torres, quien cuenta con el título de Licenciado en Ciencias Ambientales, así como los másteres en Olivar, Aceite de Oliva y Salud, y Avances en Seguridad de los Alimentos otorgados por la Universidad de Jaén. Este trabajo ha sido realizado como requisito para obtener el Grado de Doctor con Mención Internacional por la Universidad de Jaén.

Jaén, mayo de 2024

Fdo.: Pablo González Torres

Quiero iniciar este trabajo expresando mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han sido parte de mi recorrido en esta Tesis Doctoral. Su valiosa contribución y experiencia han sido fundamentales en mi crecimiento académico y personal a lo largo de esta etapa:

- A los Doctores Dña. María Dolores La Rubia García y D. Alberto J. Moya López por su dedicación como Directores de Tesis. Su experiencia y sabiduría han sido pilares fundamentales en mi proceso de investigación, guiándome por el camino de la perseverancia y del conocimiento profundo a lo largo de este trayecto académico. Su inestimable apoyo ha enriquecido significativamente mi experiencia doctoral.
- A MDolores, por tu paciencia y constancia durante esta etapa académica. Tu serenidad frente a mi efusividad, tu comprensión ante mis dificultades y tu confianza ante mis indecisiones han sido de gran ayuda para mí. Me sorprende gratamente tu capacidad para entenderme tan bien, incluso en los momentos más desafiantes.
- Al Grupo de Investigación "Bioprocesos" (TEP-138) y a mis compañeros de laboratorio que me han ayudado durante los análisis. En particular a Ángeles, Sofía y Juan Gabriel por su valiosa colaboración que ha sido fundamental para el éxito de este trabajo, y a Lola, por su apoyo y su inagotable alegría.
- A los Doctores D. José Alberto Pereira, D. Nuno Rodrigues y D. António Peres por darme la oportunidad de formar parte del equipo en el laboratorio de la Escola Superior Agrária del Instituto Politécnico de Bragança (Portugal), y por compartir generosamente sus conocimientos. A mis compañeros de laboratorio Ana, Daniela, Sandra, Nuno, Leticia y Pedrina, quienes desde el primer día me hicieron sentir parte del equipo. A Ceu, Gabi, Filipe, Brunas y el resto del grupo, por acogerme como uno más de la familia. Vuestra hospitalidad y compañerismo han hecho de esta experiencia una etapa inolvidable en mi desarrollo académico y personal.
- A mis padres y mi hermana, por su apoyo incondicional y comprensión durante esta etapa. A Maribel, mi pareja, por su confianza, su inestimable presencia y por ser mi fuente constante de inspiración. A mis abuelos, cuya sabiduría está siempre presente en mis pensamientos y cuyos valores perduran en cada decisión que tomo.

*“No se puede explicar,
No se puede contar,
Imposible, el momento
Imposible, el lugar”*

Andrés Suárez e Iván Ferreiro
Caminantes

I. INDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	1
2. INTRODUCCIÓN.....	7
2.1 SEGURIDAD ALIMENTARIA	9
2.1.1 <i>Concepto y origen</i>	9
2.1.2 <i>Desafíos actuales en Seguridad Alimentaria</i>	11
2.1.3 <i>Perspectivas futuras de la Seguridad Alimentaria</i>	13
2.2 CONTAMINACIÓN DE LOS ALIMENTOS	13
2.2.1 <i>Tipos de contaminación alimentaria</i>	14
2.2.2 <i>Origen de la contaminación química</i>	16
2.2.3 <i>Metales pesados</i>	17
2.2.4 <i>Migración de los envases a los alimentos</i>	17
2.2.5 <i>Envases de polietilén tereftalato (PET)</i>	19
2.2.6 <i>Antimonio (Sb)</i>	22
2.2.7 <i>Compuestos orgánicos volátiles (COV)</i>	23
2.3 ACEITES VEGETALES. ASPECTOS GENERALES	26
2.3.1 <i>Proceso de obtención de los aceites de semillas</i>	28
2.3.2 <i>Proceso de obtención del aceite de oliva virgen</i>	30
2.4 LEGISLACIÓN	33
2.4.1 <i>Contaminantes en alimentos</i>	33
2.4.2 <i>Metales pesados en alimentos</i>	34
2.4.3 <i>Metales pesados en grasas y aceites vegetales comestibles en España</i>	35
2.4.4 <i>Compuestos volátiles en alimentos</i>	35
2.4.5 <i>Materiales en contacto con alimentos</i>	36
2.5 ANTECEDENTES	37
2.5.1 <i>Influencia de las condiciones de temperatura y almacenamiento en las características de los aceites vegetales comestibles</i>	38
2.5.2 <i>Presencia de metales pesados en aceites vegetales comestibles</i>	41
2.5.3 <i>Influencia del envase de PET en los aceites vegetales comestibles a través de la presencia de compuestos volátiles</i>	48
3. OBJETIVOS.....	53
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	57
4.1 SELECCIÓN, CODIFICACIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS	59
4.1.1 <i>Selección de muestras</i>	59
4.1.2 <i>Codificación de muestras</i>	65
4.1.3 <i>Tratamiento de muestras</i>	65
4.1.3.1 <i>Estudios A y B</i>	66
4.1.3.2 <i>Estudio C</i>	67
4.2 REACTIVOS Y MATERIALES.....	68
4.2.1 <i>Reactivos</i>	68
4.2.2 <i>Materiales</i>	70

4.3 EQUIPOS	71
4.3.1 Estufas, balanzas y agitadores.....	71
4.3.2 Espectrofotómetro de absorción de UV-V.....	72
4.3.3 Rancimat.....	73
4.3.4 Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier en el Infrarrojo Medio (FT-IR/MIR) y Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FT-IR/ATR).....	73
4.3.5 Calorímetro diferencial de barrido	74
4.3.6 Nariz electrónica (E-Nose, Lab Made).....	75
4.3.7 Lengua electrónica (E-Tongue, Lab Made).....	75
4.3.8 Determinación de volátiles mediante cromatografía de gases-masas GC/MS..	76
4.3.9 Determinación de metales pesados por espectrometría de masas con plasma inductivo acoplado (ICP-MS).....	77
4.3.10 Determinación de metales pesados por espectrometría de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS).....	78
4.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	79
4.4.1 Análisis fisicoquímico y sensorial.....	79
4.4.2 Determinación de compuestos fenólicos.....	81
4.4.3 Estabilidad Rancimat.....	83
4.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	83
4.4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	84
4.4.6 Identificación y análisis de compuestos volátiles.....	84
4.4.7 Espectrometría de masas con plasma inductivo acoplado (ICP-MS).....	87
4.4.8 Espectrometría de Masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS).....	87
4.4.9 Análisis estadístico.....	87
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
5.1 ANÁLISIS DE ACEITES DE SEMILLAS ENVASADOS EN PET COMERCIAL.....	91
5.1.1 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio A.....	91
5.1.1.1 Grado de acidez	93
5.1.1.2 Índice de peróxidos.....	95
5.1.1.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268}).....	97
5.1.1.4 Valoración organoléptica	99
5.1.2 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio B.....	103
5.1.2.1 Grado de acidez	104
5.1.2.2 Índice de peróxidos.....	106
5.1.2.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268}).....	107
5.1.2.4 Valoración organoléptica	109
5.1.3 Análisis comparativo de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales entre los Estudios A y B	112
5.1.4 Análisis de la degradación del PET en el Estudio A.....	114
5.1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	114

5.1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	125
5.1.5 <i>Análisis de la degradación del PET en el Estudio B</i>	130
5.1.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	130
5.1.6 <i>Análisis comparativo de la degradación del PET entre los Estudios A y B</i>	134
5.1.7 <i>Análisis de metales pesados en el Estudio A</i>	136
5.1.8 <i>Análisis de metales pesados en el Estudio B</i>	140
5.1.9 <i>Influencia del envase de PET comercial en las propiedades de los aceites de semillas</i>	142
5.2 ANÁLISIS DE ACEITES DE OLIVA ENVASADOS EN PET COMERCIAL	145
5.2.1 <i>Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio A</i>	145
5.2.1.1 Grado de acidez	146
5.2.1.2 Índice de peróxidos	148
5.2.1.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})	149
5.2.1.4 Estabilidad oxidativa (análisis de clorofilas).....	151
5.2.1.5 Valoración organoléptica	152
5.2.2 <i>Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio B</i>	153
5.2.2.1 Grado de acidez	155
5.2.2.2 Índice de peróxidos	156
5.2.2.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})	157
5.2.2.4 Estabilidad oxidativa (análisis de clorofilas).....	159
5.2.2.5 Valoración organoléptica	161
5.2.3 <i>Análisis comparativo de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales entre los Estudios A y B</i>	162
5.2.4 <i>Análisis de la degradación del PET en el Estudio A</i>	164
5.2.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	165
5.2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	168
5.2.5 <i>Análisis de la degradación del PET en el Estudio B</i>	171
5.2.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	171
5.2.6 <i>Análisis comparativo de la degradación del PET entre los Estudios A y B</i>	175
5.2.7 <i>Análisis de metales pesados en el Estudio A</i>	176
5.2.8 <i>Análisis de metales pesados en el Estudio B</i>	179
5.2.9 <i>Influencia del envase de PET comercial en las propiedades de los aceites de oliva</i>	181
5.3 ANÁLISIS DE ACEITES DE SEMILLAS Y OLIVA ALMACENADOS EN PET ALIMENTARIO DE LABORATORIO	184
5.3.1 <i>Caracterización de los aceites y tratamientos del Estudio C</i>	184
5.3.2 <i>Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del aceite de colza...</i> 184	
5.3.2.1 Grado de acidez	186
5.3.2.2 Índice de peróxidos	188
5.3.2.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})	189
5.3.2.4 <i>Análisis de la capacidad y de la actividad antioxidante</i>	190
5.3.2.4.1 DPPH	193
5.3.2.4.2 ABTS.....	194
5.3.2.4.3 FRAP.....	195

5.3.2.5 Estabilidad Rancimat.....	195
5.3.2.6 Análisis sensorial	197
5.3.2.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	201
5.3.3 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del aceite de oliva....	206
5.3.3.1 Grado de acidez	208
5.3.3.2 Índice de peróxidos	208
5.3.3.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268}).....	210
5.3.3.4 Análisis de la capacidad y de la actividad antioxidante	211
5.3.3.4.1 DPPH	212
5.3.3.4.2 ABTS.....	213
5.3.3.4.3 Fenoles totales.....	214
5.3.3.4.4 FRAP.....	216
5.3.3.5 Estabilidad Rancimat.....	217
5.3.3.6 Análisis sensorial	218
5.3.3.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	221
5.3.4 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del aceite de oliva virgen extra	224
5.3.4.1 Grado de acidez	229
5.3.4.2 Índice de peróxidos	230
5.3.4.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268}).....	232
5.3.4.4 Análisis de la capacidad y de la actividad antioxidante	235
5.3.4.4.1 DPPH	238
5.3.4.4.2 ABTS.....	240
5.3.4.4.3 Fenoles totales.....	240
5.3.4.4.4 FRAP.....	242
5.3.4.5 Estabilidad Rancimat.....	243
5.3.4.6 Análisis sensorial	244
5.3.4.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	249
5.3.5. Análisis de los aceites del Estudio C mediante nariz electrónica	252
5.3.6. Análisis de los aceites del Estudio C mediante lengua electrónica.....	255
5.3.7 Análisis de la degradación del PET en el Estudio C	257
5.3.7.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	257
5.3.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	262
5.3.8 Análisis de compuestos volátiles.....	264
5.3.8.1 Compuestos volátiles en el envase de PET	264
5.3.8.2 Compuestos volátiles en aceites	271
5.3.8.2.1 Aceite de colza	272
5.3.8.2.2 Aceite de oliva	277
5.3.8.2.3 Aceite de oliva virgen extra	283
5.3.8.3 Análisis comparativo de los compuestos volátiles comunes en envase de PET y en aceites.....	289
5.3.9 Influencia del envase de PET alimentario de laboratorio en las propiedades de los aceites de semillas y oliva	303
6. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	309

Índice

7. PERSPECTIVAS DE FUTURO	319
8. BIBLIOGRAFÍA.....	323
9. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	359
9.1 ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO.....	361
9.2 PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	381
10. ESTANCIA INTERNACIONAL	393
10. INFORMACIÓN RELACIONADA CON LA ESTANCIA	395

II. INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Antecedentes en el análisis térmico y de exposición en los diferentes aceites vegetales comestibles.....	40
Tabla 2.2. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de cadmio en aceites vegetales comestibles.....	43
Tabla 2.3. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de plomo en aceites vegetales comestibles.....	44
Tabla 2.4. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de cobre en aceites vegetales comestibles.....	45
Tabla 2.5. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de hierro en aceites vegetales comestibles.....	47
Tabla 2.6. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de antimonio en aceites vegetales comestibles.....	47
Tabla 2.7. Compuestos volátiles identificados por la bibliografía.....	50
Tabla 4.1. Selección de muestras.....	59
Tabla 4.2. Límites establecidos en los monómeros y aditivos utilizados en la fabricación del PET.....	63
Tabla 4.3. Ensayos de migración realizados al envase de PET.....	64
Tabla 4.4. Codificación de muestras.....	65
Tabla 4.5. Codificación de tratamientos de muestra. Estudios A y B.....	67
Tabla 4.6. Codificación de tratamientos de muestra. Estudio C.....	68
Tabla 4.7. Reactivos empleados en los análisis.....	68
Tabla 4.8. Materiales.....	70
Tabla 5.1. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de semillas. Estudio A.....	92
Tabla 5.2. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de semillas. Estudio B.....	103
Tabla 5.3. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en el PET.....	115
Tabla 5.4. Índice de carbonilo en los aceites de semillas. Estudio A.....	122
Tabla 5.5. Propiedades térmicas del PET en los aceites de semillas.....	127
Tabla 5.6. Índice de carbonilo en los aceites de semillas. Estudio B.....	132
Tabla 5.7. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de oliva. Estudio A.....	145
Tabla 5.8. Análisis de clorofilas en los aceites de oliva. Estudio A.....	151

Tabla 5.9. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de oliva. Estudio B.....	154
Tabla 5.10. Análisis de clorofilas en los aceites de oliva. Estudio B.....	160
Tabla 5.11. Índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio A.....	166
Tabla 5.12. Propiedades térmicas del PET en los aceites de oliva.	169
Tabla 5.13. Índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio B.....	173
Tabla 5.14. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de colza (COL).	185
Tabla 5.15. Características de los diferentes ensayos de antioxidantes estudiados.....	191
Tabla 5.16. Resultados de los análisis de antioxidantes del aceite de colza (COL).....	192
Tabla 5.17. Resultados del ensayo Rancimat en el aceite de colza (COL).	196
Tabla 5.18. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en el los aceites de colza y oliva.....	201
Tabla 5.19. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva (AZ).....	206
Tabla 5.20. Resultados de los análisis de antioxidantes del aceite de oliva (AZ).	211
Tabla 5.21. Resultados del ensayo Rancimat en el aceite de oliva (AZ).	217
Tabla 5.22. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva virgen extra (AVE).	225
Tabla 5.23. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía.	227
Tabla 5.24. Resultados de los análisis de antioxidantes del aceite de oliva virgen extra (AVE).	235
Tabla 5.25. Resultados de los ensayos de antioxidantes del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía.	237
Tabla 5.26. Resultados del ensayo Rancimat en el aceite de oliva virgen extra (AVE). ...	244
Tabla 5.27. Resultados del análisis sensorial del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía.	246
Tabla 5.28. Sensores semiconductores de óxido metálico (MOS) incluidos en el dispositivo E-nose fabricado en laboratorio.....	253
Tabla 5.29. Análisis discriminante lineal (LDA) de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra.	253
Tabla 5.30. Análisis discriminante lineal (LDA) de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra.	255
Tabla 5.31. Índice de carbonilo en los aceites del Estudio C.	259

Tabla 5.32. Propiedades térmicas del PET de laboratorio.....	263
Tabla 5.33. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del envase de PET.	266
Tabla 5.34. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de colza (COL).	272
Tabla 5.35. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva (AZ).	277
Tabla 5.36. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva virgen extra (AVE).	283

III. INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Interacción envase-alimento-entorno e influencia de determinados factores en el proceso de migración en los alimentos. Fuente: Elaboración propia.	19
Figura 2.2. a) Reacción de esterificación de monómero bis-hidroxietyl-tereftalato (BHET), donde (EG) es etilenglicol y (TPA) es ácido tereftalático. b) Reacción de policondensación del monómero BHET, donde (PET) es polietilén tereftalato y (v) es la viscosidad en decilitros/gramo. Fuente: Elaboración propia.	22
Figura 2.3. Datos de consumo de los diferentes aceites vegetales comestibles a nivel mundial, europeo y nacional y datos de producción de envases PET alimentarios. Donde: Mundial, España y Envases de plástico están expresados en porcentaje (%); Unión Europea está expresado en millones de toneladas (Mt). Fuente: Elaboración propia.	27
Figura 2.4. Proceso de obtención de los aceites de semillas englobando todas las etapas: preparación del producto, extracción por disolventes y refinación de los aceites vegetales. Donde: AOVL, es aceite de oliva virgen lampante procedente de la almazara; AOC, es aceite de oliva crudo procedente del subproducto de almazara (alpeorujo), en una primera extracción sin disolventes; AOOC, es aceite de orujo de oliva crudo procedente del subproducto de almazara (alpeorujo), en una segunda extracción por disolventes; AG, es ácidos grasos. Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 2.5. Proceso de obtención del aceite de oliva virgen englobando todas las etapas: recolección, limpieza, molienda, batido, extracción, decantación, filtración y almacenamiento. Se muestran los tipos de aceites obtenidos según la calidad. Fuente: Elaboración propia.	32
Figura 2.6. Perspectiva cronológica del marco legislativo internacional, nacional y europeo, aplicado a la presencia de metales pesados en grasas y aceites vegetales comestibles. Donde: Pb, es plomo; As, es arsénico; Fe, es hierro; Cu, es cobre, expresados en mg/kg. Fuente: Elaboración propia.	33
Figura 2.7. Frecuencia de estudio de cada metal pesado en cada tipo de aceite. Figura extraída del estudio: “Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils” (Applied Sciences, 2023) [84].	41
Figura 2.8. Flujo del cadmio en suelos y plantas e incorporación por parte de los seres humanos a través de las plantas. Esquema adaptado [88].	42
Figura 4.1. Muestras seleccionadas para el Estudio A.	60
Figura 4.2. Muestras seleccionadas para el Estudio B.	60
Figura 4.3. Muestras seleccionadas para el Estudio C. Se muestran envases originales, a la izquierda y en el centro, y muestras loteadas en un mismo envase, a la derecha.	61
Figura 4.4. Información del envase de PET 100 mL.	62

Figura 4.5. Esquema seguido en los diferentes estudios realizados.....	66
Figura 4.6. Estufa Memmert. En el interior está en proceso el tratamiento de las muestras correspondientes al Estudio B, a 40 °C.	71
Figura 4.7. Cámara climática Aralab. En el interior está en proceso el tratamiento de las muestras correspondientes al Estudio C, a 20 °C.	71
Figura 4.8. Espectrofotómetro Thermo Spectronic Helios Gamma 9423 UVG 1000E UV.	72
Figura 4.9. <i>Espectrofotómetro UV-1280 Shimadzu</i>	72
Figura 4.10. 743 Rancimat Metrohm.	73
Figura 4.11. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Vertex 70 Bruker. Fuente: DI07-Espectrómetro FT-IR 2, Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.	74
Figura 4.12. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de MB300 ABB.	74
Figura 4.13. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), modelo 822e de Mettler Toledo. Fuente: AT03-Calorímetro diferencial, Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.	75
Figura 4.14. Dispositivo de Nariz Electrónica (fabricado en laboratorio).....	76
Figura 4.15. Dispositivo de Lengua Electrónica (fabricado en laboratorio).....	76
Figura 4.16. Cromatógrafo de gases-masas GC/MS Shimadzu GCMS-QP2010 SE.	77
Figura 4.17. Espectrómetro ICP-MS. Fuente: AQ06-Espectrómetro ICP-masas 2, Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.	78
Figura 4.18. Espectrómetro de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS) modelo ELEMENT XR.	79
Figura 4.19. Esquema del proceso de análisis de compuestos volátiles.....	86
Figura 5.1. Evolución del grado de acidez en los aceites de semillas. Estudio A.	94
Figura 5.2. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de semillas. Estudio A.	96
Figura 5.3. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de semillas. Estudio A.	98
Figura 5.4. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de semillas. Estudio A.	98
Figura 5.5. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de girasol. Estudio A.....	100
Figura 5.6. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de maíz. Estudio A.	101
Figura 5.7. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de colza. Estudio A.	102

Figura 5.8. Evolución del grado de acidez en los aceites de semillas. Estudio B.	105
Figura 5.9. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de semillas. Estudio B.	106
Figura 5.10. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de semillas. Estudio B.....	108
Figura 5.11. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de semillas. Estudio B.....	108
Figura 5.12. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de girasol. Estudio B.	110
Figura 5.13. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de maíz. Estudio B.	111
Figura 5.14. Diagrama comparativo entre los Estudios A y B en los aceites de semillas.	113
Figura 5.15. Superposición de espectros de las muestras de girasol. Estudio A. Se incluyen los picos más destacados.....	118
Figura 5.16. Superposición de espectros de las muestras de maíz. Estudio A.....	118
Figura 5.17. Superposición de espectros de las muestras de colza. Estudio A.....	119
Figura 5.18. Proceso de termodegradación. Esquema adaptado [182].	120
Figura 5.19. Evolución del índice de carbonilo en los aceites de semillas. Estudio A.	123
Figura 5.20. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de semillas. Estudio A.	125
Figura 5.21. Curvas de DSC en PET de aceite de girasol. Donde: T_g , es temperatura de transición vítrea; T_c , es temperatura de cristalización.	128
Figura 5.22. Curvas de DSC en PET de aceite de maíz. Donde: T_g , es temperatura de transición vítrea; T_c , es temperatura de cristalización.....	129
Figura 5.23. Curvas de DSC en PET de aceite de colza. Donde: T_g , es temperatura de transición vítrea; T_c , es temperatura de cristalización.....	129
Figura 5.24. Superposición de espectros de las muestras de girasol. Estudio B.	131
Figura 5.25. Superposición de espectros de las muestras de maíz. Estudio B.....	131
Figura 5.26. Evolución del índice de carbonilo de las muestras de PET de los aceites de semillas. Estudio B.	133
Figura 5.27. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de semillas. Estudio B.	134
Figura 5.28. Representación del índice de carbonilo del aceite de girasol en los Estudios A y B.	135
Figura 5.29. Representación del índice de carbonilo del aceite de maíz en los Estudios A y B.	136

Figura 5.30. Análisis de metales pesados en los aceites de semillas. Estudio A.	138
Figura 5.31. Análisis de antimonio en los aceites de semillas. Estudio A.	139
Figura 5.32. Análisis de metales pesados en los aceites de semillas. Estudio B.	141
Figura 5.33. Análisis de antimonio en los aceites de semillas. Estudio B.....	141
Figura 5.34. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de girasol. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.	143
Figura 5.35. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de maíz. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.....	143
Figura 5.36. Evolución del grado de acidez en los aceites de oliva. Estudio A.	147
Figura 5.37. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de oliva. Estudio A.	148
Figura 5.38. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de oliva. Estudio A.....	149
Figura 5.39. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de oliva. Estudio A.....	150
Figura 5.40. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de los aceites de oliva. Estudio A.	153
Figura 5.41. Evolución del grado de acidez en los aceites de oliva. Estudio B.	155
Figura 5.42. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de oliva. Estudio B.	156
Figura 5.43. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de oliva. Estudio B.....	158
Figura 5.44. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de oliva. Estudio B.....	158
Figura 5.45. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial de los aceites de oliva. Estudio B.....	162
Figura 5.46. Diagrama comparativo entre los Estudios A y B en los aceites de oliva.	164
Figura 5.47. Superposición de espectros de las muestras de oliva 0,4°. Estudio A. Se incluyen los picos más destacados.....	165
Figura 5.48. Superposición de espectros de las muestras de oliva 1°. Estudio A.	166
Figura 5.49. Evolución del índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio A.	167
Figura 5.50. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de oliva. Estudio A.....	168
Figura 5.51. Curvas de DSC en PET de aceite de oliva 0,4°. Donde: T_g , es temperatura de transición vítrea; T_c , es temperatura de cristalización.....	170

Figura 5.52. Curvas de DSC en PET de aceite de oliva 1°. Donde: Tg, es temperatura de transición vítrea; Tc, es temperatura de cristalización.....	170
Figura 5.53. Superposición de espectros de las muestras de oliva 0,4°. Estudio B.....	172
Figura 5.54. Superposición de espectros de las muestras de oliva 1°. Estudio B.....	172
Figura 5.55. Evolución del índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio B.....	174
Figura 5.56. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de oliva. Estudio B.....	174
Figura 5.57. Representación del índice de carbonilo del aceite de oliva 0,4° en los Estudios A y B.....	175
Figura 5.58. Representación del índice de carbonilo del aceite de oliva 1° en los Estudios A y B.....	176
Figura 5.59. Análisis de metales pesados en los aceites de oliva. Estudio A.....	178
Figura 5.60. Análisis de antimonio en los aceites de oliva. Estudio A.....	178
Figura 5.61. Análisis de metales pesados en los aceites de oliva. Estudio B.....	180
Figura 5.62. Análisis de antimonio en los aceites de oliva. Estudio B.....	181
Figura 5.63. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de oliva 0,4°. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.....	182
Figura 5.64. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de oliva 1°. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.....	183
Figura 5.65. Influencia de los tratamientos en los parámetros fisicoquímicos de calidad del aceite de colza (COL).....	186
Figura 5.66. Influencia de los tratamientos en los antioxidantes del aceite de colza (COL).....	193
Figura 5.67. Influencia de los tratamientos en la estabilidad oxidativa del aceite de colza (COL) mediante la prueba Rancimat.....	197
Figura 5.68. Análisis sensorial del aceite de colza (COL).....	200
Figura 5.69. Superposición de espectros de las muestras de COL (transmitancia). Estudio C. Se incluyen los picos infrarrojos descritos por la bibliografía (expresados en cm^{-1}) y se sombreamos los más destacados. Donde: 20/2 y resto, hacen referencia en primer lugar a la temperatura y seguidamente al tiempo de exposición.....	203

Figura 5.70. Influencia de los tratamientos en los picos infrarrojos del aceite COL medidos en FT-IR. Se representan aquellos picos seleccionados por la literatura como sensibles a cambios por diferentes tratamientos (expresados en cm^{-1}).	205
Figura 5.71. Influencia de los tratamientos en los parámetros fisicoquímicos de calidad del aceite de oliva (AZ).	207
Figura 5.72. Influencia de los tratamientos en los antioxidantes del aceite de oliva (AZ).	212
Figura 5.73. Relación estructura-actividad según los criterios de Bors. Esquema adaptado [233].	215
Figura 5.74. Influencia de los tratamientos en la estabilidad oxidativa del aceite de oliva (AZ) mediante la prueba Rancimat.	218
Figura 5.75. Análisis sensorial del aceite de oliva (AZ).	220
Figura 5.76. Superposición de espectros de las muestras de AZ (transmitancia). Estudio C. Se incluyen los picos infrarrojos descritos por la bibliografía (expresados en cm^{-1}) y se somborean los más destacados. Donde: 20/2 y resto, hacen referencia en primer lugar a la temperatura y seguidamente al tiempo de exposición.	222
Figura 5.77. Influencia de los tratamientos en los picos infrarrojos del aceite AZ medidos en FT-IR. Se representan aquellos picos seleccionados por la literatura como sensibles a cambios por diferentes tratamientos (expresados en cm^{-1}).	223
Figura 5.78. Influencia de los tratamientos en los parámetros fisicoquímicos de calidad del aceite de oliva virgen extra (AVE).	226
Figura 5.79. Influencia de los tratamientos en los antioxidantes del aceite de oliva virgen extra (AVE).	236
Figura 5.80. Influencia de los tratamientos en la estabilidad oxidativa del aceite de oliva virgen extra (AVE) mediante la prueba Rancimat.	244
Figura 5.81. Análisis sensorial del aceite de oliva virgen extra (AVE).	245
Figura 5.82. Superposición de espectros de las muestras de AVE (transmitancia). Estudio C. Se incluyen los picos infrarrojos descritos por la bibliografía (expresados en cm^{-1}) y se somborean los más destacados. Donde: 20/2 y resto, hacen referencia en primer lugar a la temperatura y seguidamente al tiempo de exposición.	251
Figura 5.83. Influencia de los tratamientos en los picos infrarrojos del aceite AVE medidos en FT-IR. Se representan aquellos picos seleccionados por la literatura como sensibles a cambios por diferentes tratamientos (expresados en cm^{-1}).	252

Figura 5.84. Discriminación de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra después de los tratamientos.	254
Figura 5.85. Discriminación de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra después de los tratamientos.	256
Figura 5.86. Superposición de espectros de las muestras de colza. Estudio C. Se incluyen los picos más destacados.	258
Figura 5.87. Superposición de espectros de las muestras de aceite de oliva. Estudio C.	258
Figura 5.88. Superposición de espectros de las muestras de aceite de oliva virgen extra. Estudio C.	259
Figura 5.89. Evolución del índice de carbonilo en los aceites del Estudio C.	261
Figura 5.90. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites del Estudio C.	262
Figura 5.91. Curvas de DSC en PET de laboratorio. Donde: T _g , es temperatura de transición vítrea; T _c , es temperatura de cristalización.	263
Figura 5.92. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al envase de PET.	269
Figura 5.93. Concentración de los compuestos volátiles identificados en el envase de PET y en los aceites.	270
Figura 5.94. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al aceite de colza (COL). 275	
Figura 5.95. Concentración de los compuestos volátiles presentes en el aceite de colza (COL) similares a los identificados en el envase de PET.	276
Figura 5.96. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al aceite de oliva (AZ).	281
Figura 5.97. Concentración de los compuestos volátiles presentes en el aceite de oliva (AZ) similares a los identificados en el envase de PET.	282
Figura 5.98. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al aceite de oliva virgen extra (AVE).	287
Figura 5.99. Concentración de los compuestos volátiles presentes en el aceite de oliva virgen extra (AVE) similares a los identificados en el envase de PET.	288
Figura 5.100. Porcentajes de abundancia de compuestos volátiles en envase de PET y aceites.	290
Figura 5.101. Mapa de calor de la influencia de los tratamientos térmicos en la presencia de compuestos volátiles en el envase de PET y en los aceites COL, AZ y AVE.	291

Figura 5.102. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de colza, oliva y oliva virgen extra.....	304
Figura 5.103. Superposición del índice de carbonilo, porcentaje de cristalinidad y compuestos volátiles identificados en el aceite de colza.....	305
Figura 5.104. Superposición del índice de carbonilo, porcentaje de cristalinidad y compuestos volátiles identificados en el aceite de oliva.....	306
Figura 5.105. Superposición del índice de carbonilo, porcentaje de cristalinidad y compuestos volátiles identificados en el aceite de oliva virgen extra.....	306

IV. INDICE DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Descripción
3-MCPD	Monocloropropanodiol
ABTS	2,2-azino bis (ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico)
AECOSAN	Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (España)
AESA	Agencia Española de Seguridad Alimentaria (España)
AESAN	Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (España)
ANIERAC	Asociación Nacional de Industriales Envasadores y Refinadores de Aceites Comestibles (España)
AOC	Aceite de oliva crudo
AOOC	Aceite de orujo de oliva crudo
AOVL	Aceite de oliva virgen lampante
ATR	Reflectancia total atenuada
AVE	Aceite de oliva virgen extra
AZ	Aceite de oliva
BHA	Hidroxí-anisól-butíladó
BHET	Bis-hidroxietil-tereftalato
BHT	Hidroxí-tolueno-butíladó
CFR	Código de Regulaciones Federales
COI	Consejo Oleícola Internacional (International Olive Council)
COL	Aceite de colza
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CPV	Estudio de caracterización de PET virgen
CPR	Estudio de caracterización de PET reciclado
CR	Aceite de colza refinado
DMT	Dimetiltereftalato
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidracilo
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential scanning calorimetry)
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (European Food Safety Authority)
EG	Etilenglicol
EPS	Poliestireno expandido (Expanded Polystyrene)
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Food and Agriculture Organization)
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (U.S. Food and Drug Administration)
FRAP	2,4,6-Tri(2-piridil)-s-triazina, TPTZ
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GC/MS	Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (Gas chromatography/Mass spectrometry)
GR	Aceite de girasol refinado
HAPs	Hidrocarburos policíclicos aromáticos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)
HDPE	Polietileno de alta densidad

Índice de abreviaturas

HR-ICP-MS	Espectrometría de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo
I.A.	Influencia de almacenamiento
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (International Agency for Research on Cancer)
IAS	Sustancia añadida intencionadamente (Intentionally added substance)
ICEX	España Exportación e Inversiones
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IDT	Ingesta diaria tolerable
I.E.	Influencia de enriquecimiento
I.EN.	Influencia del envase
I.F.	Influencia de fritura
INC	Instituto Nacional de Consumo (España)
I.O.	Influencia de oxígeno
IP	Índice de peróxidos
I.T.	Influencia de temperatura
K-fold-CV	Variable de validación estadística
Ks	Prueba espectrofotométrica
LD	Límite de detección
LDA	Modelos discriminantes lineales multivariados
LDPE	Polietileno de baja densidad
LME	Límite de migración específica
LOO-CV	Variable de validación estadística
MAPA	Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (España)
MIR	Espectroscopía en el infrarrojo medio (Mid-infrared Spectroscopy)
MOS	Sensores semiconductores de óxido metálico
MOSH/MOAH	Hidrocarburos saturados y aromáticos de origen mineral
MPP	Policondensación en estado fundido
MR	Aceite de maíz refinado
M.S.	Estudio de migración a través de simulantes
NAOS	Estrategia para la Nutrición, Actividad Física y Prevención de la Obesidad
NIAS	Sustancias añadidas no intencionadamente (Non-intentionally added substances)
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (National Institute of Standards and Technology)
NM	Niveles máximos
O04	Aceite de oliva 0,4º
O1	Aceite de oliva 1º
ODM	Objetivos de Desarrollo del Milenio
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OE	Óxido de etileno
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas

Índice de abreviaturas

PC	Policarbonato
PCB	Policlorobifenilo
PET	Polietilén tereftalato
PP	Polipropileno
PV.	Estudio de cambios en el perfil volátil del PET
PVC	Policloruro de vinilo

SA	Seguridad Alimentaria
S.C.	Simulación de consumo
SML	Límite máximo específico
SPI	Sociedad de Industrias de Plástico (Society of the Plastics Industry)
SPME	Fibra de microextracción en fase sólida
SSP	Policondensación en estado sólido
S.T.	Simulación de consumo

TA/TPA	Ácido tereftálico o tereftalático
TBHQ	Terbutilhidroquinona
T _c	Temperatura de cristalización
TEAC	Capacidad antioxidante equivalente al trolox (Trolox equivalent antioxidant capacity)
T _g	Temperatura de transición vítrea
T _m	Temperatura de fusión
TR	Tiempo de retención

USDA	Departamento de agricultura de los Estados Unidos (United States Department of Agriculture)
UV-V	Espectroscopía ultravioleta-visible
V.U.	Vida útil
W _c	Porcentaje de cristalinidad

1. RESUMEN/ABSTRACT

La presente Tesis Doctoral titulada ""Impacto de la degradación y migración en aceites vegetales comestibles envasados en PET", describe los análisis realizados y los resultados obtenidos durante el periodo de investigación. Estos estudios se enmarcan dentro del Programa de Doctorado en Seguridad Alimentaria de la Universidad de Jaén, que se han llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales y en la Escola Superior Agrária del Instituto Politécnico de Bragança (Portugal).

En la actualidad, los procesos involucrados en la cadena alimentaria, desde la producción hasta el consumo, presentan desafíos significativos en el ámbito de la Seguridad Alimentaria. Existe un creciente interés en investigar la presencia de compuestos contaminantes en alimentos que entran en contacto con materiales plásticos. Esta investigación se centró en el estudio de la degradación de aceites vegetales comestibles sometidos a exposición térmica y períodos de almacenamiento, así como la migración de compuestos contaminantes procedentes de envases plásticos hacia dichos aceites.

Para llevar a cabo esta investigación, se seleccionaron diferentes tipos de aceites vegetales envasados para consumo humano, incluyendo aceite de girasol refinado, aceite de maíz refinado, aceite de colza refinado y aceites de oliva suave, intenso y virgen extra. Estos aceites se encontraron disponibles en supermercados de España y Alemania, y estaban envasados en polietilén tereftalato (PET) antes de realizar los análisis.

La selección de los aceites y los compuestos migratorios provenientes del PET se llevó a cabo mediante una revisión bibliográfica previa. Esta revisión se basó en la identificación de los aceites más producidos y consumidos a nivel nacional e internacional, así como en la determinación de los compuestos migratorios más analizados en la literatura científica. Además, se consideró la presencia de antimonio (Sb), que es un catalizador utilizado en la reacción de polimerización para la creación de estos envases, y de compuestos orgánicos volátiles procedentes del envase de PET, debido a su potencial migración hacia los aceites.

En la actualidad, existe una notable carencia de estudios que se centren en la migración de contaminantes plásticos en grasas comestibles, lo que subraya la necesidad de investigar este fenómeno en aceites vegetales destinados al consumo, particularmente en aquellos envasados en PET, que es el formato predominante en el mercado.

Con este fin, se han llevado a cabo experimentos en el laboratorio donde los aceites han sido sometidos a diferentes tratamientos diseñados para simular condiciones que se aproximasen a la realidad, tales como fluctuaciones de temperatura, tiempos de almacenamiento y contacto con el material plástico susceptible a la migración de compuestos. En este contexto, se realizó un análisis exhaustivo de las propiedades fisicoquímicas y organolépticas de los aceites, junto con la evaluación del deterioro del material plástico, con el propósito de establecer correlaciones entre estos procesos.

Además, se identificó y cuantificó la presencia de compuestos volátiles en los aceites, los cuales pueden representar un riesgo para la salud del consumidor.

Los análisis comprendieron la evaluación individual y comparativa de los aceites de semillas y los aceites de oliva. En un primer estudio las muestras, que se mantuvieron en sus envases PET originales, fueron sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (40 °C y 60 °C) durante diferentes periodos (1, 2 y 3 semanas). En un segundo estudio los aceites fueron sometidos a tratamientos térmicos con las anteriores temperaturas de 40 °C y 60 °C durante 1, 2 y 3 semanas y un posterior almacenamiento durante un periodo de 12 meses antes de los análisis, manteniéndose también en sus envases originales. Posteriormente, se llevó a cabo un tercer estudio en el cual los aceites de semillas y de oliva, almacenados en un mismo envase de PET alimentario de laboratorio, fueron sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (20 °C, 40 °C y 60 °C) durante diversos períodos (2, 4 y 6 semanas).

Desde el punto de vista de la calidad y la degradación de los aceites, se observaron incrementos en el grado de acidez, diferentes comportamientos en el índice de peróxidos y aumentos en el coeficiente de extinción K_{268} en todos los estudios. Estos aumentos fueron más pronunciados en los aceites almacenados durante 12 meses después de los tratamientos térmicos. Asimismo, se registró una disminución en la calidad sensorial, caracterizada por una reducción en la intensidad del atributo "frutado" y un aumento en la intensidad del defecto "rancio" a medida que los tratamientos se volvieron más severos. Además, tanto en los aceites de semillas como en los de oliva, se observó una disminución en la estabilidad oxidativa cuando se almacenaron en el mismo envase de PET. En relación con la degradación del envase, se observó un incremento en el índice de carbonilo y una mayor amorfización de su estructura tanto en el PET comercial como en el PET alimentario de laboratorio a medida que los tratamientos se volvieron más intensos. Esto condujo a la detección de compuestos volátiles, como el Dodecano, en los aceites almacenados en el envase de PET alimentario, sugiriendo que pudieron originarse del propio envase de PET.

Los resultados obtenidos, junto con el enfoque integral de este estudio, han permitido comprender mejor los efectos de la exposición térmica y del tiempo de almacenamiento en la migración de contaminantes desde los envases plásticos hacia los aceites vegetales comestibles, contribuyendo así al desarrollo de estrategias para garantizar la seguridad alimentaria y la calidad de los productos consumidos por la población.

ABSTRACT

The present Doctoral Thesis entitled "Impact of degradation and migration in edible vegetable oils packaged in PET" describes the analyses conducted and the results obtained during the research period. These studies are framed within the Doctoral Program in Food Safety at the University of Jaén, conducted at the Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, and at the Escola Superior Agrária of the Polytechnic Institute of Bragança (Portugal).

Currently, the processes involved in the food chain, from production to consumption, pose significant challenges in the field of Food Safety. There is a growing interest in investigating the presence of contaminant compounds in foods that come into contact with plastic materials. This research focused on studying the degradation of edible vegetable oils subjected to thermal exposure and storage periods, as well as the migration of contaminant compounds from plastic packaging to these oils.

To conduct this research, different types of vegetable oils packaged for human consumption were selected, including refined sunflower oil, refined corn oil, refined rapeseed oil, and mild, intense, and extra virgin olive oils. These oils were available in supermarkets in Spain and Germany and were packaged in polyethylene terephthalate (PET) before analysis.

The selection of oils and migratory compounds from PET was carried out through a previous literature review. This review was based on identifying the most produced and consumed oils nationally and internationally, as well as determining the most analyzed migratory compounds in scientific literature. Additionally, the presence of Antimony (Sb), a catalyst used in the polymerization reaction for creating these packages, and volatile organic compounds from PET packaging, were considered due to their potential migration into oils.

Currently, there is a notable lack of studies focusing on the migration of plastic contaminants in edible fats, underscoring the need to investigate this phenomenon in vegetable oils intended for consumption, particularly those packaged in PET, which is the predominant format in the market.

To this end, laboratory experiments were conducted where oils were subjected to different treatments designed to simulate conditions approximating reality, such as temperature fluctuations, storage times, and contact with plastic material susceptible to compound migration. In this context, a comprehensive analysis of the physicochemical and organoleptic properties of the oils was performed, along with the evaluation of plastic material deterioration, aiming to establish correlations between these processes. Additionally, the presence of volatile compounds in oils, which may pose a risk to consumer health, was identified and quantified.

The analyses included individual and comparative evaluation of seed oils and olive oils. In a first study, samples, kept in their original PET packaging, were subjected to thermal treatments at different temperatures (40 °C and 60 °C) for different periods (1, 2, and 3 weeks). In a second study, oils were subjected to thermal treatments like the previous ones, at temperatures of 40 °C and 60 °C for 1, 2, and 3 weeks, followed by storage for a period of 12 months before analysis, also kept in their original packaging. Subsequently, a third study was carried out in which seed and olive oils, stored in the same laboratory PET food packaging, were subjected to thermal treatments at different temperatures (20 °C, 40 °C, and 60 °C) for various periods (2, 4, and 6 weeks).

From the perspective of oil quality and degradation, increases in acidity level, different behaviors in peroxide index, and increases in extinction coefficient K_{268} were observed in all studies. These increases were more pronounced in oils stored for 12 months after thermal treatments. Likewise, a decrease in sensory quality was recorded, characterized by a reduction in the intensity of the "fruity" attribute and an increase in the intensity of the "rancid" defect as treatments became more severe. Additionally, both seed and olive oils showed a decrease in oxidative stability when stored in the same PET packaging. Regarding package degradation, an increase in carbonyl index and greater amorphization of its structure were observed in both commercial and laboratory PET as treatments became more intense. This led to the detection of volatile compounds, such as Dodecane, in oils stored in the laboratory PET food packaging, suggesting they may have originated from the PET packaging itself.

The results obtained, along with the comprehensive approach of this study, have allowed for a better understanding of the effects of thermal exposure and storage time on the migration of contaminants from plastic packaging to edible vegetable oils, contributing to the development of strategies to ensure food safety and the quality of products consumed by the population.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 SEGURIDAD ALIMENTARIA

2.1.1 Concepto y origen

El concepto de Seguridad Alimentaria (SA) ha experimentado una evolución significativa a lo largo del tiempo, adaptándose a las cambiantes necesidades de consumo humano y enfrentando nuevos desafíos en la obtención, procesamiento y consumo de alimentos.

En los años 70, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) introdujo el concepto de Seguridad Alimentaria como reserva de alimentos enfatizando la importancia de garantizar un suministro de alimentos básicos para al menos tres meses en situaciones de emergencia. En los años 80, este enfoque evolucionó hacia la idea de "autosuficiencia", que consideraba la seguridad alimentaria de un país en función de su capacidad para producir todos los alimentos que consumía, protegiéndose así de posibles fluctuaciones en los mercados internacionales. Sin embargo, en la década de los 90, el concepto de Seguridad Alimentaria experimentó un cambio fundamental al integrar el término "nutrición". Ya no se trataba únicamente de asegurar la disponibilidad de alimentos, sino también de garantizar el acceso a una alimentación adecuada y nutritiva. Este cambio de enfoque reconoció que la seguridad alimentaria no solo implica tener suficientes alimentos, sino también asegurar que sean accesibles y contribuyan a una dieta saludable para todos los individuos.

En 1996, durante la Cumbre Mundial sobre la Alimentación, la FAO estableció una definición clave de Seguridad Alimentaria: "La seguridad alimentaria existe cuando todas las personas tienen, en todo momento, acceso físico, social y económico a alimentos suficientes, inocuos y nutritivos que satisfacen sus necesidades energéticas diarias y preferencias alimentarias para llevar una vida activa y sana". Desde entonces, esta definición ha evolucionado hacia un concepto más desarrollado, basado en cuatro pilares fundamentales [1]:

a) Disponibilidad de alimentos.

Esta dimensión de la Seguridad Alimentaria aborda la gestión de existencias alimentarias, controlando la producción, regulando el comercio y asegurando un suministro constante de alimentos.

b) Acceso a alimentos.

Se refiere a garantizar que toda la población tenga acceso físico y económico a los alimentos a través de infraestructuras adecuadas, sistemas de transporte eficientes y una distribución equitativa.

c) Utilidad de los alimentos.

Este aspecto se centra en la nutrición, abordando cómo se preparan los alimentos, la diversidad de la dieta, la educación alimentaria y la distribución equitativa de los alimentos dentro del hogar.

d) Estabilidad en los alimentos.

Hace referencia a la trazabilidad y control de factores medioambientales, socioeconómicos y políticos que afectan tanto a la producción como al consumo de alimentos, asegurando un entorno estable y seguro para la Seguridad Alimentaria.

La preocupación mundial por la Seguridad Alimentaria se pone de manifiesto con la creación de Organismos Internacionales tales como la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS). También, con la creación del Codex Alimentarius que engloban tanto normas alimentarias como prácticas de consumo seguro y que inicialmente fue publicado en el año 1962, pero que están en constante evolución. Es decir, a medida que los requisitos en materia de Seguridad Alimentaria han ido evolucionando, el Codex ha sido objeto de revisiones para adaptarse, manteniendo su objetivo principal de proporcionar normativas internacionales que salvaguarden la salud del consumidor y promuevan la Seguridad Alimentaria [2].

Más recientemente, hacia finales de los años 90, a nivel europeo se creó la Autoridad Europea en Seguridad de Alimentos (European Food Safety Authority, EFSA). Esta agencia, afiliada a la Unión Europea (UE), fue establecida con el propósito de evaluar y comunicar los riesgos asociados a la cadena alimentaria. La EFSA se dedica a proporcionar asesoramiento científico y técnico independiente en materia de alimentación, actuando bajo la legislación del reglamento comunitario (CE) N°178/2002. Su función principal incluye proteger al consumidor y fomentar la confianza en los alimentos europeos.

En el ámbito nacional, el artículo 43 de la Constitución Española establece la obligación de los poderes políticos de velar por la salud pública, mediante la implementación de medidas preventivas, prestaciones y servicios que aseguren la protección de la salud de los ciudadanos. Asimismo, el artículo 51 enfatiza que los poderes públicos deben proteger a los consumidores mediante directrices que respalden su salud, seguridad y bienestar económico [2].

La entidad responsable de gestionar todos los aspectos relacionados con la Seguridad Alimentaria (SA) en España es la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN). Esta agencia fue establecida en el año 2001 bajo el nombre de Agencia Española de Seguridad Alimentaria (AESA), mediante la Ley 11/2001 de 5 de julio. Posteriormente, en 2006, tras la creación de la Estrategia para la Nutrición, Actividad Física y Prevención de la Obesidad (Estrategia NAOS) por parte del Ministerio de Sanidad y Consumo, se incorporó el término "nutrición" a la agencia, renombrándola como Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN). En 2014, tras la fusión con el Instituto Nacional de Consumo (INC) y una reforma gubernamental en 2012 para mejorar las gestiones en materia de SA, la agencia pasó a denominarse Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN). Finalmente, en 2018, la agencia

recuperó su denominación y estructura originales previas a la fusión, siendo la AESAN la entidad encargada de gestionar las cuestiones relacionadas con la SA [2].

La misión principal de la AESAN es promover y proteger la salud pública, contribuyendo al consumo seguro de alimentos y a la nutrición adecuada de la población. Todo el trabajo de la agencia está orientado a garantizar la salud de los ciudadanos y supervisar el proceso en la cadena alimentaria [2]. Actualmente, se encuentra adscrita al Ministerio de Derechos Sociales, Consumo y Agenda 2030 y forma parte de la red de agencias dedicadas a la seguridad alimentaria, lideradas por la EFSA.

En resumen, la SA abarca ahora una visión más integral que considera no sólo la disponibilidad y acceso a los alimentos, sino también su utilidad y estabilidad en un contexto globalizado y cambiante. Para alcanzar la meta de Seguridad Alimentaria, es esencial que las cuatro áreas mencionadas operen de manera simultánea y coordinada.

Pero, además, hoy en día, el concepto de Seguridad Alimentaria ha evolucionado aún más, incorporando aspectos como la sostenibilidad, la diversidad alimentaria, la resiliencia frente a desastres naturales y el cambio climático, así como la equidad en el acceso a los alimentos. Se reconoce que la SA está influenciada por una serie de factores interrelacionados, que van más allá de la producción de alimentos e incluyen aspectos socioeconómicos, culturales y ambientales. En resumen, la Seguridad Alimentaria ha pasado de ser una preocupación por la disponibilidad de alimentos a una visión más amplia que considera aspectos como la nutrición, la sostenibilidad, la equidad y la resiliencia de los sistemas alimentarios [1].

2.1.2 Desafíos actuales en Seguridad Alimentaria

Una vez abordado el concepto de Seguridad Alimentaria, es esencial examinar los desafíos actuales en este ámbito.

Aunque en la actualidad se producen suficientes alimentos para alimentar a toda la población mundial, más de 820 millones de personas aún sufren de subalimentación crónica. Este problema se ve incrementado por la prevalencia de la malnutrición, la obesidad, el sobrepeso y el retraso en el crecimiento, tanto en países en vías de desarrollo como en aquellos más desarrollados. Estas condiciones tienen consecuencias graves para la salud de las personas, la prosperidad de las naciones y la calidad de vida de las comunidades [3]. A esta problemática se suma la tendencia actual hacia una menor disponibilidad de tierras agrícolas, la degradación y erosión del suelo, la pérdida de biodiversidad y la creciente incidencia de fenómenos meteorológicos extremos. Estos factores, en gran parte atribuibles al cambio climático, tienen un impacto devastador en la agricultura y, por ende, en la seguridad alimentaria [4]. A pesar de que algunas regiones, como Asia y Europa Central, han logrado reducir parcialmente la prevalencia de la

subalimentación, aproximadamente 14 millones de personas aún carecen de acceso adecuado a los alimentos necesarios, lo que agrava el problema de la malnutrición [3].

Vladimir Rakhmanin, director general adjunto de la FAO y representante regional para estos países, afirmó en 2017 que la pobreza seguía siendo el obstáculo más significativo para la Seguridad Alimentaria. Sin embargo, destacó que se había trazado un camino sólido para superar los desafíos que enfrentan ambos continentes. Entre las estrategias a seguir se encuentran los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), los cuales proporcionan un marco sólido para abordar esta problemática [4].

Considerando los aspectos generales que impactan directamente en la SA, es importante mencionar su influencia en los alimentos. En este sentido, un alimento se define como una estructura biológica de origen animal o vegetal, que puede verse afectada por la contaminación microbiana, procesos de descomposición natural o manipulaciones culinarias inadecuadas [5]. Actualmente, uno de los problemas más relevantes en Seguridad Alimentaria derivado de la producción y el consumo de alimentos es la intoxicación alimentaria. Por lo general, la intoxicación alimentaria, también conocida como enfermedad transmitida por alimentos, ocurre cuando una persona ingiere alimentos que contienen productos químicos, virus, bacterias, parásitos o toxinas derivadas de estos microorganismos. En la mayoría de los casos, esta contaminación resulta de una contaminación cruzada en algún punto del proceso, como el cultivo, la cosecha, el procesamiento, el transporte, la preparación y el consumo de alimentos [6].

La mayor incidencia de esta contaminación se observa en alimentos crudos y listos para su consumo, ya que no han sido sometidos a cocción y pueden contener microorganismos dañinos o residuos químicos que no son eliminados previamente [7]. Sin embargo, existen diversas causas de contaminación alimentaria que no están necesariamente asociadas a alimentos crudos. Es útil distinguir dos tipos de contaminación [8]:

a) Contaminación biótica de los alimentos.

Se refiere a la presencia no deseada de microorganismos, parásitos, virus y/o toxinas de origen biológico en los alimentos. Esta forma de contaminación es más común y reconocida por los consumidores que la contaminación abiótica y, por lo tanto, también son más conocidos sus síntomas y efectos.

b) Contaminación abiótica de los alimentos.

Se refiere a la presencia de productos químicos y/o residuos derivados de ellos en los alimentos. Según la OMS, un residuo es cualquier sustancia que permanece en un medio después de haber sido introducida en él de forma voluntaria o involuntaria, y cuya presencia presenta valores anormales desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo. Este tipo de contaminación puede tener diversas fuentes, incluyendo la contaminación industrial derivada de vertidos, la contaminación tecnológica generada durante el

procesamiento de los alimentos, la aplicación de herbicidas, pesticidas y fertilizantes, o de origen natural, como las toxinas producidas por diferentes especies vegetales como resultado de procesos biológicos internos.

2.1.3 Perspectivas futuras de la Seguridad Alimentaria

El consumo de alimentos crudos está experimentando un crecimiento en la sociedad actual. En los últimos años, se ha observado un aumento en el consumo de productos como leche cruda, agua sin filtrar, varios tipos de ceviches, marinados o tartar, así como una tendencia a consumir alimentos sin cocinar. Esta preferencia del consumidor hacia lo no procesado está generando cierta desconfianza hacia la tecnología, a pesar de la importancia de evitar la intoxicación alimentaria [9].

Esta tendencia plantea un desafío adicional para la Seguridad Alimentaria en el futuro. En 2015, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) impulsó el proyecto de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2015-2030 (ODS), como continuación de los Objetivos de Desarrollo del Milenio 2000-2015 (ODM). Estos proyectos, respaldados por 193 líderes mundiales, establecieron una serie de objetivos para mejorar la sostenibilidad. Uno de los objetivos concretos del ODS es poner fin al hambre, lograr la Seguridad Alimentaria y mejorar la nutrición, así como promover la agricultura sostenible, bajo el lema de la cumbre: "Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible" [10].

Aunque se han establecido bases sólidas para hacer que la cadena alimentaria sea más segura, una de las claves para el futuro de la Seguridad Alimentaria es la higiene alimentaria. Para garantizar esto, es necesario promover un conjunto de medidas y condiciones esenciales para preservar la inocuidad y calidad nutricional de los alimentos. Es fundamental realizar un control exhaustivo en todas las etapas de producción, transformación, almacenamiento, transporte, conservación y preparación doméstica de los alimentos, con el fin de asegurar su salubridad [5].

2.2 CONTAMINACIÓN DE LOS ALIMENTOS

En el contexto de la contaminación de los alimentos, actualmente, las enfermedades de origen alimentario están siendo reconocidas como un verdadero problema para la salud pública debido a su carga de mortalidad y morbilidad, así como a los graves problemas económicos que causan a la sociedad en general [11].

La intoxicación alimentaria, o enfermedad alimentaria, ocurre cuando hay una ingesta accidental o intencional de agua y alimentos mal elaborados, preparados incorrectamente o conservados de manera inadecuada. Esta intoxicación puede ser causada por contaminación física, biológica y/o química, así como por toxinas generadas por bacterias o productos químicos presentes de forma natural en los alimentos. La

alimentación desempeña un papel fundamental en la transmisión de enfermedades, y los factores que influyen en la contaminación de los alimentos incluyen el suelo, el agua, el aire, los animales, el ser humano y los utensilios utilizados, así como los procesos de producción llevados a cabo durante la obtención de los alimentos: recolección, transporte, conservación, almacenamiento, procesado y distribución. Por lo tanto, la contaminación alimentaria puede definirse como la presencia anómala de cualquier agente extrínseco en un alimento que pueda comprometer la seguridad y la salud del ser humano [12]. Esta presencia puede ocurrir a lo largo de toda la cadena alimentaria o como resultado de la contaminación ambiental, pero siempre bajo la premisa invariable de que nunca ha sido agregada intencionadamente al alimento.

2.2.1 Tipos de contaminación alimentaria

La contaminación de los alimentos se clasifica según su origen, pudiendo manifestarse en tres formas distintas: contaminación física, contaminación biológica y contaminación química. A continuación, se detalla cada una de ellas [13]:

En primer lugar, se considera contaminación física cuando un alimento contiene cualquier objeto extraño que pueda alterar la salud de una persona. Algunos ejemplos de contaminación física incluyen la presencia de trozos metálicos o restos de madera, astillas, huesos o espinas, fragmentos de porcelana o cristal, o materiales del envase o embalaje.

Por otro lado, la contaminación biológica tiene su origen en los seres vivos, tanto macroscópicos como microscópicos. Los riesgos asociados a este tipo de contaminación presentan ciertas particularidades en comparación con la contaminación física o química. Una vez que los microorganismos han contaminado el alimento, tienen la capacidad de crecer y desarrollarse en su interior. Además, estos microorganismos representan un riesgo elevado para la salud humana, ya que el alimento contaminado por ellos no muestra signos visibles de deterioro para el consumidor. Esta forma de contaminación puede ocurrir debido a la presencia de bacterias patógenas, virus, hongos y parásitos, y puede estar presente tanto en alimentos crudos como en aquellos que no se manipulan ni almacenan de manera higiénica y adecuada.

Finalmente, la contaminación química se define como la presencia involuntaria de ciertos productos químicos o residuos en los alimentos, que pueden ser tóxicos y/o perjudiciales para la salud humana a corto, medio o largo plazo, dependiendo de la exposición a ellos. Estos contaminantes químicos están sujetos a una supervisión continua por parte de las autoridades competentes, con el objetivo de establecer límites máximos de presencia en los alimentos que no representen riesgos para la salud.

El marco legislativo reciente en esta área está conformado por el Reglamento (CEE) nº 315/93 del Consejo, de 8 de febrero de 1993, sobre procedimientos comunitarios en relación con los contaminantes presentes en los productos alimenticios y sus posteriores

modificaciones [14], manteniendo su vigencia el Reglamento (CE) nº 596/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de junio de 2009 [15]. Estos reglamentos establecen las directrices para la acción en esta materia:

- a) En lo que respecta a la salud pública, se establece la prohibición de la comercialización de alimentos que contengan cantidades de contaminantes intolerables desde el punto de vista de la toxicidad y de la salud pública.
- b) Se promueven buenas prácticas de procesado, lo que implica la implementación de correctas prácticas de fabricación en todo el transcurso de la cadena alimentaria para mantener unos niveles mínimos de contaminación.
- c) En el ámbito del mercado exterior, se establecen límites máximos cuya tolerancia pueda ser aceptada en lo que respecta a determinados contaminantes.

Es importante mencionar que este reglamento no se aplica a contaminantes que cuenten con normativa específica, como los residuos de plaguicidas, los residuos de medicamentos veterinarios o los materiales en contacto con alimentos. Asimismo, cabe destacar que cualquier estado miembro tiene la facultad de prohibir o establecer límites en la comercialización de un alimento en su territorio cuando existan sospechas fundamentadas sobre la presencia de un contaminante nocivo para la salud pública, de acuerdo con la Cláusula de Salvaguardia [13].

Los límites máximos permitidos para un mismo contaminante varían según el tipo de alimento, las condiciones de proceso y/o conservación, y si está dirigido a personas consideradas como grupo de riesgo. Estos límites están establecidos en el Reglamento (CE) nº 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, que fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios [16], ahora vigente el Reglamento (UE) 2022/617 de la Comisión, de 12 de abril de 2022, con respecto a los niveles de mercurio en pescado y sal.

Este reglamento no es exhaustivo, ya que únicamente incluye una lista comunitaria de contaminantes que podrían representar un riesgo para la salud pública, dejando fuera aquellos contaminantes presentes en todos los alimentos. Sin embargo, la ausencia de un límite máximo registrado para un contaminante específico en un determinado alimento no implica que su presencia sea inexistente; simplemente indica que las cantidades encontradas son tan pequeñas que no representan un riesgo para la salud. La determinación de los límites máximos permitidos se realiza en la Unión Europea, siguiendo las directrices del Comité Permanente de las Plantas, Alimentos y Piensos, así como de la EFSA. La participación de España en este comité está a cargo de la AESAN.

2.2.2 Origen de la contaminación química

La presencia de productos o residuos químicos en los alimentos puede derivar de diversas fuentes. Estas pueden incluir exposición a la contaminación química de origen natural, agrícola, ambiental, durante el procesado de los alimentos o por migración de los envases. Cada una de estas formas se detalla a continuación [17]:

- a) Contaminantes tóxicos naturales.
Estos pueden ser generados por la producción de toxinas por parte de diferentes especies animales o vegetales de manera natural, en respuesta a factores externos como el estrés o el ataque de depredadores. Por ejemplo, la tetradotoxina en animales o el ácido erúxico en vegetales.
- b) Contaminantes tóxicos agrícolas.
Constituyen una seria amenaza para los ecosistemas y la salud humana. En muchos países, el agua utilizada en la agricultura es la principal fuente de contaminación, superando a la industria o la contaminación urbana. Los contaminantes químicos más comunes son los nitratos en acuíferos subterráneos. Además, la intensificación de la producción pecuaria ha conducido a la aparición de nuevos contaminantes debido al aumento del uso de vacunas, antibióticos y promotores hormonales del crecimiento.
- c) Contaminantes tóxicos ambientales.
Son sustancias presentes en el medio ambiente que pueden contaminar los alimentos debido a una manipulación inadecuada. Por ejemplo, metales pesados, dioxinas o policlorobifenilos (PCBs).
- d) Contaminantes tóxicos durante el procesado de los alimentos.
Aunque los alimentos actualmente siguen estándares rigurosos desde el cultivo hasta la venta al consumidor para garantizar su seguridad, se están desarrollando nuevas formas de procesamiento de alimentos cuya seguridad está siendo evaluada. Algunos ejemplos de contaminantes presentes en alimentos son los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs), la acrilamida o los MOSH/MOAH.
- e) Contaminantes tóxicos por migración de envases.
Los envases, ya sean de plástico, metal, vidrio o cartón, tienen la función de proteger y preservar los alimentos. Además, el envase brinda al productor la oportunidad de proporcionar información detallada sobre el alimento, incluyendo su composición, contenido nutricional y características específicas. Sin embargo, el material del envase puede afectar la calidad nutricional y la seguridad del alimento. Por lo tanto, los envases deben cumplir con regulaciones para garantizar la inocuidad y prevenir la migración de compuestos a los alimentos, como aditivos y monómeros no polimerizados de envases plásticos [18].

2.2.3 Metales pesados

Los metales pesados constituyen un grupo de elementos químicos que, al no ser biodegradables, poseen una alta toxicidad para los seres humanos, especialmente cuando la exposición es prolongada en el tiempo. Entre los más perjudiciales se encuentran el cadmio, presente en el medio ambiente debido a fenómenos de erosión o actividad industrial y minera; el mercurio, que surge de la actividad volcánica natural, la minería o las industrias papeleras; el plomo, un contaminante natural utilizado en combustibles, pinturas, barnices y conductos para el agua; y el arsénico, empleado en plaguicidas, medicamentos y cerámicas [11].

La contaminación ambiental representa uno de los principales desafíos para la sociedad del siglo XXI. El cambio climático, exacerbado por las emisiones de gases de efecto invernadero, la degradación de la calidad del aire, la escasez y contaminación de los recursos hídricos disponibles, así como la degradación de los suelos destinados a la agricultura, son factores que contribuyen al deterioro de recursos cada vez más limitados y contaminados. Se estima que la contaminación del agua alcanza alrededor de 2000 millones de metros cúbicos diarios. La presencia de metales pesados en el agua, ya sea de forma natural o causada por la actividad humana, está afectando negativamente a la seguridad alimentaria [19].

Se han detectado trazas de metales pesados como arsénico, mercurio, plomo, zinc, níquel o cadmio en hortalizas, carnes, peces y leche, debido a la movilidad y bioacumulación en fuentes hídricas. Asimismo, se han encontrado metales pesados como el cadmio en moluscos, crustáceos y mariscos. Dependiendo del tipo de metal pesado o de las reacciones químicas y bioquímicas en las que intervienen, los efectos en la salud pueden ser variados, desde afectaciones a órganos vitales hasta diferentes tipos de cáncer [20].

2.2.4 Migración de los envases a los alimentos

La migración de sustancias del envase al alimento constituye una preocupación actual tanto para los fabricantes de envases como para los consumidores en general, y merece ser considerada en este estudio.

El envasado desempeña un papel crucial en la preservación de la calidad y la seguridad de los alimentos. Sin embargo, existe una creciente preocupación debido a que ciertos componentes potencialmente tóxicos para la salud humana pueden transferirse a los alimentos. Aunque la incorporación de nuevos materiales y técnicas de envasado ha resuelto problemas anteriores, también ha planteado nuevos desafíos, ya que es fundamental garantizar que la composición de los materiales no sea tóxica ni susceptible de interactuar con los alimentos.

En el sistema envase-alimento-entorno, la migración es un problema significativo que afecta directamente a la inocuidad y calidad del alimento, así como al proceso de envasado y almacenamiento del mismo.

Usualmente, el término "migración" describe el proceso de difusión que está influenciado por la interacción entre el material del envase y los componentes del alimento [20]. Aunque los polímeros utilizados en la actualidad suelen ser altamente inertes, lo que dificulta la transferencia de masa a los alimentos, existen ciertos componentes minoritarios, como moléculas químicas con un peso molecular muy bajo, que pueden transferirse con cierta facilidad al producto ya envasado [21]. Estos compuestos minoritarios pueden incluir:

- a) Polímeros de bajo peso molecular o monómeros residuales no polimerizados, cuyo origen procede de polimerizaciones deficientes o de la degradación de polímeros durante un proceso térmico.
- b) Aditivos de uso intencionado en el polímero para modificar sus propiedades fisicoquímicas, como es el caso de algunos plastificantes o rellenos.
- c) Sustancias de peso molecular bajo como barnices, compuestos procedentes de películas laminadas, tintas de impresión, etc.

Durante el procesado de las resinas, la polimerización de los monómeros puede no completarse del todo, lo que hace relativamente posible encontrar estas sustancias como contaminantes de alimentos incluidos en estos envases.

Los factores que influyen en la migración de componentes químicos minoritarios a los alimentos incluyen lo siguiente [22]:

- Propiedades fisicoquímicas del material de envasado y de la sustancia migrante.
La composición del material, su resistencia a la degradación y la presencia de barreras aislantes influyen en la migración.
- Naturaleza del alimento.
Algunos alimentos son más solubles que otros, clasificados como acuosos, ácidos, alcohólicos, grasos o secos, lo que determina qué sustancias pueden migrar. Por lo general, los alimentos líquidos o grasos son más susceptibles a la migración.
- Temperatura.
El aumento de la temperatura acelera el proceso de migración, lo que afecta la elección del tipo de envase.
- Tiempo de contacto.
La duración de la exposición del material de envasado al alimento afecta directamente la magnitud de la migración.

La Figura 2.1 proporciona una representación esquemática de la interacción entre el envase, el alimento y el entorno, junto con los factores que afectan al proceso de migración [22]:

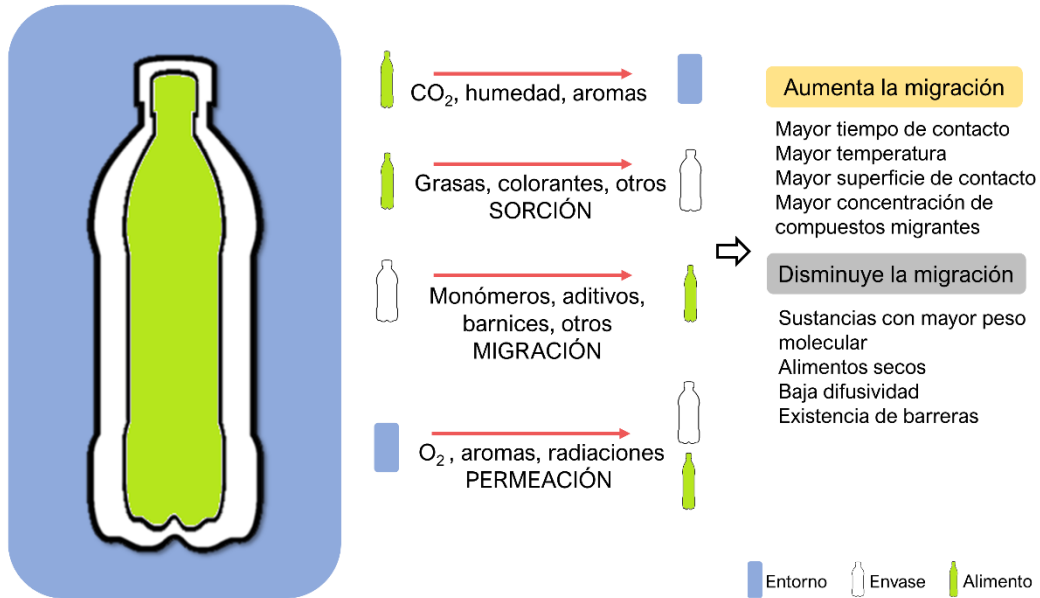


Figura 2.1. Interacción envase-alimento-entorno e influencia de determinados factores en el proceso de migración en los alimentos. Fuente: Elaboración propia.

2.2.5 Envases de polietilén tereftalato (PET)

El polietilén tereftalato (PET) es un material polimérico de la familia de los poliésteres que se obtiene a través de una reacción de policondensación entre el etilenglicol y el ácido tereftálico (TA). Comenzó a producirse en Inglaterra en el año 1941 y fue descubierto por Whinfield y Dickson. Aunque inicialmente su uso en la industria se limitaba a la obtención de fibras, fue dos décadas después cuando se empleó en la fabricación de botellas de plástico. Su producción actual es de 12 millones de toneladas a nivel mundial y su importancia como envase alimentario reside a su mayor inocuidad y manejabilidad, sustituyendo así al policloruro de vinilo (PVC) y vidrio, respectivamente. Además de estas características, presenta otras tales como: reciclable, irrompible, seguro, fuerte, ligero y transparente. Como principal función va a estar la de proteger al producto alimenticio que va a contener, manteniendo su inocuidad y su calidad de forma intacta. No obstante, en la actualidad, su toxicidad está siendo discutida [23].

El PET es un material plástico permitido para entrar en contacto con alimentos y bebidas según al Food and Drug Administration (FDA), en el ámbito internacional y según el Reglamento (UE) 2023/1442 de la comisión de 11 de julio de 2023 por el que se modifica el anexo I del Reglamento (UE) nº 10/2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, en lo que respecta a los cambios en las autorizaciones de sustancias y a la adición de nuevas sustancias [24], como regulación vigente en el ámbito europeo. Sin embargo, existe preocupación por la migración que este tipo de material pueda inocular a los alimentos y, por tanto, aumente la posibilidad de sufrir alguna patología a medio o largo plazo. A continuación, se describe esquemáticamente el proceso de síntesis del PET [23,25]:

a) Síntesis del monómero de poliéster bis-hidroxietyl-tereftalato (BHET).

Puede llevarse a cabo mediante dos reacciones: trans-esterificación de dimetiltereftalato (DMT) y etilenglicol (EG), que se trata de un proceso antiguo y poco usado en la actualidad por la generación de metanol como residuo que provoca más emisiones contaminantes de compuestos volátiles y, por tanto, un mayor impacto ambiental o esterificación del ácido tereftalático (TPA) con etilenglicol (EG), en la que se obtiene agua como residuo.

EG es un líquido incoloro obtenido de la síntesis previa de etileno para, después oxidarse en presencia de catalizadores, dando lugar a óxido de etileno (OE). Este último es altamente reactivo y se convierte en EG mediante la adición de agua. La reacción es exotérmica, liberándose gran cantidad de energía en forma de calor y dióxido de carbono.

TPA es un polvo procedente del petróleo, de color blanco e insoluble en agua. Se obtiene a través de la refinación de la fracción del benceno, tras convertirse en para-xileno. Éste se oxida en presencia de catalizadores, dando lugar a ácido tereftalático crudo, que será purificado para obtener TPA. Las materias primas para la fabricación de TPA pueden ser diversas, al igual que las rutas de obtención. En la actualidad, se busca conseguir una producción más funcional y económica. Algunas de estas rutas pueden ser mediante la oxidación directa del p-xileno; hidrólisis de DMT, que es un componente intermedio en la producción de TPA o la oxidación del tolueno, oxidado y acidificado para obtener TPA.

Con el fin de acelerar el proceso y hacer más eficiente el sistema productivo, las industrias utilizan catalizadores compuestos por antimonio y titanio. Como resultado, en ambos procesos de síntesis, DMT y TPA, se produce el monómero intermedio BHET.

b) Reacción de policondensación del monómero BHET.

La reacción de policondensación del monómero obtenido en la primera fase, también comprende dos etapas: la primera, policondensación en estado fundido (MPP). En esta reacción tiene lugar un aumento del grado de polimerización o de la longitud de la cadena del polímero. El proceso tiene lugar a elevadas temperaturas que oscilan entre los 260 y 290°C, puesto que TPA presenta poca solubilidad en el EG. Además, para que tenga lugar la polimerización es necesario el uso de catalizadores de antimonio, siendo el más común es el trióxido de antimonio (Sb_2O_3) o el triacetato de antimonio. Ambos permiten obtener un grado de esterificación del 90 % (Figura 2.2a).

El proceso tiene lugar en un tanque donde se mezclan TPA, EG y el catalizador, dando lugar a una pasta, que se prepara para ser transferida a un sistema de reactores de esterificación. El EG recuperado vuelve al primer reactor esterificador del proceso, mientras que el agua, en forma de vapor, condensa y se traslada al equipo de tratamiento de aguas residuales.

El monómero BHET generado del equipo de esterificación, es bombeado a los reactores de polimerización. En estos reactores suelen tener lugar los siguientes procesos: procesados con mayor temperatura y menor tiempo de residencia y, al contrario, o procesados con temperatura y residencia media. Durante esta etapa de fundido se genera un polímero de viscosidad entre 0,45 y 0,65 decilitro/gramos y entre 30 y 150 ppm de acetaldehído (Figura 2.2b). El polímero fundido pasa a cristalizarse mediante pelletizado. Este proceso es determinante, influyendo en la siguiente etapa de policondensación a estado sólido (SSP). Densidad, forma, tamaño, contenido en agua o grado de cristalinidad y finos, van a ser características fundamentales del polímero en este punto del proceso.

La segunda, policondensación en estado sólido (SSP). Tiene lugar a una temperatura inferior que en MMP y sus objetivos son la cristalización de la resina de poliéster, el aumento de la viscosidad a 0,75-0,85 decilitro/gramos y la reducción de acetaldehído a menos de 1 ppm. En la eficiencia del sistema de procesado se tienen en cuenta: la temperatura de la reacción, el tamaño y la geometría de los pellets, el peso molecular del prepolímero, el tipo de catalizador, el contenido de la fase cristalina y el tipo de comonómero.

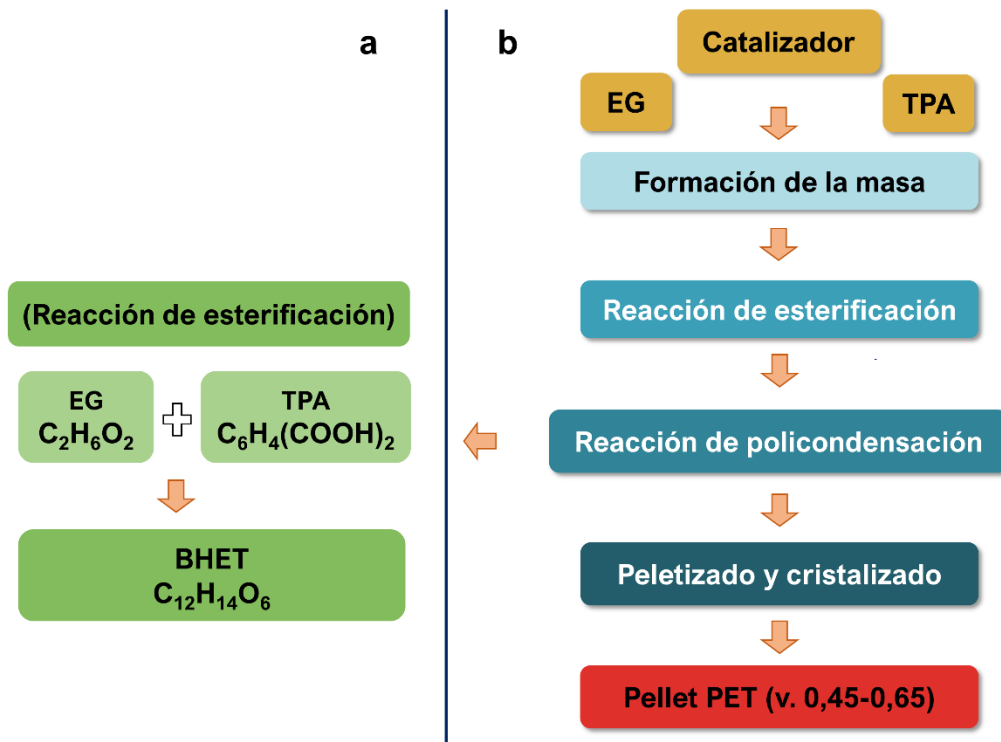


Figura 2.2. a) Reacción de esterificación de monómero bis-hidroxi-etil-tereftalato (BHET), donde (EG) es etilenglicol y (TPA) es ácido tereftalático. b) Reacción de policondensación del monómero BHET, donde (PET) es polietilén tereftalato y (v) es la viscosidad en decilitros/gramo. Fuente: Elaboración propia.

En el año 2022, la producción mundial de plástico alcanzó los 390,7 millones de toneladas, con el PET representando el 6 % del total y el 44 % destinado específicamente a envases plásticos. En el caso de Europa, se produjeron 57,2 millones de toneladas, con un 5,3 % correspondiente al PET y el 39,1 % del total dirigido a envases plásticos [26].

2.2.6 Antimonio (Sb)

El Sb es un elemento químico, cuyo número atómico es 51, que se caracteriza por ser duro, quebradizo y de color blanco azulado. Es escaso en la corteza terrestre y suele emplearse aleado con pequeñas cantidades de diferentes metales que le aportan dureza [27]. Se trata de un catalizador utilizado en la reacción de polimerización para la formación de los envases que tiende a descomponerse durante este proceso tal y como se ha descrito anteriormente. Aunque aparezca como producto de degradación, tiende a ser volátil y

generalmente se encuentra en niveles muy bajos [25]. No obstante, estudios más recientes concuerdan en que el Sb es elemento que más facilidad de migración presenta entre todas las sustancias desde el polietilén tereftalato (PET) al agua, a través de lixiviación [23].

El Sb se puede encontrar en dos formas de oxidación, de forma orgánica e inorgánica, siendo la orgánica la de menor toxicidad y la inorgánica la más tóxica. Como se ha comentado anteriormente, el antimonio es utilizado como catalizador en los procesos de síntesis o polimerización del PET, como trióxido de antimonio (Sb_2O_3). En la reacción química, éste se encarga de aumentar la velocidad de la reacción y, al finalizar la misma, los excesos de Sb se acoplan a la cadena del polímero formando complejos de antimonio-glicano, quedando trazas de Sb_2O_3 libres y sin unión [23].

Desde el punto de vista de su toxicidad, el Sb puede presentar efectos nocivos para la salud pública, dependiendo del tiempo de exposición. Estos efectos perjudiciales pueden ser leves, como irritación en piel y ojos, náuseas, vómitos, dolor abdominal o trastorno del sueño; moderados, tales como la irritación de la boca, garganta y pulmones, causando tos, respiración con silbido, falta de aire y cierto regusto a metálico; o graves, con efectos crónicos sobre la salud, pudiendo ser un precursor carcinógeno humano como el cáncer de pulmón [28].

2.2.7. Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV), o compuestos volátiles de aquí en adelante, son sustancias químicas que contienen carbono en cadena con número inferior a 12 y se evaporan fácilmente a temperatura ambiente. Algunos de estos compuestos se forman de manera natural durante procesos biológicos, como la fermentación o la maduración de alimentos. Otros pueden ser el resultado de reacciones químicas durante el procesamiento o almacenamiento de alimentos, como la oxidación de lípidos o la descomposición de proteínas y carbohidratos. Además, ciertos compuestos volátiles pueden provenir de la contaminación ambiental o de la migración desde materiales de envasado o recipientes. Estos compuestos pueden surgir de una variedad de fuentes, como productos químicos industriales, disolventes, pinturas, productos de limpieza, combustibles, productos de cuidado personal y muchos otros materiales. Los compuestos volátiles pueden tener diversos orígenes, y su presencia en alimentos, productos químicos o materiales pueden depender de varios factores. Es importante tener en cuenta que la presencia y la concentración de estos compuestos pueden variar ampliamente dependiendo de factores como el tipo de alimento, las condiciones de procesamiento y almacenamiento, y las interacciones con otros componentes presentes [29].

Tanto naturales como sintéticos, los compuestos volátiles pueden tener efectos tanto en la salud humana como en el medio ambiente. Algunos compuestos volátiles pueden causar irritación en los ojos, la nariz y la garganta, así como dolores de cabeza,

mareos y otros efectos más graves a largo plazo como daños renales o hígado, en el sistema nervioso central o efectos cancerígenos. Por estas razones, el control y la regulación de los compuestos volátiles son importantes en términos de salud pública y protección ambiental [29].

Centrando la presencia de compuestos volátiles en los materiales de envasado de alimentos fabricados en plástico, pueden contener muchas sustancias que no se agregan intencionalmente y no aparecen en listas de ingredientes permitidos. Estas sustancias comúnmente se conocen como NIAS (sustancias añadidas no intencionalmente). Pueden estar presentes como impurezas en las sustancias utilizadas para hacer el plástico; como intermediarios de reacción formados durante los procesos de polimerización; como productos de descomposición o reacción formados durante la polimerización para hacer el plástico o durante el procesamiento térmico del plástico para hacer el envase. Las NIAS pueden clasificarse en dos categorías: aquellas que son conocidas (como isómeros, intermediarios e impurezas técnicas importantes) y aquellas que son desconocidas o no identificadas (productos de reacción y descomposición junto con las impurezas menores) [30]. Por otro lado, las IAS (sustancias añadidas intencionadamente) son aquellas sustancias que se agregan deliberadamente durante la fabricación de materiales de envasado de alimentos con el propósito de mejorar ciertas propiedades del material, como su resistencia, flexibilidad o barrera a los gases. Estas sustancias suelen estar reguladas y se espera que cumplan con ciertos estándares de seguridad antes de ser utilizadas en contacto con alimentos.

Tanto las NIAS como las IAS pueden ser objeto de evaluación de riesgos, aunque sería justo decir que, hasta la fecha, los reguladores y productores se han centrado principalmente en las IAS y han descuidado en gran medida las NIAS. Sin embargo, las NIAS también son importantes en términos de seguridad alimentaria y protección del consumidor, y es necesario evaluar su impacto potencial en la salud humana y el medio ambiente. Estas sustancias deben evaluarse de acuerdo con los procedimientos internacionales de evaluación de riesgos, sin embargo, no se sabe realmente qué se puede lograr en esta área. Por un lado, puede haber afirmaciones de que prácticamente cada última molécula debe tenerse en cuenta. Por otro lado, algunos afirman que no se puede lograr nada útil y que el problema debería ignorarse [30]. En otras áreas de aplicación donde se utilizan polímeros, las impurezas, la degradación y los productos de reacción juegan un papel importante. Muchos polímeros contienen aditivos de procesamiento y/o estabilizadores para mantener la vida útil del polímero durante su uso. Debido a diferentes condiciones externas, como el procesamiento y el envejecimiento, los polímeros y los aditivos se degradan y se formarán productos de degradación [30].

Concretamente el análisis de envases de PET, revela la presencia de compuestos volátiles producidos por reactivos y aditivos utilizados inicialmente y, aunque el PET es considerado altamente inerte en comparación con otros tipos de plásticos, varios estudios han demostrado la presencia de NIAS en agua embotellada como aldehídos de cadena

media, cetonas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y terpenos [31]. Si bien, además de los riesgos citados anteriormente derivados de la presencia de compuestos volátiles en alimentos, éstos pueden causar problemas indeseables y cambios en las propiedades sensoriales de los alimentos envasados [32]. Analíticamente, la detección de compuestos volátiles se suele comparar con análisis sensoriales. Como ejemplo, el sabor es un término utilizado para describir la pérdida de calidad de un alimento envasado, debido a que los sabores volátiles son absorbidos por el envase o se produce el efecto inverso, el alimento absorbe sabores indeseables del material de embalaje. La sorción de aromas alimentarios, especialmente mediante envases de plástico, generalmente se percibe como un factor importante que contribuye a la alteración de la calidad de la mayoría de los alimentos durante el almacenamiento [33].

Estudios previos analizaron compuestos carbonílicos como el formaldehído y el acetaldehído sobre la lixiviación de botellas PET en agua potable. Estos compuestos se generan como resultado de la degradación termomecánica y termooxidativa del PET. Se han establecido valores de Límite Máximo Específico (SML) para el formaldehído en 15 mg/kg y para el acetaldehído en 6 mg/kg. El acetaldehído, siendo un compuesto volátil, se ha identificado como genotóxico en diversos sistemas biológicos y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) lo ha clasificado como un posible carcinógeno humano. Por otro lado, el formaldehído ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a su genotoxicidad, causando daño en el ADN y los cromosomas en una amplia gama de organismos. La IARC lo ha clasificado como carcinógeno de clase 1. Para reducir la concentración de acetaldehído, se utiliza un agente secuestrante conocido como 2-aminobenzamida o antranilamida. El Reglamento (UE) 10/2011 (y sus posteriores modificaciones) estableció un límite de 6 mg/kg de alimento para el acetaldehído en envases de PET. Además de su toxicidad, el acetaldehído puede afectar las características organolépticas del agua, con un umbral de sabor de 10 µg/L (retronasal) y 25 µg/L (ortonasal), por lo que se considera un objetivo importante para mantener la calidad del agua mineral natural [23].

Además de estos dos compuestos predominantes, la literatura llevó a cabo estudios en los que detectó otros compuestos volátiles en botellas PET de agua tales como butanal o nonanal [34]. Sin embargo, a pesar de que se han llevado a cabo estudios que informaron de la presencia de compuestos volátiles en aceites vegetales comestibles, estos se centraron en investigar mayormente la degradación de los propios aceites o en si los envases plásticos utilizados para almacenarlos podrían liberar compuestos que los contaminaran y afectaran a su calidad y seguridad alimentaria. En este caso, no se ha hecho hincapié en la identificación de compuestos volátiles específicos que procedieran de la migración del envase de PET, en sus características ni en la situación morfológica y termoquímica en la que deberían encontrarse los envases para dar lugar a la migración de estos compuestos.

2.3 ACEITES VEGETALES. ASPECTOS GENERALES

A nivel mundial, los aceites vegetales son una parte importante de la dieta y la economía. Estos aceites se utilizan tanto para consumo humano como para aplicaciones industriales, y el sector de la producción de aceites vegetales está en constante expansión. Según datos del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), la producción global de oleaginosas para la temporada 2022/2023 se situó en 218 Mt. De este total, aproximadamente el 60 % correspondió a la soja, cerca del 13 % a la colza y casi el 8 % al girasol. El resto se distribuyó entre semillas de algodón, maíz, cacahuete y palma. Se estimó que la producción de colza para la campaña 2022/23 aumentó aproximadamente un 2 % en comparación con la temporada anterior, alcanzando cerca de 31,8 Mt. En cuanto al girasol, la producción para la temporada 2022/23 duplicó la alcanzada en la década anterior con 20,4 Mt. Haciendo referencia al consumo, actualmente el aceite de palma constituye alrededor del 35,5 % del consumo mundial de aceites vegetales, seguido por el aceite de soja con aproximadamente el 28,2 %, el aceite de colza con alrededor del 14,6 %, y el aceite de girasol con cerca del 9,4 %. Estos cuatro aceites vegetales representan el 87,7 % del consumo global de aceites vegetales. El resto lo conforman otros aceites vegetales como maíz, cacahuete, algodón y oliva [35].

En la Unión Europea, la producción total de semillas oleaginosas alcanzó los 32,9 Mt en la campaña 2022/23, siendo la colza la oleaginosa más cultivada. Para este período, la superficie cultivada superó ligeramente los diez millones de hectáreas, mostrando un aumento del 2 % respecto a la campaña anterior, aunque representó una disminución del 5 % en comparación con la media histórica. La producción de colza fue de 19,4 Mt, seguida por el girasol con 10,18 Mt y la soja con 2,87 Mt [35]. En cuanto a los aceites de oliva, la Unión Europea se posiciona como líder en producción, consumo y exportación. Aproximadamente el 67 % del suministro global de aceite de oliva proviene de la Unión Europea. En los países mediterráneos del bloque comunitario, alrededor de 4 millones de hectáreas están dedicadas al cultivo de olivos en diversos tipos de plantaciones, incluyendo tradicionales, intensivas y superintensivas. En el año 2023, la Unión Europea se destacó como el principal consumidor mundial de aceite de colza, aceite de girasol y aceite de oliva, con volúmenes de consumo de 10 Mt, 5,5 Mt y 1,5 Mt, respectivamente [36].

En España, la producción de semillas es clave a nivel global y europeo, sobre todo en el caso de girasol, la colza y la soja, tal y como se destaca en el avance del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA) de finales de 2023, con cifras de 868,1 miles de toneladas, 185,8 miles de toneladas y 7,2 miles de toneladas, respectivamente [37]. En cuanto al consumo, el aceite de girasol se erige como uno de los favoritos entre los aceites vegetales, con cerca del 33 % de la cuota de mercado, según los datos de la Asociación Nacional de Industriales Envasadores y Refinadores de Aceites Comestibles (ANIERAC). Su atractivo radica en su accesibilidad económica, gracias a costos de producción y obtención inferiores, en comparación con opciones como los aceites de oliva. Estos últimos representan el 60 % del total de aceites vegetales consumidos en España, mientras que el

7 % restante corresponde a otros aceites de semillas como el maíz, la soja o la colza, que ganan popularidad debido a su precio más competitivo [38]. Según datos del MAPA, el consumo en noviembre de 2023 incluyó 342 mil litros de aceite de oliva (distribuidos equitativamente entre aceites de oliva vírgenes y aceite de oliva), 128 mil litros de aceite de girasol, 475 litros de maíz y 9 mil litros de aceite de semillas (posiblemente colza) [37].

En este contexto, el PET emerge como el principal tipo de envase para aceites de semillas comestibles, como el aceite de girasol, maíz, soja y colza. Su popularidad se fundamenta en la resistencia a la grasa y los aceites, ligereza, transparencia y capacidad para preservar la frescura del producto. A nivel global, cerca del 70 % de los aceites vegetales comestibles se envasan en PET, gracias a estas ventajas aprovechadas por las industrias dedicadas al envasado de aceites vegetales comestibles. Si bien este porcentaje puede variar según la región y las preferencias del mercado, el PET sigue siendo el tipo de envase más utilizado en esta industria. En los últimos 5 años, se han empleado más de 115 mil toneladas de envases PET para aceites en Europa y 20 mil toneladas en España [39]. En la Figura 2.3 se resumen de forma esquematizada todos los datos aportados en este apartado.

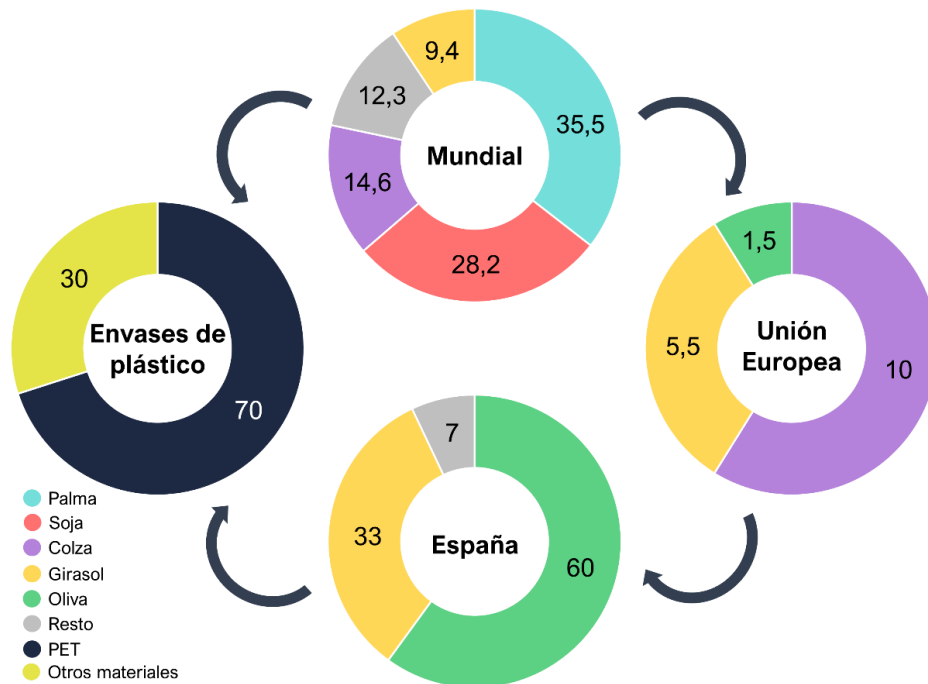


Figura 2.3. Datos de consumo de los diferentes aceites vegetales comestibles a nivel mundial, europeo y nacional y datos de producción de envases PET alimentarios. Donde: Mundial, España y Envases de plástico están expresados en porcentaje (%); Unión Europea está expresado en millones de toneladas (Mt). Fuente: Elaboración propia.

2.3.1 Proceso de obtención de los aceites de semillas

La materia prima de los aceites vegetales son semillas y frutos oleaginosos. Sin embargo, su estructura y composición variadas condicionan el proceso de obtención del aceite. En su mayoría, estos aceites contienen aproximadamente un 95 % de triglicéridos, que son triésteres formados por la reacción de ácidos grasos, junto con un 5 % de ácidos grasos libres, esteroides, ceras y otros componentes minoritarios. Por lo tanto, los aceites vegetales son ésteres producidos por la unión de ácidos grasos con glicerol [40].

En el proceso de obtención de aceites vegetales, se siguen varias etapas que permiten obtener un producto apto para el consumo y su posterior envasado. Aunque los métodos de obtención se adaptan a la semilla específica, las etapas principales del proceso son las siguientes:

- a) Primera etapa. Preparación del producto [41].
 - i. Limpieza y secado: Se eliminan impurezas mediante flotación por aire o separadores magnéticos, controlando la humedad para prevenir la degradación.
 - ii. Preparación mecánica: Se controla el tamaño de las partículas de la materia prima y se calienta para asegurar una cocción adecuada.
 - iii. Prensado: Las semillas se prensan para separar el aceite de la masa, obteniendo una torta proteica.
 - iv. Descascarado: Se separa la parte externa de la materia prima después de la extracción del aceite.

- b) Segunda etapa. Extracción por disolventes [41].
 - v. Extracción: Las hojuelas y pastas se rocían con una mezcla de hexano y aceite, obteniendo harinas desgrasadas y micela.
 - vi. Desolventización: Se retira el hexano de la harina desgrasada.
 - vii. Destilación de la micela: Se separa el disolvente utilizado en la extracción y luego del aceite por evaporación.
 - viii. Recuperación del disolvente: Se recupera el disolvente para su reutilización.
 - ix. Tratamiento de harina: Después de quitarle los solventes, la harina final pasa por un proceso adicional de molienda y pelletización para ajustar su tamaño de grano según lo deseado o para reducir su volumen para facilitar su transporte.

- c) Tercera etapa. Refinación de los aceites vegetales [41].

Este procedimiento es esencial para obtener un aceite adecuado para el consumo y posterior envasado. Se distinguen dos tipos de refinación:

 - Refinación física: Este proceso implica la eliminación de las gomas presentes en el aceite mediante el desgomado, junto con la eliminación de ácidos grasos libres mediante desodorización. Se caracteriza por ser más respetuoso con el medio

ambiente y se recomienda especialmente para aceites crudos con una baja alteración intrínseca.

- Refinación química: En esta modalidad, se lleva a cabo la neutralización química de los ácidos grasos libres utilizando sosa cáustica. El jabón y las gomas generadas durante este proceso se separan por centrifugación. Aunque es un procedimiento más agresivo, suele ser más efectivo en términos de resultados.

Las etapas del proceso de refinación son las siguientes:

- x. Desgomado: Se eliminan fosfolípidos y glicolípidos disueltos en el aceite.
- xi. Neutralización: Se eliminan sustancias indeseables mediante el tratamiento con álcali.
- xii. Destilación: Se neutralizan los ácidos grasos libres por destilación.
- xiii. Lavado: Se retira el jabón en suspensión mediante lavados con agua caliente.
- xiv. Blanqueo: Se utilizan arcillas decolorantes para eliminar sustancias que aportan color al aceite.
- xv. Winterización o fraccionamiento: Se separa la fracción sólida del aceite expuesto a baja temperatura.
- xvi. Desodorización: Se destila el aceite para eliminar compuestos que generan malos olores.
- xvii. Filtración: Se filtra el aceite para retener impurezas.
- xviii. Descerado: Se eliminan ceras con diferente punto de fusión.
- xix. Adición de antioxidantes: Se añaden antioxidantes para prevenir la oxidación durante el almacenamiento. Estos aditivos, como el E-320 (BHA o hidroxí-anisol-butílado) y el E-321 (BHT o hidroxí-tolueno-butílado), son derivados del hidrocarburo tolueno.

Estos procesos pueden variar dependiendo de la calidad del producto final deseado y del estado de la materia prima. Del mismo modo, se podrá optar por elegir refinación física o refinación química en función de estas características. En la Figura 2.4, se muestra el proceso de obtención de aceites vegetales.

Como particularidad final en este apartado, es relevante mencionar los aceites de oliva. Todo el proceso descrito hasta ahora se ha enfocado en la obtención de aceites de semillas como girasol, maíz, colza, soja, entre otros. Sin embargo, los aceites de oliva “no vírgenes” se derivan del aceite de oliva virgen lampante, el cual se extrae genuinamente en la almazara, pero presenta defectos fisicoquímicos y organolépticos que exceden los límites establecidos por la normativa, lo que lo hace no apto para el consumo. Esto implica que el aceite de oliva virgen lampante, junto con el aceite de oliva crudo extraído del alpeorujó de la almazara, debe someterse a un proceso de refinación similar al mencionado en este apartado. Durante este proceso, el aceite de oliva refinado pierde vitaminas y antioxidantes naturales, lo que reduce su valor nutricional, requiriendo la adición de una proporción de aceite virgen para ser envasado y comercializado. Ésto significa que la calidad nutricional y organoléptica del aceite refinado será considerablemente inferior a la de los aceites de oliva vírgenes extraídos físicamente en las almazaras.

Introducción

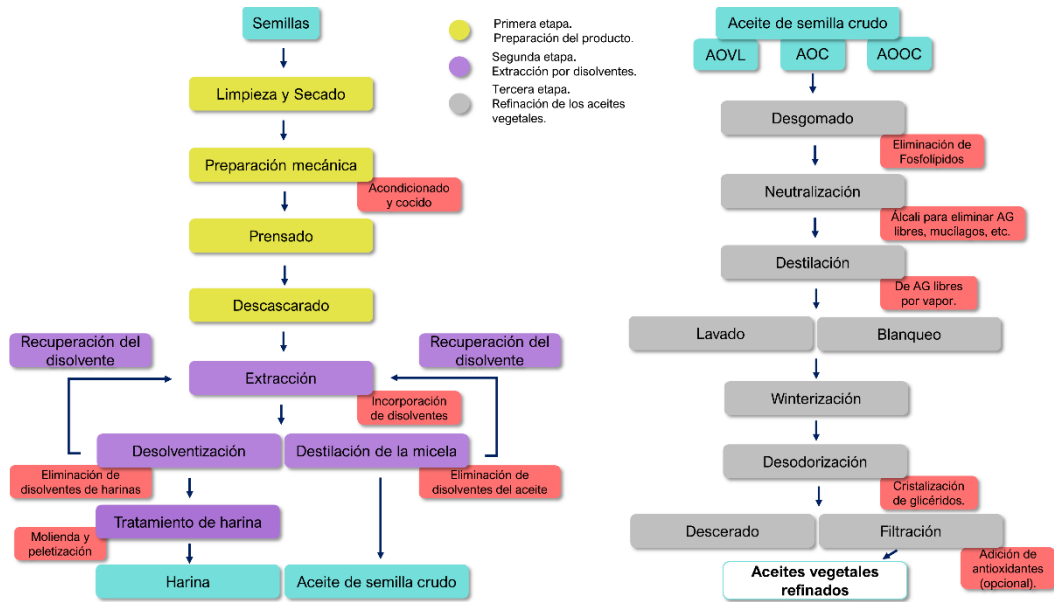


Figura 2.4. Proceso de obtención de los aceites de semillas englobando todas las etapas: preparación del producto, extracción por disolventes y refinación de los aceites vegetales. Donde: AOVL, es aceite de oliva virgen lampante procedente de la almazara; AOC, es aceite de oliva crudo procedente del subproducto de almazara (alpeorju), en una primera extracción sin disolventes; AOO, es aceite de orujo de oliva crudo procedente del subproducto de almazara (alpeorju), en una segunda extracción por disolventes; AG, es ácidos grasos. Fuente: Elaboración propia.

2.3.2 Proceso de obtención del aceite de oliva virgen

A continuación, se describen las etapas y procesos para la obtención del aceite de oliva virgen, incluyendo las condiciones óptimas para cada fase [42,43]:

a) Recolección de aceituna.

El fruto debe ser recolectado en el momento óptimo de maduración, generalmente cuando han alcanzado su color característico y antes de que comience a caerse del árbol. Este periodo es conocido como envero y suele coincidir con el fin de la lipogénesis o proceso de formación del aceite.

b) Limpieza.

La limpieza se realiza para eliminar cualquier impureza superficial, como tierra, residuos vegetales o restos de pesticidas. Se puede realizar un lavado suave o “ducha” con agua limpia.

c) Molienda.

El fruto es triturado para formar una pasta homogénea que facilite la extracción del aceite. La temperatura durante la molienda debe ser controlada para evitar el calentamiento excesivo de la pasta, lo que podría afectar la calidad del aceite. La temperatura óptima suele estar rondando entre los 20 °C o 25 °C.

d) Batido.

El batido se realiza para separar el aceite de oliva de los sólidos y el agua presentes en la pasta de aceituna. También, para mejorar la unión de las microgotas de aceite. La duración y la intensidad del batido deben ajustarse para garantizar una extracción eficiente del aceite, sin causar daños en las características sensoriales del producto final.

e) Extracción del aceite.

El método más actual para extraer el aceite de la pasta de aceituna es la centrifugación. En ella, se deben ajustar la velocidad y el tiempo de centrifugado para lograr una separación eficiente de los componentes de la pasta.

f) Decantación.

Después de la extracción, el aceite de oliva se separa del agua y otros residuos mediante decantación en tanques específicos. Las condiciones óptimas de decantación incluyen temperaturas moderadas y tiempos adecuados para permitir una separación completa de las fases. Es un paso opcional.

g) Filtración.

El aceite de oliva virgen se filtra para eliminar cualquier partícula sólida o impureza que pueda afectar su claridad y estabilidad. Se recomienda utilizar filtros adecuados que no alteren las características sensoriales del aceite.

h) Almacenamiento.

El aceite de oliva virgen debe almacenarse en recipientes de acero inoxidable u otros materiales inertes, protegidos de la luz y el calor. Las condiciones óptimas de almacenamiento incluyen temperaturas frescas y estables, así como una baja exposición al oxígeno para preservar la frescura y calidad del aceite.

Los aceites de oliva obtenidos se dividen en tres categorías:

i. Aceite de oliva virgen extra.

Como parámetros destacados, químicamente y sensorialmente, el producto final debe tener menos de 0,8 % de acidez libre (entre otros parámetros importantes) y no debe presentar defectos organolépticos.

ii. Aceite de oliva virgen.

Este tipo de aceite debe tener una acidez entre 0,8 % y 2,0 % y puede presentar ciertos defectos organolépticos que no superen 3,5 puntos en una escala lineal no numérica de 0 a 10, que lo excluyen de la categoría de virgen extra.

iii. Aceite de oliva virgen lampante.

Este tipo de aceite tiene una acidez mayor al 2,0 y presenta defectos organolépticos superiores a 3,5 (o tiene ausencia de “frutado” limpio). En este caso, este aceite no es apto para el consumo directo y habría que refinarlo tal y como se ha indicado anteriormente antes de poder consumirlo.

En la Figura 2.5, se muestra el proceso de obtención del aceite de oliva virgen:

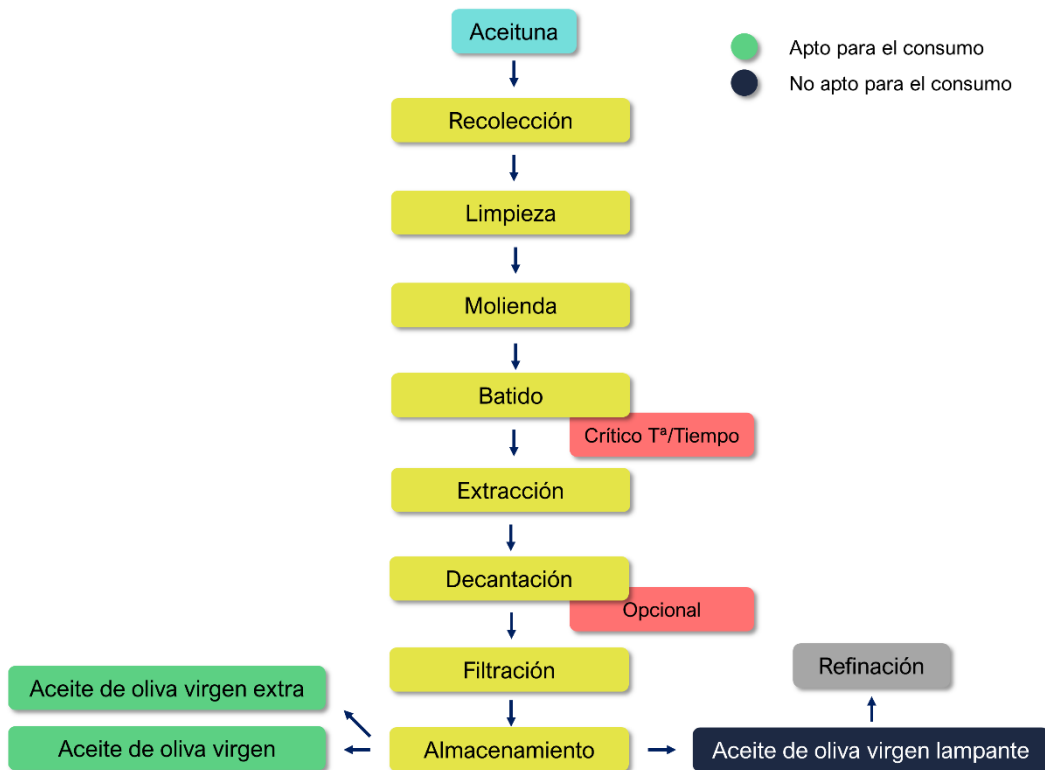


Figura 2.5. Proceso de obtención del aceite de oliva virgen englobando todas las etapas: recolección, limpieza, molienda, batido, extracción, decantación, filtración y almacenamiento. Se muestran los tipos de aceites obtenidos según la calidad. Fuente: Elaboración propia.

2.4 LEGISLACIÓN

A continuación, se presenta el marco legislativo original y vigente en la actualidad relativo a la presencia de contaminantes en productos alimenticios, la presencia de metales pesados en productos alimenticios y en aceites vegetales comestibles, las materias primas y coadyuvantes tecnológicos destinados a entrar en contacto o formar parte de los alimentos, siguiendo un orden cronológico desde el ámbito europeo hasta el nacional (Figura 2.6). En este contexto, es importante señalar que los Reglamentos son dictámenes vinculantes de cumplimiento obligatorio para los países miembros, mientras que las Directivas establecen objetivos que deben ser cumplidos por los Países Miembros, aunque la elaboración de las leyes correspondientes es competencia de cada país. Por otro lado, las Recomendaciones no tienen carácter vinculante, pero ofrecen orientación y sugerencias sobre las acciones a seguir, sin imponer obligaciones legales.

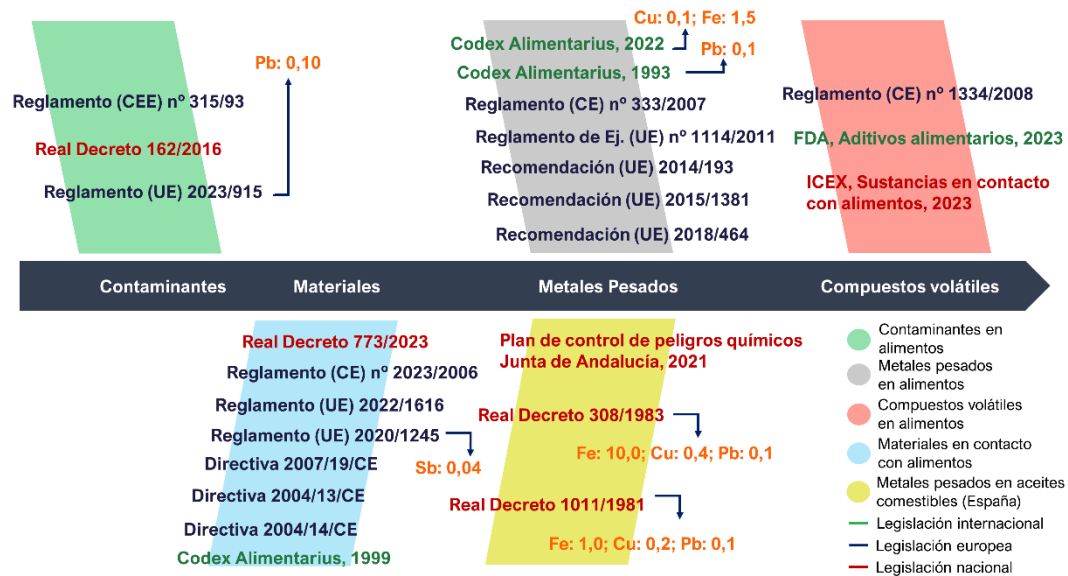


Figura 2.6. Perspectiva cronológica del marco legislativo internacional, nacional y europeo, aplicado a la presencia de metales pesados en grasas y aceites vegetales comestibles. Donde: Pb, es plomo; As, es arsénico; Fe, es hierro; Cu, es cobre, expresados en mg/kg. Fuente: Elaboración propia.

2.4.1 Contaminantes en alimentos

- Reglamento (CEE) nº 315/93, del Consejo, de 8 de febrero de 1993, por el que se establecen procedimientos comunitarios en relación con los contaminantes presentes en los productos alimenticios. (Vigente; versión consolidada 07.08.2009).

- Decisión 74/234/CEE, de la Comisión, de 16 de abril de 1974, relativa a la creación de un Comité científico de la alimentación humana. (Derogada).
Real Decreto 162/2016, de 25 de abril, por el que se deroga el Real Decreto 1118/1998, de 5 de junio, por el que se establece el procedimiento de cooperación con la Comisión Europea en materia de examen científico de las cuestiones relacionadas con productos alimenticios. (Vigente).
- Reglamento (CE) n° 1881/2006, de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por la que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en productos alimenticios. Se especifica el valor límite de plomo (Pb), expresado en mg/kg, para grasas y aceites en 0,10. (Derogada).
Reglamento (UE) 2023/915 de la Comisión de 25 de abril de 2023 relativo a los límites máximos de determinados contaminantes en los alimentos y por el que se deroga el Reglamento (CE) n° 1881/2006. (Vigente; versión consolidada 10.08.2023).

2.4.2 Metales pesados en alimentos

- Directiva 2001/22/CE, de la Comisión, de 8 de marzo de 2001, por la que se fijan métodos de toma de muestras y de análisis para el control oficial del contenido máximo de plomo, cadmio, mercurio y 3-MCPD en productos alimenticios. (Derogada).
Directiva 2004/16/CE, de la Comisión, de 12 de febrero de 2004, por la que se fijan métodos de toma de muestras y de análisis para el control oficial del contenido máximo de estaño en alimentos enlatados. (Derogada).
Reglamento (CE) n° 333/2007 de la Comisión, de 28 de marzo de 2007, por el que se establecen los métodos de muestreo y análisis para el control oficial de los niveles de plomo, cadmio, mercurio, estaño inorgánico, 3-MCPD y benzo(a)pireno en los productos alimenticios. (Vigente, versión consolidada 01.01.2023).
- Reglamento (CE) 601/2008, de la Comisión, de 25 de junio de 2008, relativa a las medidas de protección aplicables a determinados productos de pesca importados de Gabón y destinados al consumo humano. (Derogada).
Reglamento de Ejecución (UE) n° 1114/2011 de la Comisión, de 4 de noviembre de 2011, por el que se deroga el Reglamento (CE) n° 601/2008 relativo a las medidas de protección aplicables a determinados productos de la pesca importados de Gabón y destinados al consumo humano. (Vigente).
- Recomendación (UE) 2014/193, de la Comisión, de 4 de abril de 2014, sobre la reducción de la presencia de cadmio en productos alimenticios. (Vigente).
- Recomendación (UE) 2015/1381, de la Comisión, de 10 de agosto de 2015, sobre el control de arsénico en los alimentos. (Vigente).

- Recomendación (UE) 2018/464, de la Comisión, de 19 de marzo de 2018, relativa al control de metales y yodo, en las algas marinas, las plantas halófilas y los productos a base de algas marinas. (Vigente).
- Otras recomendaciones internacionales:
 - Codex Alimentarius. Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias. Comisión del Codex Alimentarius. 21º periodo de sesiones, Roma, 28 de junio-12 de julio de 1993. Informe de la 14ª reunión del Comité del Codex sobre grasas y aceites. Londres, Reino Unido, 27 de septiembre-1º de octubre de 1993. “Las grasas vegetales comestibles deberán estar exentas de metales pesados en cantidades que puedan representar un peligro para la salud humana”. Se especifica el valor límite de plomo (Pb) en 0,1 (expresado en mg/kg).
 - Codex Alimentarius. Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias. Comisión del Codex Alimentarius. Cuadragésimo quinto período de sesiones. Sede de la FAO, Roma (Italia). 21-25 de noviembre y 12 y 13 de diciembre de 2022. CX/CAC 22/45/13. Niveles máximos (NM) para aceites comestibles refinados de origen vegetal. Se especifica el valor límite para el cobre (Cu) en 0,1 y para el hierro Fe en 1,5 (expresado en mg/kg), incluido previamente en los Codex Alimentarius CXS 19-1981 y CXS 210-1999.

2.4.3 Metales pesados en grasas y aceites vegetales comestibles en España

- Real Decreto 1011/1981, de 10 de abril, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de grasas comestibles (animales, vegetales y anhidras), margarinas, minarinas y preparados grasos. Se especifican los siguientes valores límite (expresados en mg/kg) para grasas comestibles: hierro (Fe) 1,0; cobre (Cu) 0,2; plomo (Pb) 0,1.
- Real Decreto 308/1983, de 25 de enero, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria de aceites vegetales comestibles. Se especifican los siguientes valores límite (expresados en mg/kg) para aceites vegetales comestibles: hierro (Fe) 10,0; cobre (Cu) 0,4; plomo (Pb) 0,1.
- Plan de control de peligros químicos en productos alimenticios (Junta de Andalucía, 10.05.2021).

2.4.4 Compuestos volátiles en alimentos

En este apartado es importante tener en cuenta que la mayoría de las regulaciones alimentarias se centran en la seguridad alimentaria en general y en la evaluación del riesgo

de los aditivos y componentes alimentarios en su conjunto, en lugar de en compuestos volátiles individuales y específicos como los identificados en este estudio. Las regulaciones más importantes en materia de aditivos y otras sustancias en contacto con alimentos, son las siguientes:

- Reglamento (CE) nº 1334/2008 del parlamento europeo y del consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre los aromas y determinados ingredientes alimentarios con propiedades aromatizantes utilizados en los alimentos y por el que se modifican el Reglamento (CEE) nº 1601/91 del Consejo, los Reglamentos (CE) nº 2232/96 y (CE) nº 110/2008 y la Directiva 2000/13/CE. (Vigente).
- Food and Drug Administration (FDA). Capítulo 21 del Código de Regulaciones Federales, en materia de aditivos en alimentos en EE. UU.
- España Exportación e Inversiones (ICEX). Oficina Económica y Comercial de la Embajada de España en Washington DC. “Guía de sustancias en contacto con alimentos en EE.UU” y “Sustancias en contacto con alimentos (FCS) en EE.UU.”.

2.4.5 Materiales en contacto con alimentos

- Directiva 2004/13/CE de la Comisión, de 29 de enero de 2004, por la que se modifica la Directiva 2002/16/CE relativa a la utilización de determinados derivados epoxídicos en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios. (Vigente).
- Directiva 2004/14/CE de la Comisión, de 29 de enero de 2004, por la que se modifica la Directiva 93/10/CEE relativa a los materiales y objetos de película de celulosa regenerada destinados a entrar en contacto con productos alimenticios. (Vigente).
- Directiva 2007/19/CE de la Comisión, de 30 de marzo de 2007, por la que se modifican la Directiva 2002/72/CE relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios y la Directiva 85/572/CEE del Consejo por la que se determina la lista de los simulantes que se deben utilizar para controlar la migración de los componentes de los materiales y objetos de material plástico destinados a entrar en contacto con los productos alimenticios. (Vigente).
- Reglamento (UE) 2020/1245 de la Comisión de 2 de septiembre de 2020 por el que se modifica y corrige el Reglamento (UE) nº 10/2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. Se especifica el valor límite (expresado en mg/kg) de antimonio (Sb) 0,04. (Vigente).

- Reglamento (UE) 2022/1616 de la Comisión de 15 de septiembre de 2022 relativo a los materiales y objetos de plástico reciclado destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 282/2008. (Vigente; versión consolidada 20.09.2022).
- Reglamento (CE) nº 2023/2006 de la Comisión, de 22 de diciembre de 2006, sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. (Vigente; versión consolidada 17.04.2008).
- Real Decreto 846/2011, de 17 de junio, por el que se establecen las condiciones que deben cumplir las materias primas a base de materiales poliméricos reciclados para su utilización en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. (Derogada).
- Real Decreto 773/2023, de 3 de octubre, por el que se regulan los coadyuvantes tecnológicos utilizados en los procesos de elaboración y obtención de alimentos. (Vigente; versión consolidada 04.10.2023).
- Otras recomendaciones internacionales:
 - Codex Alimentarius. Principios generales de higiene de los alimentos. CXC 1-1969. Adoptados en 1969. Enmendados en 1999. Revisados en 1997, 2003, 2020, 2022. "Código de Prácticas para Materiales Plásticos en Contacto con Alimentos".
 - Food and Drug Administration (FDA). "Código de Regulaciones Federales (CFR) Título 21, Parte 177 establece los requisitos para los materiales poliméricos".

2.5 ANTECEDENTES

Como ya se ha ido introduciendo, la calidad y estabilidad de los aceites vegetales pueden verse afectadas de forma significativa por las condiciones de temperatura y almacenamiento, así como por el tipo de envase utilizado. El aumento de la temperatura durante el almacenamiento puede acelerar la oxidación de los aceites, afectando a su calidad y a su vida útil. Por otro lado, los periodos de almacenamiento prolongados con temperaturas no controladas pueden aumentar la posibilidad de migración de compuestos químicos del envase al aceite. Estas preocupaciones han sido estudiadas previamente por otros autores que se interesaron por la influencia que estas variables podían tener en los aceites vegetales comestibles y sus respectivos envases. A continuación, se detalla cronológicamente cuáles han sido las líneas de estudio más relevantes en este sentido.

2.5.1 Influencia de las condiciones de temperatura y almacenamiento en las características de los aceites vegetales comestibles

En la Tabla 2.1 se recogen aquellos estudios previos que analizaron diferentes aceites vegetales comestibles sometidos a diferentes tratamientos térmicos y de exposición en el tiempo. Comenzando por el aceite de oliva virgen, en los primeros estudios realizados por la comunidad científica se investigó la evolución de los parámetros de calidad y vida útil de aceite de oliva virgen bajo diferentes condiciones de almacenamiento. Estas investigaciones abarcaron un período de tiempo estimado de 12 meses y se llevaron a cabo durante el almacenamiento en botellas, así como en tanques de almazaras [44–46]. Los resultados de estos estudios contribuyeron a una comprensión más profunda del proceso de autooxidación, aunque no llegaron a conclusiones definitivas.

En las últimas décadas, varios autores han investigado la calidad del aceite de oliva virgen y sus componentes antioxidantes naturales. Se han estudiado aspectos como la alteración de su composición ácida, los componentes minoritarios y la actividad antioxidante. Estos estudios han analizado la evolución de los componentes minoritarios y los índices de oxidación durante períodos prolongados de almacenamiento a temperatura ambiente y en la oscuridad. Se ha evaluado la relación entre la composición inicial y el tiempo necesario para alcanzar los límites establecidos por el Reglamento de la UE para los parámetros de calidad [47,48]. Además, se ha investigado el efecto de diferentes tipos de extracción en los parámetros de calidad del aceite de oliva virgen durante períodos de almacenamiento prolongado. Otros estudios se han centrado en la capacidad oxidativa del aceite de oliva virgen bajo condiciones forzadas de temperatura durante varios meses [49–51]. Además, diversos autores han comparado el efecto del almacenamiento a temperaturas extremadamente bajas con el almacenamiento a temperatura ambiente en la composición fenólica y el perfil aromático del aceite de oliva virgen extra durante períodos prolongados. Se ha encontrado que las muestras conservadas a temperaturas bajas mostraron variaciones significativas más lentamente en comparación con aquellas almacenadas a temperatura ambiente [52].

Estudios más recientes sobre este tipo de aceite se han centrado aún más en las condiciones de almacenamiento y cómo pueden afectar éstas al comportamiento intrínseco de diferentes variedades de aceite de oliva virgen extra, como es el caso de *Picholine M.*, *Arbequina*, *Hojiblanca*, *Picual* o *Koroneiki* [43,53–55]. Estos autores anteriores también han ajustado las condiciones térmicas de los ensayos para comprobar la evolución de los aceites. Otros autores han centrado sus estudios en simulaciones de transporte [56], vida útil [57] o influencia del oxígeno [58].

Con respecto al estudio de la degradación de aceites de oliva (refinado con una fracción de oliva virgen), girasol, maíz y colza, que han pasado por un proceso de refinación previo, en términos de tratamientos térmicos y exposición prolongada en el tiempo, los antecedentes han sido escasos. Además, la mayoría de estos estudios se han centrado en el uso de los aceites para pruebas de procesos de fritura en la cocina. Como resultado, la

literatura relacionada con estos tipos de aceites se ha enfocado principalmente en la estabilidad frente a altas temperaturas, en lugar de estudiar las condiciones térmicas y de almacenamiento prolongado para su consumo en crudo. En el caso del aceite de oliva, estudios previos se han centrado en frituras a temperaturas entre 170 °C y 185 °C [59–61], mientras que también existen estudios de enriquecimiento en antioxidantes de estos aceites y su comportamiento frente a la oxidación [61]. Los aceites de semillas, girasol, maíz y colza, se emplearon en estudios de estabilidad durante procesos de fritura de diversos alimentos. Sin embargo, también se llevaron a cabo investigaciones en las que se enriquecieron estos aceites con diferentes compuestos para agregarles cualidades adicionales a productos que habían sido mayormente neutralizados durante el proceso de refinación. En este caso, algunos autores estudiaron la estabilidad oxidativa de aceites de girasol enriquecidos con aceites esenciales [62], mientras que otros investigaron aceites de maíz enriquecidos con antioxidantes con el mismo propósito [63].

Basándose en la falta de estudios previos sobre la degradación de estos aceites cuando se almacenan en envases de PET y la posible influencia desde el punto de vista de la migración de estos envases plásticos sometidos a temperaturas elevadas, así como de procesos de almacenamiento prolongados, este trabajo persigue simular estas condiciones en los aceites de semillas y de oliva más consumidos. Para lograr esto, se han elegido aceites de semillas de girasol, maíz y colza, así como aceites de oliva virgen extra y oliva procedentes de refinación, envasados en botellas de PET comerciales y almacenados en envases de PET aptos para uso alimentario. Esto permite imitar las condiciones de almacenamiento, conservación y transporte durante períodos con temperaturas moderadas o elevadas. Los resultados obtenidos también ayudarán a mejorar las condiciones de transporte internacional de estos aceites, asegurando que conserven sus características y propiedades cuando lleguen a su destino, además de garantizar la seguridad de los envases de PET para mantener la inocuidad de los aceites almacenados.

Tabla 2.1. Antecedentes en el análisis térmico y de exposición en los diferentes aceites vegetales comestibles.

Año	Tipo de aceite/ variedad	Tratamiento térmico (°C)	Exposición	Referencia
Semillas				
2001	Girasol	60	20 / 35 días	[64]
2007	Girasol	65	24 días	[65]
2014	Girasol	4 / 20	12 meses	[66]
2018	Girasol	65	24 días	[62]
2019	Girasol	65	24 horas	[62]
2021	Girasol	60 / 4	-	[67]
2023	Girasol	63	8 horas	[68]
2018	Colza	175	-	[69]
2018	Colza	20	12 meses	[70]
2024	Colza	25 / 40	6 meses	[71]
2008	Maíz	50 / 120 / 180	1 mes	[72]
2018	Maíz	100 / 200	8-10 horas	[73]
2023	Maíz	180	-	[74]
2023	Maíz	70	12 días	[63]
Oliva virgen y oliva virgen extra				
2001	<i>Coratina, Leccino, Gentile</i>	-	-	[44]
2002	No indica variedad	-	12 meses	[45]
2002	<i>Coratina, Peranzana</i>	-	-	[46]
2004	<i>Arbequina</i>	Ambiente	12 meses	[49]
2007	<i>Cornicabra</i>	4	21 meses	[48]
2010	<i>Mengar, Chétoui, El Hor, Oueslati</i>	4	-	[51]
2012	<i>Bosana, Semidana</i>	20	18 meses	[50]
2013	No indica variedad	Ambiente	18 meses	[52]
2016	<i>Arbequina, Hojiblanca, Picual</i>	40 / 60	14 / 21 días	[43]
2019	<i>Maurino, Mignolo, Frantoio</i>	16	6 meses	[75]
2020	<i>Koroneiki</i>	15 / 22 / 37	12 meses	[55]
2020	<i>Arbequina</i>	25-28	12 meses	[58]
2020	<i>Tavşan Y.</i>	18-24	4 / 8 meses	[76]
2021	<i>Arbequina</i>	23 / 30 / 40	8 meses	[54]
2022	<i>Picholine M., Languedoc, Arbequina</i>	20	18 meses	[77]
2022	<i>Arbequina, Picholine M.</i>	60	2 / 4 / 6 meses	[57]
2022	<i>Picholine M.</i>	Ambiente	12 meses	[53]
2022	<i>Coratina, Nocellara B. Peranzana</i>	40	1 / 24 meses	[56]
2022	<i>Istarska B., Buza</i>	Ambiente	2 / 4 meses	[78]
2019	<i>Picual</i>	40 / 60	15 / 21 días	[43]
Oliva				
2010		170	9 horas/día	[59]
2017		180	4 min / 80 repeticiones	[61]
2022		60	48 meses	[79]
2023		185	3-15 horas	[60]

2.5.2 Presencia de metales pesados en aceites vegetales comestibles

Se realizó un análisis de la literatura científica que examinó la presencia de metales pesados en diversos tipos de aceites vegetales, lo que permitió recopilar información sobre la presencia de metales pesados en 35 variedades de aceites. Entre ellos, el aceite de oliva fue el más estudiado, con un 14,36 % de los estudios, seguido del aceite de girasol con un 13,81 %, y los aceites de colza y maíz con un 9,94 %. Estos cuatro tipos de aceites predominantes englobaron una gran parte de los estudios de los diferentes metales encontrados en la literatura, como hierro (Fe), cobre (Cu) y manganeso (Mn) en el aceite de oliva [80], cadmio (Cd) en el aceite de girasol [81], níquel (Ni) en el aceite de colza [82] y plomo (Pb) en el aceite de maíz [83]. Se observó que el metal pesado más analizado fue el cadmio, con un 14,60 % de los estudios. Le siguieron el plomo, el cobre y el hierro, con un 12,41 %, 12,04 % y 9,49 % respectivamente.

Tomando estos aceites y metales pesados como referencia, se pudo analizar la frecuencia de estudio de cada metal en ellos (Figura 2.7). El cadmio y el plomo fueron los metales pesados más estudiados en el aceite de oliva, con un 31,25 % y un 27,08 %, respectivamente, mientras que el cobre y el hierro predominaron en el aceite de colza, con un 28,57 %. En este sentido, el cadmio volvió a ser el metal predominante analizado para los aceites mencionados anteriormente, a excepción del aceite de colza que, además, fue el que tuvo mayor porcentaje de estudios.

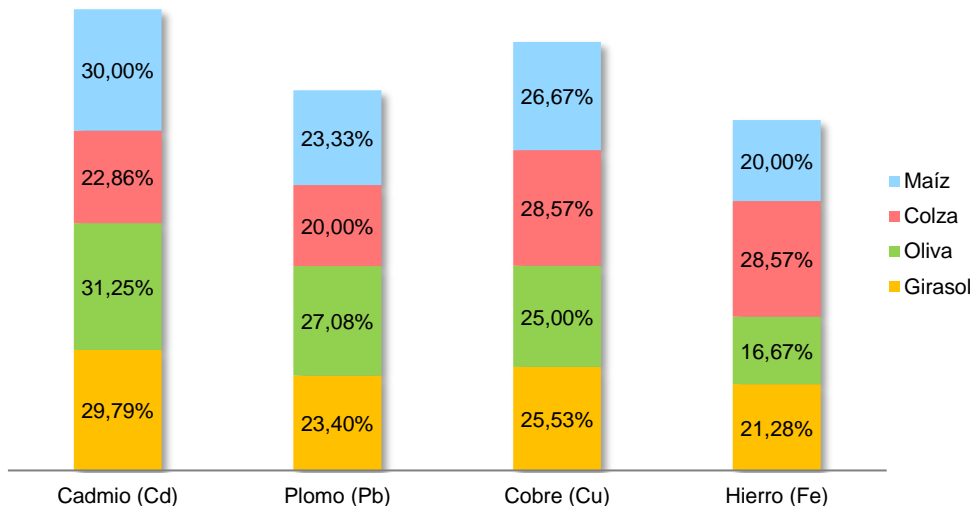


Figura 2.7. Frecuencia de estudio de cada metal pesado en cada tipo de aceite. Figura extraída del estudio: “Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils” (Applied Sciences, 2023) [84].

A continuación, se describen de forma más detallada los aspectos más relevantes de los metales más estudiados:

a) Cadmio (Cd)

El cadmio es uno de los metales pesados más tóxicos, junto con el plomo y el mercurio (Hg). Aunque se encuentra asociado a distintos minerales distribuidos en la naturaleza, el hombre ha contribuido a su dispersión mediante las actividades mineras y metalúrgicas [85]. En el sector de la producción y la elaboración de los aceites vegetales comestibles, su presencia puede tener origen en los disolventes orgánicos usados en el proceso de extracción del aceite, los cuales deben cumplir una serie de requisitos que garanticen la inocuidad. Con esto, se pretende evitar ceder trazas al aceite, controlar la presencia de Cd en el producto final y eludir la exposición de este metal pesado en el consumidor [86]. Además de su elevada toxicidad, su problema radica en su prolongada vida media y la capacidad de acumulación por parte de los seres vivos. Algunos de los posibles efectos para la salud producidos por la exposición prolongada pueden ser problemas de toxicidad en los riñones, los pulmones, los huesos, el estómago y la próstata. También desarrollar síndrome metabólico y cáncer [87]. De forma más ilustrativa, se representa en la Figura 2.8 la movilidad de cadmio en el suelo y plantas y la incorporación del mismo a través del consumo vegetal [88].

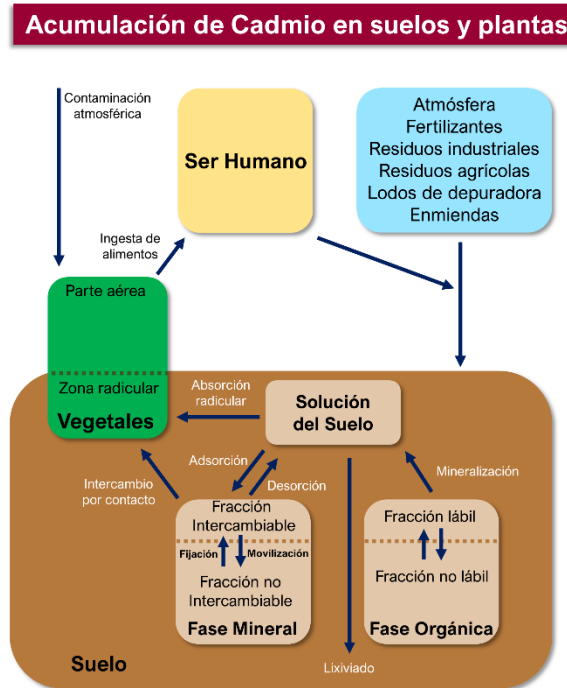


Figura 2.8. Flujo del cadmio en suelos y plantas e incorporación por parte de los seres humanos a través de las plantas. Esquema adaptado [88].

Como se observa en la Figura 2.7, el Cd es el metal pesado más analizado en los aceites vegetales comestibles recopilados en esta revisión bibliográfica, lo que lo convierte en un metal predominante. A pesar de su importancia debido a la elevada toxicidad que presenta, no existe legislación específica para esta matriz en cuanto al límite máximo permitido de consumo a través de la ingesta de aceites vegetales comestibles, como se ha observado en la legislación recopilada anteriormente.

Ante la ausencia de referencia específica sobre la presencia de Cd en aceites vegetales comestibles, se decide establecer como criterio comparativo el valor normativo más restrictivo para el resto de metales pesados analizados en esta revisión, que es de 0,10 mg/kg. De esta forma, se podrán poner en perspectiva aquellos resultados que merezcan mención por su elevada concentración en estos aceites.

Asimismo, en la Tabla 2.2 se expresan tanto los resultados que se encontraron cercanos a 0,10 mg/kg como los resultados que lo superaron de forma elevada. Por su proximidad se encontraron, entre otros, los aceites de oliva de Irán y Chipre, con valores entre 0,094 mg/kg y 0,097 mg/kg, y 0,09 mg/kg, respectivamente [89,90], y los aceites de colza y sésamo de Irán, con valores entre 0,098 mg/kg y 0,099 mg/kg y entre 0,090 mg/kg y 0,097 mg/kg [89]. Asimismo, entre los resultados que superaron de forma elevada este límite destacaban el aceite de colza de China, con un valor de 0,88 mg/kg [91]; el aceite de oliva de Irán e Italia, con un valor de 4,181 mg/kg [92]; y el aceite de girasol de India, con un valor de 0,54 mg/kg [93].

Tabla 2.2. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de cadmio en aceites vegetales comestibles.

Tipo de aceite	Resultados (Rango o valor medio) ¹	Región	Referencia
Arroz	<LD - 0,891	USA (Peoria, Illinois)	[94]
Colza	0,88	China (Shizhuyuan, Chenzhou)	[91]
Girasol	<LD - 0,54	India (Tamil Nadu)	[93]
Maíz	0,02 - 0,14	Marruecos, Argelia, Jordania	[95]
Oliva	<LQ - 0,10	Marruecos, Argelia, Jordania	[95]
Oliva	0,02 - 0,09	Chipre	[90]
Oliva aromatizado ²	<LD - 1,004	Irán, Italia	[92]
Oliva	0,396 - 4,181	Irán, Italia	[92]
Oliva	0,026 - 0,097	Turquía (Estambul)	[96]
Colza	0,098 - 0,099	Irán	[89]
Maíz	0,098 - 0,100	Irán	[89]
Oliva	0,094 - 0,097	Irán	[89]
Sésamo	0,090 - 0,097	Irán	[89]
Girasol	0,091 - 0,100	Irán	[89]
Oliva	2,24E ⁻⁰³ - 0,1052	Turquía (Estambul)	[97]

¹Los valores presentan las cifras decimales aportadas por los autores o, en su defecto, se aproximan a tres cifras decimales. Valores expresados en mg/kg. ²Diferentes condimentos añadidos para aromatizar el aceite, como son: pimienta, trufa y aromas vegetales.

La falta de evidencia de umbrales de toxicidad por parte de los organismos internacionales para el Cd en aceites (siendo el metal pesado más analizado) puso de manifiesto que, aceites con valores elevados como los citados anteriormente, se estaban comercializando y consumiendo sin ningún tipo de restricciones, con los riesgos para la salud anteriormente mencionados que conlleva la ingesta prolongada de este metal pesado.

b) Plomo (Pb)

El plomo puede encontrarse en los aceites vegetales comestibles como consecuencia de la contaminación medioambiental, los procesos de refinación, la transferencia durante el transporte o el proceso de embalaje de los mismos [91]. Aunque el plomo es un metal pesado que se acumula en el cuerpo y altera el metabolismo celular, siendo precursor de diferentes efectos nocivos para la salud humana [98], como la disminución del número de eritrocitos necesarios para la síntesis de glóbulos rojos y hemoglobina, debido a la inhibición de enzimas por exposición a este metal pesado [99].

Si se observa la legislación anterior (Figura 2.6), el límite máximo de Pb en aceites vegetales comestibles se establecía en 0,10 mg/kg. En la Tabla 2.3 se expresan los resultados próximos a 0,10 mg/kg y los resultados que lo superaron de forma elevada.

Tabla 2.3. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de plomo en aceites vegetales comestibles.

Tipo de aceite	Resultados (Rango o valor medio) ¹	Región	Referencia
Arroz	<LD - 0,127	USA (Peoria, Illinois)	[94]
Soja	0,31 - 2,35	Bangladesh	[100]
Colza	1,96	China (Shizhuyuan, Chenzhou)	[91]
Colza	0,012 - 0,100	Polonia (Lubelskie, Mazowieckie)	[101]
Oliva	0,15 - 1,48	Chipre	[90]
Oliva aromatizado ²	0,984 - 12,33	Irán, Italia	[92]
Oliva	8,546 - 18,783	Irán, Italia	
Colza	0,099 - 0,100	Irán	
Maíz	0,099 - 0,100	Irán	
Oliva	0,099 - 0,100	Irán	[89]
Sésamo	0,092 - 0,099	Irán	
Girasol	0,098 - 0,100	Irán	
Coco	0,158	Reino Unido (Londres)	
Oliva	0,143	Reino Unido (Londres)	
Colza	0,181	Reino Unido (Londres)	[102]
Girasol	0,274	Reino Unido (Londres)	
Sésamo	1,370 - 6,641	Pakistán (Mardan)	
Oliva	1,321 - 7,249	Pakistán (Mardan)	[103]
Colza	1,301 - 6,765	Pakistán (Mardan)	

¹Los valores presentan las cifras decimales aportadas por los autores o, en su defecto, se aproximan a tres cifras decimales. Valores expresados en mg/kg. ²Diferentes condimentos añadidos para aromatizar el aceite, como son: pimienta, trufa y aromas vegetales.

Por su proximidad, se encontró el aceite de sésamo de Irán, con valores entre 0,092 mg/kg y 0,099 mg/kg [89]. Asimismo, todos los resultados obtenidos restantes igualaron o superaron el límite normativo como, por ejemplo, aceites de oliva de Irán e Italia y Pakistán, con valores entre 8,546 mg/kg y 18,783 mg/kg, y 1,321 mg/kg y 7,249 mg/kg, respectivamente [92,103]; aceite de girasol de Reino Unido, con 0,274 mg/kg [102]; y aceites de colza de China y Pakistán, con valores de 1,96 mg/kg, y entre 1,301 mg/kg y 6,765 mg/kg, respectivamente [91,103].

c) Cobre (Cu)

Al igual que ocurre con el cadmio, el cobre sólo se encuentra mencionado por el Codex Alimentarius a modo de niveles máximos permitidos en aceites comestibles refinados de origen vegetal con un valor de 0,1 mg/kg (Figura 2.6). En este sentido, se tiene una visión del cobre desde el punto de vista de la calidad de los aceites, más que desde el punto de vista de la contaminación química que pudiera afectar la salud de los consumidores. Entre otros efectos nocivos para el organismo, la elevada exposición al cobre puede generar trastornos neurodegenerativos como la enfermedad de Wilson [100]. En el año 2021, una serie de recomendaciones del mercado chino para la exportación de aceites de oliva y orujo de oliva a su país estableció un umbral de tolerancia máximo de 0,1 mg/kg [101]. Asimismo, en el año 1983, la normativa española también contempló al cobre como metal pesado y estableció el límite máximo permitido en aceites vegetales comestibles en 0,4 mg/kg (Figura 2.6).

En la Tabla 2.4 se expresaron tanto los resultados que se encontraron cercanos a 0,10 mg/kg como los resultados que lo superaron de forma elevada para el caso de los aceites de oliva.

Tabla 2.4. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de cobre en aceites vegetales comestibles.

Tipo de aceite	Resultados (Rango o valor medio) ¹	Región	Referencia
Oliva	0,355	Ucrania	[104]
Soja	0,83	Brasil (Salvador)	
Girasol	0,81	Brasil (Salvador)	[105]
Colza	0,81	Brasil (Salvador)	
Linaza	0,10	Polonia	[106]
Soja	9,75 - 30,50	Bangladesh	[107]
Mostaza	0,571 - 0,582	India (Hyderabad)	
Girasol	0,436 - 0,455	India (Hyderabad)	
Sésamo	0,150 - 0,175	India (Hyderabad)	[108]
Coco	0,300 - 0,363	India (Hyderabad)	
Oliva	1,02 - 3,81	Chipre	[90]
Oliva	0,091 - 0,098	Irán	[89]
Castor	0,158 - 0,417	Rusia	[109]

¹Los valores presentan las cifras decimales aportadas por los autores o, en su defecto, se aproximan a tres cifras decimales. Valores expresados en mg/kg.

Ante la ausencia actual de regulación de umbrales de toxicidad para el caso Cu, se tuvieron en cuenta los valores emitidos por las recomendaciones chinas para los aceites de oliva y orujo de oliva y Codex Alimentarius (0,1 mg/kg) y los valores emitidos por la normativa española para el resto de aceites vegetales comestibles (0,4 mg/kg), para llevar a cabo el análisis de resultados de este metal pesado en el presente estudio.

Por su proximidad, se encontró el aceite de oliva de Irán, con valores entre 0,091 mg/kg y 0,098 mg/kg [89]; mientras que entre los resultados que sobrepasaron este límite se encontraron los aceites de Ucrania y Chipre, con valores de 0,355 mg/kg y entre 1,02 mg/kg y 3,81 mg/kg, respectivamente [90,104]. Para el caso del resto de aceites vegetales comestibles que se encontraron cercanos y sobrepasando el límite de 0,4 mg/kg establecido por la normativa española, se encontró el aceite de coco de India, con valores próximos entre 0,300 mg/kg y 0,363 mg/kg [108], el aceite de colza de Brasil, con un valor sobrepasado de 0,81 mg/kg, y el aceite de girasol también de Brasil, con un valor de 0,81 mg/kg [105], entre otros.

d) Hierro (Fe)

Al igual que sucede con el cobre, el hierro carece de legislación internacional específica para los aceites vegetales comestibles, más allá de su mención en el Codex Alimentarius que establece un nivel máximo de 1,5 mg/kg de Fe en aceites comestibles refinados de origen vegetal (Figura 2.6). También es considerado un acelerador de los procesos de oxidación. Si se observa la Tabla 2.5 y se tiene en cuenta el valor emitido por las recomendaciones del mercado chino para el caso de los aceites de oliva, establecido para el Fe en 3,0 mg/kg [101], el aceite de oliva de Arabia Saudí se encontraba por encima de este umbral de toxicidad, con un valor de 7,861 mg/kg [110]. Para el caso de la legislación española, que estableció como límite máximo permisible para el Fe en aceites vegetales comestibles 10,0 mg/kg (Figura 2.6), el aceite de nuez *Walnut* de China se encontraba por encima de este límite, con un valor de 11,2 mg/kg, mientras que el aceite de nuez *Pequi* superó el nivel máximo establecido por el Codex Alimentarius, con un valor de 9,64 mg/kg [111].

Es necesario indicar que la sobreexposición a Fe, incluso en cantidades traza y durante periodos prolongados de tiempo, hace que este metal pesado pueda causar riesgos adversos para la salud humana, tales como Parkinson, Huntington, Alzheimer, enfermedades cardiovasculares, Diabetes Mellitus, Hiperqueratosis, cambios de pigmentación, afecciones en riñón, hígado y vías respiratorias y trastornos neurológicos [112].

Tabla 2.5. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de hierro en aceites vegetales comestibles.

Tipo de aceite	Resultados (Rango o valor medio) ¹	Región	Referencia
<i>Pequi</i> ²	1,05 - 9,64	China (Hangzhou, Zhejiang)	[111]
<i>Walnut</i> ²	<LD - 11,2	China (Hangzhou, Zhejiang)	
Oliva	0,025 - 7,861	Arabia Saudí (Riad)	[110]

¹Los valores presentan las cifras decimales aportadas por los autores o, en su defecto, se aproximan a tres cifras decimales. Valores expresados en mg/kg. ²Diferentes variedades de nuez estudiadas de forma individual, como son: *Pequi* y *Walnut*.

e) Antimonio (Sb)

Aunque el antimonio (Sb) no fue uno de los metales predominantes analizados en los diferentes estudios, merece mención aparte debido a que uno de los principales problemas que está surgiendo en la actualidad en relación a los metales pesados en alimentos es la migración de éstos cuando están presentes en materiales plásticos, como es el caso de este metal pesado.

Tras este estudio, solamente dos autores citaron la presencia de Sb en alimentos (Tabla 2.6). Si bien, estos estudios no se centraron en el aspecto migratorio, sino que enfocaron el análisis a la determinación de diferentes trazas metálicas presentes en los alimentos. Sólo hicieron referencia al envase plástico para citar que las muestras para el análisis estuvieron envasadas en PET.

Es interesante destacar los resultados obtenidos en esta investigación para compararlos con el límite máximo de migración específica de Sb establecido por la Unión Europea en 0,04 mg/kg, para materiales plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos (Figura 2.6). Los aceites de *Walnut*, almendra dulce, soja almendra amarga y coco se encontraron por encima de este umbral de toxicidad con valores comprendidos entre 1,16 mg/kg y 1,66 mg/kg [113].

Tabla 2.6. Recopilación de los resultados obtenidos de la presencia de antimonio en aceites vegetales comestibles.

Tipo de aceite	Resultados (Rango o valor medio) ¹	Región	Referencia
<i>Walnut</i> ²	1,26 - 1,66	Turquía	
Almendra dulce	1,06 - 1,60	Turquía	
Soja	1,24 - 1,47	Turquía	[113]
Almendra amarga	1,02 - 1,47	Turquía	
Coco	1,16 - 1,42	Turquía	
Oliva virgen extra	7,00E ⁻⁰⁵ - 4,50E ⁻⁰⁴	Italia	[114]

¹Los valores presentan las cifras decimales aportadas por los autores o, en su defecto, se aproximan a tres cifras decimales. Valores expresados en mg/kg. ²Diferentes variedades de nuez estudiadas de forma individual, como es: *Walnut*.

Esto explica la necesidad de seguir profundizando en el estudio de metales traza como el Sb para dilucidar, entre otras cuestiones, si han sido adquiridos por los alimentos a través de los envases plásticos.

La revisión realizada en esta Tesis Doctoral destaca varios aspectos importantes sobre la investigación actual de la presencia de metales pesados en aceites vegetales comestibles. Se han identificado tendencias en los estudios, como los aceites y metales más estudiados. Sin embargo, también resalta algunas deficiencias en la investigación que plantean desafíos y oportunidades para futuras investigaciones. Estos incluyen la insuficiencia de la legislación internacional para abordar la presencia de metales pesados, como el cadmio y el plomo, en aceites vegetales comestibles, y la falta de estudios sobre la migración de metales pesados, como el antimonio (Sb), desde los envases hacia los aceites vegetales. En conjunto, estos hallazgos subrayan la necesidad de mejorar los estándares de seguridad alimentaria en relación con la presencia de metales pesados en aceites vegetales. En esta Tesis Doctoral se profundizará en el estudio de estos aspectos analizando los aceites vegetales comestibles más estudiados en este apartado, así como los metales pesados más destacados.

2.5.3. Influencia del envase de PET en los aceites vegetales comestibles a través de la presencia de compuestos volátiles

Anteriormente, se hizo referencia a la escasez de estudios centrados en la identificación de compuestos volátiles procedentes del envase de PET, como consecuencia de un proceso de migración a los aceites vegetales comestibles. En la Tabla 2.7, se recopilan aquellos compuestos volátiles identificados por diferentes autores. Asimismo, se indica que los compuestos recogidos en esta tabla corresponden a la selección que se llevó a cabo durante el procedimiento de análisis con el fin de acotar, identificar y caracterizar un determinado número de compuestos volátiles obtenidos.

Dentro del grupo de los aldehídos saturados se encuentra, entre otros, el Nonanal. Este compuesto fue identificado en estudios de migración del PET a través de simulantes alimentarios [115], en estudios de caracterización del PET [31] o en estudios de cambios en el perfil volátil del PET [33,116]. No obstante, este compuesto volátil también ha sido identificado en aceites vegetales comestibles como, por ejemplo, en estudios de caracterización de aceite colza [117,118], entre otros, o estudios de caracterización de compuestos volátiles del aceite de oliva virgen extra de Brasil [119] y estudios de caracterización de compuestos volátiles de aceites de oliva sometidos a atmósfera de CO₂ [120], entre otros.

En el grupo de los aldehídos insaturados, compuestos volátiles como (E)-2-Heptenal fue identificado por autores que estudiaron el aceite de colza, bien mediante la caracterización del mismo [117], o bien por la descripción de compuestos volátiles tras la oxidación [121]. Otro aldehído insaturado como el Heptenal, fue identificado en estudios centrados en el perfil volátil de los aceites de oliva en función de la maduración [122].

Con respecto al grupo de alcoholes, compuestos volátiles como 2,4-Dimetil-1,3-dioxano-2-metanol fue identificado por autores que estudiaron la migración del PET a través de simulantes [115]. 1-Octen-3-ol fue identificado tanto en estudios de caracterización del aceite de colza [117], como en estudios de identificación de compuestos volátiles en aceites de oliva sometidos a tratamientos térmicos [123]. Finalmente, otro compuesto ampliamente identificado por los autores que se centraron en estudios de aceites de oliva fue 1-Hexanal, como en este caso autores que estudiaron el perfil volátil de aceite de oliva virgen extra aromatizado [124].

En el grupo de los ácidos, destacan compuestos volátiles como ácido hexanoico descrito tanto en el estudio de aceites de colza sometidos a elevadas temperaturas de cocción [125] o en el estudio de aceites de oliva para la identificación de compuestos que generan sabores desagradables [126].

El grupo más representativo fue el de hidrocarburos, donde se identificaron un mayor número de compuestos volátiles tanto en PET como en los diferentes aceites. En este caso, existen algunos compuestos ampliamente descritos por la bibliografía como es el caso del Dodecano. Este compuesto volátil fue identificado por autores que estudiaron la caracterización del PET virgen [31] o los cambios en el perfil volátil del PET [116,127]. Otros hidrocarburos han sido descritos por la bibliografía en los aceites como es el caso de 3-Etil-1,5-octadieno y sus correspondientes isómeros I, II y III. Como ejemplo, los autores que estudiaron la composición volátil de aceite de oliva virgen extra monovarietal de Grecia [128]. Finalmente, dentro del grupo de terpenos el más característico es el D-Limoneno, ya que es descrito por la bibliografía tanto en PET como en aceites. En el caso del PET, se encuentran estudios de cambios en el perfil volátil [127], mientras que en el caso de los aceites se encuentran autores que estudiaron el perfil volátil de aceites de oliva aromatizados [124].

Muchos estudios de diferentes líneas de investigación se han centrado en la identificación de compuestos volátiles en las dos matrices que son objeto de este estudio: envase de PET y aceites vegetales comestibles. Sin embargo, aún no se ha determinado el origen de ciertos compuestos presentes en los aceites. Esto implica que después de determinados tratamientos térmicos y exposiciones, identificar la procedencia de los compuestos volátiles en la matriz alimentaria se convierte en un desafío, así como comprender las posibles causas de esta migración. La detección de compuestos volátiles en el envase de PET y su presencia posterior en los aceites vegetales comestibles representan un desafío que se aborda en este estudio.

Tabla 2.7. Compuestos volátiles identificados por la bibliografía.

Compuesto volátil	Grupo	Identificación	Referencia	
Nonanal	Aldehído saturado	PET	[31–33,115,116,127,129]	
		Colza	[117,118,121,130]	
		Oliva	[75,119,120,122–124,126,131,132]	
PET		[31,115,116]		
Colza		[121]		
Colza		[117,121,125,130,133]		
Decanal	Aldehído saturado	Colza	[117,118,125]	
Hexanal		Colza	[122,123,126,128]	
Heptanal		Colza	[117,118,125]	
(E)-2-Hexenal	Aldehído insaturado	Oliva	[122,123,126,128]	
		Colza	[117,118,125]	
Oliva		[54,75,78,122,123,126,131,132]		
Colza		[117,121]		
(E)-2-Heptenal		Oliva	[122]	
(E,E)-2,4-Heptadienal		Colza	[117,118,121]	
		Oliva	[128,134]	
(E)-2-Octenal		Colza	[117,118,121,125,130]	
(E)-2-Decenal		Oliva	[122–124,126]	
(E,E)-2,4-Decadienal		Oliva	[122,126]	
2,4-Decadienal	Oliva	[123,126,134]		
2,4-Dimetil-1,3-dioxolano-2-metanol	Alcohol	PET	[115]	
		1-Octen-3-ol	Colza	[117]
		1-Pentanol	Oliva	[123]
		(Z)-2-Penten-1-ol	Oliva	[120,128,131,135]
		(Z)-3-Hexen-1-ol	Oliva	[78,119,122,128,132]
		1-Hexanol	Oliva	[54,56,75,78,119,122,124,128,131,132]
		1-Heptanol	Oliva	[122,123]
		1-Octen-3-ol	Oliva	[123,124,126]
		1-Octanol	Oliva	[122–124,128]
		Alcohol feniletílico	Oliva	[122,124]
		Ácido hexanoico	Ácido	Colza
Oliva	[56,122,134]			
Oliva	[54,122,126,128,131,134]			
Oliva	[122,128]			
Hexanoato de etilo				
Ácido heptanoico				

Tabla 2.7. Compuestos volátiles identificados por la bibliografía. (Continuación)

Compuesto volátil	Grupo	Identificación	Referencia
2-Heptanona	Cetona	Colza	[125,130]
6-Metil-5-hepten-2-ona		Colza	[117,125,130]
Decano	Hidrocarburo	PET	[31–33,129,136]
4-Metil-decano		PET	[32]
2-Metil-decano		PET	[129,136]
3-Metil-decano		PET	[127]
Undecano		PET	[116,127,129,137]
3,7-Dimetil-decano		PET	[127]
1-Dodeceno		PET	[138]
Dodecano		PET	[31,32,116,127,129]
		Oliva	[131]
2-Metil-dodecano		PET	[129]
Tridecano		PET	[32,127,129,136,137]
Tetradecano		PET	[32,127,129,137]
Pentadecano		PET	[32,116,129,136]
7-Metilhexadecano		PET	[32,129]
Hexadecano		PET	[32,116,127,136,137]
1-Hexadeceno		PET	[116,138]
Heptadecano		PET	[116,129]
Heptano		Oliva	[122]
1-Octeno		Oliva	[132]
Octano		Oliva	[122,128]
3-Etil-1,5-octadieno		Oliva	[75,119,122,124,128,134]
Isómero I		Oliva	[75,122,128]
3-Etil-1,5-octadieno			
Isómero II			
3-Etil-1,5-octadieno	Oliva	[75,122]	
Isómero III	PET	[32,129,136]	
p-Xileno			
o-Xileno			
D-Limoneno	Terpeno	PET	[32,127,129]
		Oliva	[122,124,128,131]
β -Ocimeno		Oliva	[75,120,122,124,128,131,134]
Ciclosativeno		Oliva	[120]
α -Copaeno		Oliva	[120,124,131,134]
α -Muuroleno	Oliva	[123,131]	

3. OBJETIVOS

Cuando se hace referencia a Seguridad Alimentaria en la actualidad, se habla del acceso de la población a alimentos inocuos, que no supongan riesgos para la salud y que sean saludables desde el punto de vista nutricional. Organismos Internacionales, Gobiernos y diferentes colectivos se han preocupado por mejorar todos los aspectos tanto a nivel de producción como a nivel de elaboración, para garantizar la calidad de estos alimentos. En este contexto, esta Tesis Doctoral tiene como objetivo contribuir a la mejora de la calidad y la seguridad alimentaria, especialmente en el sector de los aceites vegetales comestibles, abordando los siguientes objetivos:

1. Analizar la evolución de los parámetros de calidad de diferentes aceites vegetales comestibles, tanto comercializados en PET como almacenados en PET alimentario de laboratorio, después de someterlos a exposición térmica y almacenamiento prolongado.
2. Estudiar el impacto de los procesos de degradación de los diferentes envases PET y analizar las diferencias de estos envases con respecto a su estado original después de someterlos a los diferentes tratamientos.
3. Analizar la presencia de metales pesados en los aceites seleccionados que son predominantemente estudiados en aceites vegetales comestibles, para los cuales la legislación es limitada o inexistente.
4. Estudiar la migración de compuestos contaminantes del envase de PET a los aceites vegetales comestibles, después de ser sometidos exposiciones térmicas y tiempos de almacenamiento.
5. Desarrollar los fundamentos para investigar la interacción entre el envase de PET y los aceites vegetales comestibles, con el propósito de establecer correlaciones que permitan evaluar de manera integral la evolución de la calidad y la degradación, tanto de los aceites como del envase plástico, a lo largo del tiempo.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 SELECCIÓN, CODIFICACIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS

4.1.1 Selección de muestras

Este estudio se basó en la selección de varios tipos de aceites envasados en polietilén tereftalato (PET), elegidos por su relevancia en el consumo a nivel mundial o por características destacables. Se incluyeron aceites que cumplieran con requisitos importantes de consumo, como el aceite de oliva virgen extra, reconocido por ser una de las grasas más saludables disponibles. También se consideró el aceite de girasol, ampliamente consumido a nivel nacional, y el aceite de colza, cuyo cultivo es extensamente practicado en Europa. Además, se incluyeron otros aceites vegetales como el de maíz, así como mezclas de aceites de oliva refinados y vírgenes, como el aceite de oliva 0,4^o (suave) y el aceite de oliva 1^o (intenso). Esta variedad de aceites permitió explorar diferentes aspectos relacionados con la calidad y la idoneidad de los envases de PET para su almacenamiento.

La selección de las muestras se basó en un estudio previo que identificó los aceites más consumidos a nivel global, así como la presencia de metales pesados y compuestos químicos provenientes de la migración. También se consideraron el tipo de estudio y el tratamiento específico aplicado en cada caso [84]. En la Tabla 4.1, se muestran detalles de los aceites seleccionados.

Tabla 4.1. Selección de muestras.

Estudio	Aceite	Formato	Lote	Procedencia
A	Girasol	PET 1L	883B	Jaén (España)
	Maíz	PET 1L	93408B	Jaén (España)
	Colza	PET 1L	0018363851	Ingolstadt (Alemania)
	Oliva (0,4 ^o)	PET 1L	1372A	Jaén (España)
	Oliva (1 ^o)	PET 1L	895B	Jaén (España)
B	Girasol	PET 1L	1785A	Jaén (España)
	Maíz	PET 1L	13048B	Jaén (España)
	Oliva (0,4 ^o)	PET 1L	1667B	Jaén (España)
	Oliva (1 ^o)	PET 1L	1113B	Jaén (España)
C	Oliva (1 ^o)	PET 1L	024617/J3223C	Jaén (España)
	Colza	PET 1L	0031189778	Ingolstadt (Alemania)
	Oliva (Virgen Extra)	Bag in Box	B51923	Jaén (España)

Todas las muestras de aceites se adquirieron en lineales de supermercados a excepción del aceite oliva virgen extra que fue obtenido directamente en la almazara de origen. Asimismo, se seleccionaron los envases de PET respetando la homogeneidad de lote. Las muestras se conservaron a temperatura ambiente y oscuridad hasta el inicio de los respectivos tratamientos. En relación a los envases, todos los estudios se realizaron en envases de PET. En los estudios A y B, las muestras se trataron en sus propios envases, que se muestran en la Figuras 4.1 y 4.2. En el caso del estudio C, los aceites seleccionados, se trasvasaron a envases de PET transparentes para proceder a los tratamientos. En este

caso, el aceite de colza y el aceite de oliva 1° estuvieron envasados en PET originalmente, mientras que el aceite de oliva virgen extra estuvo envasado en Bag in Box (Figura 4.3).



Figura 4.1. Muestras seleccionadas para el Estudio A.

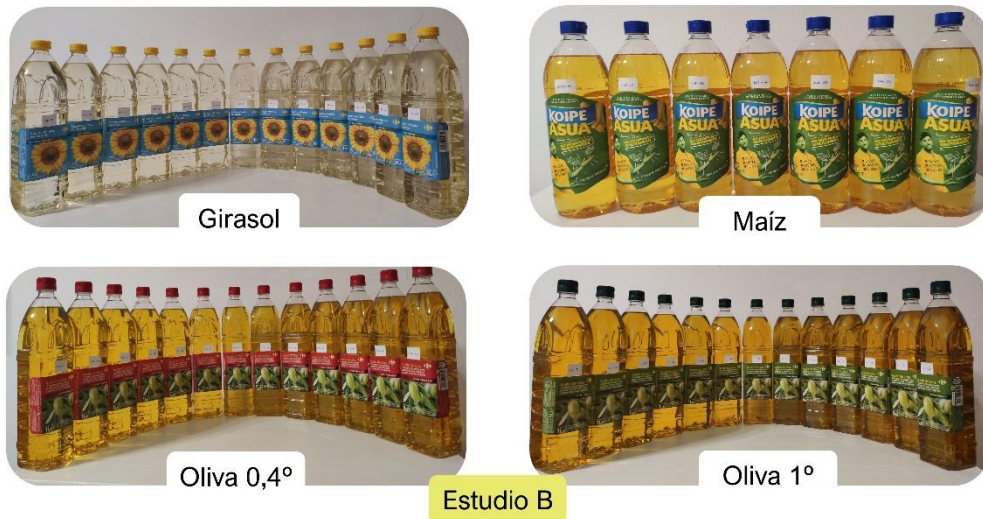


Figura 4.2. Muestras seleccionadas para el Estudio B.



Figura 4.3. Muestras seleccionadas para el Estudio C. Se muestran envases originales, a la izquierda y en el centro, y muestras loteadas en un mismo envase, a la derecha.

Asimismo, el envase de PET elegido para la realización del Estudio C ha sido un envase apto para todo tipo de alimentos. A continuación, se expone la información detallada del envase, dimensiones y otros datos de interés facilitados por el fabricante.

En la Figura 4.4 se acompañan las dimensiones del envase de PET, así como una simbología en la parte inferior. Esta simbología aporta información al consumidor del tipo y uso del material en cuestión. La Sociedad de Industrias de Plástico (Society of the Plastics Industry, SPI), actualmente Plastics Industry Association, organización estadounidense dedicada al plástico, fue la primera entidad que formuló el sistema actual de códigos SPI para el reciclaje de los plásticos en el año 1988. Se diseñó con el objetivo de ayudar a la industria del plástico en la identificación y clasificación de los diferentes materiales plásticos con el fin de mejorar el proceso de reciclaje [139].

En este caso, el número 1 de los símbolos marcados con “a” y “c” hacen referencia al tipo de plástico, siendo éste el polietilén de tereftalato (PET). Se trata de un tipo de plástico ampliamente utilizado en envases alimentarios por sus propiedades tales como ligereza, facilidad de reciclaje y bajos costes de producción [139]. Además, el símbolo “b” puede hacer referencia a la información que el fabricante facilita sobre el envase y el símbolo “d” significa que el envase cumple los requisitos de la legislación europea para su uso y contacto con los alimentos.

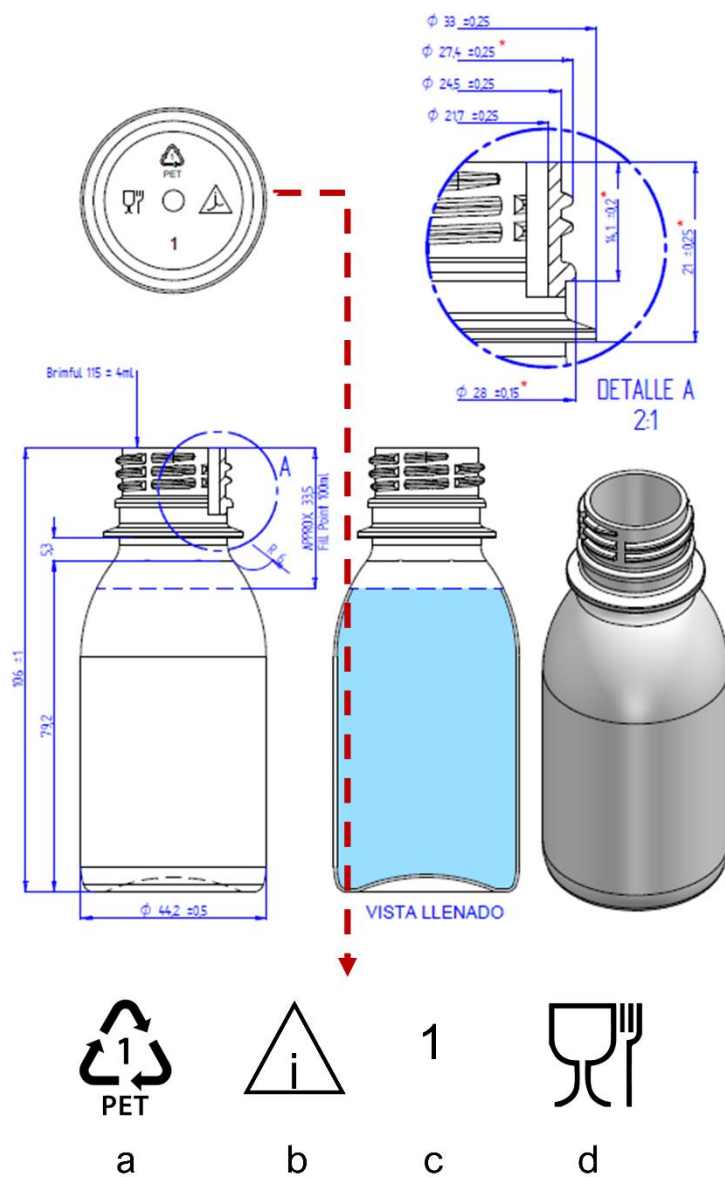


Figura 4.4. Información del envase de PET 100 mL.

A continuación, se detalla información facilitada por el fabricante sobre las características del envase, así como la declaración de uso:

- a) Material base: Tereftalato de Polietileno (PET) 100 % granza virgen.
- b) Uso previsto: apto para todos los alimentos.
- c) Vida útil: 4 años desde la fabricación, si se respetan las condiciones de almacenaje.
- d) Cumple con la siguiente legislación:
 - Los materiales empleados en la fabricación del artículo cumplen con la legislación de materiales en contacto con alimentos según el Reglamento (CE) 1935/2004.
 - Las sustancias empleadas están incluidas en las Listas Positivas de la Legislación de materiales plásticos en contacto con alimentos, Reglamento (CE) 10/2011 incluyendo el Reglamento (CE) 2020/1245.
 - Los materiales han sido fabricados de acuerdo a las buenas prácticas de fabricación tal como recoge el Reglamento (CE) 2023/2006.
 - El material de PET utilizado está compuesto por monómeros y aditivos autorizados en el anexo I y anexo II del Reglamento Europeo 10/2011. La granza contiene sustancias autorizadas sometidas a límites de migración específica (LME) que se detallan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Límites establecidos en los monómeros y aditivos utilizados en la fabricación del PET.

Nombre de la sustancia	LME (mg/kg)
Ácido Isoftálico	5
Ácido Tereftálico	7,5
Etilenglicol + Dietilenglicol	30
Formaldehído	15
Acetaldehído	6
Antimonio	0,04

- El material contiene ácido fosfórico autorizado como aditivo alimentario.
- Durante el proceso de fabricación no se le ha añadido sustancias intencionadamente.
- e) El análisis sensorial practicado confirma que el producto no produce modificación organoléptica del alimento contenido.
- f) Recomendaciones: almacenamiento prolongado a temperatura ambiente o inferior. No exponer a temperaturas superiores a los 50 °C.

En la Tabla 4.3 se detallan los ensayos de migración global y específica que el fabricante realizó sobre los envases PET. La descripción del envase y los resultados aportados por el fabricante para la puesta en uso del envase de PET aportó información valiosa para la discusión de los resultados obtenidos en el Estudio C. En este sentido, cabe destacar las recomendaciones de almacenamiento, los aditivos utilizados, el análisis sensorial realizado o las características y resultados de los ensayos de migración internos.

Tabla 4.3. Ensayos de migración realizados al envase de PET.

Ensayo	Simulante	Condiciones	Límite (mg/dm ² - global) (mg/kg - específica)	Resultado
Migración global				
Global	D2: Aceite vegetal A: Etanol 10 % D1: Etanol 50 % B: Ácido acético 3 %	10 días/40 °C	10	Cumple
Migración específica				
Formaldehído			15	
Acetaldehído			6	
Aluminio			1	
Arsénico			0,01	
Bario			1	
Cadmio			0,002	
Cobalto			0,05	
Cobre			5	
Europio			0,01	
Hierro	B: Ácido acético 3 %	10 días/60 °C	48	Cumple
Gadolinio			0,05	
Mercurio			0,01	
Lantano			0,05	
Litio			0,6	
Manganeso			0,6	
Níquel			0,02	
Plomo			0,01	
Antimonio			0,04	
Terbio			0,05	
Zinc			5	

4.1.2 Codificación de muestras

Para la codificación de las muestras se utilizaron los códigos que se recogen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Codificación de muestras.

Estudio	Aceite	Código
A	Girasol	GR
	Maíz	MR
	Colza	CR
	Oliva (0,4°)	O04
	Oliva (1°)	O1
B	Girasol	GR
	Maíz	MR
	Oliva (0,4°)	O04
	Oliva (1°)	O1
C	Oliva (1°)	AZ
	Colza	COL
	Oliva (Virgen Extra)	AVE

4.1.3 Tratamiento de muestras

Tal y como se expresa en epígrafes anteriores, los tratamientos de las muestras estuvieron directamente relacionados con el tipo de estudio que se llevó a cabo (Figura 4.5). Estos tratamientos se caracterizaron por alterar las condiciones normales de los aceites una vez adquiridos. Dichas alteraciones fueron: almacenamiento a temperatura ambiente y tiempo de exposición a determinadas temperaturas.

La elección de los rangos de temperatura y los tiempos de exposición se basó en la intención de reproducir los posibles escenarios a los que los aceites podrían estar expuestos durante su transporte y almacenamiento. Situaciones de este tipo pueden darse durante largos trayectos en barcos o camiones o bien en la exposición de los envases de PET en los estantes de los comercios, donde las variaciones de temperatura pueden ser significativas y las condiciones ambientales también pueden fluctuar.

Estos tratamientos fueron diseñados con la intención de simular condiciones que se asemejasen a la realidad de almacenamiento de los aceites, incluyendo posibles fluctuaciones de temperatura y exposición a la luz. Esto es crucial, ya que dichas condiciones pueden afectar la calidad y la estabilidad de los aceites a lo largo del tiempo. Además, se consideró el problema de la migración, especialmente en condiciones de temperatura elevada. Por lo tanto, al simular estas situaciones, el estudio buscaba proporcionar una evaluación realista de cómo los envases de PET afectan a la calidad y la seguridad de los aceites durante su transporte y almacenamiento.

La Figura 4.5 muestra las distintas etapas que se han realizado en los diferentes estudios.

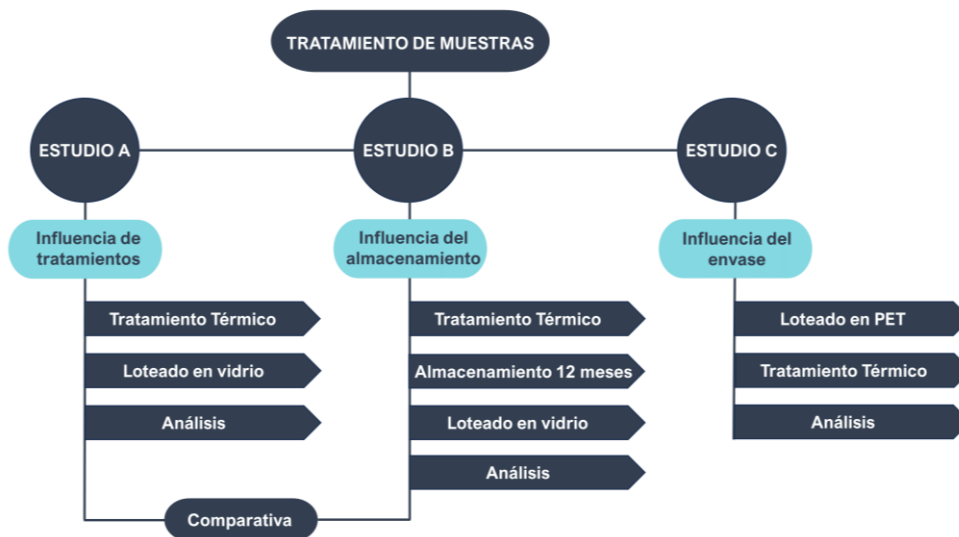


Figura 4.5. Esquema seguido en los diferentes estudios realizados.

4.1.3.1 Estudios A y B

Los estudios A y B se describen de forma agrupada, ya que los análisis y tratamientos realizados fueron similares a excepción del tiempo de almacenamiento.

En el Estudio A, se llevó a cabo un tratamiento térmico a temperaturas de 40 °C y 60 °C, durante períodos de 1, 2 y 3 semanas, respectivamente. Se analizaron por duplicado. Estos tratamientos se aplicaron a muestras de aceite contenidas en sus envases originales de PET. Posteriormente, las muestras fueron transferidas a botes de vidrio opaco y sometidas a análisis inmediatamente después de los tratamientos térmicos. Las muestras estuvieron almacenadas en oscuridad durante todo el estudio y fueron rotadas en el interior de la estufa el lunes y jueves de cada semana cuando estaban siendo sometidas a tratamientos. El objetivo principal de este estudio fue observar la evolución de la calidad de los aceites afectados justo después de la aplicación de los tratamientos térmicos y estudiar la degradación del envase de PET ante la posibilidad de que ocurran procesos de migración.

Por otro lado, el Estudio B siguió un procedimiento similar al Estudio A. Sin embargo, en este caso, las muestras de aceite fueron almacenadas en oscuridad y a temperatura ambiente durante un período de 12 meses después de los tratamientos térmicos. Pasado este tiempo, las muestras fueron sometidas a análisis para evaluar su calidad. Las muestras estuvieron almacenadas en oscuridad durante todo el estudio. El propósito de este estudio fue establecer una comparativa entre la influencia del tiempo de almacenamiento en los aceites del Estudio B y los del Estudio A, los cuales no fueron expuestos a una fase de almacenamiento después de ser tratados térmicamente.

Como ejemplo de codificación completa para un tipo de aceite en el transcurso del desarrollo experimental, se muestra el aceite de girasol en la Tabla 4.5:

Tabla 4.5. Codificación de tratamientos de muestra. Estudios A y B.

Código completo	Exposición (semanas)	Temperatura (°C)
20-GR-C-A/B (Control)	0	Ambiente (Oscuridad)
20-GR-1-A/B	1	40
20-GR-2-A/B	2	
20-GR-3-A/B	3	
20-GR-4-A/B	1	60
20-GR-5-A/B	2	
20-GR-6-A/B	3	

4.1.3.2 Estudio C

Este estudio desarrollado en el Instituto Politécnico de Bragança (Portugal) tuvo como objetivo determinar la influencia del mismo envase de PET en todos los aceites analizados. El desarrollo consistió en la adquisición de las muestras y loteado en un mismo envase de PET de 100 mL previamente a realizar los tratamientos. Se seleccionaron temperaturas específicas de 20 °C, 40 °C y 60 °C para llevar a cabo el tratamiento térmico, con tiempos de exposición de 2, 4 y 6 semanas, respectivamente. Se analizaron por triplicado. Durante todo el estudio, las muestras se mantuvieron almacenadas en oscuridad para evitar la influencia de la luz en los resultados y fueron rotadas en el interior de la estufa el lunes y jueves de cada semana cuando estaban siendo sometidas a tratamientos.

El objetivo principal de este estudio fue determinar la calidad de los aceites sometidos a diferentes tratamientos térmicos, así como evaluar el grado de migración de componentes plásticos del PET a los aceites. Para ello, las muestras fueron analizadas inmediatamente después de recibir los tratamientos térmicos, lo que permitió obtener datos precisos sobre los efectos inmediatos de estos tratamientos en la composición y calidad de los aceites.

Además de proporcionar información sobre la calidad de los aceites, a tiempos intermedios entre los Estudios A y B, este estudio también arrojó luz sobre la posible migración de componentes volátiles procedentes del plástico del envase al aceite, lo cual es crucial para comprender la seguridad y la idoneidad de los envases de PET para el almacenamiento de aceites alimentarios. Los resultados obtenidos contribuyeron a una mejor comprensión de los efectos del tratamiento térmico en la calidad y la seguridad de los aceites envasados en PET. Como ejemplo de codificación completa para un tipo de aceite en el transcurso del desarrollo experimental, se muestra el aceite de oliva virgen extra en la Tabla 4.6:

Tabla 4.6. Codificación de tratamientos de muestra. Estudio C.

Código completo	Exposición (semanas)	Temperatura (°C)
AVE-C-(1.1/1.2)x3 (Control)	0	Ambiente (Oscuridad)
AVE-T2-20-(1.1/1.2)x3	2	20
AVE-T4-20-(1.1/1.2)x3	4	
AVE-T6-20-(1.1/1.2)x3	6	
AVE-T2-40-(1.1/1.2)x3	2	40
AVE-T4-40-(1.1/1.2)x3	4	
AVE-T6-40-(1.1/1.2)x3	6	
AVE-T2-60-(1.1/1.2)x3	2	60
AVE-T4-60-(1.1/1.2)x3	4	
AVE-T6-60-(1.1/1.2)x3	6	

4.2 REACTIVOS Y MATERIALES

En este apartado se incluyen los reactivos y materiales utilizados en los diferentes análisis.

4.2.1 Reactivos

Tabla 4.7. Reactivos empleados en los análisis.

Análisis	Reactivo	Fórmula Molecular	Especificaciones
Acidez	Éter dietílico	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Max. 0,005 % H_2O (Merck, Darmstadt, Alemania).
	Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol 96 % PA ACS (JT Baker, Mallinckrodt Baker Europa, Deventer, Países Bajos).
	Fenoltaleína	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Indicador. Solución 1 % etanólica (Merck, Darmstadt, Alemania).
	Hidróxido sódico	NaOH	0,1 M. Para análisis, ACS, ISO (Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania).

¹Análisis antioxidante a través del método de la captura del radical libre: 2,2-difenil-1-picrilhidracilo. ²Análisis antioxidante a través del método de la captura del radical libre: 2,2'-azinobis [3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico]. ³Análisis de la capacidad antioxidante mediante el método: Ferric Reducing Antioxidant Power (Potencial reductor férrico).

Tabla 4.7. Reactivos empleados en los análisis. (Continuación)

Análisis	Reactivo	Fórmula Molecular	Especificaciones
Índice de peróxidos (IP)	Cloroformo	CHCl ₃	Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania.
	Ácido Acético	CH ₃ COOH	Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania.
	Yoduro Potásico	KI	PA ACS (Merck, Darmstadt, Alemania).
	Almidón	C ₆ H ₁₀ O ₅	Merck, Darmstadt, Alemania.
	Tiosulfato de Sodio	Na ₂ S ₂ O ₃	0,01N. Analítica/cromatográfica (Merck, Darmstadt, Alemania).
Prueba Espectrofotométrica (Ks)	Isooctano	C ₈ H ₁₈	Para UV-IR (Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania).
Clorofilas	N-Hexano	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	Para UV-IR-HPLC (Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania).
Fenoles, Nariz electrónica, Lengua electrónica	Metanol	CH ₃ OH	PA-ACS-ISO; también para cromatografía de gases (Merck, Darmstadt, Alemania).
DPPH ¹	2,2-difenil-1-picrilhidracilo	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	Merck, Darmstadt, Alemania.
ABTS ²	2,2'-azinobis [3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico]	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₄	Merck, Darmstadt, Alemania.
FRAP ³	2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine, TPTZ	C ₁₈ H ₁₂ N ₆	Merck, Darmstadt, Alemania.
Digestión	Ácido Nítrico	HNO ₃	65 %, max. 5 ppb Hg (Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania).
	Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	30 v/v % (Merck, Darmstadt, Alemania).
Otros	Agua destilada	H ₂ O	Agua para análisis, ACS (Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania).
	Agua Milli-Q	H ₂ O	(Millipore. Bedford, Massachusetts, EEUU).
	Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	Para UV-IR-HPLC (Panreac, Ottoweg 4, D-64291 Darmstadt, Alemania).

¹Análisis antioxidante a través del método de la captura del radical libre: 2,2-difenil-1-picrilhidracilo. ²Análisis antioxidante a través del método de la captura del radical libre: 2,2'-azinobis [3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico]. ³Análisis de la capacidad antioxidante mediante el método: Ferric Reducing Antioxidant Power (Potencial reductor férrico).

4.2.2 Materiales

La Tabla 4.8, recoge los materiales empleados en los análisis.

Tabla 4.8. Materiales.

Análisis	Material
Acidez	Matraz Erlenmeyer 100 mL Bureta 25 mL
IP	Matraz Erlenmeyer esmerilado 250 mL Micropipeta 100-1000 µL Bureta 25 mL
Ks	Matraz aforado 10 y 25 mL Tubo falcon 50 mL
Clorofilas	Matraz aforado 10 mL
Fenoles, DPPH ¹ , ABTS ² , FRAP ³	Eppendorf 2 mL Tubo falcon 50 mL Tubos de ensayo 8 mL Micropipeta 10-100 µL Micropipeta 100-1000 µL
Compuestos volátiles	Frasco de vidrio con tapón rosca septum 100 mL Fibra SPME ⁴
Otros	Botella PET 100 mL Botella de vidrio opaco 125 mL Botella de vidrio opaco 250 mL Pipeta pasteur Pipeta de vidrio (diferentes volúmenes) Vaso de precipitado (diferentes volúmenes) Copa de cata según Reglamento (CEE) nº 2568/91 y posteriores modificaciones Cubeta de cuarzo (celda de cuarzo UV micro, paso de luz 1.0 cm, 12,5 x 45 mm, capacidad 0,35 mL. Marca: Luzeren)

¹Análisis antioxidante a través del método de la captura del radical libre: 2,2-difenil-1-picrilhidracilo. ²Análisis antioxidante a través del método de la captura del radical libre: 2,2'-azinobis [3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico]. ³Análisis de la capacidad antioxidante mediante el método: Ferric Reducing Antioxidant Power (Potencial reductor férrico). ⁴Fibra de microextracción en fase sólida.

4.3 EQUIPOS

En este apartado se incluyen todos los equipos utilizados en los diferentes análisis, así como sus especificaciones técnicas.

4.3.1 Estufas, balanzas y agitadores.

- Agitador de placa caliente profesional digital Velp Scientifica, modelo SB20510410 AREX.
- Agitador de laboratorio magnético Falc, modelo F30.
- Agitador vortex VWR, modelo Mixers, 230 V.
- Balanza analítica VWR, modelo SE 622.
- Balanza analítica RADWAG, modelo PS 1000/C/2.
- Balanza de precisión ACCULAB, modelo ALC.
- Balanza de precisión RADWAG, modelo AS.
- Estufa de convección natural Memmert, modelo UM 600, con capacidad 256 L y temperatura nominal de 220 °C (Figura 4.6).
- Armario refrigerador con turbina de circulación de aire Selecta, modelo Medilow 2101270, con capacidad 180 L y rango de temperatura 2-40 °C.
- Cámara climática Aralab, modelo Fitoclima 600 PLH. Rango de temperatura 0-45 °C, volumen interno 600 L (Figura 4.7).



Figura 4.6. Estufa Memmert. En el interior está en proceso el tratamiento de las muestras correspondientes al Estudio B, a 40 °C.



Figura 4.7. Cámara climática Aralab. En el interior está en proceso el tratamiento de las muestras correspondientes al Estudio C, a 20 °C.

4.3.2 Espectrofotómetro de absorción de UV-V

Para los análisis se utilizaron dos espectrofotómetros diferentes. A continuación, se detallan las características de cada uno de ellos y las determinaciones en la que fueron empleados:

- a) Espectrofotómetro UV-Visible Thermo Spectronic Helios Gamma 9423 UVG 1000E UV (Figura 4.8).

Presenta un rango de longitud de onda a lo largo de espectro UV-Visible de 190,0 a 1100,0 nm \pm 1 nm. La velocidad de escaneo fijada es de 600 nm/min, con absorbancia de 0,0 a 3,0 y transmitancia de 0,0 % a 200 %. Presenta un método de medición de doble haz y reduce el ruido a menos de 0,0002 Abs. La fuente de luz es una lámpara halógena de 20 W (2000 horas), con lámpara de deuterio y detector fotodiodo de sílice.

Este espectrofotómetro fue utilizado para: Prueba espectrofotométrica y clorofilas en la Universidad de Jaén.

- b) Espectrofotómetro UV-visible UV-1280 Shimadzu (Figura 4.9)

Presenta un rango de longitud de onda a lo largo de espectro UV-Visible de 190,0 a 1100,0 nm \pm 1 nm. La velocidad de escaneo es de 9 a 1600 nm/min, con absorbancia de -0,3 a 3,0 y transmitancia de 0,0 % a 200 %. Presenta un método de medición de doble haz y reduce el ruido a menos de 0,0002 Abs. La fuente de luz es una lámpara halógena de 20 W (2000 horas), con lámpara de deuterio y detector fotodiodo de sílice.

Este espectrofotómetro fue utilizado para: prueba espectrofotométrica, fenoles, DPPH, ABTS y FRAP en el Politécnico de Bragança (Portugal).



Figura 4.8. Espectrofotómetro Thermo Spectronic Helios Gamma 9423 UVG 1000E UV.



Figura 4.9. Espectrofotómetro UV-1280 Shimadzu.

4.3.3 Rancimat

El equipo empleado es el modelo 743 Rancimat de Metrohm (Suiza) que consta de dos bloques de calefacción de aluminio calentados por separado y está equipado con 8 muestras, 4 en cada bloque. El rango de temperatura es de 50 °C a 220 °C, con ajuste de intervalos de 1 °C. La desviación máxima de temperatura ajustada es de $\pm 0,3$ °C. Tiene integrada una membrana de gas con un rango de flujo de 1 L/h a 25 L/h. Finalmente, la medida de la conductividad presenta un rango de 0 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cuenta con software propio (Figura 4.10).

Este equipo fue utilizado para: Estabilidad Rancimat en el Politécnico de Bragança (Portugal).



Figura 4.10. 743 Rancimat Metrohm.

4.3.4 Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier en el Infrarrojo Medio (FT-IR/MIR) y Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FT-IR/ATR)

a) Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Vertex 70 Bruker

El Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Vertex 70, de la marca Bruker (Alemania), con trabajo IR medio (MIR), consta de dos fuentes prealineadas que se controlan de forma automática a través del software denominado Cerámica MIR/FIR. Presenta alta estabilidad e intensidad refrigerada por aire, incluida en un compartimento independiente y cerrado y Tungsteno para NIR/VIS refrigerada por aire. Utiliza un detector DLaTGS con ventana de KBr para MIR que está refrigerado por aire. El rango de respuesta quedó prefijado entre 4000-400 cm^{-1} . La resolución del método es de 4 cm^{-1} con un solo scan-time de 64 scans en modo absorbancia. Se empleó la técnica de muestreo por reflectancia total atenuada (ATR), con cristal de diamante Platinum ART de Bruker (Alemania), con control de presión y con soporte de cristal de acero inoxidable (Figura 4.11). Para el procesado de los espectros se utilizó como software la versión OPUS viewer 8.7.31.

Este equipo fue utilizado para: Análisis de muestras de envases plásticos en las dependencias de los Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.

b) Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier MB300 ABB.

El Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de MB300, de la marca ABB (Suiza), que opera en modo reflectancia total atenuada (ATR), utiliza una celda horizontal equipada con un cristal de diamante. El rango de respuesta quedó prefijado entre 4000-500 cm^{-1} (Figura 4.12). Para el procesado de los espectros se ha utilizado el software Horizon MB versión 3.4.

Este equipo fue utilizado para: Análisis de muestras de aceite en el Politécnico de Bragança (Portugal).

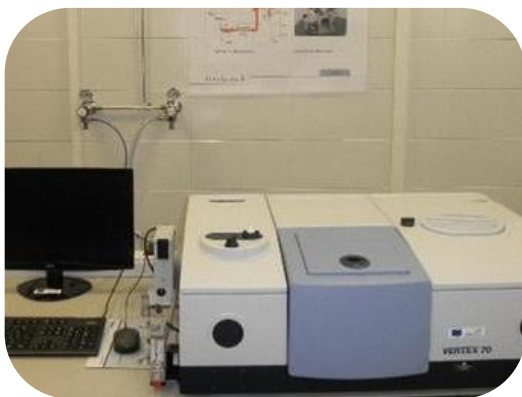


Figura 4.11. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Vertex 70 Bruker. Fuente: DI07-Espectrómetro FT-IR 2, Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.

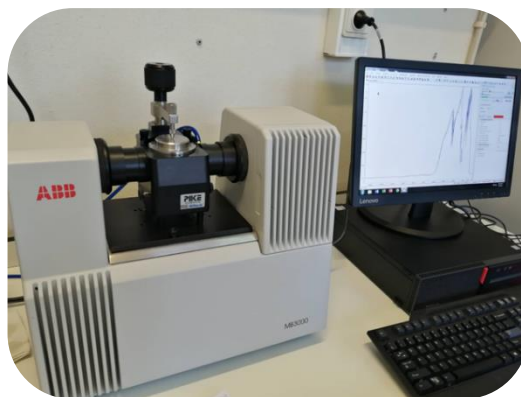


Figura 4.12. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de MB300 ABB.

4.3.5 Calorímetro diferencial de barrido

El Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), de la marca Mettler Toledo y modelo 822e, es empleado para procesos térmicos exotérmicos y endotérmicos que implican cambio de energía y que se dan cuando la muestra es sometida a un rango de temperatura controlada en una atmósfera de gas que también es predefinida. Consta de un horno de plata que está refrigerado por aire. Además, lleva incorporado sensor Pt100 para el control y medida de temperatura. La variabilidad de temperaturas está comprendida entre la temperatura ambiente y los 700 °C, con velocidad de calentamiento máxima de 100 °C/min y aumentos de 0,01 °C. Para la medida de la señal dispone de un Sensor FRS5, que consta de 56 termopares Au-AuPd y que está protegido con un material cerámico para una señal por debajo de 0,04 μW de resolución. Finalmente, presenta un muestreador con 34 posiciones

para introducción automática de muestras (Figura 4.13). Para el procesado de los resultados se ha utilizado el software propio STARE.

Este equipo fue utilizado para: Análisis de muestras de envases plásticos en las dependencias de los Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.



Figura 4.13. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), modelo 822e de Mettler Toledo. Fuente: AT03-Calorímetro diferencial, Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.

4.3.6 Nariz electrónica (E-Nose, Lab Made)

Consiste en un dispositivo olfativo multisensor desarrollado en laboratorio que consta de sensores de óxidos metálicos (MOS) capaces de detectar compuestos aromáticos, que están formados por capas porosas calentadas por un filamento. Este filamento sufre oxidación redox cuando entra en contacto con un compuesto volátil, modificando la resistencia eléctrica en todo el circuito de forma proporcional a la concentración de compuesto (Figura 4.14). La señal se registra en una unidad de adquisición de datos (Agilent 34970A) y se transforma en un valor numérico mediante un registrador de datos (Agilent BenchLink).

Este equipo fue utilizado para: Análisis de compuestos volátiles en muestras de aceite en el Politécnico de Bragança (Portugal).

4.3.7 Lengua electrónica (E-Tongue, Lab Made)

Consiste en un equipo desarrollado en laboratorio que consta de dos sensores cilíndricos con 20 membranas de polímero lipídico sensibles a la interacción electrostática o hidrofóbica entre los compuestos polares de la muestra y las membranas lipídicas (Figura 4.15). La señal se registra en una unidad de adquisición de datos (Agilent 34970A) y se transforma en un valor numérico mediante un registrador de datos (Agilent BenchLink).

Este equipo fue utilizado para: Evaluación química y sensorial en muestras de aceite en el Politécnico de Bragança (Portugal).



Figura 4.14. Dispositivo de Nariz Electrónica (fabricado en laboratorio).

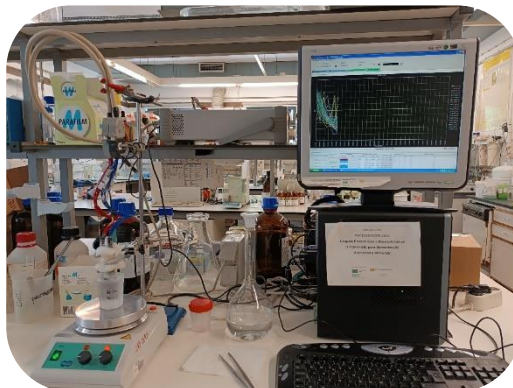


Figura 4.15. Dispositivo de Lengua Electrónica (fabricado en laboratorio).

4.3.8 Determinación de volátiles mediante cromatografía de gases-masas GC/MS

El equipo utilizado es un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas cuadrupolar de alto rendimiento Shimadzu (Japón), modelo GCMS-QP2010 SE. Consta de las siguientes especificaciones: rango de masa de 1,5-1.000 m/z, evaluación de señal/ruido (S/N) de 1 pg de octafluoronaftaleno m/z 272 S/N \geq 600 (gas helio) y velocidad de escaneo de 10.000 u/seg (Figura 4.16). Presenta un flujo de la columna hasta 4 mL/min, para el que se usó una columna capilar de sílica fundida modelo TRB 5MS con medidas 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m (Teknokroma, España). La inyección de la muestra se hizo a través de una fibra SPME mediante adsorción térmica. Para el procesado de los resultados se ha utilizado el software GCMSsolution.

Este equipo fue utilizado para: Análisis de compuestos volátiles en aceites y envases de plástico en el Politécnico de Bragança (Portugal).



Figura 4.16. Cromatógrafo de gases-masas GC/MS Shimadzu GCMS-QP2010 SE.

4.3.9 Determinación de metales pesados por espectrometría de masas con plasma inductivo acoplado (ICP-MS)

Este equipo cuenta con una celda de colisión reacción octopolar (Sistema ORS), diseñada para eliminar interferencias poliatómicas. Esta función permite garantizar mediciones precisas al analizar muestras complejas que podrían contener elementos que interfieren con la detección precisa de los elementos de interés. Además, cuenta con un multiplicador de electrones que ofrece detección dual, tanto analógica como digital, con una capacidad de 11 órdenes de rango dinámico. Esto proporciona una gran versatilidad y precisión en la detección de diferentes niveles de concentración en las muestras analizadas.

Para facilitar la introducción de muestras, el equipo consta de con un automuestreador SPS4. Este dispositivo incluye una caja anticontaminación y un tubo de conexión para la extracción de gases, lo que asegura un manejo seguro y preciso de las muestras durante el proceso de análisis. El sistema de muestreo discreto ISIS3, con bomba de pistón y válvula Reodhyne, ofrece una solución eficiente y confiable para la toma de muestras, garantizando la integridad y representatividad de las mismas durante el análisis.

También, el equipo cuenta con un sistema de introducción de muestras UHMI, que permite la introducción directa de muestras, incluso hasta un 25 % en sólidos disueltos totales, lo que ofrece una gran flexibilidad y capacidad de adaptación a diferentes tipos de muestras. Para trabajar con muestras que contienen disolventes orgánicos, el equipo incluye un kit especializado que permite su manipulación tanto en mezclas agua/disolvente orgánico como en disolvente 100 % orgánico, ampliando aún más su versatilidad y aplicabilidad.

Por último, el sistema de conexión/interfase LCICPMS permite trabajar en modo especiación con un tándem HPLC-ICPMS, lo que permite la capacidad de realizar análisis

detallados y específicos de diferentes formas químicas de los elementos. Esta funcionalidad se complementa con el software cromatográfico MassHunter, que facilita la interpretación y el análisis de los datos obtenidos (Figura 4.17).

Este equipo fue utilizado para: Determinación de metales pesados en aceites en las dependencias de los Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.

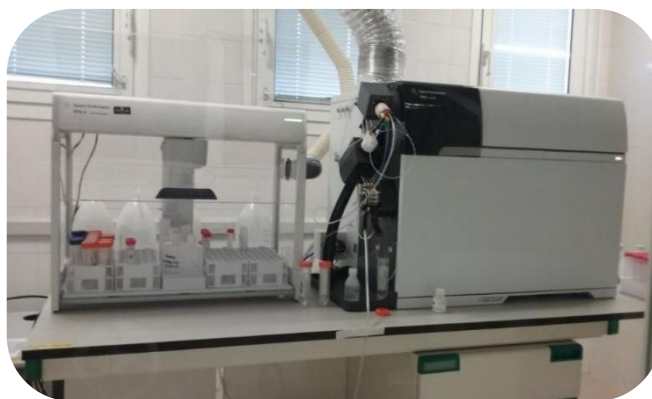


Figura 4.17. Espectrómetro ICP-MS. Fuente: AQ06-Espectrómetro ICP-masas 2, Servicios SCAI de la Universidad de Jaén.

4.3.10 Determinación de metales pesados por espectrometría de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS)

El equipo utilizado es un espectrómetro de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo modelo (HR-ICP-MS) que consta de un automuestreador, un sistema de introducción de muestras que a su vez está formado por un nebulizador neumático concéntrico, una cámara de spray ciclónica, bomba peristáltica de cuatro canales y una antorcha de cuarzo, además de un analizador electromagnético de doble enfoque y un sistema de detección que combina un SEM (multiplicador de electrones secundarios) en modo dual (analógico/contaje de pulsos) y un detector de Faraday. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El procedimiento ICP-HRMS está fundamentado en un método físico basado en la detección de iones en su estado M^+ . Se utiliza un sistema de plasma de acoplamiento inductivo para generar dichos iones.

El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas de sector magnético, esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (cono) por medio de una unidad de vacío diferencial. El cálculo de la concentración se ha realizado conforme al software del ELEMENT XR (Thermo Fisher). (Figura 4.18).

Este equipo fue utilizado para: Determinación de metales pesados en aceites en las dependencias de los Servicios SCAI de la Universidad de Málaga.



Figura 4.18. Espectrómetro de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS) modelo ELEMENT XR.

4.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Considerando lo expuesto previamente, los diversos experimentos detallados aquí tienen como objetivo principal determinar el impacto de las condiciones de temperatura y tiempo de almacenamiento en la calidad de los aceites, así como en su degradación y en la del envase que los contiene. Se ha prestado una atención especial a los envases para evaluar el efecto de la migración de los componentes del plástico hacia el alimento.

4.4.1 Análisis fisicoquímico y sensorial

Estos análisis tuvieron como referencia el “Reglamento (CEE) nº 2568/91 de la Comisión, de 11 de julio de 1991, relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis y sus posteriores modificaciones”, siendo como reglamentación vigente el Reglamento Delegado (UE) 2022/2104 de la Comisión, de 29 de julio de 2022 [42].

No obstante, aunque estos análisis están destinados a los aceites de oliva y orujo de oliva, se han seguido los mismos métodos para el resto de aceites vegetales estudiados, ya que el fin del método no es establecer una categoría comercial sino comprobar si existe pérdida de calidad con los tratamientos seleccionados. No obstante, se hará mención a los ensayos incluidos en la Norma Codex Stan 210-1999, orientada a los aceites vegetales de

consumo y que es de aplicación voluntaria para los socios comerciales [140]. Los análisis fueron los siguientes:

a) Grado de acidez

Determinación de la cantidad de ácidos grasos libres que presenta un aceite. Los resultados obtenidos se expresan en valores de porcentaje de ácido oleico.

Siguiendo el procedimiento, se filtraron y pesaron las muestras de forma homogénea hasta 20 g, suponiendo un resultado inferior a 1 grado de acidez. Seguidamente, las muestras se disolvieron en 50 mL de la mezcla éter dietílico y etanol en proporción 1:1, previamente neutralizada con la solución de hidróxido potásico 0,1 M y 0,3 mL fenolftaleína por cada 100 mL de esta mezcla. Finalmente, se hizo la valoración ácido-base utilizando una disolución de hidróxido potásico 0,1 M, agitando la muestra hasta que se produjese el viraje de color rosa mantenido durante 10 segundos.

b) Índice de peróxidos

Determinación de los compuestos primarios de oxidación de un aceite. Los resultados se expresan en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa. Se muestra la cantidad de hidroperóxidos que contiene la muestra cuando producen la oxidación del yoduro potásico según las condiciones estipuladas en el reglamento. El yodo liberado se valoró con una disolución valorada de tiosulfato sódico.

Siguiendo el procedimiento, se pesó en un matraz Erlenmeyer con cuello esmerilado la cantidad de muestra estipulada en el reglamento según el resultado previsto, entre 1,2 y 2,0 y entre 2,0 y 5,0, para valores de peróxidos de 12 a 20 y de 0 a 12, respectivamente. Se aplicó nitrógeno y se reservaron al abrigo de la luz para evitar la oxidación del KI por contacto con el aire. A continuación, se agregó 10 mL de cloroformo, 15 mL de ácido acético y 1 mL de yoduro potásico en solución saturada. Seguidamente, se agitó y se conservó en oscuridad durante 1 y 5 minutos, respectivamente. Para finalizar, se añadió a la mezcla anterior 75 mL de agua destilada y se valoró con tiosulfato de sodio 0,01 N. Como indicador se utilizó 2 mL de solución de almidón.

c) Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})

Determinación de compuestos primarios y secundarios de oxidación de un aceite mediante la medición a longitudes de onda 232 nm y 268 nm para obtener los coeficientes de extinción específica.

Siguiendo el procedimiento, la muestra a analizar debió estar libre de sustancias en suspensión. Teniendo en cuenta que se trataron de muestras comerciales, ninguna de ellas precisó el filtrado previo. Por lo tanto, en un inicio se pesó 0,5 mg de muestra en un matraz aforado de 25 mL y se disolvió con isoocetano. Muchas de las muestras, al tratarse de aceites vegetales no vírgenes de oliva, precisaron diluciones para que los valores de absorbancias quedaran dentro del rango establecido por el procedimiento

entre 0,1 y 0,8. Las muestras diluidas en isooctano fueron introducidas en una cubeta de cuarzo con 1 cm de paso de luz.

d) **Análisis sensorial**

Determinación de la calidad sensorial de los aceites. Dentro de la reglamentación detallada en este apartado, se encuentran una serie de normas y conocimientos previos que son necesarios para poder realizar la valoración organoléptica de los aceites de oliva vírgenes. Entre ellas, se encuentra la normalización de la actuación y del comportamiento de los catadores que se enfrentarán a las determinadas pruebas, que tienen que ser conscientes en todo momento de las recomendaciones genéricas y específicas para llevar a cabo las catas de los aceites de oliva.

Si bien, como se ha comentado con anterioridad, los aceites vegetales también han participado en este análisis no con el objeto de establecer una categoría (ya que están exentos al igual que los aceites de oliva 0,4° y 1°), sino para determinar el deterioro de su calidad organoléptica si la hubiere o para determinar la presencia de aromas y sabores indeseados presumiblemente procedentes del envase.

Siguiendo el protocolo para la realización del ensayo organoléptico, así como establecidos los medios necesarios y aclaradas las condiciones indicadas en la normativa, los catadores seleccionados han olido y degustado la copa de cata con la muestra sometida a examen, analizando las percepciones a través de las vías: olfativa, gustativa y retronasal. En la hoja de perfil normalizada por el reglamento, los catadores anotaron y puntuaron la presencia y valor de la intensidad de los aromas y sabores que contenían cada muestra analizada.

4.4.2 Determinación de compuestos fenólicos

La determinación de compuestos minoritarios de los aceites tuvo como objetivo la determinación de la actividad oxidativa y antioxidante de las muestras que fueron sometidas a los tratamientos de temperatura y tiempos de almacenamiento. A continuación, se detallan cuáles fueron estos análisis:

a) **Determinación de pigmentos fotosintéticos (clorofilas)**

Determinación del contenido en clorofilas y carotenoides según el planteamiento expresado por Puentes, J. (2021) [141], consistente en la medición de la absorbancia de un aceite de oliva disuelto en ciclohexano a la máxima longitud de onda del compuesto mayoritario de la fracción clorofílica (feofitina α) y la fracción carotenoide (luteolina).

Siguiendo el procedimiento, se pesó 3,0 g de muestra y se disolvió con ciclohexano hasta el enrase en un matraz de 10 mL. Se agita y se homogeneiza la muestra y se mide en espectrofotómetro Thermo Spectronic Helios Gamma 9423 UVG 1000E UV a 670 nm para clorofilas y 470 nm para carotenoides.

La obtención de clorofilas y carotenoides total se extrae de la siguiente ecuación:

$$Cp = \frac{Ay * Vf}{\epsilon_{1\%} * ma} * 10000 \quad [4.1]$$

Donde:

- Cp: concentración del pigmento (mg pigmento/ kg aceite).
- Ay: absorbancia a 470 nm (carotenos) o 670 nm (clorofilas).
- $\epsilon_{1\%}$: medición de la absorbancia específica de una disolución al 1 % (p/v).
 ϵ_i (feofitina α): 613 o ϵ_i (luteolina): 2000.
- ma: masa de muestra de aceite (g).
- Vf: volumen final de disolución (mL).

b) Fenoles Totales

El contenido de fenoles totales se analizó mediante el método de Folin-Ciocalteu, basado en reacciones redox colorimétricas [142]. Previamente, se realizó una extracción metanólica al 80 % (v/v). A 1,5 mL de H₂O se le agregaron 100 μ L de muestra extraída, 100 μ L de Folin-Ciocalteu y se agitó en un vortex durante 1 minuto (VWR Vortex Mixers, 230 V). Después de reposar durante 3 minutos, se añadieron 300 μ L de Na₂CO₃ al 20 % (p/v) y la mezcla se agitó nuevamente. Las muestras se mantuvieron en la oscuridad durante 60 minutos y luego se midieron en un espectrofotómetro (Shimadzu UV-1280) a $\lambda = 765$ nm. El resultado se expresó en mg de ácido gálico/kg de aceite.

c) Actividad antioxidante, análisis 1º: DPPH

Siguiendo el método propuesto para el análisis de DPPH [143], con algunas modificaciones, la actividad disminuida de los radicales del DPPH fue determinada por los antioxidantes presentes en el aceite, en los cuales el electrón impar presente en el átomo de nitrógeno de DPPH es reducido cuando recibe un átomo de hidrógeno del antioxidante a hidracina [144]. Para el análisis se utilizaron 300 μ L de la muestra extraída para PT y se agregaron 2,7 mL de la solución de radicalización DPPH preparada con 24 mg del reactivo 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo en 100 mL de Metanol (MeOH). Las muestras se mantuvieron en la oscuridad durante 1 hora y se midieron en un espectrofotómetro a $\lambda = 517$ nm, expresado como porcentaje (%) de inhibición.

d) Actividad antioxidante, análisis 2º: ABTS

Siguiendo el método propuesto para el análisis de ABTS [143], con algunas modificaciones, la actividad disminuida de los radicales ABTS fue determinada por los antioxidantes presentes en el aceite, en el cual el fuerte agente antioxidante reduce el radical ABTS [144]. Para el análisis se utilizaron 100 μ L de la muestra extraída para PT y 2 mL de la solución de radicalización ABTS preparada con 96,019 mg de ácido 2,2-

azinobis (ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) en 25 mL de H₂O (A) y con 0,3784 g de Persulfato de Sodio (Na₂S₂O₈) en 10 mL de H₂O (B). Se mezclaron 25 mL de A con 0,440 mL de B y se colocaron en la oscuridad durante 12-16 horas. La muestra con la solución ABTS se agitó en vortex y se colocó en la oscuridad durante 6 min. Luego se midió en un espectrofotómetro a $\lambda = 734$ nm, expresado como porcentaje (%) de inhibición.

e) Análisis de la capacidad antioxidante: FRAP

Se analizó el poder antioxidante reductor (FRAP) en el que los iones férricos (Fe³⁺) se reducen al complejo ferroso (Fe²⁺) por la acción antioxidante del aceite [145]. La preparación de la solución FRAP fue: 156,15 mg de cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio (TPTZ) en 50 mL de HCl (334 μ L de HCl al 37 % en 100 mL de H₂O) [A]; 162,20 mg FeCl₃ en 50 mL de H₂O (B); 775 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) con 4 mL de ácido acético (CH₃COOH) en 250 mL de H₂O (C). Luego se mezclaron A, B y C en proporción 1:1:10 (v/v/v). Se tomaron 100 μ L de la muestra extraída para PT y se agregaron 2,90 mL de FRAP. Posteriormente, se agitó en un vortex y se incubó a 37 °C durante 15 min. Finalmente se midió en un Espectrofotómetro a $\lambda = 593$ nm. Se preparó una curva de calibración con sulfato ferroso (FeSO₄) disolviendo 27,80 mg de FeSO₄·7H₂O en 100 mL de H₂O y los resultados se expresaron en mmol Fe(II)/g de peso seco [146].

4.4.3 Estabilidad Rancimat

Determinación de la estabilidad oxidativa del aceite según lo dispuesto en la Norma ISO 6886:2016 [147]. Se determinó utilizando Rancimat Metrohm, modelo 743 (Suiza). Se pesaron 3,00 g de cada muestra y se introdujeron en el equipo a $120 \pm 1,6$ °C con un flujo de aire de 20 L/h. Los compuestos volátiles del petróleo se transfirieron al agua, aumentando su conectividad (mS/cm). Esta conectividad se registró durante todo el proceso y finalizó cuando se alcanzó el punto de inflexión de la curva. El resultado se expresó en horas [148].

4.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Mediante FT-IR se analizaron las muestras tanto de aceite como de los envases PET. Para el caso de las muestras de aceite se utilizó el Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de MB300 ABB en modo reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros fueron obtenidos mediante 32 barridos/min con resolución de 4 cm⁻¹ y rango de lectura de 500-4000 cm⁻¹. La preparación de la muestra consistió en colocar una gota de aceite en equipo.

Por otro lado, para las muestras de los envases PET se utilizó el Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Vertex 70 Bruker con trabajo IR medio (MIR). La adquisición de los espectros se realizó mediante 32 barridos/min, resolución de 4 cm⁻¹ y

un rango de lectura entre 400-4000 cm^{-1} . La preparación de la muestra consistió en recortar fragmentos de los envases originales, limpiarlos exclusivamente con agua y jabón y aclararlos con agua destilada para evitar que quedasen marcas. Una vez secos, se analizaron tanto por la cara interna como por la cara externa.

4.4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Determinación para cuantificar el porcentaje de cristalinidad de las muestras PET. El análisis DSC se realizó utilizando calorímetro Mettler Toledo, modelo 822e. Se pesó aproximadamente 5 mg de muestra de plástico en un crisol de aluminio. Éste fue sometido a calentamiento con una rampa de 30 °C a 330 °C, a una velocidad de 5 °C/min y 3 horas de mantenimiento. Los termogramas que resultaron al final del tratamiento se analizaron utilizando el software STARe y las cristalinidades se determinaron utilizando la entalpía de fusión del 100 % poliésteres cristalinos puros (PET= 140 J/g) [149].

4.4.6 Identificación y análisis de compuestos volátiles

Estos análisis, aunque son independientes entre sí, tuvieron en común la determinación de compuestos volátiles tanto en las muestras de aceites como en los envases PET. Se pretendió buscar la correlación entre los tratamientos de temperatura y tiempos de almacenamiento con la pérdida de la calidad organoléptica de los aceites. Además, se analizó la presencia de compuestos volátiles procedentes del PET en las muestras de aceite. A continuación, se detallan cuáles fueron estos análisis:

a) Nariz electrónica

Se trata de un equipo de fabricación en laboratorio con el que se analizaron compuestos aromáticos en las muestras de aceite. La cantidad de muestra utilizada fue de 500 μl en una botella de vidrio cerrada previamente a la conexión con la nariz electrónica [150].

b) Lengua electrónica

Se trata de un equipo de fabricación en laboratorio con el que se evaluó la calidad sensorial y química y sensorial de los aceites. Para la preparación de las muestras se pesaron 5 g de aceite y se realizó una extracción con 25 mL de MeOH:H₂O (80:20) y 5 mL de n-Hexano. Se centrifugó durante 10 min a 6000 rpm y se tomaron 25 mL de sobrenadante, el cual se diluyó con 7,5 mL de H₂O desionizada [142].

c) Compuestos volátiles aromáticos y plásticos por GC/MS

Se determinaron los compuestos volátiles de las muestras de aceite y de los propios envases. Estos envases no fueron los propios que contenían la muestra, sino que se analizaron envases similares en ausencia de muestra con el objetivo de determinar qué

compuestos volátiles desprendía el PET. Los tratamientos que sufrieron estos envases fue el mismo que para las muestras de aceite.

La preparación de la muestra de aceite para el análisis consistió en pesar 3 g de muestra en un frasco de vidrio descontaminado y acondicionarlo a 40 °C. Se agitó durante 5 min. A continuación, se añadieron 5 µL de estándar interno y la mezcla se agitó nuevamente durante 5 min. Finalmente, la fibra SPME se colocó en las mismas condiciones durante 30 min para la adsorción de los compuestos volátiles en el espacio libre del contenedor. La fibra se inyectó manualmente y los analitos se eluyeron durante 10 min en el equipo cromatográfico (detector Shimadzu GC/MS-QP2010 SE). La preparación de los botes PET para el análisis siguió el mismo procedimiento que las muestras de aceite y las condiciones del equipo se establecieron según lo propuesto por Malheiro *et al.*, 2018 [151].

La determinación de compuestos volátiles a través de Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS) requiere un tratamiento previo de la muestra para la separación de estos compuestos volátiles, puesto que no se pueden medir directamente de la propia materia grasa o superficie. El principio de la separación de compuestos está basado en la interacción de las moléculas con la fase estacionaria. Cuanto mayor sea esta interacción, mayor es el tiempo de retención que tiene una molécula [136].

En este estudio se utilizó gas helio para conducir los analitos a través de la columna capilar desde la entrada hasta el detector MS, obteniendo el espectro de masa de las moléculas que están en el rango de la relación masa/carga específica. Previamente, para la captación de los compuestos volátiles se llevó a cabo mediante la técnica de difusión de los compuestos desde una matriz líquida o sólida a una fase gaseosa. Esta técnica es conocida como técnica de espacio de cabeza [136]. Los compuestos volátiles liberados dentro de la cámara gaseosa fueron recogidos a través de una fibra de microextracción en fase sólida (SPME) que, posteriormente, fue introducida en el GC/MS con las condiciones descritas anteriormente. En la Figura 4.19, se detalla de forma esquemática el proceso seguido desde la preparación de la muestra hasta la identificación final de los compuestos volátiles.

Es necesario destacar algunas particularidades del proceso de identificación, verificación y selección de compuestos volátiles. En primer lugar, en el proceso de identificación, se usó la base de datos interna facilitada por el software proporcionada por el GC/MS. De todos los posibles compuestos volátiles asignados al tiempo de retención concreto se tuvieron en cuenta aquellos que proporcionaron un porcentaje mayor del 95 % de similitud. En segundo lugar, en el proceso de verificación, la base de datos de referencia utilizada fue la del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (National Institute of Standards and Technology, NIST). Aquellos compuestos que no pudieron identificarse con esta base de datos fueron revisados con las bases de datos Pubchem y Chemspider y cotejados con la bibliografía. Finalmente, en el proceso de selección, se estableció como criterio la recopilación de aquellos compuestos volátiles cuyo índice de retención de Kovats (utilizado como factor de cuantificación de los

tiempos de elución relativa de los compuestos) fuese menor a 50 con respecto al facilitado por las bases de datos citadas anteriormente. Si bien, algunos de estos compuestos superaron este umbral y fueron seleccionados, puesto que se hizo una revisión bibliográfica en la que otros autores identificaron los mismos compuestos en el mismo tiempo de retención. Aquellos compuestos seleccionados en el presente estudio que superaron este umbral, fueron descritos con el valor real en las diferentes tablas que se disponen más adelante.

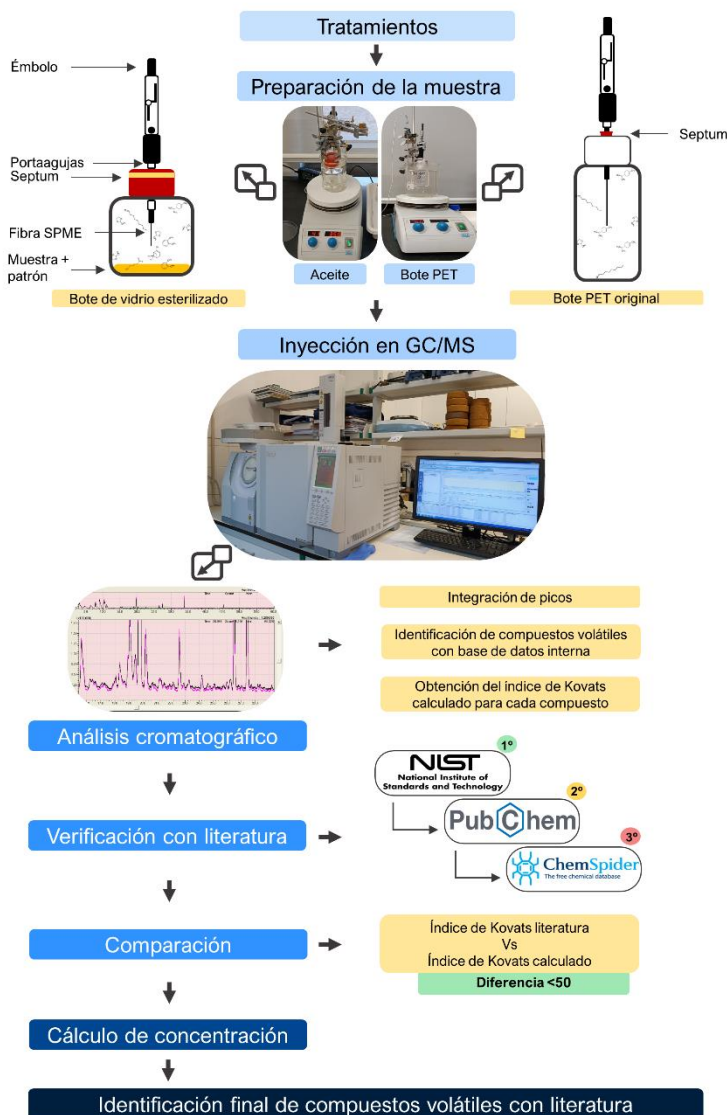


Figura 4.19. Esquema del proceso de análisis de compuestos volátiles.

4.4.7 Espectrometría de masas con plasma inductivo acoplado (ICP-MS)

La preparación de la recta de calibrado se realizó diluyendo una disolución multipatrón con agua de alta pureza desionizada, para obtener concentraciones de 0,5 ppb, 1 ppb, 5 ppb y 10 ppb de la recta patrón. Del mismo modo, se preparó el multipatrón ISTD MIX 500 ppb que contiene los patrones internos, 45-Sc, 72-Ge, 103-Rh y 193-Ir, utilizados para la determinación de los diferentes metales estudiados. Posteriormente, las disoluciones preparadas se introdujeron en el equipo de ICP-MS.

Una vez que las disoluciones de los distintos tipos de aceites estuvieron listas para el análisis, se colocaron los blancos, las disoluciones patrón y las muestras en el muestreador automático. Estas muestras fueron recogidas por un brazo robot que las inyectó en el equipo de ICP-MS AGILENT 7900 descrito anteriormente. Los patrones internos inyectados automáticamente al mismo tiempo a través de un sistema de flujo continuo con una válvula rotatoria de 7 vías.

4.4.8 Espectrometría de Masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS)

Para analizar las muestras para la determinación de espectrometría de masas de alta resolución con plasma de acoplamiento inductivo (HR-ICP-MS) hubo que digerir las muestras pesando previamente 1 g en un tubo de digestión de PTFE, usando una balanza analítica. Posteriormente, se adicionó 4mL de HNO₃ + 4mL de H₂O + 1 mL de H₂O₂ y se realizó la digestión en un horno digestor microondas a presión modelo Ultrawave (Milestone). Una vez finalizada la digestión, las muestras se enrasaron a un volumen final de 25mL con agua desionizada calidad 1 (18,2 MΩ·cm). En esta determinación, el protocolo que se ha seguido es el establecido por Servicios SCAI de la Universidad de Málaga.

4.4.9 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se diseñó de un modelo de análisis de la varianza (ANOVA) que determinó las diferencias significativas entre dos o más variables independientes con respecto a una variable dependiente. Se realizaron ensayos para identificar si estas diferencias eran significativas o no entre las medias de los factores de temperatura y tiempo de almacenamiento y si existían interacciones en estos factores para cada uno de los aceites. El software utilizado fue Statgraphics Centurion. Los valores-P expresados al final de cada tabla de resultados muestran el grado de significancia estadística de los factores analizados. Se incorporó también el análisis estadístico mediante la Prueba t de Student con el objetivo de determinar si las diferencias entre las medias de dos grupos eran significativas o no. Los valores-t expresados al final de cada tabla de resultados muestran el grado de significancia de este modelo con los factores independientes analizados.

Además, para los análisis de nariz y lengua electrónica se diseñaron los análisis estadísticos LOO-CV (Leave-One-Out Cross-Validation) y K-fold CV (K-Fold Cross-Validation) como estudios de validación para evaluar la capacidad predictiva de un modelo y estimar su rendimiento en función de datos invisibles. LOO-CV consistió en el entrenamiento utilizando todos los datos obtenidos excepto uno. Estos datos quedaron reservados para la validación del modelo, repitiendo esta operación para todo el conjunto. Este modelo se valida y se entrena tantas veces como observaciones existen en el conjunto de datos. Finalmente, los resultados de cada interacción se promediaron para obtener una estimación general del rendimiento del modelo. K-Fold Cross-Validation consistió en la división de los datos en “grupos K” de aproximadamente el mismo tamaño. Seguidamente, el modelo se entrenó K veces, utilizando un “grupo K” diferente cada vez como conjunto de validación y los “grupos K” restantes como conjuntos de entrenamiento. Al final de las iteraciones de K, los resultados de rendimiento se promediaron para obtener una estimación general del rendimiento del modelo. Este último tratamiento estadístico, ha sido desarrollado en colaboración con investigadores del Instituto Politécnico de Bragança (Portugal).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ANÁLISIS DE ACEITES DE SEMILLAS ENVASADOS EN PET COMERCIAL

En este apartado se muestran los resultados y la discusión de los mismos tras los análisis de los aceites de semillas envasados en PET sometidos a las condiciones de tiempo y temperatura descritas anteriormente como Estudio A y Estudio B. Hay que indicar que se recogen en este apartado, la caracterización fisicoquímica y sensorial de los aceites tras los tratamientos, los estudios de degradación del plástico y la migración de metales, con el objetivo de dar una visión completa de la interacción polímero-alimento bajo las condiciones estudiadas.

5.1.1 *Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio A*

Tal y como se ha descrito anteriormente, el Estudio A consistió en la simulación de condiciones extremas de temperatura y tiempos de almacenamiento a las que fueron sometidas los aceites vegetales en sus propios envases de PET. Si bien, en este estudio las muestras fueron analizadas inmediatamente después de realizar los tratamientos. Los aceites de semillas sometidos a los tratamientos fueron los siguientes: girasol (GR), maíz (MR) y colza (CR).

A continuación, se detallan los resultados obtenidos y se interpreta la influencia de los tratamientos, con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados. Para ello, se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42]. En la Tabla 5.1 se recogen los resultados obtenidos en los diferentes análisis realizados, que se comentarán en los epígrafes posteriores.

Es necesario hacer mención al hecho de que los aceites vegetales no están regulados por estos organismos en cuanto a límites máximos exigibles para cumplir con los aceites envasados, ya que esta reglamentación contempla aceites de oliva vírgenes, aceites de oliva y aceites de orujo de oliva. No obstante, con el objeto de seguir un patrón de trabajo, los aceites vegetales estudiados se analizaron de la misma forma que los aceites de oliva, aunque no se contempla de aquí en adelante la discusión de los resultados orientada al cumplimiento de la categoría comercial para este tipo de aceites.

Tabla 5.1. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de semillas. Estudio A.

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₃₂
Girasol	Control	0,08±0,01 (0,08-0,09)	5,06±0,29 (4,86-5,27)	3,19±0,03 (3,17-3,21)	3,75±0,15 (3,65-3,85)
	40/1	0,09±0,00 (0,08-0,09)	4,79±0,15 (4,68-4,90)	3,21±0,03 (3,19-3,23)	3,47±0,07 (3,42-3,52)
	40/2	0,09±0,00 (0,09-0,09)	5,19±0,04 (5,16-5,22)	3,04±0,09 (2,97-3,10)	3,45±0,01 (3,44-3,46)
	40/3	0,09±0,00 (0,09-0,09)	5,04±0,23 (4,88-5,21)	3,14±0,11 (3,06-3,22)	3,47±0,02 (3,46-3,48)
	p-valor (α=0,05)	0,167	0,970	0,381	0,061
	t de Student	1,817	0,404	1,025	2,929
	Control	0,08±0,01 (0,08-0,09)	5,06±0,29 (4,86-5,27)	3,19±0,03 (3,17-3,21)	3,75±0,15 (3,65-3,85)
	60/1	0,09±0,01 (0,08-0,10)	5,32±0,21 (5,17-5,47)	3,17±0,00 (3,17-3,17)	3,54±0,02 (3,52-3,55)
	60/2	0,11±0,00 (0,11-0,11)	5,26±0,30 (5,05-5,48)	3,12±0,04 (3,09-3,15)	3,56±0,03 (3,54-3,59)
	60/3	0,10±0,00 (0,10-0,10)	5,20±0,34 (4,96-5,43)	3,14±0,01 (3,13-3,14)	3,56±0,08 (3,50-3,62)
p-valor (α=0,05)	0,152	0,312	0,140	0,079	
t de Student	1,910	1,214	1,998	2,621	
Maíz	Control	0,09±0,00 (0,09-0,09)	3,36±0,18 (3,29-3,49)	1,55±0,02 (1,54-1,56)	2,75±0,05 (2,72-2,79)
	40/1	0,08±0,00 (0,08-0,08)	3,97±0,01 (3,96-3,97)	1,54±0,03 (1,52-1,57)	3,00±0,02 (2,99-3,02)
	40/2	0,09±0,01 (0,09-0,10)	4,60±0,22 (4,45-4,76)	1,57±0,02 (1,55-1,58)	3,09±0,06 (3,05-3,13)
	40/3	0,09±0,01 (0,09-0,10)	4,14±0,04 (4,11-4,16)	1,52±0,01 (1,51-1,53)	2,83±0,04 (2,80-2,85)
	p-valor (α=0,05)	0,990	0,075	0,765	0,110
	t de Student	0,014	2,687	0,327	2,245
	Control	0,09±0,00 (0,09-0,09)	3,36±0,18 (3,29-3,49)	1,55±0,02 (1,54-1,56)	2,75±0,05 (2,72-2,79)
	60/1	0,09±0,00 (0,09-0,09)	5,12±0,19 (4,98-5,25)	1,54±0,00 (1,54-1,54)	2,95±0,08 (2,90-3,01)
	60/2	0,10±0,01 (0,09-0,10)	4,50±0,27 (4,31-4,70)	1,57±0,01 (1,56-1,58)	2,94±0,14 (2,84-3,03)
	60/3	0,10±0,01 (0,10-0,11)	4,04±0,17 (3,92-4,15)	1,59±0,02 (1,57-1,60)	2,92±0,04 (2,89-2,94)
p-valor (α=0,05)	0,308	0,085	0,281	0,082	
t de Student	1,224	2,532	1,312	2,579	

Tabla 5.1. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de semillas. Estudio A. (Continuación)

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₃₂
Colza	Control	0,06±0,00 (0,05-0,06)	0,99±0,02 (0,97-1,00)	0,50±0,01 (0,49-0,50)	3,42±0,02 (3,40-3,43)
	40/1	0,06±0,00 (0,06-0,06)	1,33±0,14 (1,24-1,43)	0,51±0,00 (0,50-0,51)	3,52±0,04 (3,50-3,55)
	40/2	0,05±0,01 (0,04-0,06)	1,61±0,18 (1,48-1,74)	0,50±0,00 (0,50-0,50)	3,46±0,04 (3,44-3,49)
	40/3	0,05±0,01 (0,04-0,06)	1,71±0,34 (1,47-1,95)	0,52±0,01 (0,51-0,53)	3,55±0,05 (3,51-3,58)
	p-valor (α=0,05)	0,823	0,087	0,256	0,105
	t de Student	0,244	2,510	1,400	2,300
	Control	0,06±0,00 (0,05-0,06)	0,99±0,02 (0,97-1,00)	0,50±0,01 (0,49-0,50)	3,42±0,02 (3,40-3,43)
	60/1	0,07±0,00 (0,06-0,07)	2,07±0,22 (1,92-2,22)	0,53±0,00 (0,53-0,54)	3,51±0,01 (3,50-3,51)
	60/2	0,06±0,00 (0,06-0,06)	2,59±0,17 (1,47-2,71)	0,57±0,01 (0,56-0,57)	3,57±0,00 (3,57-3,57)
	60/3	0,06±0,00 (0,06-0,06)	2,94±0,02 (2,92-2,95)	0,58±0,01 (0,57-0,58)	3,72±0,03 (3,70-3,74)
	p-valor (α=0,05)	0,146	0,062	0,073	0,102
	t de Student	1,954	2,918	2,719	2,335

5.1.1.1 Grado de acidez

Si se observa la Tabla 5.1, los tratamientos aplicados a los aceites GR, MR y CR, no produjeron modificaciones significativas en los valores obtenidos tanto para el tratamiento a 40 °C como el tratamiento a 60 °C. Los valores medios entre muestra control y el tratamiento más severo, 60 °C/3 semanas, oscilaron en 0,08-0,10 %, 0,09-0,10 % y 0,06 %, para GR, MR y CR, respectivamente, siendo 0,11 el valor medio más elevado obtenido en un tratamiento intermedio, 60 °C/2 semanas, para GR y 0,07 %, para CR en el tratamiento a 60 °C/1 semana.

En la Figura 5.1, se muestra la evolución del grado de acidez en GR, MR y CR tras los tratamientos. Se aprecia que los valores de acidez de GR y MR son mayores, en todos los casos, que los obtenidos en CR. En relación a los valores de acidez tras los tratamientos, se aprecia que sólo GR, presenta valores mayores que la muestra control en todos los tratamientos.

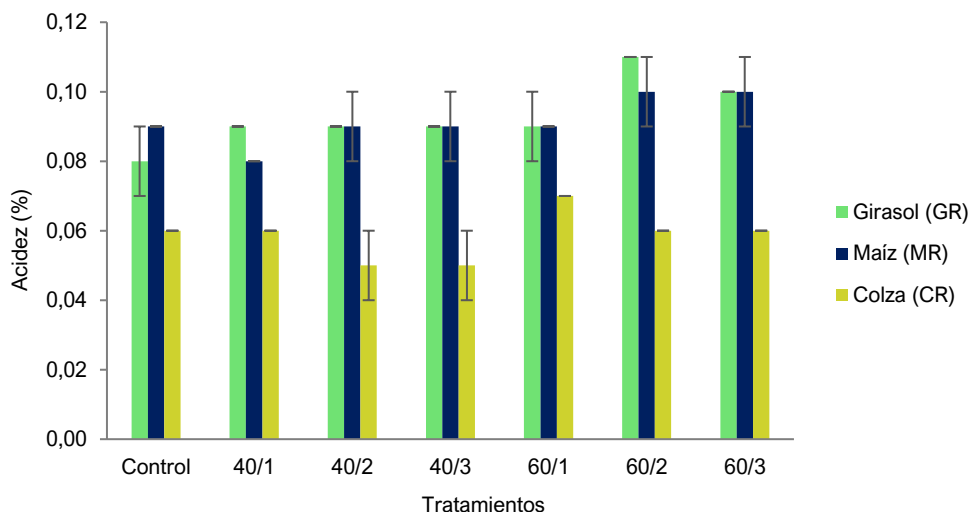


Figura 5.1. Evolución del grado de acidez en los aceites de semillas. Estudio A.

En este estudio, además de no existir diferencias significativas derivadas de los tratamientos, tampoco hubo una tendencia clara en el aumento o descenso del grado de acidez. No existió un crecimiento porcentual destacable en ninguno de los aceites como resultado de la aplicación de los tratamientos. Solamente, a la vista de la Figura 5.1, se pudo apreciar una ligera tendencia de aumento de la acidez en los GR a partir del tratamiento a 40 °C/1 semana, que se mantuvo hasta 60 °C/2 semanas, donde volvió a aumentar. En el caso de MR, se produjo un descenso a 40 °C/1 semana y después aumentó a 40 °C y 60 °C y dos semanas. CR sólo experimentó un aumento algo más significativo en el tratamiento a 60 °C/1 semana. No obstante, los valores se mantuvieron aparentemente estables.

Esta tendencia está correlacionada con las evidencias encontradas por otros autores que han estudiado la evolución de aceites sometidos a tratamientos en distintas condiciones de temperatura, tiempo de almacenamiento y exposición a la luz [152]. En este caso, presentaron resultados de tratamientos a 40 °C y 55 °C durante 11 meses, comparando los resultados obtenidos por estos autores en el primer mes (que podría ser comparable con los tratamientos de 40 °C y 60 °C a 3 semanas) y se apreciaron resultados similares, ya que no hay incremento apreciable en los valores de índice de acidez de los aceites [152].

Sin embargo, otros estudios realizados con almacenamientos en estufa a 65 °C durante 24 días, que podrían compararse con los resultados de 1, 2 y 3 semanas a 60 °C de esta Tesis, mostraron una clara tendencia de aumentos en la acidez de los aceites tras su almacenamiento a esta temperatura [62]. En el estudio, se aprecian aumentos de los

valores de acidez de 0,2 mg KOH/kg a 0,56 mg KOH/kg a los 8 días; 0,8 mg KOH/kg a los 16 días y 1 mg KOH/kg a los 24 días. Estos mismos autores, observaron una tendencia similar en almacenamientos de 30 días, en la que el aceite pasa de 0,12 mg KOH/kg a 1,16 mg KOH/kg [62].

En el caso de los aceites de colza, autores estudiaron la evolución de la calidad físico-química y nutricional a diversas temperaturas, longitudes de onda de luz y volúmenes de espacio de cabeza. Tras un mes de almacenamiento a 25 °C y a 40 °C no se observaron variaciones en los valores de acidez de los aceites que se mantuvieron en valores de 0,14 mg/kg para aceites sin sustancias añadidas y 1,87 mg/kg para aceites con aromatizantes [71]. Otros autores, analizaron aceites de colza frescos y obtuvieron índices de acidez bajos de 0,28 mg KOH/g y 0,17 mg KOH/g tras un mes de almacenamiento [69,70,153].

No obstante, estos tipos de aceites de semillas son utilizados predominantemente para consumo en frituras. Es ahí donde están enfocados la mayoría de los estudios de estabilidad relacionados con este tipo de aceites. Por lo que, los tratamientos aplicados en esta Tesis pudieran influir muy poco en aceites que proceden de refinación. Es decir, en el caso del aceite de maíz, otros autores que estudiaron la influencia en las características fisicoquímicas realizaron estudios de fritura a 180 °C durante 4 min y 4 ciclos, sí observaron el aumento de acidez en todos los ciclos siendo más pronunciado en el primero con respecto a la muestra control, con valores de 0,86 mg KOH/g y 0,41 mg KOH/g, respectivamente [74]. Finalmente, tras la aplicación de los tratamientos GR, MR y CR, mostraron valores de índice de ácido inferiores al límite dispuesto en la Norma Codex Stan 210-1999 para aceites refinados establecido en 0,133 % [140].

5.1.1.2 Índice de peróxidos

Si se observa la Tabla 5.1, no existieron diferencias significativas en GR después de los tratamientos, pero en el caso MR y CR, los valores estuvieron muy próximos al nivel de significancia estadística. Así, para el tratamiento a 40 °C, los resultados estadísticos fueron 0,075 y 0,087, respectivamente y para 60 °C de 0,085 y 0,062, respectivamente. Los valores medios entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) para GR, MR y CR oscilaron en 5,06-5,20 meq O₂/kg, 3,36-4,04 meq O₂/kg y 0,99-2,94 meq O₂/kg, respectivamente. Existieron valores medios destacados en tratamientos intermedios como: 5,26 meq O₂/kg (60 °C/2 semanas), para GR y 5,12 meq O₂/kg (60 °C/1 semana), para MR. En la Figura 5.2, se muestra la evolución del índice de peróxidos en GR, MR y CR tras los tratamientos.

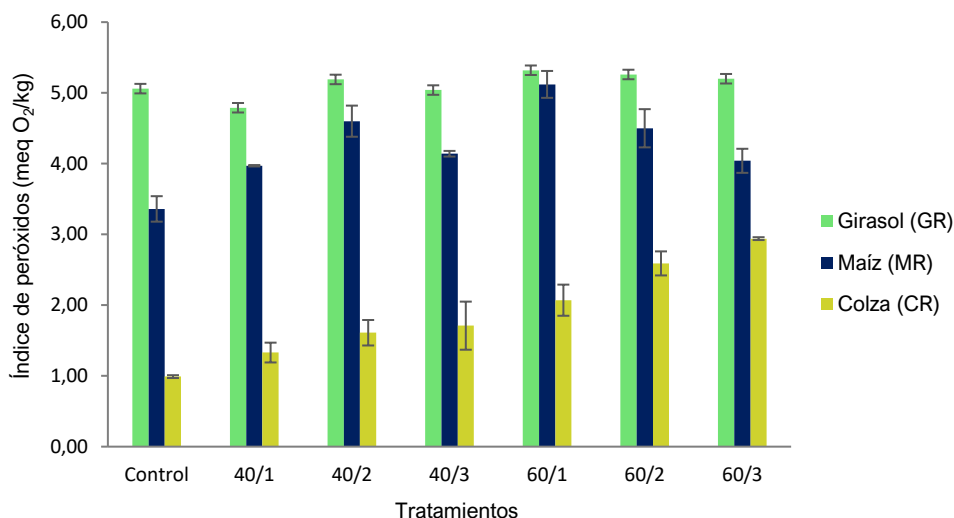


Figura 5.2. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de semillas. Estudio A.

En el análisis de resultados, para GR, se observó que no hay una tendencia clara de aumento o descenso del índice de peróxidos. En el caso de MR, se observó una tendencia ascendente de los valores en las primeras semanas tanto a 40 °C como a 60 °C acabando por descender. En este aceite, es remarcable el incremento de un 52,04 % para el tratamiento de 60 °C/1 semana. Por su parte, CR muestra una tendencia de incremento más clara con un 198,03 % en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Este comportamiento con altibajos, podría justificarse con el proceso de formación de hidroperóxidos o compuestos primarios de oxidación, el cual se encuentra en su máximo desarrollo en el tratamiento a 60 °C, coincidiendo además con la baja estabilidad oxidativa de estos aceites de semillas [43].

Otros autores, evaluando IP en muestras de girasol almacenadas 24 días, detectaron que se produce un aumento significativo desde el primer día de calentamiento, llegando a un máximo a los 20 días de 170 meq O₂/kg y observándose a continuación un pronunciado descenso [65]. Otro análisis de IP en aceite de girasol refinado los días 0, 4 y 8 de la prueba del horno Schaal (63 ± 2 °C durante un periodo de 4 y 8 días), obtuvo los siguientes valores: 6,87 meq O₂/kg, 21,78 meq O₂/kg y 45,56 meq O₂/kg, respectivamente [67]. También se obtuvieron incrementos de 6,4 meq O₂/kg a 182,9 meq O₂/kg tras 24 días de tratamiento a 65 °C [62]. Otros estudios, obtuvieron valores más estables del IP para a 40 °C y 55 °C en el primer mes (1,5 mmol/kg a 2,5 mmol/kg y 1,5 mmol/kg a 2,8 mmol/kg) aunque mayores que los obtenidos con los tratamientos de 40 °C y 60 °C a 3 semanas en esta Tesis Doctoral [152].

Trabajos más recientes obtuvieron diferencias significativas en los valores de IP en 60 muestras de aceite de Serbia y Argentina, siendo los valores más bajos obtenidos 0,36 mmol/kg, 2,37 mmol/kg, 4,85 mmol/kg, tras 0, 4 y 8 días a 65 °C. Estos autores atribuyen las diferencias en la estabilidad oxidativa de los aceites a la procedencia y al proceso de obtención [67,68]. Otros autores determinaron IP en aceites de colza con resultados de 0,49 meq O₂/kg, 2,18 meq O₂/kg y 0,3 meq O₂/kg tras un mes de almacenamiento [69,70]. Tras un mes de almacenamiento a 25 °C y a 40 °C obtuvieron valores de 0,39 meq O₂/kg y 1,58 meq O₂/kg en aceites sin aromatizantes y de 0,79 meq O₂/kg y 1,58 meq O₂/kg en aceites con aromatizantes [71]. En relación al aceite de maíz, autores obtuvieron valores de IP crecientes en aceites tratados a 60 °C que se incrementaron de 12,40 meq O₂/kg inicialmente a 18,87 meq O₂/kg, 20,90 meq O₂/kg y 24,52 meq O₂/kg, tras 1, 2 y 3 semanas [73]. Finalmente, tras la aplicación de los tratamientos GR, MR y CR mostraron valores de índice de peróxidos inferiores al límite dispuesto en la Norma Codex Stan 210-1999 para aceites refinados, establecido en 10 meq O₂/kg [140].

5.1.1.3 Prueba espectrofotométrica (K₂₃₂ y K₂₆₈)

Los productos de la autooxidación de los aceites, es decir, dienos conjugados y trienos conjugados, se pueden determinar midiendo la absorbancia a 232 y 268 nm, respectivamente [65].

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de los coeficientes de extinción K₂₃₂ y K₂₆₈ para los aceites GR, MR y CR, observándose que no hubo diferencias significativas en ninguno de los coeficientes, tratamientos y tipos de aceite. No obstante, los siguientes datos muestran una proximidad con el nivel de significancia estadística: GR K₂₃₂ a 40 °C 0,061; GR K₂₃₂ a 60 °C 0,079; MR K₂₃₂ a 60 °C 0,082; CR K₂₆₈ a 60 °C 0,073. Si bien, el rango de resultados para el coeficiente K₂₃₂ en los aceites de GR, MR y CR es de 3,75-3,56, 2,75-2,92 y 3,42-3,72 respectivamente y para el coeficiente K₂₆₈ es de 3,19-3,14, 1,55-1,59 y 0,50-0,58, respectivamente. Las Figuras 5.3 y 5.4, muestran la evolución de los coeficientes.

Las figuras muestran que los tratamientos han ocasionado ligeras fluctuaciones en los valores de los coeficientes. En GR, los coeficientes K₂₃₂ y K₂₆₈ disminuyeron, con resultados que suponen una reducción del 10 % con respecto a la muestra control; en MR, se produce un ligero aumento en todos los tratamientos con respecto al control. En CR, los valores aumentaron siendo reseñable el valor para el coeficiente K₂₆₈ a 60 °C/3 semanas, con un resultado del 15,75 % mayor con respecto a la muestra control.

En otros estudios de aceite de girasol, apreciaron aumentos del coeficiente K₂₃₂ de 2,5 a 5, 7 y 15 tras 1, 2 y 3 semanas a 65 °C. Del mismo modo, el coeficiente K₂₆₈ aumentó de 2,2 a 3, 4,8 y 7,2 tras 1, 2 y 3 semanas a 65 °C. Estos mismos autores, observaron una tendencia similar en almacenamientos de 30 días, en la que el aceite alcanza valores de K₂₃₂ de 25 y K₂₆₈ de 12 [62].

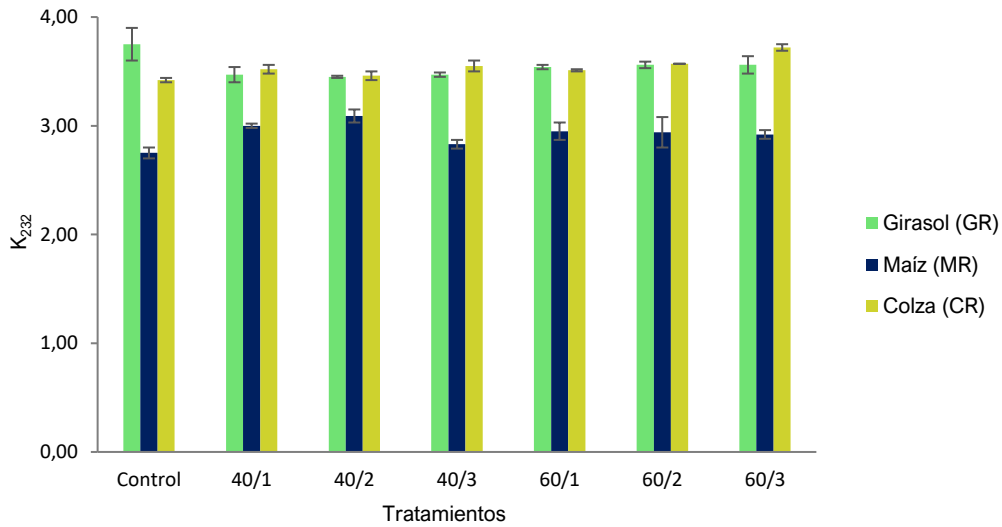


Figura 5.3. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de semillas. Estudio A.

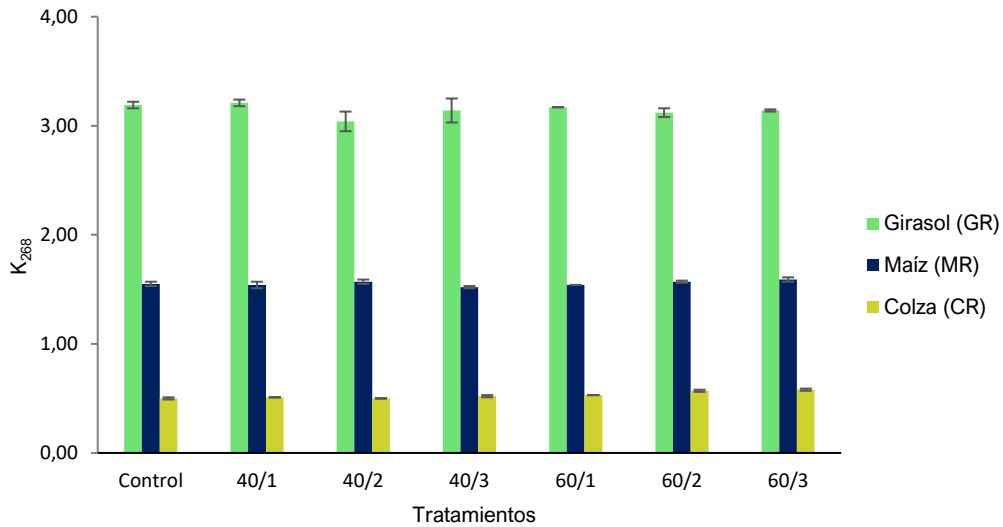


Figura 5.4. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de semillas. Estudio A.

Los resultados obtenidos en los aceites de maíz, son similares a los obtenidos por otros autores que obtuvieron valores de K_{232} crecientes en aceites tratados a 60 °C que pasaron de 2,57 inicialmente a 2,73, 2,82 y 3,70 tras 1, 2 y 3 semanas [73]. Otros autores que estudiaron la n-acetilcisteína como inhibidor de la oxidación del aceite de maíz, observaron incrementos en la muestra control (exclusivamente aceite de maíz refinado) tras someter a tratamientos de 50 °C durante 5, 10, 15 y 20 días. En este sentido, los

resultados para K_{232} en la muestra control y en las muestras tratadas en el orden anterior fue de 0,201, 0,296, 0,334, 0,486 y 0,574, respectivamente. Igualmente, para K_{268} , los resultados fueron 0,099, 0,102, 0,180, 0,198 y 0,219, respectivamente. En esta ocasión, estos autores también observaron incrementos en los coeficientes a medida que los tratamientos térmicos y de exposición fueron más severos [154].

Los factores internos de los aceites (grado de insaturación, presencia de antioxidantes y prooxidantes, etc.) y externos (temperatura, exposición a la luz, oxígeno, iones metálicos, etc.) hacen de la oxidación un proceso altamente complejo, que no puede definirse de manera sencilla y que varíe de unos aceites a otros [72].

5.1.1.4 Valoración organoléptica

El análisis sensorial de las muestras se realizó siguiendo la metodología establecida en el Reglamento (CEE) nº 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42]. Como ya se indicó en el capítulo correspondiente del método analítico, ninguno de los aceites estudiados está legislado por este reglamento para la valoración organoléptica. No obstante, con el objeto de seguir un patrón de trabajo para intentar identificar modificaciones sensoriales debidas a la influencia de los tratamientos y al envase, el procedimiento seguido fue el mismo que el establecido para los aceites de oliva vírgenes. Además, se simplificó el proceso seleccionando únicamente intensidad de “frutado”, presencia de “rancio” y posibilidad de aparición de otros defectos que recordaran al envase de PET.

En las Figuras 5.5 a 5.7, se expresan los resultados obtenidos de las medianas de cada descriptor para cada uno de los aceites de semillas estudiados. A continuación, se analizan los aceites de forma individual:

a) Aceite de girasol (GR).

Si se observa la Figura 5.5, los efectos de los tratamientos no produjeron efectos significativos sobre la intensidad de “frutado”, destacando únicamente la diferencia entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Aquí, los valores de mediana oscilaron entre 0,4-0,2, respectivamente. En el caso del defecto “rancio”, los tratamientos a 40 °C no produjeron diferencias significativas, salvo el tratamiento más extremo a 3 semanas donde se incrementó la diferencia de valores de mediana entre la muestra control y este tratamiento en 1,4-2,2. También existió una evidencia más significativa de aumento de este defecto en los tratamientos a 60 °C. En este caso, se produjo una tendencia creciente entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con valores medios de 1,4-3,6, respectivamente.

Cabe destacar que, al tratarse de un aceite “plano” y exento de matices sensoriales, los catadores fueron capaces de percibir sabores que podrían derivar del PET, como lo fueron la sensación a “quemado” y “plástico”. El defecto “quemado”

apareció con los tratamientos a 60 °C, durante las semanas 2 y 3, con valores de mediana de 0,9-1,6, respectivamente. El defecto “plástico” apareció con el tratamiento a 60 °C/3 semanas, con un valor de mediana de 1,7.

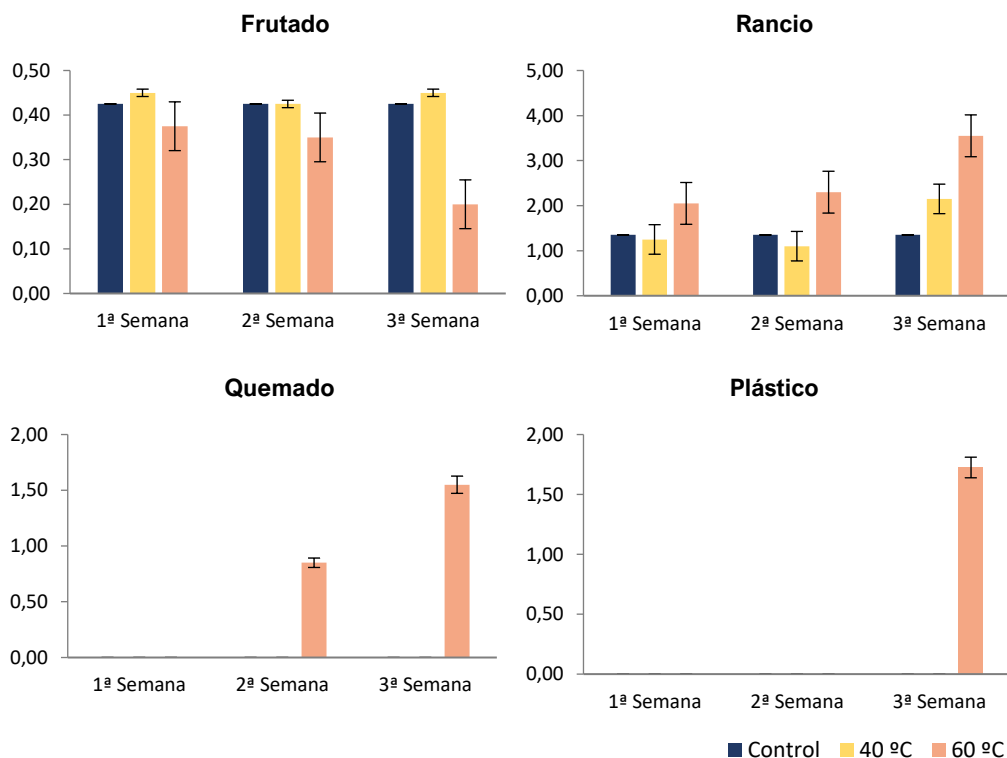


Figura 5.5. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de girasol. Estudio A.

b) Aceite de maíz (MR)

Si se observa la Figura 5.6 dedicada a MR, los efectos de los tratamientos produjeron similares características que en GR. En el caso de la intensidad de “frutado”, se produjo una tendencia descendente tanto en el tratamiento a 40 °C como a 60 °C. No obstante, destacó la diferencia entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Aquí, los valores de mediana oscilaron entre 1,1-0,4, respectivamente. En el caso del defecto “rancio”, los tratamientos a 40 °C no produjeron diferencias significativas, pero sí lo hicieron los tratamientos a 60 °C, produciéndose una tendencia

creciente entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con valores medios de 0,8-3,2, respectivamente.

De nuevo, los catadores pudieron percibir sabores poco característicos como “quemado” y “plástico”. El defecto “quemado” apareció con los tratamientos a 60 °C, durante las semanas 2 y 3, con valores de mediana de 0,7-1,6, respectivamente. El defecto “plástico” apareció con el tratamiento a 60 °C/3 semanas, con un valor de mediana de 1,9.

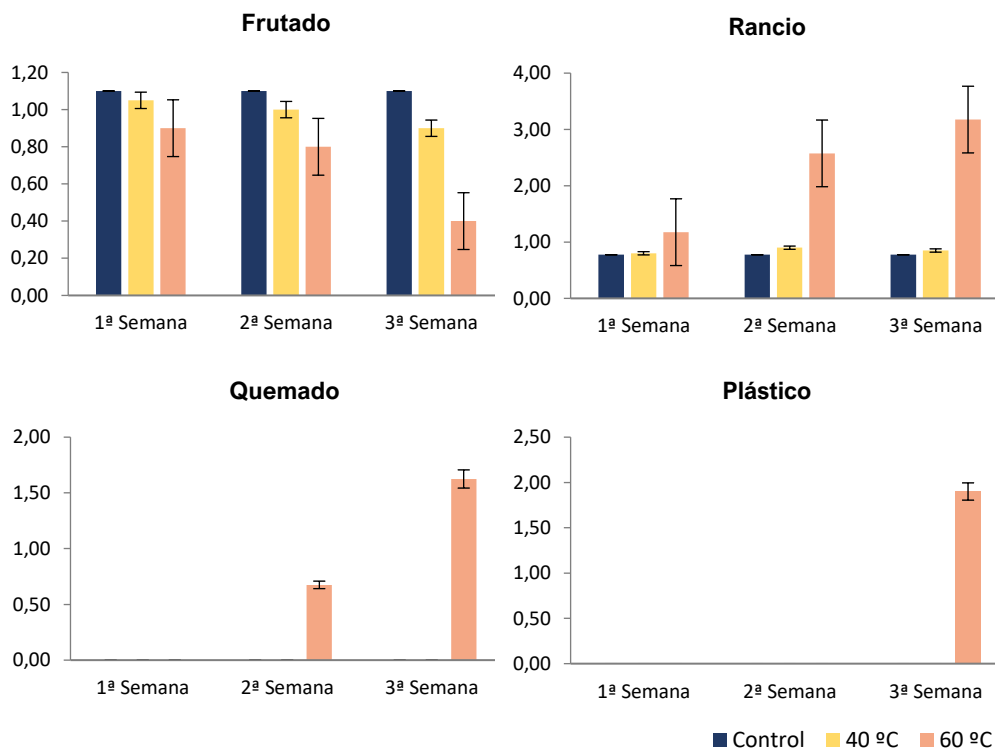


Figura 5.6. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de maíz. Estudio A.

c) Aceite de colza (CR)

Si se observa la Figura 5.7 dedicada a CR, los efectos de los tratamientos produjeron similares características que, en GR y MR, al tratarse de otro aceite refinado de semillas. En el caso de la intensidad de “frutado”, no se produjo una tendencia descendente hasta llegar al tratamiento de 60 °C, destacando la diferencia entre la muestra control y

el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Aquí, los valores de mediana oscilaron entre 1,7-1,0, respectivamente. En el caso del defecto “rancio”, los tratamientos a 40 °C no produjeron diferencias significativas, pero sí lo hicieron los tratamientos a 60 °C de forma similar que en el aceite de girasol y maíz. En este último caso, se produjo una tendencia creciente entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con valores medios de 1,0-3,6, respectivamente.

Los catadores pudieron percibir sabores que podrían derivarse del PET como “quemado” y “plástico”, al igual que con los anteriores aceites de semillas. El defecto “quemado” apareció con los tratamientos a 60 °C, durante las semanas 2 y 3, con valores de mediana de 1,0-2,0, respectivamente. El defecto “plástico” apareció con el tratamiento a 60 °C/3 semanas, con un valor de mediana de 2,3.

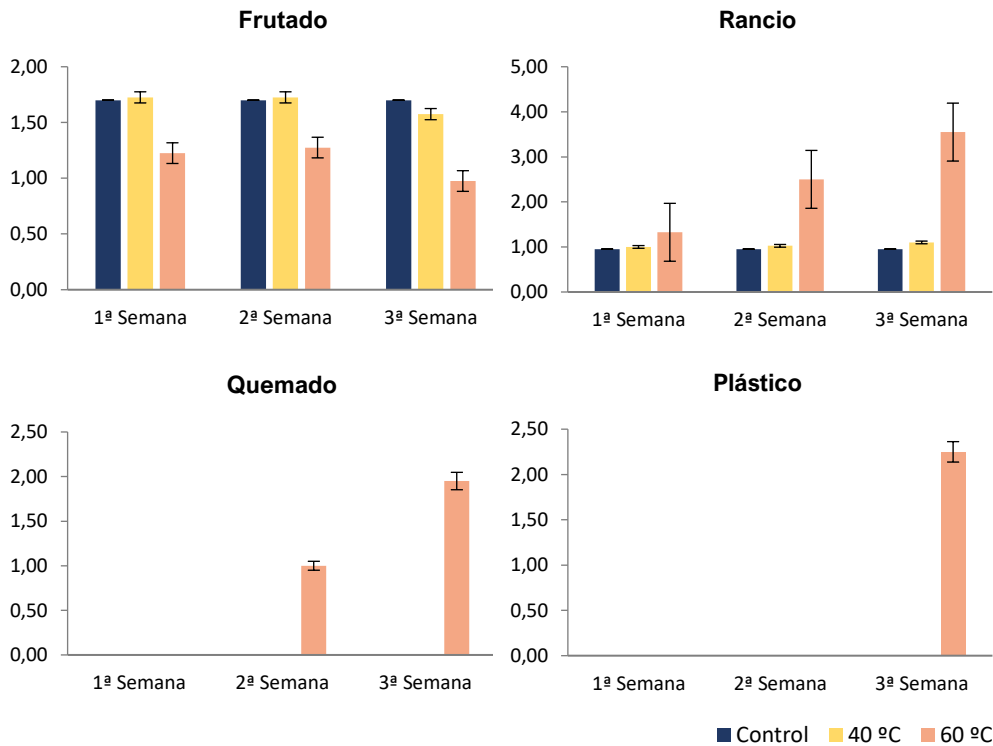


Figura 5.7. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de colza. Estudio A.

5.1.2 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio B

Tal y como se ha descrito anteriormente, el Estudio B consistió en la simulación de condiciones extremas de temperatura y tiempos de almacenamiento a las que fueron sometidas los aceites vegetales. Si bien, este estudio tuvo la particularidad de almacenar las muestras durante 12 meses justo antes de realizar los análisis e inmediatamente después de realizar los tratamientos. Los aceites sometidos a los tratamientos fueron girasol (GR) y maíz (MR), dado que los envases de aceites de colza se deterioraron excesivamente tras los tratamientos siendo imposible continuar con el estudio.

En este apartado, al igual que en el anterior, se detallan los resultados obtenidos y se interpreta la influencia de los tratamientos, con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados. Para ello, se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42]. En la Tabla 5.2 se expresan los resultados obtenidos en los diferentes análisis realizados, que se comentarán en los epígrafes posteriores.

Tabla 5.2. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de semillas. Estudio B.

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₃₂
Girasol	Control	0,05±0,00 (0,05-0,05)	7,45±0,04 (7,42-7,47)	1,88±0,05 (1,85-1,91)	4,30±0,01 (4,29-4,31)
	40/1	0,07±0,00 (0,06-0,07)	7,72±0,37 (7,46-7,99)	2,11±0,33 (1,88-2,35)	3,59±0,06 (3,55-3,64)
	40/2	0,06±0,00 (0,05-0,06)	8,06±0,09 (8,00-8,12)	1,96±0,04 (1,93-1,99)	4,52±0,04 (4,49-4,55)
	40/3	0,06±0,00 (0,06-0,06)	8,20±0,41 (7,91-8,49)	1,87±0,06 (1,83-1,91)	4,08±0,57 (3,68-4,49)
	p-valor (α=0,05)	0,100	0,119	0,430	0,473
	t de Student	2,357	2,166	0,910	0,818
	Control	0,05±0,00 (0,05-0,05)	7,45±0,04 (7,42-7,47)	1,88±0,05 (1,85-1,91)	4,30±0,01 (4,29-4,31)
	60/1	0,06±0,00 (0,06-0,06)	7,93±0,50 (7,58-8,28)	1,89±0,03 (1,87-1,92)	3,54±0,01 (3,53-3,54)
	60/2	0,06±0,00 (0,06-0,06)	8,18±0,38 (7,91-8,45)	1,87±0,01 (1,87-1,88)	4,53±0,24 (4,36-4,70)
	60/3	0,06±0,00 (0,06-0,06)	7,93±0,72 (7,42-8,44)	1,91±0,04 (1,89-1,94)	4,22±0,64 (3,77-4,67)
	p-valor (α=0,05)	0,053	0,216	0,541	0,567
	t de Student	3,106	1,562	0,687	0,641

Tabla 5.2. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de semillas. Estudio B. (Continuación)

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₆₈
Maíz	Control	0,10±0,01 (0,10-0,11)	7,75±0,08 (7,70-7,81)	2,25±0,03 (2,22-2,27)	3,89±0,06 (3,84-3,93)
	40/1	0,11±0,00 (0,11-0,12)	7,87±0,68 (7,39-8,35)	2,25±0,02 (2,23-2,26)	4,22±0,68 (3,74-4,70)
	40/2	0,11±0,01 (0,11-0,13)	8,21±0,93 (7,55-8,87)	2,21±0,03 (2,19-2,23)	3,38±0,55 (2,99-3,77)
	40/3	0,12±0,03 (0,10-0,14)	8,96±0,61 (8,52-9,39)	2,16±0,01 (2,15-2,17)	4,14±0,95 (3,47-4,81)
	p-valor (α=0,05)	0,265	0,297	0,240	0,949
	t de Student	1,369	1,260	1,460	0,069
	Control	0,10±0,01 (0,10-0,11)	7,75±0,08 (7,70-7,81)	2,25±0,03 (2,22-2,27)	3,89±0,06 (3,84-3,93)
	60/1	0,14±0,00 (0,14-0,14)	5,66±0,70 (5,16-6,15)	3,21±0,07 (3,16-3,26)	3,39±0,15 (3,28-3,49)
	60/2	0,16±0,00 (0,16-0,16)	5,15±0,02 (5,13-5,16)	3,20±0,05 (3,16-3,23)	3,99±0,13 (3,90-4,08)
	60/3	0,16±0,01 (0,16-0,17)	4,96±0,24 (4,78-5,13)	3,32±0,07 (3,27-3,37)	3,63±0,44 (3,32-3,94)
	p-valor (α=0,05)	0,059	0,055	0,049	0,371
	t de Student	2,965	3,070	3,206	1,049

5.1.2.1 Grado de acidez

Si se observa la Tabla 5.2, los tratamientos aplicados a los aceites de girasol y maíz no produjeron modificaciones significativas en los valores obtenidos tanto para el tratamiento a 40 °C como el tratamiento a 60 °C. Los valores medios entre muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas), oscilaron en 0,05-0,06 % y 0,10-0,16 %, respectivamente, siendo 0,07 % el valor medio más elevado obtenido en un tratamiento intermedio (40 °C/1 semana), en el aceite de girasol. No obstante, en ambos aceites se pudo observar cómo las diferencias significativas estuvieron próximas a $\alpha = 0,05$, con valores de 0,053 y 0,059, respectivamente, para los tratamientos de temperatura a 60 °C. La Figura 5.8, muestra la evolución del índice de acidez en los aceites GR y MR.

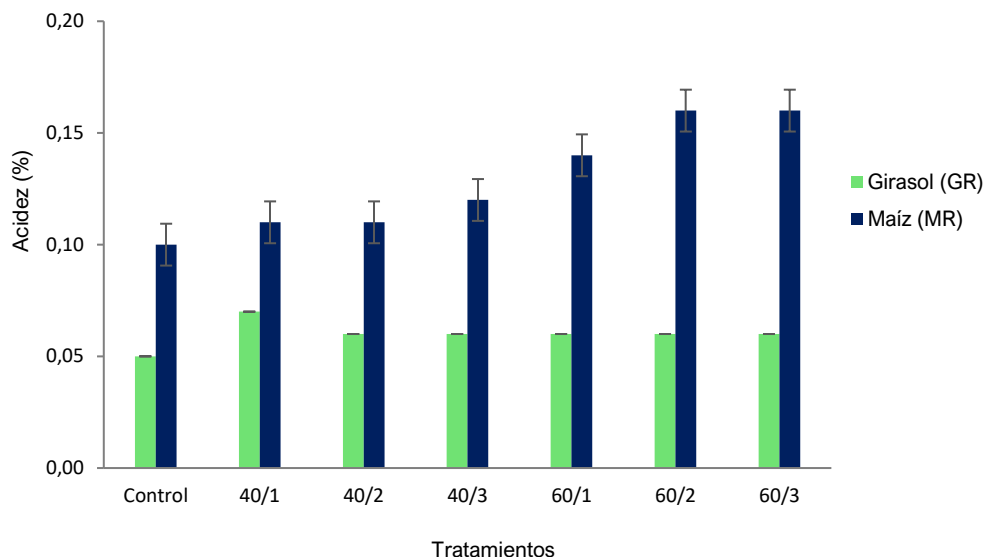


Figura 5.8. Evolución del grado de acidez en los aceites de semillas. Estudio B.

Aunque los cambios en el grado de acidez no fueron significativos en el tratamiento estadístico, del análisis de los resultados hay que destacar dos aspectos: por un lado, el incremento del grado de acidez de ambos aceites a medida que se incrementan los tiempos de almacenamiento y temperatura, a excepción de GR a 40 °C/1 semana, que presenta un crecimiento de 33,70 %, y, por otro lado, el aumento considerable en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas), en MR con 56,38 %.

Estos resultados son acordes con la tendencia observada por otros autores en sus respectivos tratamientos de aceites de girasol, sometidos a 70 °C durante un mes y almacenados durante 11 meses a temperatura ambiente. Estos autores, observaron aumentos del 66 % en la acidez al final del tratamiento, si bien explicaron que estos incrementos fueron más evidentes a partir del tercer mes de almacenamiento, lo cual podría estar asociado con la producción de ácidos grasos libres mediante la hidrólisis de triacilglicérols y la formación de ácidos mediante la descomposición de peróxidos [152]. Esos productos pueden actuar como catalizadores para la reacción de hidrólisis adicional, lo que da como resultado el aumento de la susceptibilidad a la rancidez hidrolítica [62]. Al igual que ocurrió con los tratamientos más severos en este estudio, otros autores que estudiaron la estabilidad oxidativa en aceites de maíz incorporando diferentes compuestos antioxidantes y sometiendo a las muestras a tratamientos de oxidación acelerada de 70 °C durante 12 días, observaron un incremento del grado de acidez entre la muestra control y la muestra al final del tratamiento de 0,70 mg KOH/kg y 0,82 mg KOH/kg, respectivamente [63]. Finalmente, tras la aplicación de los tratamientos al GR mostraron valores de índice

de ácido inferiores al límite dispuesto en la Norma Codex Stan 210-1999 para aceites refinados establecido en 0,133 % [140]. Sin embargo, MR superó este límite en los tratamientos a 60 °C con valores comprendidos entre 0,14 y 0,16 % durante las 3 semanas de exposición. Con lo cual, no sería apto para la comercialización.

5.1.2.2 Índice de peróxidos

Si se observa la Tabla 5.2, no existieron diferencias significativas en los aceites de girasol y maíz después de los tratamientos. Los valores medios entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) para los aceites de girasol y maíz oscilaron entre 7,45-7,93 meq O₂/kg y 7,75-4,76 meq O₂/kg, respectivamente.

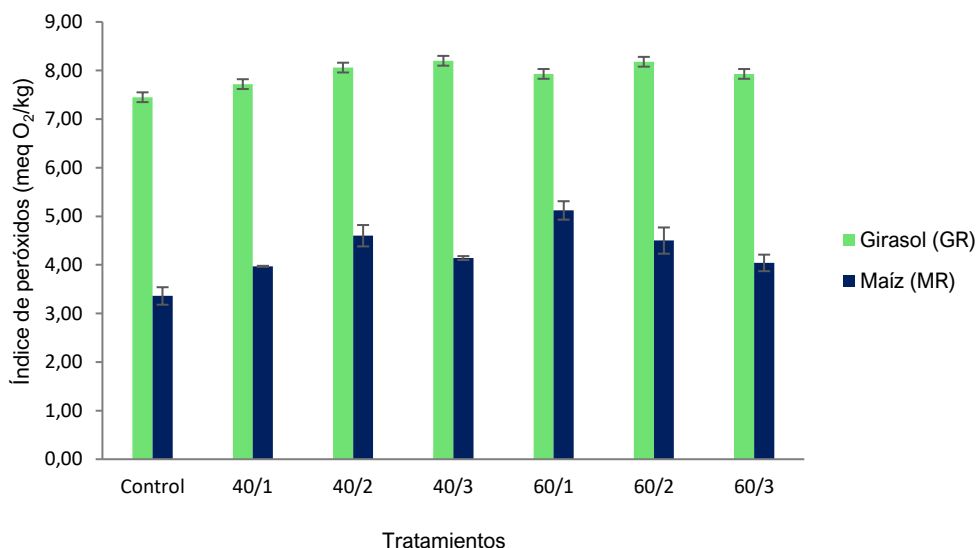


Figura 5.9. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de semillas. Estudio B.

En el análisis de resultados (Figura 5.9) se observó que no hay un aumento importante del índice de peróxidos para GR, destacando el incremento de un 10,06 % y un valor de 8,20 meq O₂/kg para el tratamiento de 40 °C/3 semanas. En cambio, en MR sí se observó una tendencia ascendente de los valores, alcanzando un incremento de un 15,48 % y un valor de 8,96 meq O₂/kg para este mismo tratamiento. MR presentó una tendencia descendente con el tratamiento a 60 °C, llegando a disminuir un 36,09 % y un valor de 4,96 meq O₂/kg en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas).

Este comportamiento podría justificarse con la evolución del proceso de oxidación, llegando al momento de máxima formación de compuestos primarios de oxidación en el tratamiento de 40 °C/3 semanas, para después transformarse en compuestos secundarios de oxidación, disminuyendo así el valor de índice de peróxidos [43]. Ésto puede estar relacionado con la observación de otros autores, quienes sugirieron que una la disminución del IP después de largos tiempos de calentamiento puede deberse a la volatilización de algunos productos de degradación de los hidroperóxidos lipídicos, formados en las etapas primarias de oxidación [155]. Otros autores justifican las fluctuaciones del IP debido al efecto conjunto del agotamiento del oxígeno, la permeabilidad del envase de PET al oxígeno y la pérdida de antioxidantes de los aceites con el tiempo. El oxígeno inicial en el envase y el oxígeno permeado a través del material PET podría contribuir al aumento IP, que se debilitaría debido al consumo de oxígeno. La descomposición de los peróxidos en productos secundarios, da lugar a una disminución de IP y en almacenamientos muy largos, se detecta que se produce un aumento del IP debido a la pérdida de antioxidantes y a que los aceites pueden alterar la barrera del PET y sus propiedades mecánicas al penetrar con un efecto plastificante, que conduce a un cambio en la tasa de transmisión de oxígeno [156]. Finalmente, tras la aplicación de los tratamientos GR y CR mostraron valores de índice de peróxidos inferiores al límite dispuesto en la Norma Codex Stan 210-1999 para aceites refinados, establecido en 10 meq O₂/kg [140].

5.1.2.3 Prueba espectrofotométrica (K₂₃₂ y K₂₆₈)

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de los coeficientes de extinción K₂₃₂ y K₂₆₈ para GR y MR, observándose que no hubo diferencias significativas en ninguno de los coeficientes, tratamientos y tipos de aceite. Si bien, el rango de resultados para el coeficiente K₂₃₂ en GR y MR es de 4,30-4,22 y 3,89-3,32, respectivamente y para el coeficiente K₂₆₈ es de 1,88-1,91 y 2,25-3,27, respectivamente. Las Figuras 5.10 y 5.11, muestran la evolución de estos coeficientes tras el tratamiento B.

Teniendo en cuenta el efecto producido por los tratamientos, se aprecia que en GR hay fluctuaciones en los valores de K₂₃₂ y K₂₆₈. En MR, hay también fluctuaciones en los valores de K₂₃₂ y una clara tendencia creciente en los valores de K₂₆₈, destacando los tratamientos a 60 °C. Aquí, el porcentaje de incremento fue superior al 40 % en las 3 semanas de tratamiento con un rango de valores medios entre 3,20 y 3,32, con respecto a los valores medios de la muestra control que fue de 2,25. Otros autores que estudiaron la estabilidad oxidativa del aceite de girasol enriquecido con diferentes concentraciones de aceites esenciales, sometieron a las muestras a tratamientos de oxidación acelerada de 65 °C de temperatura y 24 días de exposición. Los resultados obtenidos para el control (que no recibió ninguna composición adicional de antioxidantes) fue para la muestra control y la muestra al final del tratamiento 1,00 y 8,00, respectivamente, para el coeficiente K₂₃₂ y 0,10 y 1,70 para el coeficiente K₂₆₈ [62].

Resultados y discusión

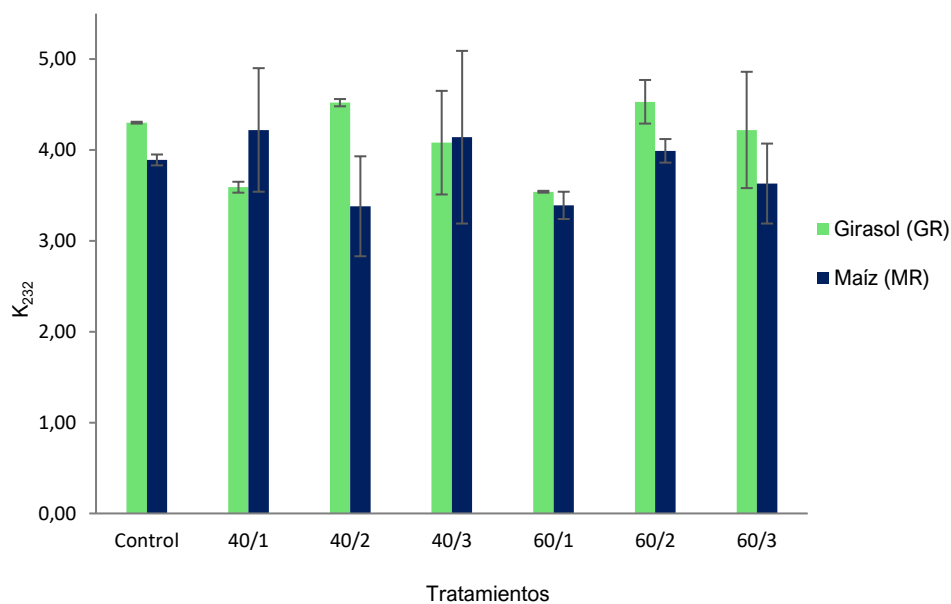


Figura 5.10. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de semillas. Estudio B.

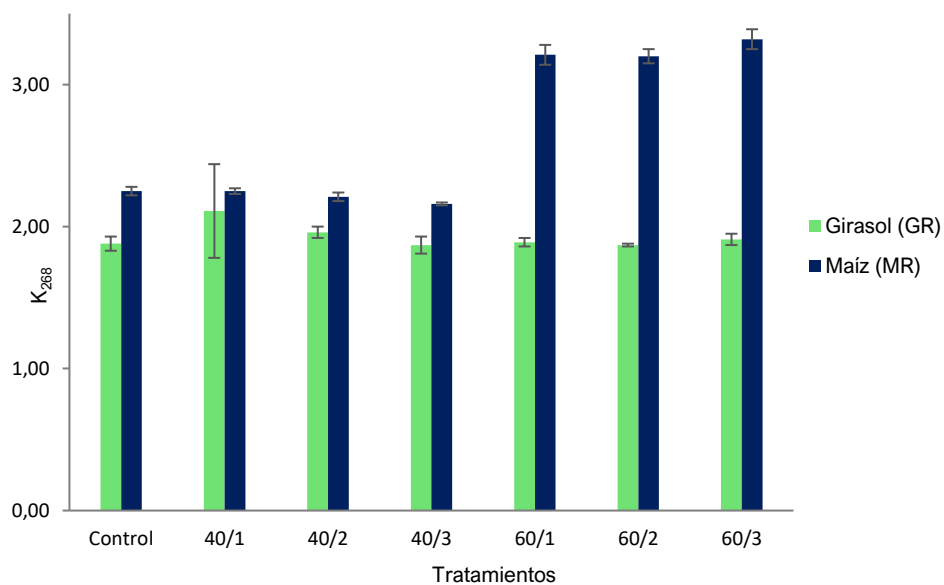


Figura 5.11. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de semillas. Estudio B.

Los resultados obtenidos en los aceites de maíz, son similares a los obtenidos por otros autores que obtuvieron valores de K_{232} crecientes en aceites tratados a 60 °C, pasando de 2,57 inicialmente a 5,68 tras 6 semanas a 65 °C [73]. Otros autores también observaron incrementos considerables tras someter al aceite de maíz a 70 °C durante 12 días. En este caso, los resultados para la muestra control y la muestra tratada para el coeficiente K_{232} fueron 3,2 y 7,2, respectivamente, y para el coeficiente K_{268} , los resultados fueron 2,1 y 7,1, respectivamente [63].

5.1.2.4 Valoración organoléptica

El procedimiento seguido para llevar a cabo el análisis sensorial de las muestras se realizó de la misma forma que en el Estudio A. Se tubo en consideración la metodología establecida en el Reglamento (CEE) nº 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42]. Como ya se indicó anteriormente, los aceites analizados no están legislados por este reglamento para la valoración organoléptica. No obstante, con el objeto de seguir un patrón de trabajo para intentar identificar modificaciones sensoriales debidas a la influencia de los tratamientos, el procedimiento seguido fue el mismo que el establecido para los aceites de oliva vírgenes. Además, se simplificó el proceso seleccionando únicamente la intensidad de “frutado”, la presencia de “rancio” y la posibilidad de aparición de otros defectos que recordaran al envase de PET.

En las Figuras 5.12 y 5.13, se expresan los resultados obtenidos de las medianas de cada descriptor para cada uno de los aceites de semillas estudiados. A continuación, se analizan los aceites de forma individual:

a) Aceite de girasol (GR)

Si se observa la Figura 5.12 dedicada a GR, los efectos de los tratamientos no produjeron efectos significativos sobre la intensidad de “frutado”, destacando únicamente la diferencia entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Aquí, los valores de mediana oscilaron entre 0,5-0,3, respectivamente. En el caso del defecto “rancio”, los tratamientos a 40 °C no produjeron diferencias significativas, pero sí lo hicieron los tratamientos a 60 °C. En este último caso, se produjo una tendencia creciente entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con valores medios de 1,6-3,2, respectivamente.

Cabe destacar que, al tratarse de un aceite “plano” y exento de matices sensoriales, los catadores fueron capaces de percibir sabores que podrían derivar del PET, como lo fueron la sensación a “quemado” y “plástico”. El defecto “quemado” apareció con los tratamientos a 60 °C, durante las semanas 2 y 3, con valores de

mediana de 0,6-1,3, respectivamente. El defecto “plástico” apareció con el tratamiento a 60 °C/3 semanas, con un valor de mediana de 1,6.

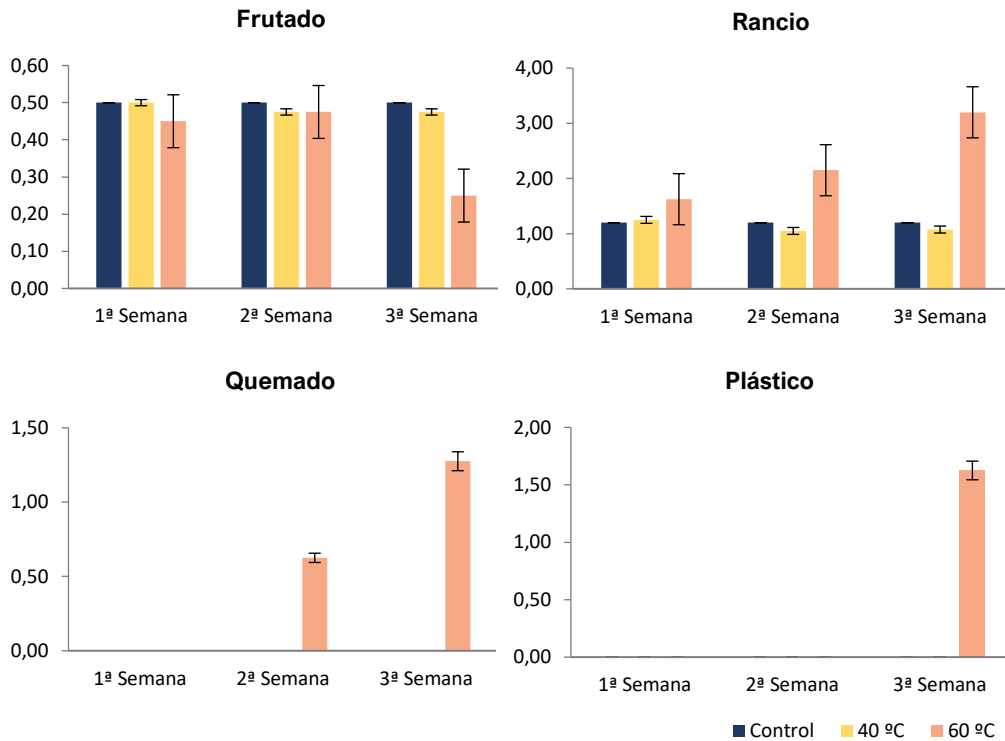


Figura 5.12. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de girasol. Estudio B.

b) Aceite de maíz (MR)

Si se observa la Figura 5.13 dedicada a MR, los efectos de los tratamientos produjeron similares características que en GR. En el caso de la intensidad de “frutado”, se produjo una tendencia descendente destacando la diferencia entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Aquí, los valores de mediana oscilaron entre 0,9-0,5, respectivamente. En el caso del defecto “rancio”, los tratamientos a 40 °C no produjeron diferencias significativas, pero sí lo hicieron los tratamientos a 60 °C de forma similar que en el aceite de girasol. En este último caso, se produjo una tendencia creciente entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con valores medios de 1,0-2,9, respectivamente.

Del mismo modo que ocurre con GR, MR es un aceite exento de matices sensoriales más allá de sensaciones bucotáctiles dulces. Esto permitió a los catadores percibir sabores que podrían derivar del PET igualmente, como “quemado” y “plástico”. El defecto “quemado” apareció con los tratamientos a 60 °C, durante las semanas 2 y 3, con valores de mediana de 0,5-1,4, respectivamente. El defecto “plástico” apareció con el tratamiento a 60 °C/3 semanas, con un valor de mediana de 1,8.

Es necesario hacer mención al incremento de los defectos a medida que se incrementan los tratamientos en los aceites de semillas. La pérdida de calidad sensorial a medida que la temperatura se va incrementando ha sido observada en otros autores [141,157]. En este sentido, al igual que los defectos de “quemado” y “plástico” encontrados por los catadores, otros autores apuntan a la aparición de defectos como “basto”, cuyo origen podría estar en el aumento de la viscosidad relacionado con la migración de componentes del PET [141].

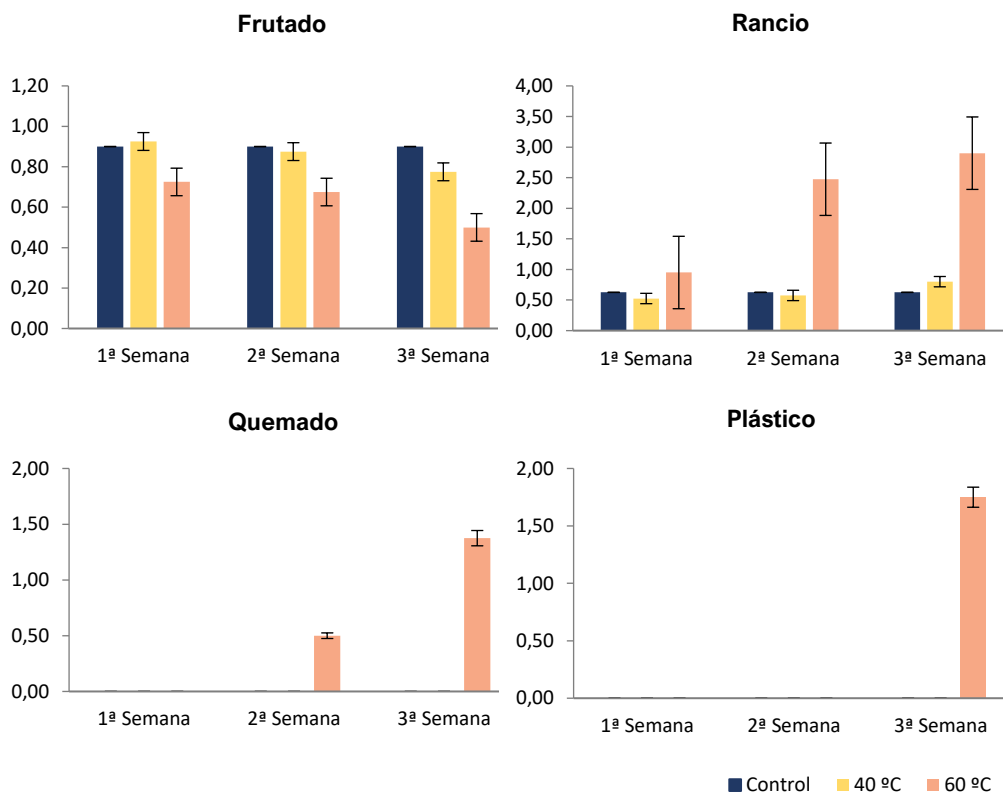


Figura 5.13. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de maíz. Estudio B.

5.1.3 Análisis comparativo de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales entre los Estudios A y B

En la Figura 5.14 se presentan los cambios porcentuales en los resultados de las diferentes pruebas fisicoquímicas y sensoriales en relación con las muestras de control. Este análisis considera el valor promedio porcentual para cada tratamiento a 40 °C y 60 °C. Se busca comparar el comportamiento de una misma muestra con y sin almacenamiento posterior a los tratamientos. Además, se destaca que las muestras del Estudio A y B son similares, lo que permite evaluar tendencias asociadas al efecto del almacenamiento.

Si se observa la Figura 5.14, el grado de acidez aumentó en GR y MR tanto a 40 °C como a 60 °C tras la aplicación de los tratamientos y posterior almacenamiento en oscuridad y temperatura ambiente durante un año. Esto concuerda con lo descrito por otros autores que utilizaron aceites de semillas envasados en PET, concretamente girasol, sometidos a condiciones de almacenamiento durante un tiempo máximo de 9 meses y produciéndose un incremento de los ácidos grasos libres [158].

En cuanto a los resultados extraídos del índice de peróxidos, si se observa la Figura 5.14, no existió una correlación clara entre las muestras que fueron sometidas a almacenamiento posterior a los tratamientos térmicos y previo a los análisis en ninguno de los aceites analizados (Estudio A y B). Como se indicó en los apartados correspondientes, existieron contradicciones en la bibliografía para este análisis, donde no se pudieron extraer diferencias significativas [43,141,157]. No obstante, en esta Figura se puede apreciar una tendencia claramente ascendente del efecto de los tratamientos térmicos tanto a 40 °C como a 60 °C en el índice de peróxidos de todos los aceites del Estudio B analizados, exceptuando GR. Esto indica que, pese a que no hubo correlación con los resultados de los aceites del Estudio A, el efecto térmico incrementó el índice de peróxidos de las muestras tras la aplicación de tratamientos, tal y como observaron otros autores [159].

En relación a los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} , MR (Figura 5.14) mostró un incremento destacable del coeficiente K_{268} tras el tratamiento térmico y un año de almacenamiento (Estudio B). Esto parece indicar que el almacenamiento prolongado produjo la transformación de los compuestos primarios de oxidación (presentes aún en los aceites tratados térmicamente y todavía sin almacenar) en compuestos secundarios de oxidación relacionados con este coeficiente tras el periodo de almacenamiento [141].

Finalmente, de la comparativa entre los Estudios A y B en relación a la valoración organoléptica, se observó un patrón en todos los aceites analizados (Figura 5.14) con respecto al descenso de la intensidad de “frutado” tras el tratamiento térmico a 60 °C y el incremento desmesurado del “rancio” también a esta temperatura. Ambos matices son contrarios desde el punto de vista de la calidad organoléptica de los aceites, por lo que hace indicar que los tratamientos aplicados incidieron negativamente en las muestras analizadas [43,141]. Además, en los aceites de semillas se apreció otros matices no

regulados por la normativa que pudieron provenir de la migración del envase de PET, tales como el “plástico”. Esta tendencia fue analizada anteriormente de forma particular en el análisis de cada estudio.

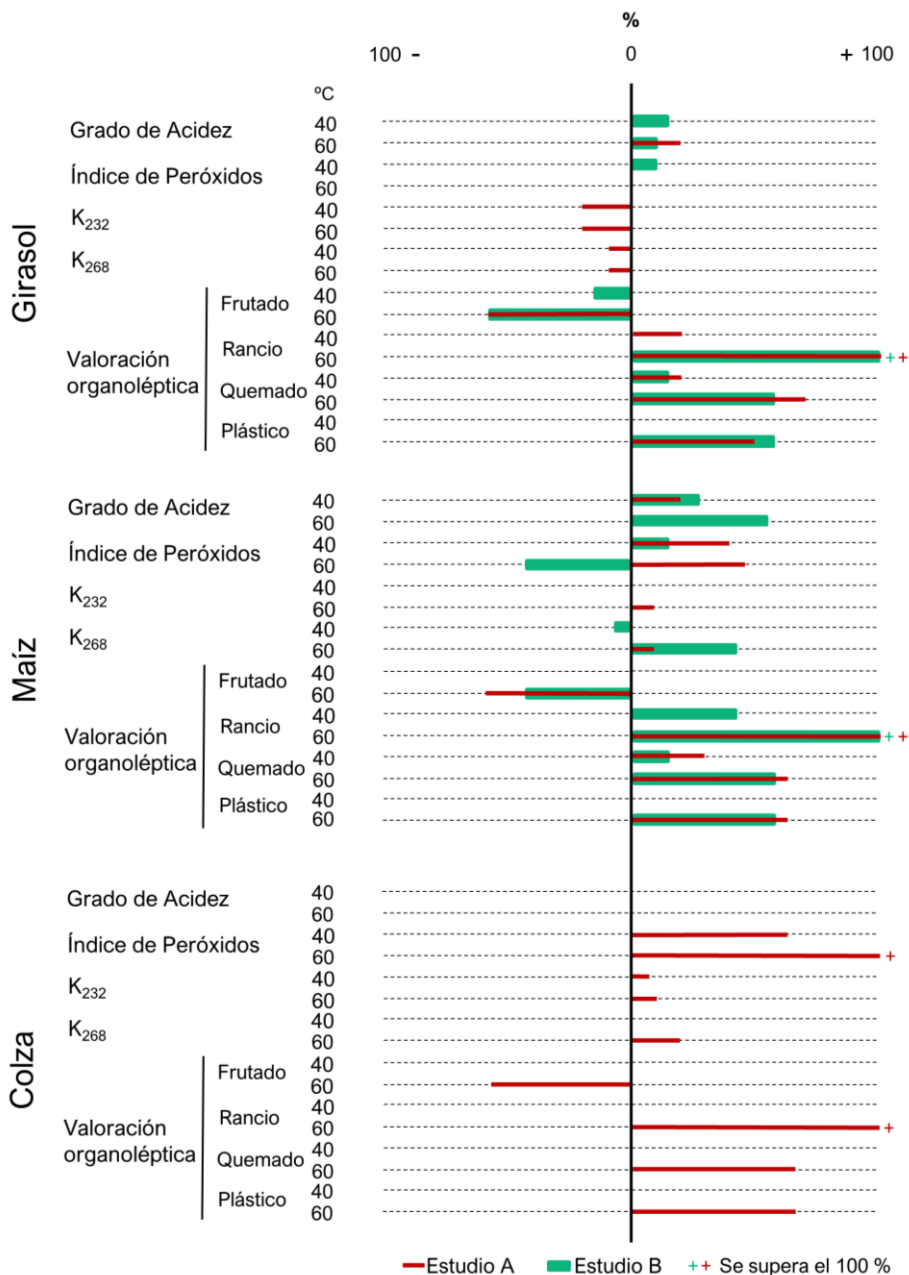


Figura 5.14. Diagrama comparativo entre los Estudios A y B en los aceites de semillas.

5.1.4 Análisis de la degradación del PET en el Estudio A

A continuación, se muestran los resultados que se obtuvieron de las diferentes determinaciones llevadas a cabo directamente sobre las botellas PET originales que contenían las muestras de aceites de semillas del Estudio A. Las botellas analizadas correspondieron a las muestras control y a las muestras sometidas a los tratamientos indicados anteriormente.

La discusión de los resultados está enfocada en la influencia de los tratamientos en las propiedades y la composición del material y en la comparación de los resultados obtenidos en los análisis que se realizaron en ambos estudios. Del mismo modo, en este apartado se pretende mostrar si los tratamientos aplicados a las diferentes botellas de aceites de semillas del Estudio A dieron lugar a la degradación del PET.

5.1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis se utilizaron las muestras PET de los aceites de semillas que fueron sometidos a los diferentes tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento correspondientes al Estudio A. La interpretación de los resultados de los espectros se realizó mediante el uso del software OPUS 8.7.31 y la descripción de las bandas de absorción de los espectros FT-IR en correspondencia con lo descrito por los diferentes autores en la Tabla 5.3.

En este sentido, revisando la bibliografía se han podido identificar grandes grupos de bandas de absorción identificados en el espectro IR para el caso del PET (Tabla 5.3), entre los que destacan:

- 3800-3379 cm^{-1} : Estiramiento del grupo hidroxilo (OH).
- 3293-3250 cm^{-1} : Estiramiento del enlace N-H.
- 3081-2955 cm^{-1} : Estiramiento del enlace C-H.
- 2929-2849 cm^{-1} : Vibración asimétrica del grupo metileno (CH_2).
- 2375-2648 cm^{-1} : Estiramiento del enlace C=O.
- 1634-1400 cm^{-1} : Vibración esquelética/telescópica o estiramiento del enlace C=C.
- 1741-1450 cm^{-1} : Movimientos de flexión y asimetría del grupo metileno (CH_2).
- 1440-1090 cm^{-1} : Estiramiento del enlace C-O.
- 1016-510 cm^{-1} : Estiramiento y movimientos de balanceo/flexión del enlace C-H.

Tabla 5.3. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en el PET.

Pico/banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Compuesto	Vibración	Referencia
3800-3379	OH	Hidroxilo(a) Dietileno(b)	Estiramiento	[160], [43](a), [161], [162](a; n.d.), [160](b), [163], [164]
3293-3250	N-H	Amina/amida(c)	Estiramiento	[165](c), [166]
3081-2955	C-H	Aromático(d) Alifático(e)	Estiramiento	[43], [165](e), [167](e), [168](e), [169](d), [170], [162], [171](e), [172], [164](n.d.)
Otros en este rango:				
3008	CH ₂		Estiramiento	[172]
2965	CH ₃			[164](n.d.)
2962-2848	CH ₂		Asimétrica y simétrica	[170]
2929-2849	CH₂	Metileno(f)	Asimétrica(g)	[160](g), [173](f), [174](g), [164](n.d.)
Otros en este rango:				
2914	C-H	Alcano	Estiramiento	[175]
2867	CH ₃		Simétrica	[166]
2375-1648	C=O	Éster(h) Carbonilo(i) Carboxilo(j) Cetona(k) Péptido(l)	Estiramiento	[160](h), [173](i; n.d.), [176](k, l; n.d.) ¹ , [43](j), [161,177,178], [165](h; n.d.), [174], [168](i; n.d.), [175](k; n.d.), [169](h), [170](h), [162](j), [171](i), [179](i; n.d.), [164]
Otros en este rango:				
2323	CO ₂		Deformación axial	[43]
2300	C-N			[165]
1732	O-C=O	Carbonilo		[166](n.d.)
1680-1600	C=C	Aromático		[161]
1662	H-C-H			[163]

n.d.: No determina tipo de vibración. ¹k= wavenumber (cm⁻¹) 1712; l= wavenumber (cm⁻¹) 1648. ²m= wavenumber (cm⁻¹) 1600; n= wavenumber (cm⁻¹) 1600-1450. ³d= wavenumber (cm⁻¹) 1250; v= wavenumber (cm⁻¹) 1260-1100. ⁴s= wavenumber (cm⁻¹) 1015; x= wavenumber (cm⁻¹) 868. ⁵y= wavenumber (cm⁻¹) 847; z= wavenumber (cm⁻¹) 719.

Tabla 5.3. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en el PET. (Continuación I)

Pico/banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Compuesto	Vibración	Referencia
1634-1400	C=C	Aromático(d) Alcano(m) Benceno(n) Fenilo(o)	Esquelética(p) Estiramiento Telescópica(q)	[160](m,n,q) ² , [43](d,p), [165](d), [169](d), [170](d; n.d.), [172](o), [164](p)
Otros en este rango: 1630	NH ₂		Ángulo variante	[160]
1741-1450	CH₂	Metileno(r)	Flexión(s) Variable angular asimétrica(t)	[160](t), [173](r, n.d.), [167](s), [164](s)
Otros en este rango: 1471-1339	C-H		Asimétrica y simétrica	[170]
1454	C-O	Etilenglicol		[43]
1450	C-H	Metilo	Flexión	[175]
1440-1090	C-O	Etilenglicol(u) Aromático(d) Alcohol(v) Éter(w) Metileno(r)	Estiramiento	[160](d,v; n.d.) ³ , [176](w; n.d.), [43](u; n.d.), [177](u), [161](n.d.), [175](d; n.d.), [169](w), [162](r), [171](d), [164]
Otros en este rango: 1440-1360	COOH	Carboxilo	Estiramiento	[160]
1407	C-H			[174]
1405	C-H	Aromático	Estiramiento	[169]
1390-1360	CH ₃		Flexión	[167]
1380	CH ₃	Alquilo	Flexión	[160,175]
1375	C-H		Flexión	[160]
1370	CH ₃	Metilo		[173]
1370	C-H		Balaceo	[165]
1339		Aromático	Flexión	[174]

n.d.: No determina tipo de vibración. ¹k= wavenumber (cm⁻¹) 1712; l= wavenumber (cm⁻¹) 1648. ²m= wavenumber (cm⁻¹) 1600; n= wavenumber (cm⁻¹) 1600-1450. ³d= wavenumber (cm⁻¹) 1250; v= wavenumber (cm⁻¹) 1260-1100. ⁴s= wavenumber (cm⁻¹) 1015; x= wavenumber (cm⁻¹) 868. ⁵y= wavenumber (cm⁻¹) 847; z= wavenumber (cm⁻¹) 719.

Tabla 5.3. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en el PET. (Continuación II)

Pico/banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Compuesto	Vibración	Referencia
Otros en este rango:				
1265	C(=O)-O	Tereftalato	Estiramiento	[177]
1250	N-O	Éster etílico	Estiramiento	[165]
1245	C-O	Éster		[178]
1242-1124	OOCC ₆ H ₄ -COO	Tereftalato		[43]
1241	C-O-C		Asimétrica	[170,174]
1240	OOCC ₆ H ₄ -COO	Tereftalato		[162]
1240	C-O-C	Éter		[173]
1110	C-H		Movimiento hacia un lado del plano	[163]
1095	C-O-C	Éter	Asimétrica	[166]
1094	C-O-C	Éster	Simétrica	[174]
1090	C-H		Curva fuera del plano	[164]
1016-510	C-H	Aromático(d)	Estiramiento Flexión(s) Curva fuera del plano(x) Balanceo(y) Movimiento hacia un lado del plano(z)	[160](d,s), [176](d), [161](d), [178](d), [174](d,s,x) ⁴ , [175](s), [169](d,z), [170](d,y,z) ⁵ , [179](s), [164](x)
Otros en este rango:				
1000-900	N-O	Ácido carboxílico	Flexión	[165]
980-910	NH ₃			[161]
750-600	NH ₃		Balanceo	[160]
750-700	R-Cl		Estiramiento	[160]
750-700	CH ₂		Balanceo	[167]
715	CH ₂		Balanceo	[164]
600-500	C-Br			[161]
540-510	C-C=O	Cetona	Curva fuera del plano	[164]

n.d.: No determina tipo de vibración. ¹k= wavenumber (cm⁻¹) 1712; l= wavenumber (cm⁻¹) 1648. ²m= wavenumber (cm⁻¹) 1600; n= wavenumber (cm⁻¹) 1600-1450. ³d= wavenumber (cm⁻¹) 1250; v= wavenumber (cm⁻¹) 1260-1100. ⁴s= wavenumber (cm⁻¹) 1015; x= wavenumber (cm⁻¹) 868. ⁵y= wavenumber (cm⁻¹) 847; z= wavenumber (cm⁻¹) 719.

A continuación, se muestran superposiciones de espectros correspondientes a los envases PET de los aceites de girasol (GR), maíz (MR) y colza (CR) en las que se representen muestras control y diferentes tratamientos aplicados. Además, en estas superposiciones se visualizan los picos más destacados registrados en el rango espectral 400-4000 cm^{-1} (Figuras 5.15 a 5.17). Estos picos son similares en los todos los envases de aceite analizados, por lo que su estructura queda representada en una única ocasión para los aceites de semillas en la Figura 5.15, en este caso correspondiente a GR.

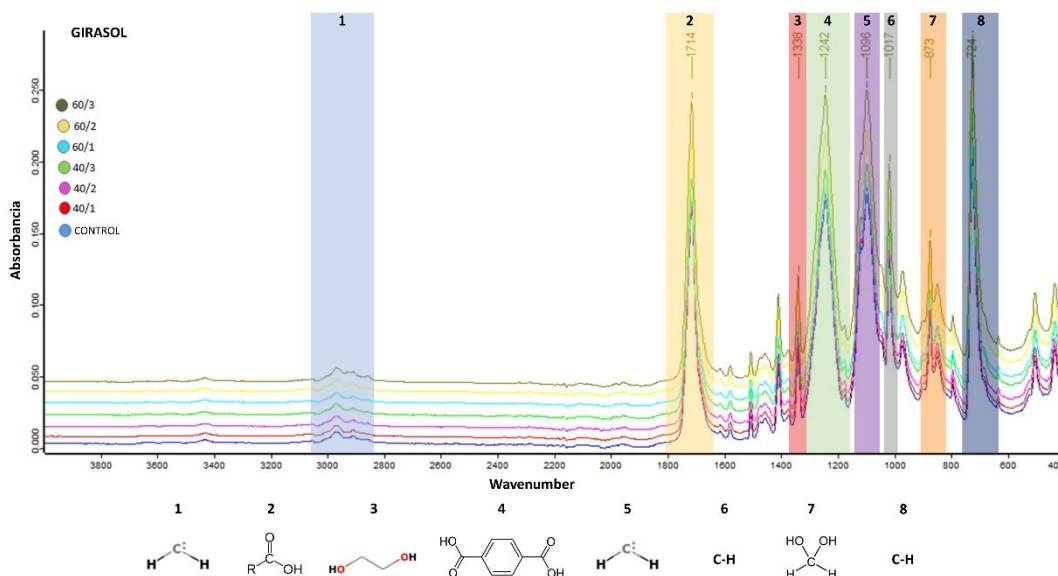


Figura 5.15. Superposición de espectros de las muestras de girasol. Estudio A. Se incluyen los picos más destacados.

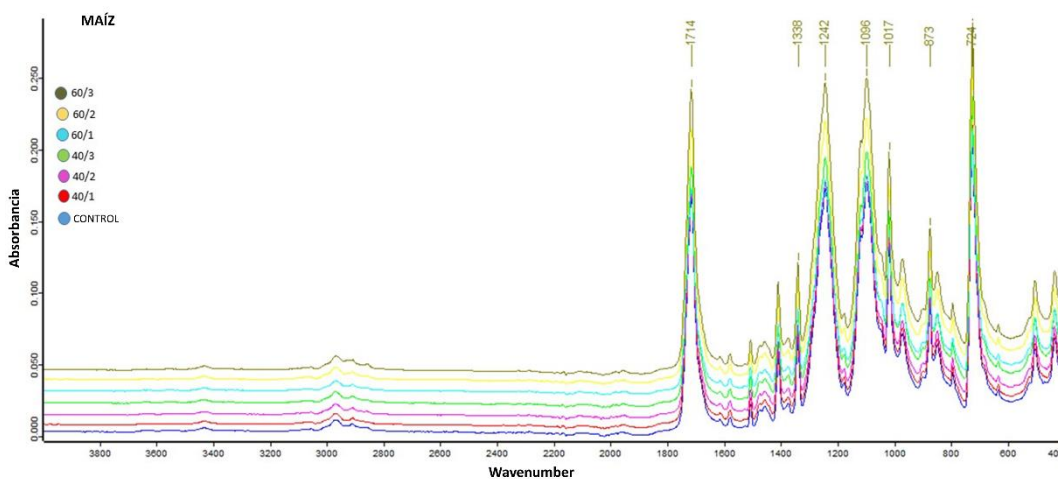


Figura 5.16. Superposición de espectros de las muestras de maíz. Estudio A.

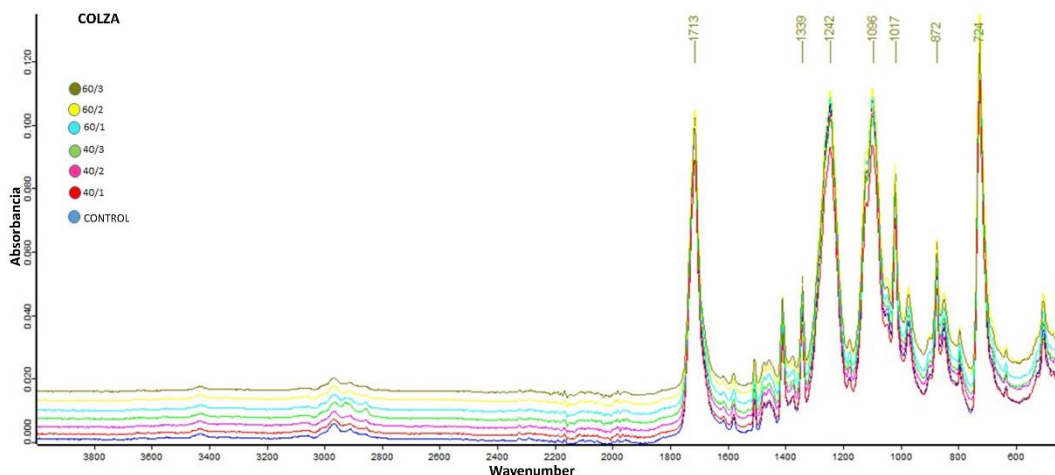


Figura 5.17. Superposición de espectros de las muestras de colza. Estudio A.

Si se observan las Figuras 5.15 a 5.17, los picos más destacados incluidos dentro de las bandas de absorción identificadas en los espectros de GR, MR y CR se identifican conforme a la bibliografía descrita en la Tabla 5.3 de la siguiente manera:

- 1714 cm^{-1} : Estiramiento del enlace C=O del grupo carbonilo [168,171,173,179].
- 1338 cm^{-1} : Estiramiento del enlace C-O y enlaces del compuesto etilenglicol [43,177].
- 1242 cm^{-1} : Asociado al Tereftalato ($\text{OOC}_6\text{H}_4\text{-COO}$) [43].
- 1096 cm^{-1} : Vibración simétrica del enlace éster y grupo metileno (CH_2) [162,174].
- 1017 cm^{-1} : Estiramiento del enlace C-H y anillos aromáticos [161,176,178].
- 873 cm^{-1} : Asociado a anillos aromáticos [160,161,169,170,174,176,178].
- 724 cm^{-1} : Movimientos de balanceo del enlace C-H [170].

En este sentido, las muestras de PET fueron sometidas a tratamientos térmicos de 40 °C y 60 °C. Durante el tiempo de inducción térmica pudo producirse la degradación del material, ya que uno de los principales causantes es la presencia de calor [180]. Esto es, ya que generalmente la síntesis del PET tiene lugar a temperaturas elevadas, condiciones de vacío y en presencia de condiciones catalíticas efectivas y, a medida que se eleva la temperatura en el PET, se degrada con mayor facilidad [181].

En un inicio, el proceso de degradación debido a la acción térmica tiene lugar en la escisión de la cadena de enlace éster, formando grupos carboxilo terminales y un éster vinílico. La transesterificación de este último da como resultado alcohol vinílico que rápidamente se convierte en acetaldehído. Este proceso hace que la cadena de poliéster se regenere, manteniendo una polimerización media. Como resultado de esta reacción se produce la sustitución de los grupos hidroxilo terminales por grupos carboxilo terminales,

dando lugar a la misma cantidad de acetaldehído. Además, como consecuencia de la generación de zonas macrorradicales por la abstracción del átomo de hidrógeno, pueden aparecer radicales peróxido e hidroperóxidos térmica y fotoquímicamente inestables que pueden repercutir en una mayor degradación [182]. A continuación, se muestra el proceso de termodegradación en la Figura 5.18.

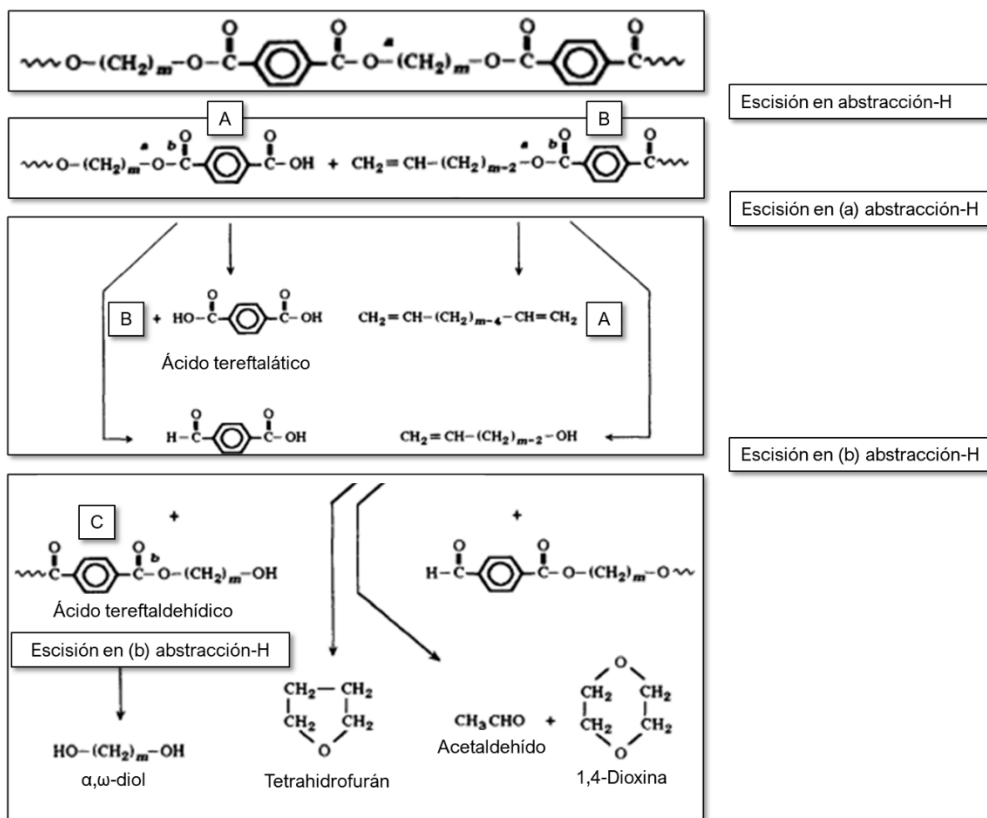


Figura 5.18. Proceso de termodegradación. Esquema adaptado [182].

A la identificación individual de los picos descritos anteriormente, conviene anexar el conjunto de bandas de absorción que pudieron ser observadas y que, como consecuencia de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras, produjeron cambios en la estructura del PET (Figuras 5.15 a 5.17) En este sentido, se obtuvieron bandas de absorción de interés a longitudes de onda tales como:

- 3200-2850 cm⁻¹, tensión simétrica y asimétrica del grupo metileno (CH₂) [170].
- 1850-1600 cm⁻¹, estiramiento del enlace C=O y aparición del grupo carbonilo [164].

- 1450-1350 cm^{-1} , presencia de alquenos [164].
- 1300-1200 cm^{-1} , estiramiento del enlace C(=O)-O y presencia de tereftalato [177].
- 1095-1040 cm^{-1} , tensión simétrica y asimétrica del enlace C-O-C y presencia de grupos éter y éster [166,174].
- 900-800 cm^{-1} , estiramiento del enlace C-H y presencia de anillos aromáticos [161,176,178].
- 780-650 cm^{-1} , movimiento hacia un lado del plano y presencia de anillos aromáticos [170].

Tal y como observaron otros autores, la degradación del PET se produce con el incremento de temperatura, produciéndose un descenso de los grupos funcionales genuinos [178] a favor de la aparición de nuevos grupos funcionales tales como cetonas, aldehídos y alquenos, entre otros [170]. Esta degradación puede cuantificarse a través del índice de carbonilo, que es un parámetro ampliamente empleado para monitorizar los fenómenos de degradación. En el caso del PET, este parámetro permite calcular la presencia de grupos carbonilo contenidos en los productos de degradación de acetaldehído y carboxilo generados por este polímero. El índice de carbonilo se expresa mediante la siguiente ecuación [183]:

$$\text{Índice de carbonilo} = \frac{\text{Absorbancia } 1715 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbancia } 974 \text{ cm}^{-1}} \quad [5.1]$$

En esta determinación, se considera la banda de absorción 1750-1700 cm^{-1} ya que, según diferentes autores, es la zona donde se muestran productos de degradación, como es el caso del carbonilo [168,171,173,179]. No obstante, el pico que más ampliamente se emplea es 1715 cm^{-1} , mientras que 974 cm^{-1} es el pico que no sufre alteraciones en los procesos de degradación [184].

En la Tabla 5.4, se recogen los resultados obtenidos en el índice de carbonilo para GR, MR y CR. Del mismo modo, en la Figura 5.19, se representa la evolución del índice de carbonilo. A continuación, se analizan los envases de los aceites de forma individual.

Tabla 5.4. Índice de carbonilo en los aceites de semillas. Estudio A.

Tratamiento (°C/Semanas)	Girasol	Maíz	Colza
Control	2,37±0,08 (2,32-2,43)	2,23±0,18 (2,10-2,35)	2,52±0,25 (2,34-2,70)
40/1	2,39±0,16 (2,27-2,50)	2,33±0,18 (2,20-2,46)	2,62±0,21 (2,47-2,77)
40/2	2,32±0,15 (2,22-2,43)	2,46±0,23 (2,30-2,63)	2,74±0,31 (2,52-2,96)
40/3	2,35±0,10 (2,28-2,43)	2,53±0,10 (2,46-2,60)	2,66±0,33 (2,43-2,89)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,811	1,000	0,381
<i>t de Student</i>	0,261	1,760	1,025
Control	2,37±0,08 (2,32-2,43)	2,23±0,18 (2,10-2,35)	2,52±0,25 (2,34-2,70)
60/1	2,31±0,13 (2,22-2,41)	2,47±0,17 (2,35-2,59)	2,80±0,52 (2,43-3,17)
60/2	2,40±0,18 (2,27-2,53)	2,47±0,17 (2,35-2,59)	2,73±0,42 (2,43-3,02)
60/3	2,47±0,43 (2,17-2,78)	2,40±0,25 (2,22-2,58)	2,70±0,46 (2,38-3,03)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,877	0,165	0,391
<i>t de Student</i>	0,169	1,825	1,000

a) Aceite de girasol

Si se observa la Tabla 5.4, no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en 2,37-2,47, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que no hubo una tendencia clara en el aumento del índice de carbonilo con respecto a la muestra control, sin embargo, en el tratamiento más severo se incrementó este índice en un 4,13 %.

Si se observa la Figura 5.19, se pueden apreciar ligeros cambios en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de 60 °C/2 semanas donde el índice de carbonilo empezó a aumentar. En los tratamientos a 40 °C no se produjeron variaciones considerables, destacando ligeros descensos en las dos primeras semanas de tratamientos. Estas oscilaciones en el índice de carbonilo son debidas a que se van produciendo transformaciones de unos compuestos en otros [185].

b) Aceite de maíz

Los resultados incluidos en la Tabla 5.4 muestran que no hubo diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos. No obstante, la mayor diferencia en el índice de carbonilo se encontró en el tratamiento a 40 °C/2 semanas, donde el incremento entre la muestra control y este tratamiento fue de 2,23-2,53, respectivamente. En el análisis de los resultados se pudo observar que la influencia de los tratamientos incrementó el índice de carbonilo en todas sus fases, siendo más pronunciada la tercera semana del tratamiento a 40 °C y la primera semana del tratamiento a 60 °C en 13,75 % y 10,95 %, respectivamente.

En la Figura 5.19, no se aprecia una evolución del incremento en el índice de carbonilo hasta el final de los tratamientos. Sin embargo, esta tendencia se aprecia claramente durante las tres semanas del tratamiento a 40 °C. En el tratamiento a 60 °C vuelve a producirse ligero descensos al igual que ocurrió en otras fases del ensayo para GR.

c) Aceite de colza

Si se observan los resultados obtenidos en la Tabla 5.4, no se encuentran diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos. El valor medio más diferencial entre la muestra control y los tratamientos se encuentra en el tratamiento de 60 °C/1 semana, con 2,52-2,80, respectivamente. Al igual que ocurrió con MR, todos los tratamientos aplicados incrementaron el índice de carbonilo, destacando 40 °C/2 semanas y 60 °C/1 semana, con 8,72 % y 11,34 %, respectivamente.

En la Figura 5.19, se puede observar el incremento mencionado anteriormente. Sin embargo, aunque no es lineal, el aumento del índice de carbonilo se observa a lo largo del proceso a excepción del tratamiento a 40 °C/3 semanas y del tratamiento a 60 °C/2 semanas, donde se produce un descenso puntual y un descenso paulatino, respectivamente.

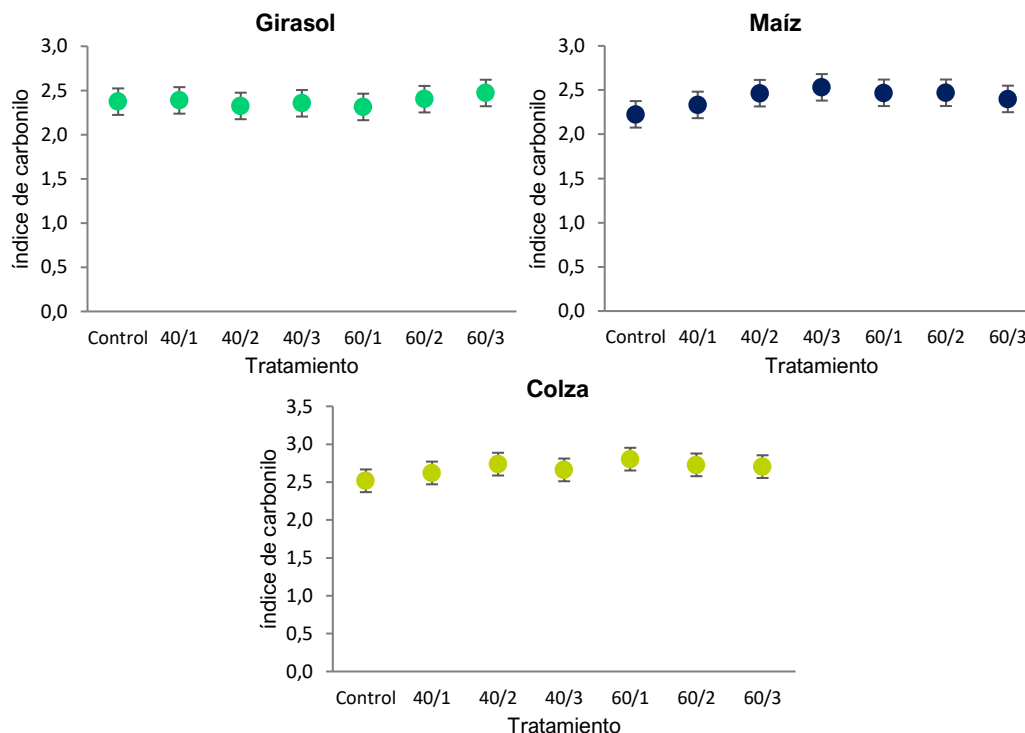


Figura 5.19. Evolución del índice de carbonilo en los aceites de semillas. Estudio A.

Habiendo realizado el análisis individual de los aceites de semillas, se considera conveniente agruparlos para evaluar las tendencias que tienen en común. En la Figura 5.20, se representa el índice de carbonilo con respecto a los tratamientos aplicados a GR, MR y CR. Desde el punto de vista general, en los tres aceites se produjo un incremento del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en alguna de las fases de los tratamientos aplicados. La aplicación térmica del PET tiene como resultado el incremento de este índice y, por consiguiente, la degradación del propio material plástico. Esta afirmación es contrastada con la literatura en la que no sólo autores demuestran la degradación del PET a través de este índice por contacto directo con una fuente de calor, sino que también otros autores demuestran este aumento por otros factores térmicos tales como: elevada exposición a la radiación solar junto con irradiación de calor y/o erosión por fricción [186]; acción microbiana junto con alta humedad que generan a su vez fases de oxidación asociadas a elevadas temperaturas en procesos de compostaje del PET [187] o tecnologías de despolimerización usadas en los procesos de reciclaje del PET que utilizan tiempos de irradiación prolongados para incrementar la actividad catalítica del proceso [188].

Pese a esto, en los tres envases de aceites también se evidenciaron etapas de descenso del índice de carbonilo (Tabla 5.4). Esto podría ser debido a la disminución de la intensidad del estiramiento del carbonilo como resultado de escisión del enlace éster carbonilo del PET [178,189]. Esta variación es debida a la formación de productos secundarios, lo cual hace que el índice de carbonilo disminuya inicialmente y, pasado un tiempo, comience a aumentar coincidiendo con la aparición de productos de degradación [184,190]. Este efecto ha sido observado de nuevo en otros procesos de inducción de calor al material, como es el caso de la hidrólisis térmica del PET sometido a 127 °C y 1,5 bar, durante 30 min, 60 min y 120 min en autoclave [189].

Finalmente, si se observa la Figura 5.20, se pueden apreciar otros aspectos de interés: de los tres envases de aceites de semillas, CR es el que mayor índice de carbonilo presenta durante todas las etapas del proceso, incluyendo la muestra control, lo cual es indicativo de un plástico de menor resistencia y por lo tanto de menor calidad; tanto MR como CR presentaron diferencias superiores al 10 % con respecto a la muestra control en el tratamiento a 60 °C/1 semana, siendo 10,95 % y 11,34 %, respectivamente, manifestando esta fase del tratamiento como relevante en el aumento de la degradación del PET. Finalmente, se aprecia que el plástico del envase GR, es el que menos degradación presenta y, además, es el que se mantiene más estable en todos los tratamientos, lo cual es indicativo de un plástico de mejor calidad.

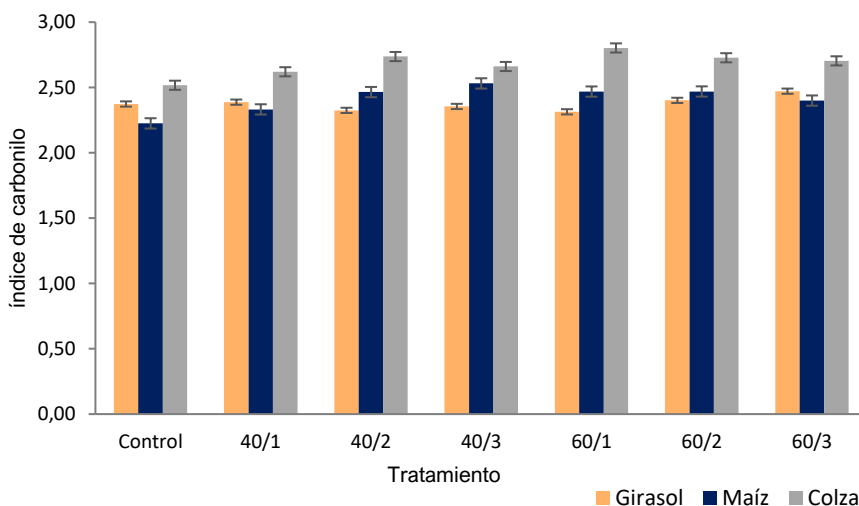


Figura 5.20. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de semillas. Estudio A.

Las distintas evoluciones de los índices de carbonilo, indican que el comportamiento del PET frente a las condiciones de temperatura y tiempo es diferente. Aunque el material base de estos envases es PET, la durabilidad de cada envase de PET está influenciada por múltiples factores, desde la calidad del material o el espesor hasta el proceso de fabricación y las condiciones de almacenamiento [191]. En este sentido, autores sostienen que los procesos térmicos y procesos de almacenamiento prolongado pueden ocasionar la disminución de las propiedades mecánicas y de estanqueidad, así como la reducción en el peso molecular del propio polímero. Esta situación conlleva a una disminución en la seguridad del almacenamiento de alimentos activos sensibles al oxígeno, lo que inevitablemente afecta tanto al aroma como al sabor de los mismos. Es decir, se establece una conexión directa entre la degradación de las características físicas del envase y la calidad de los productos alimenticios [192]. Las decisiones de diseño y fabricación, así como el cuidado y manejo adecuados, son esenciales para garantizar la durabilidad y resistencia de los envases de PET [193].

5.1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el análisis de DSC, se emplearon las muestras PET de los aceites de girasol (GR), maíz (MR) y colza (CR) sometidos a los tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento, tal y como se había descrito previamente para este estudio. La interpretación de los resultados se llevó a cabo utilizando el software DSC STARe. Este análisis se ha realizado exclusivamente a los plásticos de los envases sometidos a los tratamientos del Estudio A tras 3 semanas, debido a que mediante DSC se determinan los

parámetros térmicos de un plástico y éstos se modifican por reordenamientos ocasionado principalmente por procesos que implique cambios de temperatura. Por tanto, las modificaciones que se produzcan en los plásticos ocasionadas por el Estudio B serán similares a las detectadas en este apartado.

En la Tabla 5.5 se detallan los resultados obtenidos después de someter a diferentes tipos de PET comercial a este análisis. En este caso, no se observaron diferencias significativas entre la muestra de control y las muestras sometidas a los tratamientos en ninguna de las temperaturas del proceso. Sin embargo, se notaron cambios notables entre las diferentes muestras. Concretamente, se observó un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) en los plásticos de los tres aceites a medida que los tratamientos se volvían más severos a 40 °C y 60 °C. Este incremento fue destacado en los tres casos, siendo del 6,67 % y 17,93 % para GR, 6,98 % y 18,91 % para MR, y 7,01 % y 16,57 % para CR, respectivamente.

T_g es un parámetro crucial que indica el punto en el que un material polimérico pasa de un estado duro y quebradizo a un estado más blando y viscoso, conocido como estado vítreo. Este punto es crítico en el comportamiento térmico de los polímeros, ya que marca el rango de temperaturas en el que el material experimenta cambios significativos en sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. T_g está influenciada por varios factores, como la estructura molecular, la distribución de los grupos polares, el grado de reticulación y la masa molar. Los resultados obtenidos para los aceites de semillas mostraron un incremento en T_g a medida que se intensificaron los tratamientos térmicos. Esta observación podría deberse a una preorganización de microestructuras durante el proceso de inyección del envase, un fenómeno que ha sido descrito por varios autores [194,195].

En cuanto a las temperaturas de fusión (T_m) y de cristalización (T_c), los resultados obtenidos en los tres aceites de semillas no mostraron diferencias tan notables como en T_g . Es importante indicar que ambas temperaturas están relacionadas ya que están asociadas con la transición de fase del material polimérico. Tanto el proceso de fusión como el de cristalización están vinculados a las propiedades térmicas y estructurales del material y pueden afectar sus características finales. En este caso, la temperatura de cristalización puede influir en la cristalinidad y la morfología del polímero, lo que a su vez puede tener un impacto en sus propiedades mecánicas y térmicas. Más concretamente, una T_c baja puede deberse a la fusión previa de cristales imperfectos denominados picos de prefusión, los cuales pueden indicar la presencia de estructuras o fases intermedias en el material que comienzan a descomponerse o a reorganizarse antes de que tenga lugar la fusión completa. Por lo tanto, una T_c baja podría indicar una T_m baja [195]. Esta situación ha podido darse en MR y CR cuando el tratamiento fue más severo (60 °C/3 semanas) (Tabla 5.5).

Finalmente, el porcentaje de cristalinidad del PET (Wc) está determinado por una combinación de factores relacionados con su fabricación, procesamiento y composición química. Asimismo, propiedades del PET como la transparencia, densidad, ductibilidad o resistencia, son factores intrínsecos que van a afectar a este parámetro [195]. En el caso de los aceites de semillas estudiados, se obtuvieron variaciones con respecto a la muestra control en todos los casos, aunque éstas no fueron significativas. Concretamente, GR incrementó Wc después del tratamiento a 40 °C/3 semanas y descendió por debajo de la muestra control tras el tratamiento a 60 °C/3 semanas. MR, experimentó el proceso contrario, con un descenso de Wc a 40 °C/3 semanas y un incremento por encima del resultado de la muestra control a 60 °C/3 semanas. Por último, CR mostró un descenso de Wc a medida que los tratamientos fueron más severos (Tabla 5.5). Varios de estos comportamientos podrían explicarse por diferentes razones. Por ejemplo, las tasas de cristalinidad bajas podrían ser el resultado del proceso de análisis en sí, ya que durante el enfriamiento algunas áreas cristalinas o pseudocristalinas podrían eliminarse. Este proceso ocurre en un corto período de tiempo, lo que podría afectar la cristalización. Por otro lado, los altos valores de cristalinidad a elevadas temperaturas podrían atribuirse a la movilidad molecular, que permite la reorganización de las moléculas en un estado cristalino [156].

Tabla 5.5. Propiedades térmicas del PET en los aceites de semillas.

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Tg ¹ (°C)	Tm ² (°C)	Tc ³ (°C)	ΔHm ⁴ (J/g)	ΔHc ⁵ (J/g)	Wc ⁶ (%)
Girasol	Control	79,93	255,31	252,44	24,35	19,86	6,82
	40/3	85,26	256,70	252,83	22,02	22,25	7,65
	60/3	94,26	257,36	252,49	22,71	18,96	6,52
	<i>p-valor (α=0,05)</i>	0,168	0,116	0,261	0,114	0,600	
	<i>t de Student</i>	1,810	2,192	1,382	2,211	0,584	
Maíz	Control	80,71	252,49	252,77	30,07	19,91	6,84
	40/3	85,86	262,01	258,53	23,93	17,75	6,10
	60/3	95,97	252,29	252,92	25,10	21,38	7,35
	<i>p-valor (α=0,05)</i>	0,178	0,345	0,316	0,108	0,817	
	<i>t de Student</i>	1,753	1,119	1,200	2,272	0,252	
Colza	Control	81,31	260,47	253,91	24,49	22,69	7,80
	40/3	87,01	255,04	256,00	29,60	21,06	7,24
	60/3	94,78	255,52	253,19	23,96	21,05	7,23
	<i>p-valor (α=0,05)</i>	0,155	0,105	0,576	0,399	0,104	
	<i>t de Student</i>	1,890	2,302	0,626	0,980	2,309	

¹Tg: Temperatura de transición vítrea. ²Tm: Temperatura de fusión. ³Tc: Temperatura de cristalización. ⁴ΔHm: Cambio de entalpía de fusión. ⁵ΔHc: Cambio de entalpía de cristalización. ⁶Wc: Porcentaje de cristalinidad.

A continuación, en las Figuras 5.21 a 5.23 correspondientes a GR, MR y CR, se presentan las curvas obtenidas durante el segundo calentamiento. El primer calentamiento se descartó debido a que tiende a reflejar el historial térmico del material, lo que podría introducir sesgos en los resultados. Es durante el segundo calentamiento cuando se elimina la influencia de la historia termomecánica del PET, revelando el verdadero comportamiento térmico de las muestras analizadas [194,196].

Si se observan las figuras citadas, el desplazamiento de T_g a favor de un incremento de temperatura se produjo en ambos tratamientos con respecto a la muestra control, siendo más evidente en el tratamiento a $60\text{ °C}/3$ semanas para GR, MR y CR. Estos aumentos concuerdan con los obtenidos por otros autores que estudiaron tratamientos térmicos similares, obteniendo valores próximos a 80 °C [156,196]. En algunos casos son evidentes unos picos en posición endotérmica (contrario a lo representado) a temperaturas entre 140 °C y 160 °C , antes de que tenga lugar la cristalización (T_c). Estos picos responden a lo comentado anteriormente cuando se hizo alusión a los picos de prefusión, siendo probablemente en este caso picos de precrystalización. Algunos autores confirman estos picos como fruto de la relajación exotérmica en estos rangos de temperatura probablemente asociados al proceso de estiramiento durante la formación del envase [156]. Pueden observarse estos picos en GR a $60\text{ °C}/3$ semanas y más levemente en todos los análisis de MR.

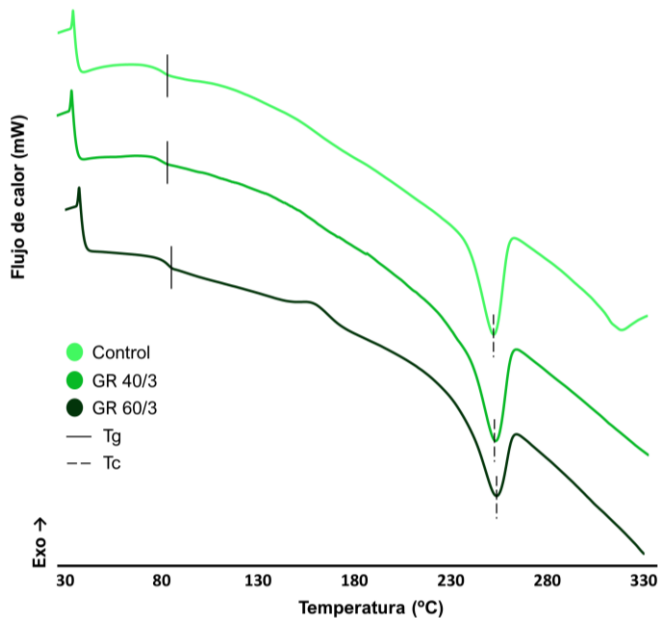


Figura 5.21. Curvas de DSC en PET de aceite de girasol. Donde: T_g , es temperatura de transición vítrea; T_c , es temperatura de cristalización.

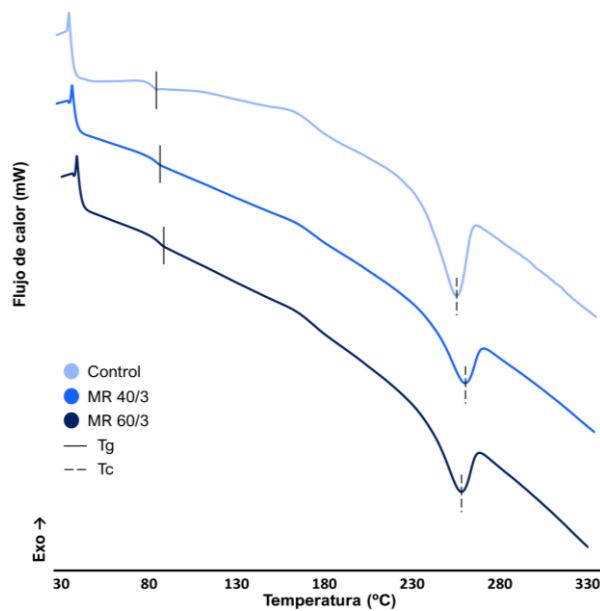


Figura 5.22. Curvas de DSC en PET de aceite de maíz. Donde: Tg, es temperatura de transición vítrea; Tc, es temperatura de cristalización.

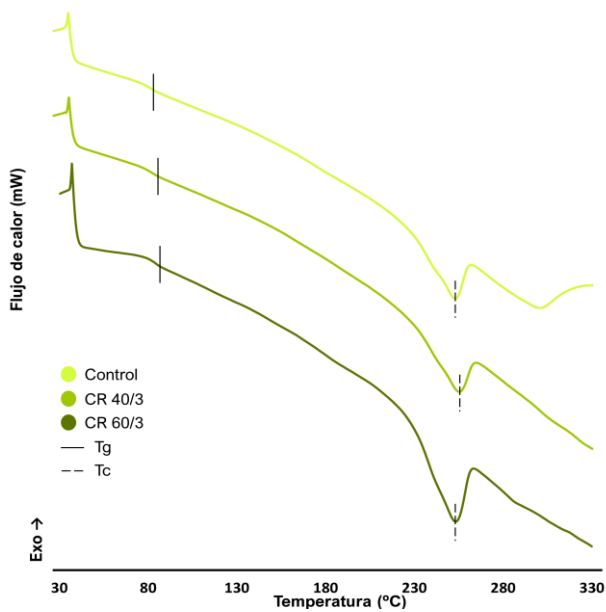


Figura 5.23. Curvas de DSC en PET de aceite de colza. Donde: Tg, es temperatura de transición vítrea; Tc, es temperatura de cristalización.

Los resultados de este análisis, muestran que las propiedades de los envases de PET y por tanto su capacidad para preservar los aceites, se ven alteradas con los tratamientos ya que sufren modificaciones en su estructura química y reordenamiento cristalográfico.

5.1.5 Análisis de la degradación del PET en el Estudio B

A continuación, se muestran los resultados que se obtuvieron en el análisis de FT-IR de las botellas PET originales que contenían las muestras de aceites de semillas del Estudio B. Las botellas analizadas correspondieron a las muestras control y a las muestras sometidas a los tratamientos indicados anteriormente.

La discusión de los resultados está enfocada en la influencia de los tratamientos en las propiedades y la composición del material y en la comparación de los resultados obtenidos en los análisis que se realizaron en los Estudios A y B. Del mismo modo, en este apartado se pretende mostrar si los tratamientos aplicados a las diferentes botellas de aceite dieron lugar a la degradación del PET.

Conviene recordar que los aceites de girasol (GR) y maíz (MR) analizados en el Estudio B, fueron almacenados durante 12 meses después de los tratamientos y, posteriormente, se realizaron las diferentes determinaciones. En el caso del aceite de colza (CR), el deterioro no permitió el almacenamiento posterior. Como ya se comentó en los detalles de este estudio, el objetivo fue ver la influencia del paso del tiempo en los aceites de semillas del Estudio B ya tratados.

5.1.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis se utilizaron las muestras PET de los aceites de semillas que fueron sometidos a los diferentes tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento correspondientes al Estudio B. La interpretación de los resultados de los espectros se realizó mediante el uso del software OPUS 8.7.31 y la descripción de las bandas de absorción de los espectros FT-IR en correspondencia con lo descrito por los diferentes autores en la Tabla 5.3.

En este sentido, revisando la bibliografía se han podido identificar grandes grupos de bandas de absorción identificados en el espectro IR para el caso del PET (Tabla 5.3), entre los que destacan los citados en el apartado correspondiente al Estudio A.

A continuación, se muestran superposiciones de espectros correspondientes a los aceites de girasol y maíz en las que se representan muestras control y diferentes

tratamientos aplicados. Además, en estas superposiciones se visualizan los picos más destacados registrados en el rango espectral 400-4000 cm^{-1} (Figuras 5.24 y 5.25).

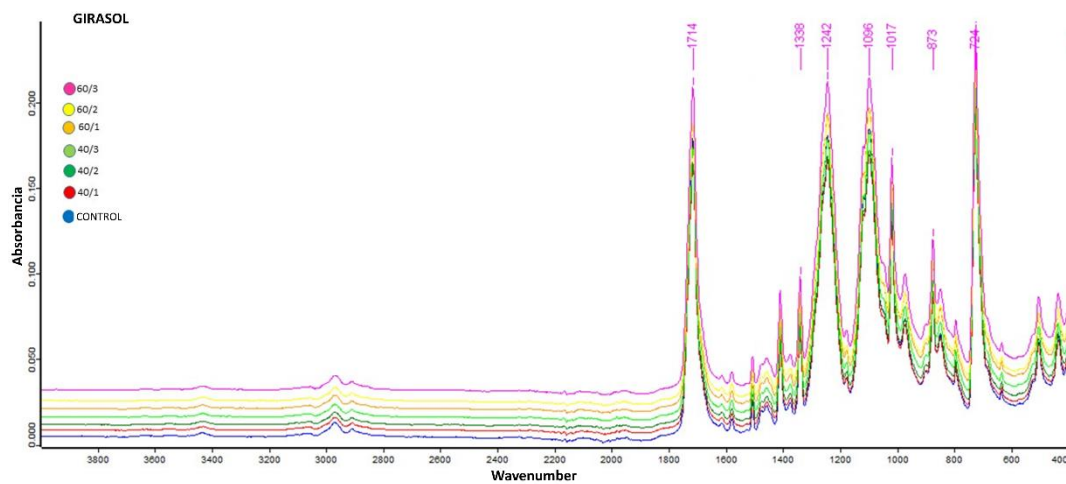


Figura 5.24. Superposición de espectros de las muestras de girasol. Estudio B.

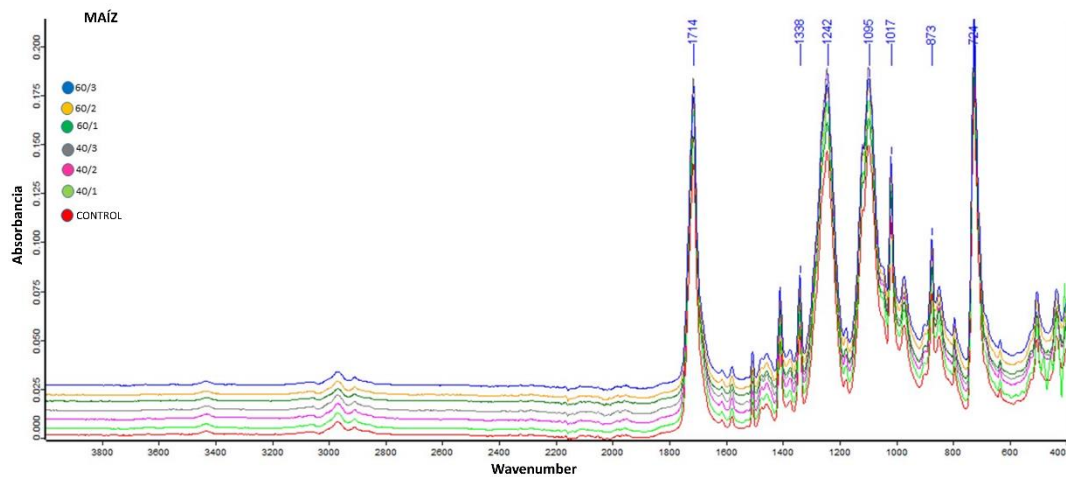


Figura 5.25. Superposición de espectros de las muestras de maíz. Estudio B.

En la Tabla 5.6, se expresan los resultados obtenidos en el índice de carbonilo para GR y MR, calculado de forma similar en las muestras de PET de los aceites de semillas del Estudio A.

Tabla 5.6. Índice de carbonilo en los aceites de semillas. Estudio B.

Tratamiento (°C/Semanas)	Girasol	Maíz
Control	2,52±0,00 (2,52-2,52)	2,42±0,29 (2,21-2,62)
40/1	2,58±0,03 (2,56-2,60)	2,49±0,42 (2,19-2,79)
40/2	2,64±0,04 (2,61-2,61)	2,50±0,44 (2,19-2,81)
40/3	2,63±0,09 (2,57-2,69)	2,55±0,42 (2,25-2,85)
p-valor ($\alpha=0,05$)	1,000	0,666
t de Student	2,303	0,477
Control	2,52±0,00 (2,52-2,52)	2,42±0,29 (2,21-2,62)
60/1	2,67±0,10 (2,60-2,74)	2,54±0,36 (2,29-2,80)
60/2	2,71±0,13 (2,62-2,81)	2,56±0,37 (2,31-2,82)
60/3	2,73±0,10 (2,66-2,81)	2,58±0,34 (2,34-2,82)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,095	0,477
t de Student	2,406	0,810

Del mismo modo, en la Figura 5.26, se representa la evolución del índice de carbonilo. A continuación, se analizan los aceites de forma individual.

a) Aceite de girasol

Si se observa la Tabla 5.6, no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas y 1 año de almacenamiento) en 2,52-2,73, respectivamente. No obstante, de todos los aceites analizados en este estudio, el tratamiento a 60 °C en GR fue el que más se aproximó al nivel de significancia con 0,095. En el análisis de los resultados de este estudio se observó que hubo una tendencia creciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas y 1 año de almacenamiento) el que tuvo un mayor porcentaje de aumento con 8,46 %.

Si se observa la Figura 5.26, se pueden apreciar cambios notables en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de la primera fase de los tratamientos (40 °C/1 semana) donde el índice de carbonilo empezó a crecer de forma más clara.

b) Aceite de maíz

Al igual que GR, los resultados incluidos en la Tabla 5.6 muestran que no hubo diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los

valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento aplicado más severo (60 °C/3 semanas) en 2,42-2,58, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que hubo una tendencia creciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) el que tuvo un mayor porcentaje de aumento con un resultado de 6,58 %.

En la Figura 5.26, se aprecia un incremento en el índice de carbonilo desde el inicio hasta el final de los tratamientos. Igualmente, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de la primera fase de los tratamientos (40 °C/1 semana) donde el índice de carbonilo empezó a crecer de forma más clara.

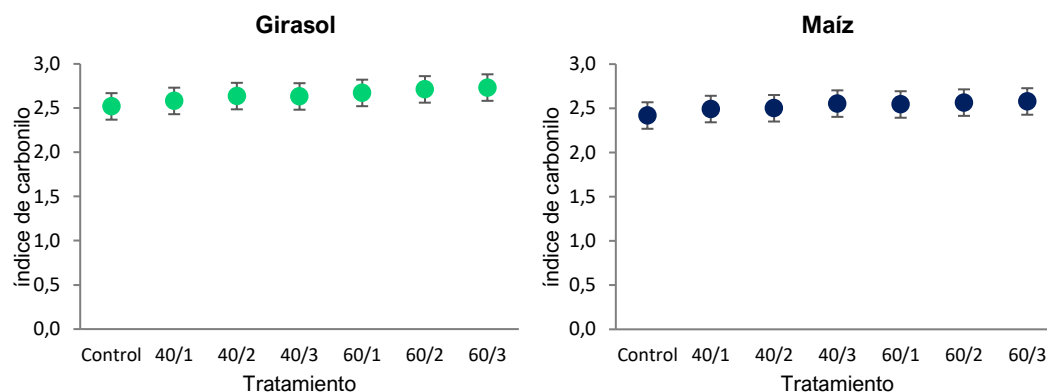


Figura 5.26. Evolución del índice de carbonilo de las muestras de PET de los aceites de semillas. Estudio B.

De la misma forma que se hizo en el Estudio A, se ha considerado conveniente agrupar los plásticos de los dos aceites para comparar cómo les afectan los tratamientos. En la Figura 5.27, se representa el índice de carbonilo con respecto a los tratamientos aplicados a GR y MR. Este estudio cuenta con la particularidad del almacenamiento de las muestras durante 12 meses después de aplicar los tratamientos. Si bien, hasta este momento no se ha hecho referencia al tiempo de almacenamiento como condicionante de la evolución del índice de carbonilo y, por consiguiente, de la degradación del PET. El tiempo de almacenamiento también juega un papel fundamental en la degradación; hecho que se ha podido evidenciar en el crecimiento del índice de carbonilo reflejado en los resultados de GR y MR en la Tabla 5.6 y Figura 5.26. Estos resultados concuerdan con los aportados por otros autores, los cuales observaron degradaciones en el PET a consecuencia del tiempo de exposición. Esto puede ser debido a que cuando un plástico se degrada, los enlaces de sus dobles cadenas se rompen dando lugar a la formación de

grupos funcionales carbonilo en la estructura del plástico [178,189]. Otros autores sostienen que inicialmente la formación de compuestos secundarios disminuye el índice de carbonilo y que, pasado un tiempo, crece de forma lineal por la aparición de nuevos productos de degradación [184,190]. Finalmente, si se observa la Figura 5.27, el mayor índice de carbonilo lo presenta GR con respecto a MR.

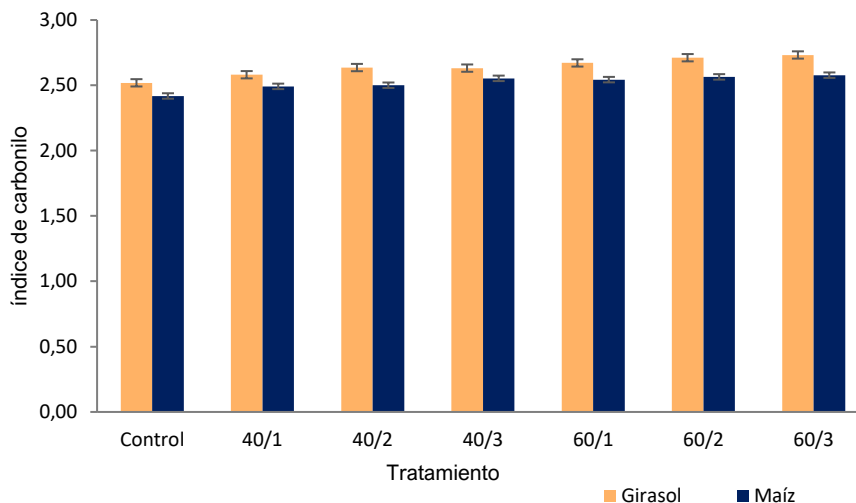


Figura 5.27. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de semillas. Estudio B.

5.1.6 Análisis comparativo de la degradación del PET entre los Estudios A y B

En este apartado, se muestra una comparación entre los Estudios A y B a fin de poder extraer más detalles de los análisis realizados.

En este caso, la única determinación realizada en ambos estudios en la que se han podido observar cambios según los tratamientos aplicados ha sido la observación de la degradación del PET a través de la técnica de FT-IR. Finalmente, esta comparativa sólo se ha realizado para los GR y MR, puesto que son los aceites que se repiten en ambos estudios.

Si se observa la Figura 5.28, GR en el Estudio B mostró mayor linealidad que en el Estudio A tras la aplicación de los tratamientos y el almacenamiento posterior de 12 meses, reflejándose así en el aumento constante del índice de carbonilo tanto en las muestras a 40 °C como en las muestras a 60 °C, lo cual justifica la degradación. Estos resultados muestran claramente que la degradación del polímero ha superado la etapa de iniciación y se encuentra en la etapa de propagación.

Por otro lado, en GR en el Estudio A ni las muestras a 40 °C, ni a 60 °C muestran linealidad. Este resultado indica que se encuentran en el comienzo del fenómeno de degradación. Las altas temperaturas inician la degradación del plástico y se comienzan a romper las cadenas, el índice de carbonilo oscila como consecuencia de la conversión de unos productos en otros, siendo indicativo de la etapa de iniciación de la degradación.

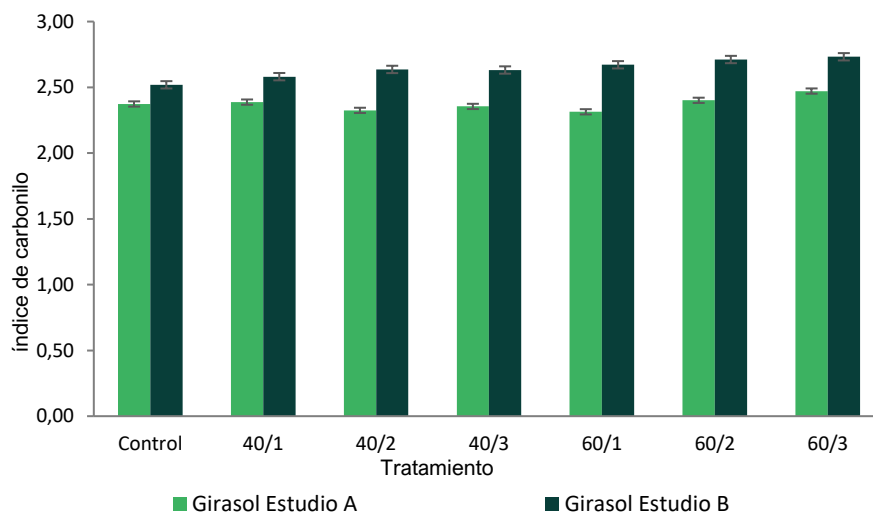


Figura 5.28. Representación del índice de carbonilo del aceite de girasol en los Estudios A y B.

Si se observa la Figura 5.29, MR en el Estudio B mostró mayor linealidad que en el Estudio A tras la aplicación de los tratamientos y el almacenamiento posterior de 1 año, reflejándose así en el aumento constante del índice de carbonilo del mismo modo que en caso anterior. Se muestra claramente que la degradación se encuentra en una etapa de propagación. Sin embargo, si se observan los datos a 60 °C, la velocidad de aumento del índice de carbonilo se modera con respecto a los datos de 40 °C, lo cual es una diferencia en relación a los resultados mostrados en la Figura 5.28. Este comportamiento del PET del aceite de girasol es interesante ya que inicialmente es más resistente a las temperaturas, pero luego parece que se degrada más rápidamente que los demás materiales con el tiempo. Este efecto sería interesante poder relacionarlo con la fecha de caducidad del aceite ya que nos permitiría conocer si hay relación entre la selección de material que ha realizado el fabricante y la vida útil del aceite.

Del mismo modo, MR en el Estudio A mostró peor linealidad, al igual que lo sucedido con el aceite de girasol en el Estudio A.

De nuevo, estos resultados muestran que en el estudio A la degradación de los plásticos está en una etapa de iniciación, mientras que en el estudio B ya se ha llegado a la etapa de propagación.

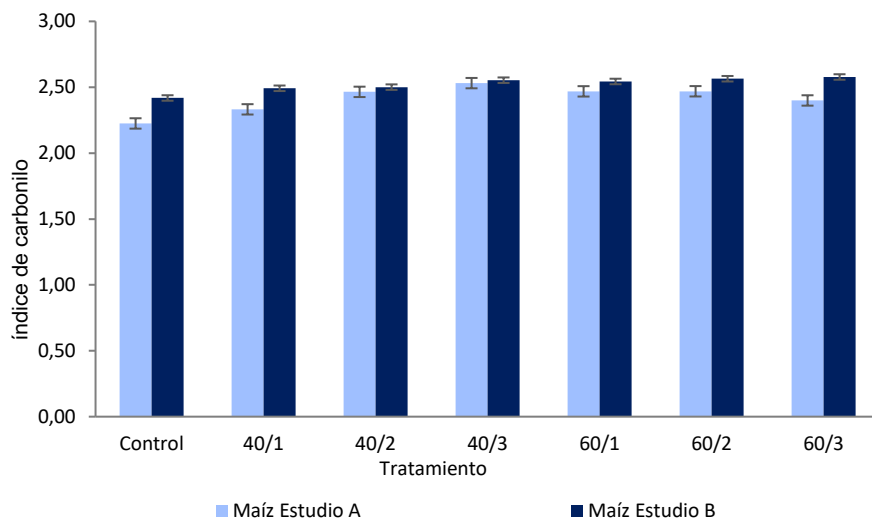


Figura 5.29. Representación del índice de carbonilo del aceite de maíz en los Estudios A y B.

5.1.7 Análisis de metales pesados en el Estudio A

A continuación, se muestran los resultados en el análisis de metales pesados obtenidos en los aceites de semillas. En todos los casos, se han analizado las muestras control y las sometidas a 60 °C/3 semanas, por ser la situación más desfavorable.

En la Figura 5.30, se muestran los resultados obtenidos para los aceites de girasol (GR), maíz (MR) y colza (CR). Hay que indicar que todos los resultados se encontraron por encima del límite de detección del equipo, establecido en 0,00264 µg/L, excepto los resultados de Cd en los tres aceites.

En el caso del Cd, se observa que es el metal que aparece en menor proporción en todos los aceites y muy por debajo del límite máximo permitido en las muestras control (Figura 5.30). Destaca el aceite de colza por tener un contenido superior al resto de los aceites. Comparando con la bibliografía consultada, los valores obtenidos en esta investigación, son menores si los comparamos con los obtenidos para aceites de colza y sésamo de Irán, con valores entre 0,098-0,099 mg/kg y entre 0,090-0,097 mg/kg [89], aceite de colza de China, con un valor de 0,88 mg/kg [91]; o aceite de girasol de India, con un valor de 0,54 mg/kg [93].

Tras los tratamientos, que observa que el contenido en Cd disminuyó con respecto a los valores obtenidos en la muestra control para los tres aceites estudiados. Resultados similares se observaron en investigaciones anteriores en aceites de oliva [197]. Esta disminución, puede deberse a la interacción que se produce entre el metal y la matriz de aceite que provoca que existan menor cantidad de metal libre, debido a la formación de compuestos complejos.

Los análisis de Pb mostraron resultados valores por debajo de los límites permitidos en todos los aceites tanto en las muestras control como en las muestras tras los tratamientos, destacando de nuevo el aceite de colza por tener un contenido más alto de Pb. Hay que indicar que, en el caso del Pb, varias normativas establecen el límite máximo de presencia de plomo en aceites vegetales comestibles en 0,10 mg/kg. Estas normativas incluyen las directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Codex Alimentarius) a nivel internacional, el Reglamento (UE) 2021/1317 a nivel europeo (actualmente derogado y vigente el Reglamento (UE) 2023/915) y el Real Decreto 308/1983 a nivel español (Figura 2.6).

Si se comparan los resultados obtenidos en las muestras control con otros estudios similares, se aprecia que en todos los casos son menores a los detectados en aceites de sésamo de Irán, con valores entre 0,092 mg/kg y 0,099 mg/kg [89], aceite de girasol de Reino Unido, con 0,274 mg/kg [102] y aceites de colza de China y Pakistán, con valores de 1,96 mg/kg y entre 1,301-6,765 mg/kg, respectivamente [91,103].

De manera similar a lo observado con el Cd, los valores de Pb tras los tratamientos disminuyeron con respecto a las muestras control. Estos resultados, son similares a los obtenidos en investigaciones anteriores en aceites de oliva de la variedad *Hojiblanca* [197].

El contenido en Cu en la muestra control de GR y en las muestras sometidas a los tratamientos en MR y CR superan el nivel máximo recomendado por el Codex Alimentarius, establecido en 0,1 mg/kg. En comparación con otros estudios, los resultados obtenidos están por debajo de los detectados en aceites de coco de India, con valores próximos entre 0,300-0,363 mg/kg [108] y el aceite de colza de Brasil, con un valor sobrepasado de 0,81 mg/kg y el aceite de girasol también de Brasil, con un valor de 0,81 mg/kg [105]. Este comportamiento, no está descrito en la bibliografía. Sin embargo, algunos estudios plantean la posibilidad de que se incorporen plásticos reciclados en pequeño porcentaje en los envases y que este contenido, difícilmente detectable, pueda contener trazas de Cu, dado que se emplean catalizadores de este metal en los procesos de reciclado del PET [198]. Por tanto, la presencia de Cu podría justificar los valores elevados del índice de carbonilo de los envases de MR y CR ya que este metal acelera la degradación del PET durante los tratamientos al actuar de catalizador de estos procesos.

Además, los resultados obtenidos fueron inferiores para todos los metales pesados y aceites estudiados en comparación con la normativa específica indicada en la Figura 2.6, a excepción del Cu si se tiene en cuenta el nivel máximo recomendado por el Codex

Alimentarius, establecido en 0,1 mg/kg. En este caso, los tres aceites superarían este nivel, siendo los valores obtenidos más elevados en GR para la muestra control y en MR para las muestras sometidas a tratamientos. Estos hallazgos concuerdan con los resultados obtenidos por los autores mencionados en el estudio inicial referenciado [84]. Sin embargo, aunque se señalaron algunas excepciones en las que se superaron los umbrales, también se incluyeron autores cuyos resultados cumplieron con la legislación mencionada.

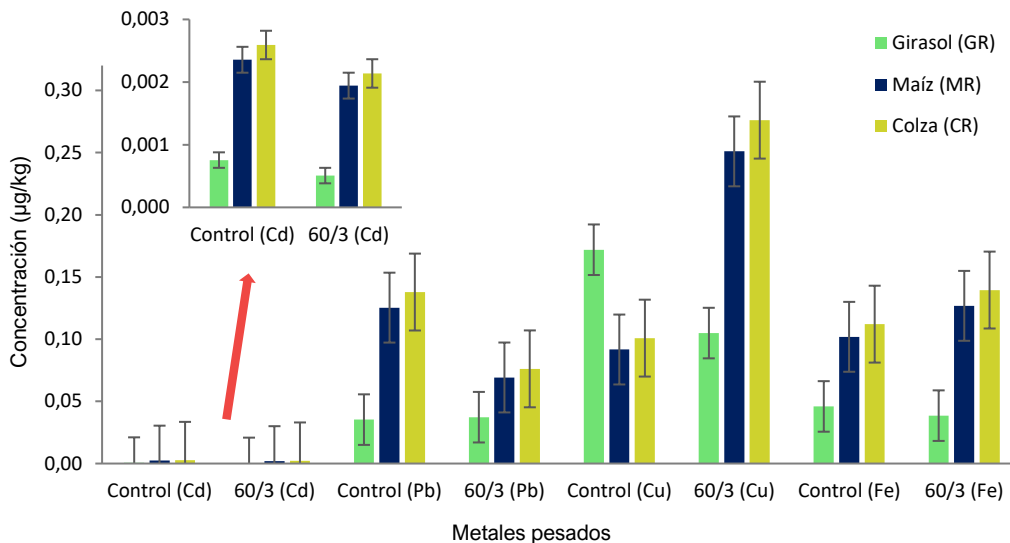


Figura 5.30. Análisis de metales pesados en los aceites de semillas. Estudio A.

Los aceites de semillas no son una fuente de Fe, sin embargo, es habitual la presencia de trazas de este metal como consecuencia de las etapas de procesamiento o almacenamiento, sobre todo si están en contacto con materiales de acero. Los resultados para Fe en las muestras control, son inferiores a los valores permitidos en todos los aceites (1,0 mg/kg), observándose que los valores más altos los presenta CR, seguido de MR y finalmente GR. Los resultados son menores que los encontrados en la bibliografía que detectaron valores de 11,2 mg/kg en aceite de nuez *Walnut* de China [111].

Finalmente, se consideró analizar la presencia de antimonio (Sb) tanto en las muestras control como en las muestras que fueron sometidas a los tratamientos, a fin de estudiar la posible migración de sustancias químicas del envase plástico a los aceites.

En este sentido, el Sb es ampliamente estudiado y está relacionado de forma directa con el fenómeno de migración. Proviene del uso de la industria del plástico para la creación de los diferentes envases plásticos, al ser utilizado como catalizador en la reacción

de polimerización como trióxido de antimonio (Sb_2O_3). Durante la reacción, éste aumenta la velocidad de la misma y al finalizar los excesos de Sb quedan acoplados a la cadena polimérica en forma de complejos antimonio-glicano. Estas trazas libres y sin unión tienden a degradarse, siendo volátiles, aunque la presencia en alimentos suele encontrarse a niveles muy bajos. Sin embargo, estudios recientes en envases plásticos de agua determinan el Sb como el elemento que presenta mayor facilidad para migrar a través de lixiviación entre todas las sustancias del PET [23,199]. Pese a su elevada toxicidad, la presencia de Sb en aceites vegetales comestibles carece de legislación concreta que establezca límites máximos permitidos y actualmente cuenta con pocos estudios específicos al respecto.

En la Figura 5.31 se muestran los resultados obtenidos de Sb en los aceites de semillas analizados en el Estudio A. Las concentraciones de Sb detectadas en las muestras control son muy bajas en todos los aceites.

GR fue el único aceite que mostró diferencias entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas), siendo mayor en este último caso. Asimismo, todos los resultados se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, establecido en 1,5 ng/g. Además, los resultados obtenidos fueron inferiores para todos los aceites estudiados en comparación con la normativa específica indicada en la Figura 2.6. Estos hallazgos no concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores que analizaron los aceites de semillas de nuez *Walnut*, almendra dulce, soja almendra amarga y coco superando este umbral de toxicidad, con valores comprendidos entre 1,16 mg/kg y 1,66 mg/kg [113].

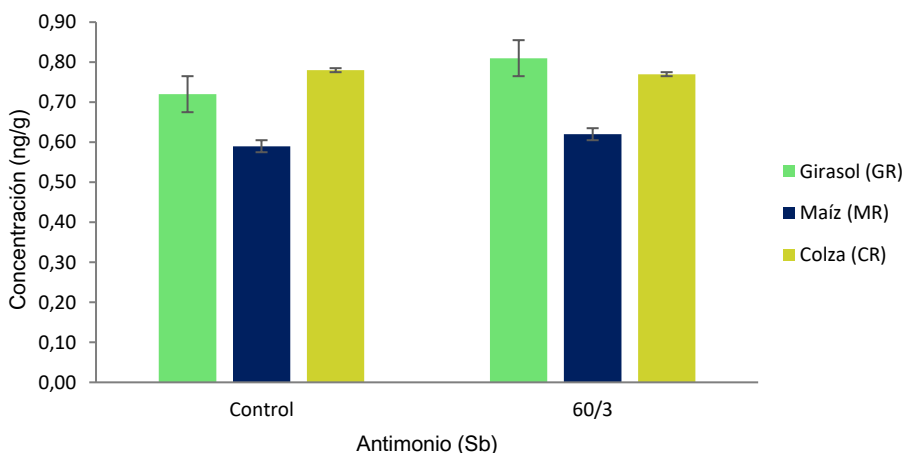


Figura 5.31. Análisis de antimonio en los aceites de semillas. Estudio A.

5.1.8 Análisis de metales pesados en el Estudio B

Siguiendo la metodología de análisis seguida en el Estudio A, se tuvieron en cuenta aquellos metales pesados predominantes en el estudio de los aceites de semillas [84]. En todos los casos, se han analizado las muestras sometidas a 60 °C/3 semanas y 1 año de almacenamiento, por ser el tratamiento más agresivo y la situación más desfavorable para los aceites. En la Figura 5.32, se muestran los resultados obtenidos para los aceites de girasol (GR) y maíz (MR). Todos los resultados se encontraron por encima del límite de detección del equipo, establecido en 0,00264 µg/L, excepto los resultados de Cd a 60 °C/3 semanas en GR y MR.

Los resultados obtenidos mostraron niveles más bajos para todos los metales pesados y aceites estudiados en relación con la normativa específica detallada en la Figura 2.6. Si se observa la Figura 5.32, el Cd resultó menor concentración en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) que en la muestra control tanto en GR como en MR, estando, en todos los casos, la concentración por debajo del límite permitido. Esta disminución, puede deberse a la interacción que se produce entre el metal y la matriz de aceite que provoca que existan menor cantidad de metal libre, debido a la formación de compuestos complejos [200]. En comparación con los datos de la bibliografía revisada, los resultados obtenidos en este estudio son inferiores a los registrados para los aceites de colza y sésamo de Irán, que oscilan entre 0,098-0,099 mg/kg y entre 0,090-0,097 mg/kg, respectivamente [89], así como al aceite de colza de China, que tiene un valor de 0,88 mg/kg [91], y al aceite de girasol de India, que presenta un valor de 0,54 mg/kg [93].

Para el resto de los metales, los valores están por debajo de los límites permitidos. Los resultados para el Pb, Cu y Fe fueron superiores en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con respecto a la muestra control en ambos aceites. Estos hallazgos coinciden con los resultados obtenidos por los autores mencionados en las Tablas 2.3 a 2.5, ya que estos metales no superaron los límites establecidos a excepción del Cu si se tiene en cuenta el nivel máximo recomendado por el Codex Alimentarius, establecido en 0,1 mg/kg. En este caso, ambos aceites superarían este nivel tanto en la muestra control como en las muestras sometidas a tratamientos.

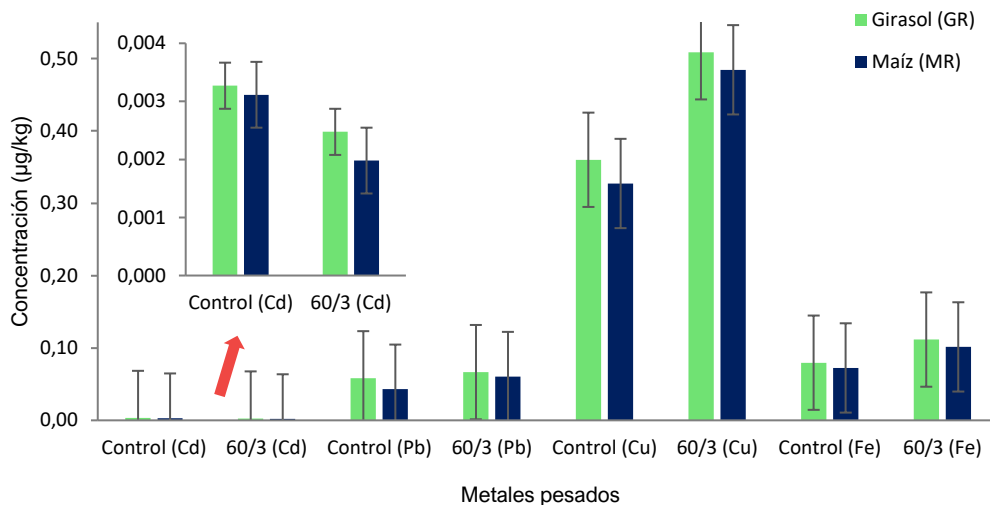


Figura 5.32. Análisis de metales pesados en los aceites de semillas. Estudio B.

Además de estos metales pesados predominantes en el estudio previo, se consideró el análisis de antimonio (Sb) porque es un metal que migra del envase de PET, tal y como se describió anteriormente. En la Figura 5.33 se muestran los resultados obtenidos para Sb en los aceites GR y MR del Estudio B:

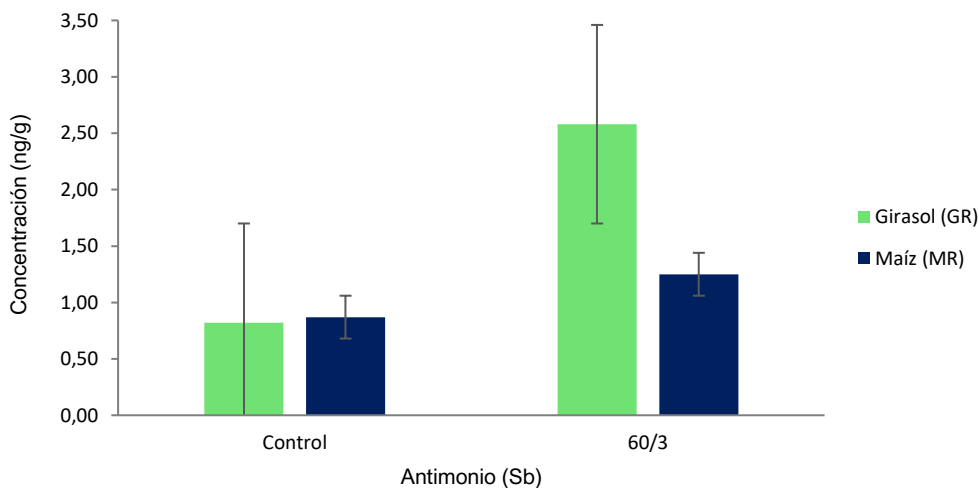


Figura 5.33. Análisis de antimonio en los aceites de semillas. Estudio B.

En este caso, tanto GR como MR mostraron valores superiores tras aplicar los tratamientos. Todos los resultados se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, establecido en 1,5 ng/g, a excepción de GR en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Además, los resultados obtenidos mostraron niveles más bajos para GR y MR en comparación con los límites establecidos en la Figura 2.6. Estos valores son menores que los obtenidos por los autores mencionados en los estudios iniciales referenciados en la Tabla 2.6. Como se mencionó anteriormente, solo dos autores analizaron la presencia de Sb en sus respectivas muestras de aceites, encontrando valores superiores a 1 mg/kg en aceites de semillas de nuez *Walnut*, almendra dulce, soja, almendra amarga y coco [113].

5.1.9 Influencia del envase de PET comercial en las propiedades de los aceites de semillas

En los apartados anteriores se pudo evidenciar que las propiedades fisicoquímicas y organolépticas de los aceites estudiados se vieron influidas por los distintos tratamientos. Además, los análisis FT-IR y DSC, mostraron que los envases PET empleados en los aceites sufrieron un deterioro como consecuencia de la exposición térmica y los tiempos de almacenamiento. En este apartado, se muestran algunas evidencias de la influencia del PET y su degradación en la modificación de las propiedades de los aceites. Para ello, se representan los resultados obtenidos en los Estudios A y B para los aceites de semillas de girasol (GR) y maíz (MR) de los índices de carbonilo, como indicadores de la degradación de los plásticos, y del análisis sensorial, como indicadores de la alteración de los aceites (Figuras 5.34 y 5.35).

En estas figuras se aprecia que los índices de carbonilo aumentan con los tratamientos respecto a la muestra control en todos los casos. El índice de carbonilo de un plástico generalmente incluye una variedad de compuestos orgánicos que contienen el grupo funcional carbonilo (C=O). Algunos de los compuestos comúnmente englobados en el índice de carbonilo de un plástico son: cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas o anhídridos. Estos compuestos pueden transferirse desde el envase de PET al alimento envasado, alterando su sabor y aroma. La presencia de estos compuestos, especialmente en concentraciones significativas, puede provocar un sabor desagradable a plástico en los alimentos y afectar su calidad sensorial [201,202].

Con respecto al análisis sensorial, se han destacado tres descriptores evaluados como más determinantes para la observación de la evolución de la calidad organoléptica del aceite. Éstos son: “frutado”, “rancio” y “plástico”. Si se observan ambas figuras, la intensidad de “frutado” comienza a descender a medida que los tratamientos se van haciendo más severos, mientras que la intensidad del defecto “rancio” aumenta. Tal y como se comentaba en los apartados correspondientes, ésta es una evidencia de la pérdida de calidad e incremento de la degradación de los aceites. Además, en tratamientos severos la presencia de defectos como el “plástico” obtuvieron intensidades relativamente notables. Este descriptor identificado podría asociarse a lo comentado anteriormente.

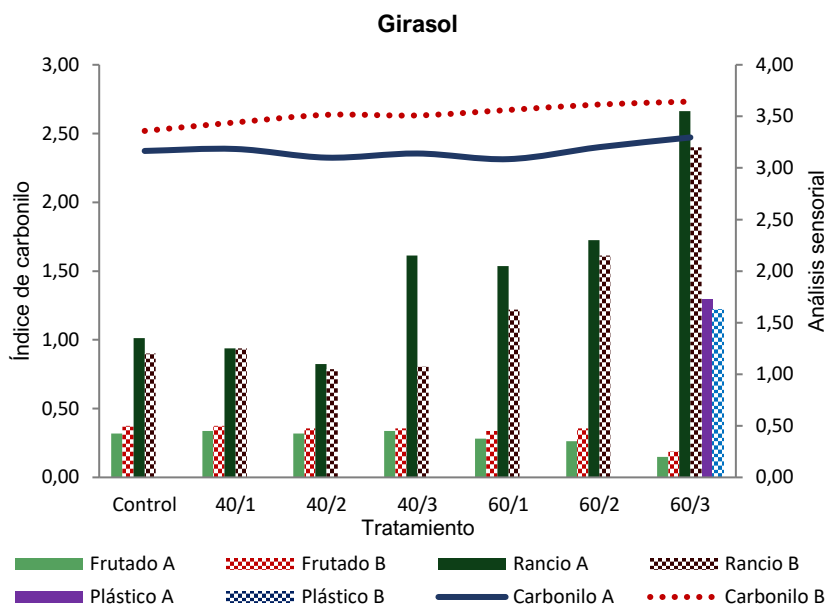


Figura 5.34. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de girasol. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.

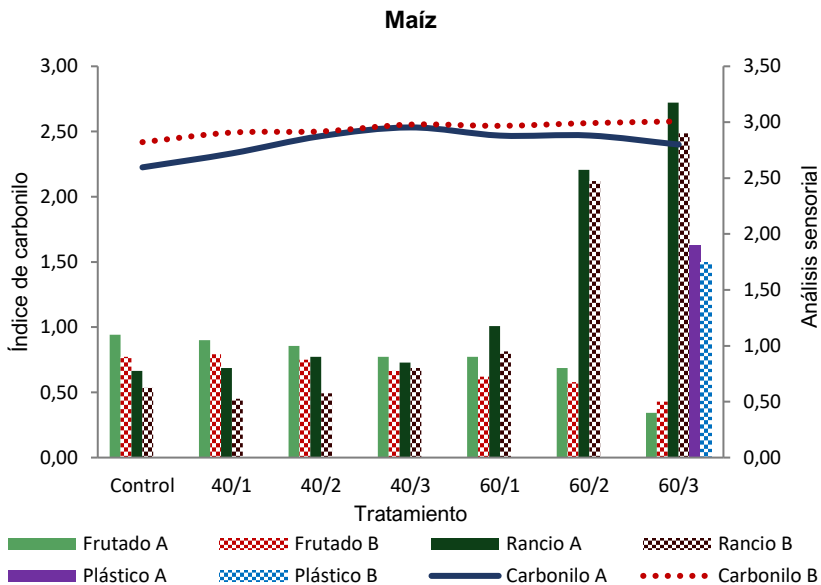


Figura 5.35. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de maíz. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.

Por otro lado, se ha observado que, en condiciones de mayor deterioro del plástico, se produce una mayor difusión de metales pesados, como el antimonio (Sb), que se sabe que está presente en él. En este contexto, GR presentó una reducción del porcentaje de cristalinidad (W_c) con respecto a la muestra control después de los tratamientos, obteniendo como resultados 6,82 % y 6,52 %, respectivamente (Tabla 5.5). Asimismo, GR mostró mayor concentración de Sb con respecto a la muestra control después de aplicar los tratamientos (Figura 5.31). Esta observación puede atribuirse al hecho de que los tratamientos aplicados generaron una mayor amorfización en la estructura del PET, lo cual, a su vez, facilitaría la difusión de compuestos como el Sb. La disminución de la cristalinidad resultó una la mayor amorfización que incrementaría la movilidad molecular en el material, permitiendo así una mayor migración de elementos como el Sb a través de la matriz del PET. Este fenómeno se fundamenta en la relación entre la estructura cristalina del polímero y su capacidad para retener o limitar la difusión de especies químicas en su interior [202].

Por tanto, el deterioro de un alimento puede estar vinculado al deterioro de su envase de plástico de diversas maneras. Los plásticos, expuestos a condiciones ambientales adversas como luz solar, oxígeno, humedad y temperatura, tienden a degradarse con el tiempo. Esta degradación puede liberar compuestos químicos como aditivos o monómeros residuales, contaminando así el alimento y afectando su calidad y seguridad. Además, la degradación de los plásticos puede aumentar la permeabilidad del envase, permitiendo que gases como oxígeno y vapor de agua ingresen al alimento. Esta exposición puede acelerar su deterioro, provocando oxidación, pérdida de frescura, cambios en sabor y textura, e incluso el crecimiento de microorganismos patógenos [202].

Los compuestos liberados durante la degradación del plástico también pueden migrar al alimento, incluyendo sustancias tóxicas o disruptores endocrinos que podrían representar un riesgo para la salud humana. Además, ciertos alimentos, especialmente los aceites, pueden interactuar químicamente con ciertos tipos de plásticos, alterando su sabor, aroma o composición nutricional [156]. Por lo tanto, es crucial seleccionar envases de plástico adecuados y de alta calidad para los alimentos, almacenarlos según las instrucciones del fabricante, y verificar regularmente la integridad del envase para prevenir cualquier deterioro que pueda afectar la calidad y seguridad del alimento. Además, se deben seguir las regulaciones y recomendaciones específicas para el uso seguro de envases de plástico en contacto con alimentos.

5.2 ANÁLISIS DE ACEITES DE OLIVA ENVASADOS EN PET COMERCIAL

5.2.1 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio A

El Estudio A consistió en la simulación de condiciones extremas de temperatura y tiempos de almacenamiento a las que fueron sometidas en este caso los aceites de oliva. Si bien, en este estudio se analizaron las muestras justo después de someterlas a los tratamientos. Los aceites sometidos a los tratamientos fueron los siguientes: oliva suave (O04) e intenso (O1).

En este apartado, se detallan los resultados obtenidos y se interpreta la influencia de los tratamientos, con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados. Para ello, se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42]. En la Tabla 5.7 se expresan los resultados obtenidos en los diferentes análisis realizados, que se comentarán en los epígrafes posteriores. Al igual que se hizo mención al cumplimiento de la normativa en el análisis de los aceites de semillas, en este caso los aceites de oliva estudiados sí se encuentran bajo el amparo de la regulación anterior para los parámetros fisicoquímicos. No ocurre lo mismo para el análisis sensorial, aunque se llevó a cabo esta determinación de la misma forma que los aceites de oliva vírgenes.

Tabla 5.7. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de oliva. Estudio A.

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₃₂
Oliva 0,4°	Control	0,28±0,00 (0,28-0,28)	5,12±0,22 (4,97-5,27)	0,59±0,00 (0,59-0,59)	2,73±0,05 (2,69-2,77)
	40/1	0,28±0,01 (0,28-0,29)	4,91±0,08 (4,85-4,97)	0,58±0,00 (0,57-0,58)	2,69±0,06 (2,65-2,73)
	40/2	0,27±0,00 (0,27-0,27)	5,50±0,08 (5,44-5,56)	0,60±0,02 (0,59-0,61)	2,92±0,12 (2,84-3,01)
	40/3	0,27±0,01 (0,27-0,28)	5,44±0,04 (5,41-5,47)	0,59±0,02 (0,57-0,60)	3,10±0,72 (2,59-3,61)
	p-valor (α=0,05)	0,436	0,432	0,917	0,477
	t de Student	0,896	0,906	0,113	0,810
	Control	0,28±0,00 (0,28-0,28)	5,12±0,22 (4,97-5,27)	0,59±0,00 (0,59-0,59)	2,73±0,05 (2,69-2,77)
	60/1	0,28±0,00 (0,28-0,28)	5,43±0,01 (5,43-5,44)	0,60±0,02 (0,58-0,61)	2,95±0,13 (2,86-3,04)
	60/2	0,28±0,01 (0,27-0,29)	5,65±0,05 (5,61-5,69)	0,60±0,01 (0,60-0,60)	2,82±0,09 (2,76-2,89)
	60/3	0,28±0,01 (0,27-0,29)	5,15±0,27 (4,96-5,34)	0,61±0,01 (0,60-0,62)	2,67±0,13 (2,58-2,76)
	p-valor (α=0,05)	0,964	0,201	0,168	0,427
	t de Student	0,049	1,634	1,810	0,917

Tabla 5.7. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de oliva. Estudio A. (Continuación)

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₆₈
Oliva 1°	Control	0,23±0,04 (0,21-0,26)	5,91±0,03 (5,89-5,93)	0,58±0,00 (0,58-0,58)	2,39±0,36 (2,14-2,65)
	40/1	0,23±0,01 (0,22-0,23)	6,79±0,19 (6,66-6,92)	0,57±0,00 (0,57-0,57)	2,84±0,15 (2,73-2,95)
	40/2	0,23±0,01 (0,23-0,24)	6,82±0,29 (6,61-7,03)	0,60±0,01 (0,59-0,60)	2,76±0,02 (2,75-2,78)
	40/3	0,23±0,01 (0,23-0,24)	6,58±0,75 (6,05-7,10)	0,63±0,06 (0,59-0,67)	2,70±0,29 (2,50-2,91)
	p-valor (α=0,05)	0,765	0,091	0,445	0,117
	t de Student	0,327	2,459	0,876	2,187
	Control	0,23±0,04 (0,21-0,26)	5,91±0,03 (5,89-5,93)	0,58±0,00 (0,58-0,58)	2,39±0,36 (2,14-2,65)
	60/1	0,23±0,00 (0,22-0,23)	6,27±0,49 (5,93-6,62)	0,60±0,02 (0,59-0,62)	2,79±0,26 (2,60-2,97)
	60/2	0,23±0,01 (0,22-0,23)	6,40±0,23 (6,23-6,56)	0,61±0,02 (0,60-0,62)	2,95±0,27 (2,76-3,14)
	60/3	0,24±0,01 (0,23-0,24)	6,32±0,33 (6,08-6,55)	0,58±0,00 (0,58-0,58)	2,75±0,02 (2,74-2,77)
	p-valor (α=0,05)	0,821	0,136	0,183	0,111
	t de Student	0,247	2,022	1,727	2,236

5.2.1.1 Grado de acidez

En la Tabla 5.7, los tratamientos aplicados a O04 y O1 no produjeron diferencias significativas en el grado de acidez para ambos tratamientos, 40 °C y 60 °C. El rango de valores medios para O04 fue de 0,28 % tanto para la muestra control como para el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Para el caso de O1, el rango de valores medios entre ambos extremos es de 0,23-0,24 %. En la Figura 5.36, se muestra la evolución del grado de acidez con los tratamientos para las muestras estudiadas.

Al igual que sucedió en el caso de los aceites de semillas, en los aceites de oliva O04 y O1 no se pudo observar un cambio significativo en el tratamiento estadístico. Tampoco pudo observarse una tendencia creciente o decreciente de los resultados con respecto a los tratamientos ni un cambio porcentual significativo. Asimismo, los aceites de oliva 0,4° y 1° analizados, cumplieron con la legislación vigente, la cual refleja un valor para el grado de acidez de ≤1,0 [42].

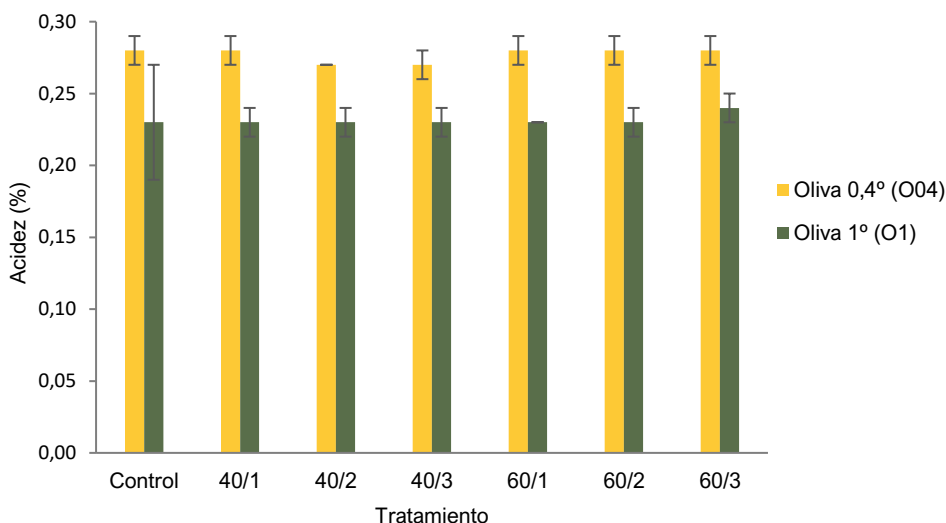


Figura 5.36. Evolución del grado de acidez en los aceites de oliva. Estudio A.

Los estudios que hay en la bibliografía se centran principalmente en aceites de oliva virgen o virgen extra de distintas variedades y en estos casos sí se indican incrementos importantes de la acidez con el tiempo de almacenamiento. Algunos autores indican que los valores de acidez de las muestras de las variedades *Arbequina* y *Hojiblanca*, permanecen inalterados tras tratamientos de temperatura y tiempo similares a los realizados en esta Tesis Doctoral. En cambio, los aceites de la variedad *Picual*, si se ven alterados en sus valores de acidez tras los tratamientos [43]. Diversos estudios con aceites de Marruecos de tres variedades [77] y aceites de Florida [58] detectaron variaciones de acidez significativas desde los 7 días de almacenamiento y se atribuyeron a la lipólisis de los triglicéridos que inducen la liberación de ácidos libres. De hecho, las aceitunas contienen enzimas lipasa endógenas que, aunque se aísla del aceite en frutos intactos, reacciona con los triacilglicerol justos después de la trituración provocando la producción de grasas libres ácidos [203].

Sin embargo, otros autores que llevaron a cabo tratamientos similares y no observaron cambios en el grado de acidez, sugirieron que estos tratamientos podrían haber sido insuficientes para influir en este parámetro, a diferencia de tratamientos más severos [53,78]. En el presente estudio, los tratamientos no solo no generaron cambios de interés en el grado de acidez en comparación con la muestra control, sino que también se observó que prolongar el tiempo de exposición no tuvo un efecto claro en este parámetro. Esta situación podría deberse a la naturaleza misma de la muestra analizada (completamente filtrada y sin humedad, lo que resulta en una baja presencia de ácidos grasos libres) o al hecho de que el tiempo de exposición fue relativamente breve para producir cambios significativos en la acidez para este parámetro.

5.2.1.2 Índice de peróxidos

En la Tabla 5.7, los tratamientos aplicados no produjeron cambios significativos para el caso del O04, que presentó un rango de valores medios entre ambos extremos de 5,12 meq O₂/kg y 5,15 meq O₂/kg. Por otro lado, en O1 el resultado estadístico se aproximó al nivel de significancia con 0,091 entre la muestra control y el tratamiento más severo en este caso para 40 °C (40 °C/3 semanas). En este sentido, valores medios entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) fueron: 5,91 meq O₂/kg y 6,32 meq O₂/kg. La Figura 5.37, muestra la evolución del índice de peróxidos con los tratamientos.

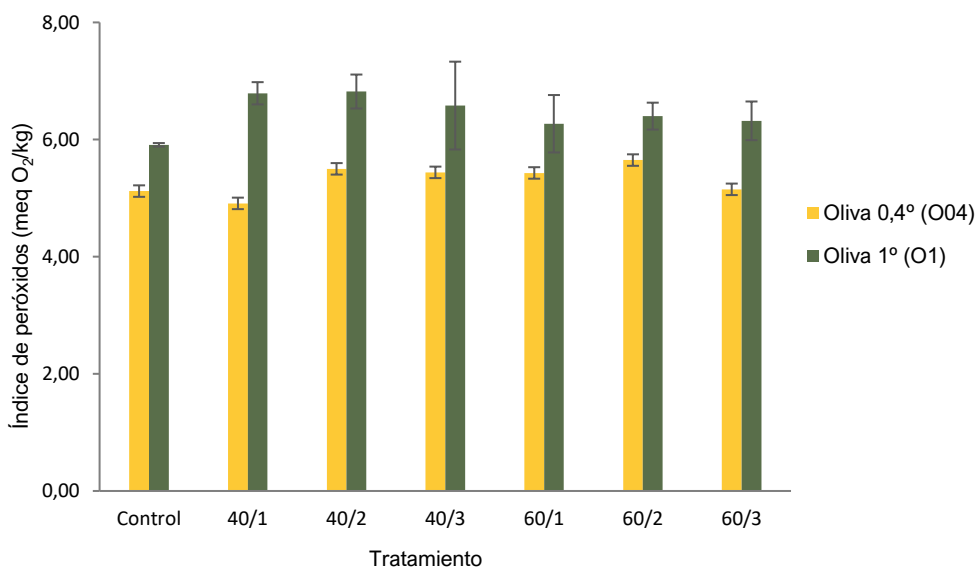


Figura 5.37. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de oliva. Estudio A.

Analizando los resultados, se pudo observar que los valores del IP de O04 y O1 mostraron, en general, un incremento con los tratamientos respecto al valor del aceite control. En cuanto a la evolución del IP, se aprecia que O04 alcanzó un valor máximo en el tratamiento 60 °C/2 semanas y O1 en el tratamiento 40 °C/2 semanas.

No existe consenso en la literatura sobre la evaluación del IP tras los tratamientos térmicos. Autores observaron una gran disminución del IP con tratamientos similares a los establecidos en esta investigación [43,77]. Otros, observaron un ligero aumento del IP del aceite de oliva virgen extra después de 120 min de calentamiento en microondas a 170 °C, mientras que éste se observó una disminución de parámetros en un aceite de oliva virgen tras su exposición a las mismas condiciones [204]. También señalaron un aumento del IP

del aceite de oliva virgen extra tras un calentamiento en microondas de 8 minutos y exponen que el aumento de IP es causado por la formación de hidroperóxido y la aparición de productos de oxidación secundaria reducen el valor del IP [205].

Al igual que se comentó anteriormente, estos valores fluctuantes y comportamientos irregulares de los aceites con respecto a los tratamientos coinciden con la literatura consultada. No hay una tendencia clara en la elección de la técnica y equipos empleados para la aplicación de tratamientos térmicos y no se justifica claramente a qué se debe la irregularidad en la estabilidad, crecimiento o decrecimiento del índice de peróxidos [43,141]. Finalmente, tanto O04 como O1 cumplieron la legislación vigente manteniendo los valores por debajo de los límites establecidos en ≤ 15 meq O_2/kg [42] después de los tratamientos.

5.2.1.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})

Para el caso de los aceites O04 y O1 (Tabla 5.7), el rango para el coeficiente de extinción K_{232} estuvo comprendido entre 2,73-2,67 y 2,39-2,75, respectivamente para cada aceite. Del mismo modo, para K_{268} está comprendido entre 0,59-0,61 y 0,58, respectivamente. Las Figuras 5.38 y 5.39, muestran la evolución de los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} con los tratamientos

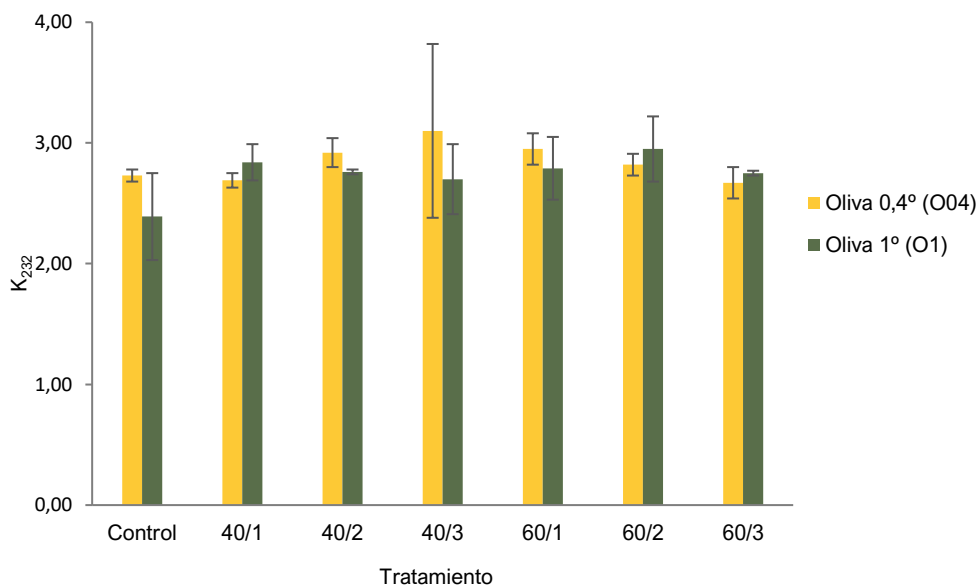


Figura 5.38. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de oliva. Estudio A.

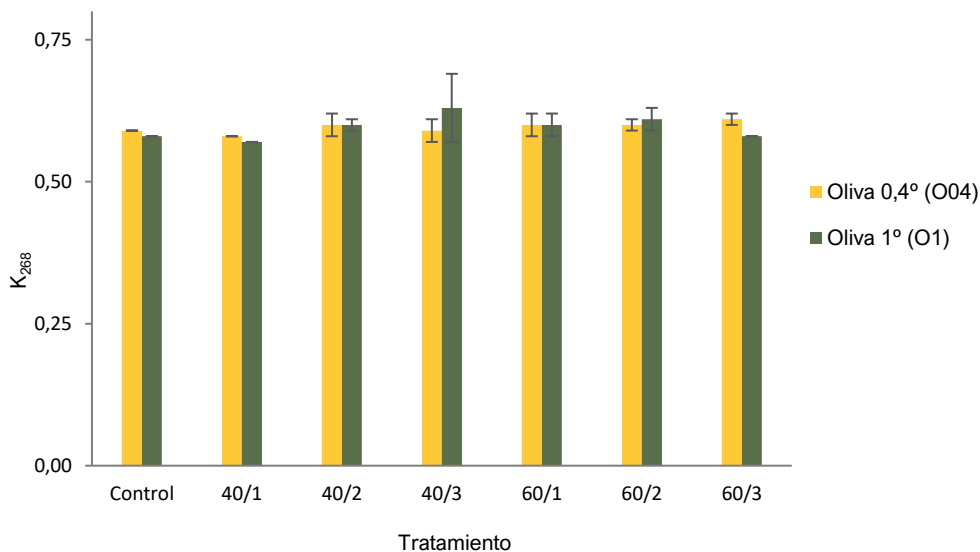


Figura 5.39. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de oliva. Estudio A.

En las figuras se observa que los valores de K_{268} se mantienen ligeramente superiores que los del control y estables con los tratamientos. Estos aumentos se deben a la formación de los productos de oxidación que explican el descenso del IP [59,206]. En el caso de K_{232} , se produjo un incremento de los valores medios en O04 y O1 a 40 °C durante las 3 semanas de tratamientos, con un resultado de 13,64 % y 13,08 %, respectivamente. Esta tendencia en el coeficiente K_{232} produjo cambios dispares a 60 °C en los aceites, siendo creciente en el aceite de oliva 1° y decreciente en el aceite de oliva 0,4°. Se podría explicar por la mayor concentración de aceite de oliva virgen que tiene O1 con respecto a O04, que hace que sigan aumentando los compuestos primarios de oxidación en el primero y transformados a secundarios en el segundo [141].

Con respecto al cumplimiento de la legislación, recordar que el coeficiente K_{232} no se encuentra regulado para los aceites de oliva, mientras que el K_{268} tiene un valor límite de $\leq 1,15$. Así pues, el efecto de los tratamientos en ambos aceites no supuso la superación de este límite.

5.2.1.4 Estabilidad oxidativa (análisis de clorofilas)

Esta determinación fue realizada en exclusiva para los O04 y O1. Si se observa la Tabla 5.8, no existieron diferencias significativas tras los tratamientos. No obstante, el resultado de las clorofilas de O1 a 60 °C presentó un valor próximo al nivel de significancia con 0,087. Este aceite es el que muestra una tendencia descendente más clara con un rango de valores medios para las clorofilas entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) de 7,51-6,11 mg/kg y para los carotenoides de 3,51-3,14 mg/kg. Estos resultados concuerdan con los resultados que tienen otros autores que han trabajado con aceites de oliva vírgenes extra donde se explica el decrecimiento de pigmentos fotosintéticos a medida que se incrementa la temperatura [43,141].

Tabla 5.8. Análisis de clorofilas en los aceites de oliva. Estudio A.

Oliva 0,4°			Oliva 1°		
Tratamiento (°C/Semanas)	Clorofilas (mg/kg)	Carotenoides (mg/kg)	Tratamiento (°C/Semanas)	Clorofilas (mg/kg)	Carotenoides (mg/kg)
Control	0,33±0,46 (0,00-0,65)	1,62±0,21 (1,48-1,77)	Control	7,51±0,23 (7,35-7,67)	3,51±0,37 (3,25-3,78)
40/1	0,05±0,08 (0,00-0,11)	1,25±0,17 (1,13-1,37)	40/1	7,97±0,98 (7,28-8,67)	3,77±0,30 (3,56-3,98)
40/2	1,14±0,22 (0,98-1,29)	1,16±0,11 (1,09-1,24)	40/2	6,45±1,17 (5,63-8,67)	3,16±0,48 (2,82-3,49)
40/3	1,08±0,31 (0,86-1,30)	0,68±0,59 (0,26-1,10)	40/3	6,53±0,54 (6,15-6,91)	3,39±0,45 (3,07-3,70)
p-valor (α=0,05) <i>t de Student</i>	0,326 1,173	0,135 2,034	p-valor (α=0,05) <i>t de Student</i>	0,455 0,855	0,799 0,278
Control	0,33±0,46 (0,00-0,65)	1,62±0,21 (1,48-1,77)	Control	7,51±0,23 (7,35-7,67)	3,51±0,37 (3,25-3,78)
60/1	0,98±0,15 (0,87-1,08)	1,11±0,02 (1,10-1,13)	60/1	6,41±0,32 (6,18-6,63)	3,00±0,13 (2,90-3,09)
60/2	0,49±0,69 (0,00-0,98)	1,00±0,05 (0,96-1,03)	60/2	5,13±0,36 (4,87-5,38)	3,34±0,43 (3,04-3,65)
60/3	0,93±0,08 (0,87-0,98)	1,09±0,03 (1,07-1,11)	60/3	6,11±0,76 (5,57-6,65)	3,14±0,33 (2,91-3,37)
p-valor (α=0,05) <i>t de Student</i>	0,205 1,615	0,056 3,043	p-valor (α=0,05) <i>t de Student</i>	0,087 2,511	0,208 1,601

5.2.1.5 Valoración organoléptica

El análisis sensorial de las muestras se realizó siguiendo la metodología establecida en el Reglamento (CEE) n° 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42]. Como ya se indicó en el capítulo correspondiente del método analítico, ninguno de los aceites estudiados está legislado por este reglamento para la valoración organoléptica. No obstante, con el objeto de seguir un patrón de trabajo para intentar identificar modificaciones sensoriales debidas a la influencia de los tratamientos, el procedimiento seguido fue el mismo que el establecido para los aceites de oliva vírgenes. Además, se simplificó el proceso seleccionando únicamente intensidad de “frutado”, presencia de “rancio” y posibilidad de aparición de otros defectos que recordaran al envase de PET.

En la Figura 5.40, se expresan los resultados obtenidos de las medianas de cada descriptor para cada uno de los aceites de oliva estudiados. En el caso de los aceites O04 y O1, la intensidad de “frutado” no se vio significativamente afectada por los tratamientos. No obstante, O04 manifestó una tendencia descendente con las temperaturas de 40 °C y 60 °C. Los valores de mediana con respecto a la muestra control fueron 3,3-3,1 para 40 °C y 3,3-2,3 para 60 °C. O1 no presentó una tendencia creciente o decreciente para 40 °C, pero sí para 60 °C, con valores de mediana con respecto a la muestra control de 5,1-4,0 al final de las 3 semanas de tratamiento.

El defecto “rancio” apareció desde el inicio de los tratamientos en O04, con una tendencia creciente tras el tratamiento a 60 °C. El rango de valores de mediana entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) es de 0,6-2,4. En O1, este defecto sólo apareció con el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en una intensidad de 2,0. En ambos aceites de oliva no se detectó aromas o sabores que pudieran provenir del PET como sí ocurrió con los aceites de semillas.

En cuanto al comportamiento general de la intensidad de “frutado”, todas las muestras analizadas manifestaron una pérdida de calidad sensorial en favor de la aparición y aumento de defectos a medida que los tratamientos de temperatura y exposición fueron aumentando. Hecho que coincide con lo expresado por otros autores [141,157].

Esta diferencia en la valoración organoléptica con respecto a los aceites de semillas, hace pensar que el PET empleado en los aceites de oliva es de mejor calidad y están diseñados específicamente para ser seguros y no reaccionar con los alimentos o bebidas que contienen minimizando la migración de compuestos del plástico al contenido.

En los últimos años, los envases PET para aceites de oliva han experimentado mejoras significativas en áreas como la barrera contra la oxidación, resistencia estructural, diseño ergonómico y sostenibilidad. Estos avances han resultado en envases más seguros, funcionales y atractivos para los consumidores.

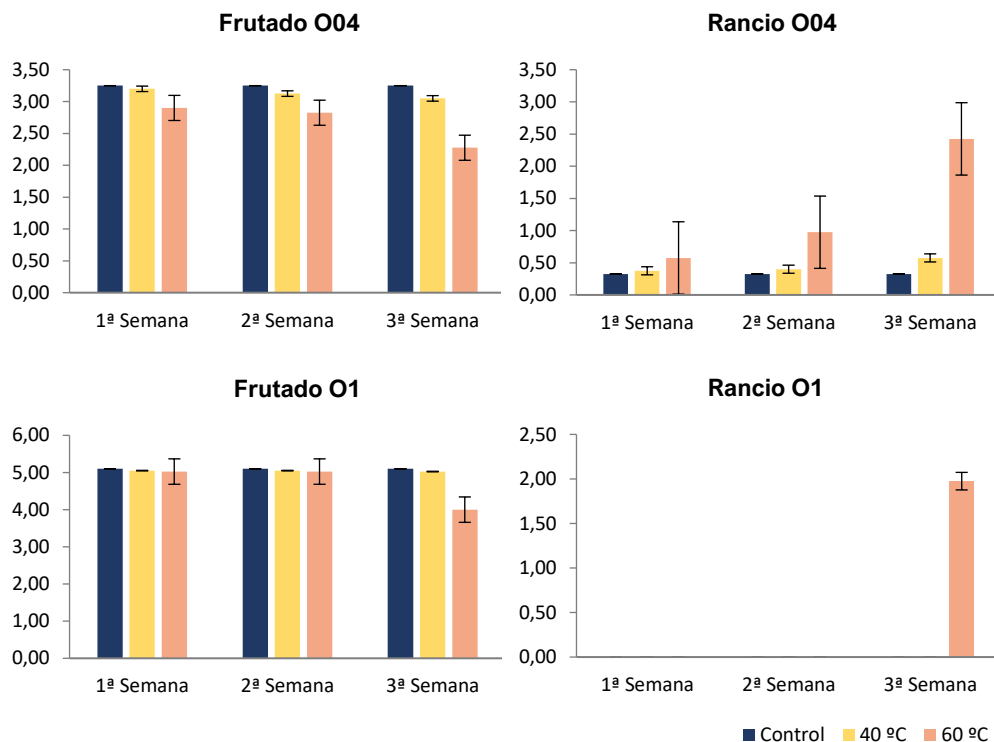


Figura 5.40. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial del aceite de los aceites de oliva. Estudio A.

5.2.2 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del Estudio B

El Estudio B consistió en la simulación de condiciones extremas de temperatura y tiempos de almacenamiento a las que fueron sometidas en este caso los aceites de oliva. Si bien, en este estudio se analizaron las muestras tras un almacenamiento posterior de 12 meses en oscuridad y temperatura ambiente. Los aceites sometidos a los tratamientos fueron los siguientes: oliva suave (O04) e intenso (O1).

En este apartado, se detallan los resultados obtenidos y se interpreta la influencia de los tratamientos, con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados. Para ello, se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42]. En la Tabla 5.9 se expresan los resultados obtenidos en los diferentes análisis realizados, que se comentarán en los epígrafes posteriores. Al igual que se hizo mención al cumplimiento de la normativa en el

análisis de los aceites de semillas, en este caso los aceites de oliva estudiados sí se encuentran bajo el amparo de la regulación anterior para los parámetros fisicoquímicos. No ocurre lo mismo para el análisis sensorial, aunque se llevó a cabo esta determinación de la misma forma que los aceites de oliva vírgenes.

Tabla 5.9. Parámetros fisicoquímicos en los aceites de oliva. Estudio B.

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
				K ₂₆₈	K ₂₃₂
Oliva 0,4°	Control	0,14±0,01 (0,13-0,14)	6,36±0,06 (6,32-6,40)	0,65±0,01 (0,64-0,65)	2,39±0,01 (2,38-2,40)
	40/1	0,12±0,02 (0,11-0,13)	5,19±0,00 (5,19-5,19)	0,66±0,01 (0,65-0,67)	3,03±0,04 (3,00-3,05)
	40/2	0,13±0,00 (0,13-0,13)	5,90±0,72 (5,39-6,41)	0,70±0,03 (0,68-0,72)	2,52±0,02 (2,50-2,53)
	40/3	0,14±0,00 (0,14-0,14)	7,12±0,35 (7,37-6,87)	0,62±0,01 (0,61-0,63)	2,80±0,45 (2,48-3,12)
	p-valor (α=0,05)	0,477	0,628	0,553	0,161
	t de Student	0,810	0,538	0,666	1,855
	Control	0,14±0,01 (0,13-0,14)	6,36±0,06 (6,32-6,40)	0,65±0,01 (0,64-0,65)	2,39±0,01 (2,38-2,40)
	60/1	0,13±0,00 (0,13-0,13)	7,77±0,27 (7,58-7,96)	0,70±0,05 (0,66-0,73)	2,91±0,41 (2,62-3,20)
	60/2	0,14±0,00 (0,14-0,14)	7,05±0,18 (6,93-7,18)	0,73±0,08 (0,67-0,78)	2,90±0,39 (2,62-3,17)
	60/3	0,14±0,00 (0,14-0,15)	7,28±0,92 (6,63-7,93)	0,75±0,00 (0,75-0,75)	2,82±0,50 (2,82-3,53)
p-valor (α=0,05)	0,573	0,105	0,120	0,118	
t de Student	0,632	2,304	2,156	2,171	
Oliva 1°	Control	0,30±0,01 (0,29-0,30)	5,93±0,04 (5,90-5,95)	0,41±0,01 (0,40-0,42)	2,68±0,06 (2,63-2,72)
	40/1	0,30±0,00 (0,29-0,30)	7,21±0,35 (6,96-7,46)	0,42±0,00 (0,42-0,42)	2,58±0,33 (2,35-2,81)
	40/2	0,29±0,01 (0,29-0,30)	7,32±0,89 (6,69-7,95)	0,40±0,01 (0,39-0,40)	2,54±0,43 (2,23-2,84)
	40/3	0,31±0,01 (0,30-0,31)	7,42±0,10 (7,35-7,49)	0,43±0,04 (0,40-0,45)	2,70±0,37 (2,43-2,96)
	p-valor (α=0,05)	0,554	0,068	0,810	0,706
	t de Student	0,665	2,806	0,262	0,414
	Control	0,30±0,01 (0,29-0,30)	5,93±0,04 (5,90-5,95)	0,41±0,01 (0,40-0,42)	2,68±0,06 (2,63-2,72)
	60/1	0,30±0,01 (0,29-0,30)	7,65±0,84 (7,05-8,25)	0,45±0,02 (0,43-0,46)	2,69±0,11 (2,61-2,76)
	60/2	0,31±0,01 (0,31-0,32)	7,36±0,98 (6,67-8,05)	0,43±0,05 (0,39-0,46)	2,70±0,45 (2,38-3,01)
	60/3	0,31±0,01 (0,30-0,31)	5,97±0,91 (5,33-6,61)	0,62±0,03 (0,60-0,64)	2,47±0,03 (2,45-2,49)
p-valor (α=0,05)	0,246	0,218	0,259	0,693	
t de Student	1,439	1,556	1,390	0,434	

5.2.2.1 Grado de acidez

Si se observa la Tabla 5.9, los tratamientos aplicados a los aceites O04 y O1 no se produjeron diferencias significativas en el grado de acidez para ambas temperaturas, 40 °C y 60 °C. El rango de valores medios para O04 fue de 0,14 %, tanto para la muestra control como para el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas), aunque a 40 °C/1 semana el grado de acidez medio fue 0,12, como valor más diferencial. Para el caso de O1, el rango de valores medios entre ambos extremos es de 0,30-0,31 % y como valor medio diferente en el rango es 0,29 % para 40 °C/2 semanas. La Figura 5.41 muestra la evolución del grado de acidez tras la aplicación de los tratamientos.

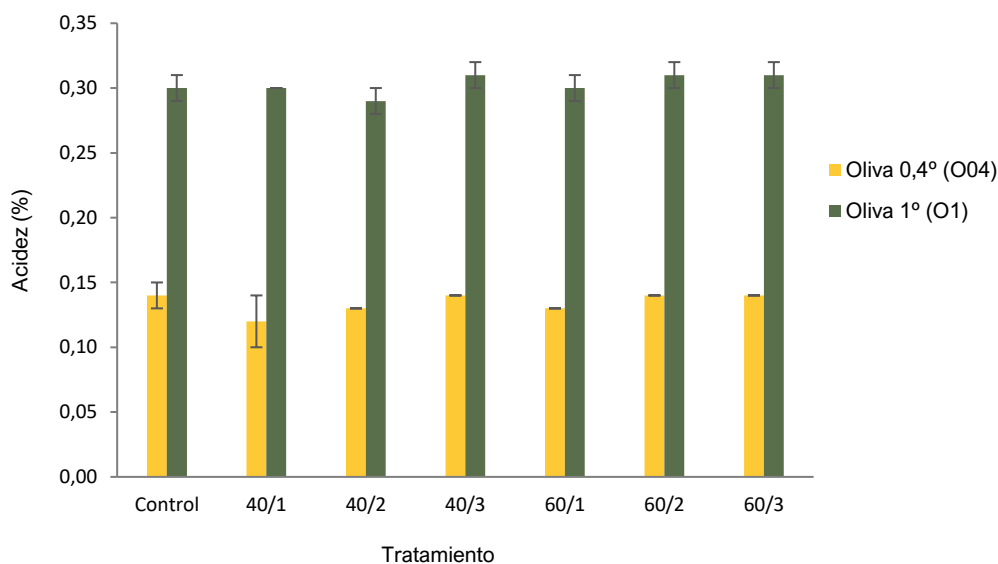


Figura 5.41. Evolución del grado de acidez en los aceites de oliva. Estudio B.

En la Figura 5.41 se apreció, para el aceite O04, que los valores de acidez disminuyeron o se mantuvieron con los tratamientos térmicos. En el caso de O1 los valores de acidez disminuyeron o se mantuvieron hasta los tratamientos de 40 °C/2 semanas y aumentaron para los tratamientos más agresivos.

Al igual que sucedió en el Estudio A, no se obtuvieron cambios considerables en el grado de acidez tras la aplicación de los tratamientos. Conviene recordar que, autores que llevaron a cabo tratamientos similares y no observaron cambios en el grado de acidez, sugirieron que estos tratamientos podrían haber sido insuficientes para influir en este parámetro, a diferencia de tratamientos más severos [53,78]. Ésto pudo deberse a la

naturaleza de la muestra (presenta baja presencia de ácidos grasos libres) o a tiempos de exposición breves como para producir cambios significativos en el grado de acidez.

Al igual que sucedió en el caso de los aceites de semillas, en O04 y O1 no se pudo observar un cambio significativo en el tratamiento estadístico. Si es reseñable indicar que ambos aceites se encuentran bajo el amparo del reglamento y en este caso cumplieron con la categoría indicada, la cual refleja un valor para el grado de acidez de $\leq 1,0$ [42].

5.2.2.2 Índice de peróxidos

Si se observa la Tabla 5.9, los tratamientos aplicados no produjeron cambios significativos para el caso de O04, que presentó un rango de valores medios entre ambos extremos de 6,36 meq O₂/kg y 7,28 meq O₂/kg. En el caso de O1, tampoco existieron diferencias significativas, aunque para el rango de valores medios entre la muestra control y el tratamiento a 40 °C/3 semanas, el nivel de significancia se aproximó con un valor de 0,068. Los resultados para el rango de 40 °C y 60 °C fueron: 5,93 meq O₂/kg y 7,42 meq O₂/kg, y 5,93 meq O₂/kg y 5,97 meq O₂/kg, respectivamente. En la Figura 5.42, se muestra la evolución del IP con los tratamientos.

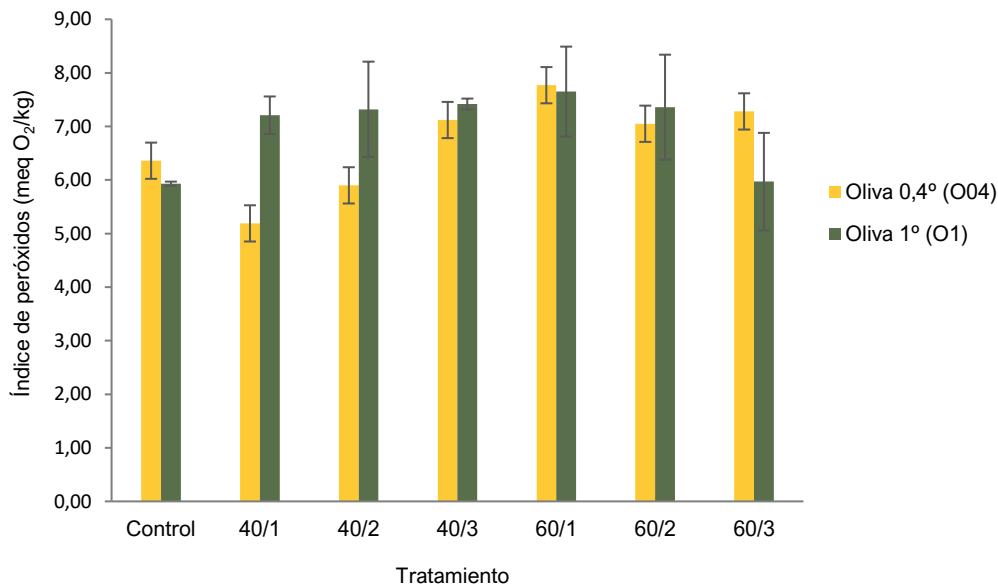


Figura 5.42. Evolución del índice de peróxidos en los aceites de oliva. Estudio B.

Se aprecia que O04 presentó una disminución del IP en los tratamientos de 40 °C de 1 y 2 semanas y luego se produjo un aumento con un máximo en 60 °C/1 semana. En el caso de O1, se observó un aumento del IP en todos los tratamientos.

Analizando los resultados, se observó que el comportamiento de O04 y O1 fue similar a los aceites de semillas, sin un patrón claro de aumento o descenso de los valores de índice de peróxidos, pero con un crecimiento máximo de 11,95 % y 25,92 %, respectivamente para el tratamiento de 40 °C/3 semanas. En este caso, no se observó una tendencia clara de descenso del índice de peróxidos en el tratamiento de 60 °C.

Estos valores, con respecto a los tratamientos, coinciden con la literatura consultada. No hay una tendencia clara en la elección de la técnica y equipos empleados para la aplicación de tratamientos térmicos. Algunos autores observaron leves incrementos en los valores de índice de peróxidos utilizando microondas a 170 °C/120 min en aceite de oliva virgen extra y descensos en estos valores para el caso de aceite de oliva virgen [204]; también utilizando microondas, pero aumentando el tiempo de aplicación se observó la disminución de estos valores para el mismo tipo de aceite [207]; utilizando tratamientos de estufa y tiempos de almacenamiento con similares características y resultados [43,141] o el caso de la exposición a temperatura ambiente durante tiempos prolongados tanto en ausencia como en presencia de luz con un leve ascenso de este índice en las muestras tratadas en diferentes envases [208].

Finalmente, tanto O04 como O1 cumplieron la legislación vigente manteniendo los valores por debajo de los límites establecidos en ≤ 15 [42] después de los tratamientos.

5.2.2.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})

En la Tabla 5.9 se muestran los resultados de los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} para O04 y O1. Los resultados fueron similares a los aceites de semillas. El rango para el coeficiente de extinción K_{232} está comprendido entre 2,39-2,82 y 2,68-2,47, respectivamente para cada aceite. Del mismo modo, para K_{268} está comprendido entre 0,65-0,75 y 0,41-0,62, respectivamente. Las Figuras 5.43 y 5.44, muestran la evolución de los coeficientes de extinción con la aplicación de los tratamientos.

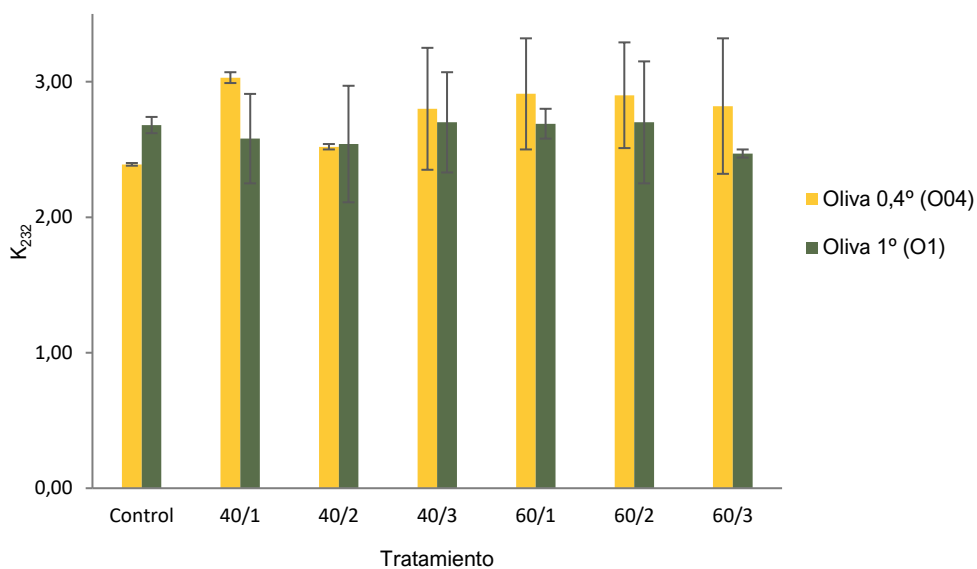


Figura 5.43. Evolución del coeficiente de extinción K_{232} en los aceites de oliva. Estudio B.

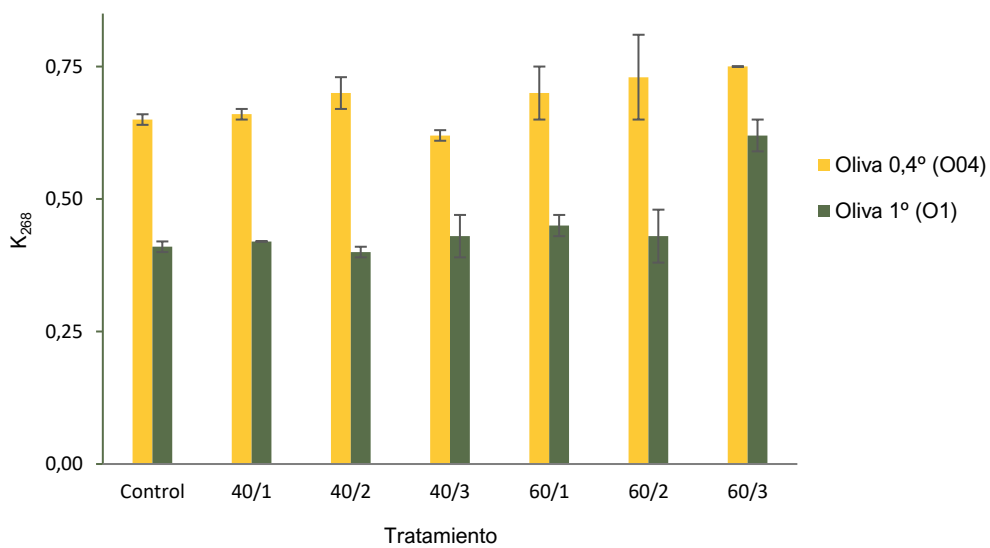


Figura 5.44. Evolución del coeficiente de extinción K_{268} en los aceites de oliva. Estudio B.

Si se observa la Figura 5.43, O04 presentó un ligero crecimiento con respecto a O1 en los tratamientos más severos para K_{232} , mientras que si se observa la Figura 5.44, O04 obtuvo mayores resultados durante todos los tratamientos que O1 para K_{268} . No se apreció una tendencia constante de aumento o descenso de los valores tras aplicar los tratamientos. Sin embargo, a 60 °C en O04 y O1 se produjo un incremento de los valores medios entre la muestra control y el tratamiento más extremo para el K_{268} de 16,28 % y 51,22 %, con valores de 0,65-0,75 y 0,41-0,62, respectivamente. Además, se produjo un incremento de los valores medios para el K_{232} en O04 a 60 °C durante las 3 semanas de tratamientos, con valores superiores al 20 % siendo estos entre 2,91-3,18 con respecto al valor resultado del control 2,39. Esto explica el incremento del coeficiente K_{232} tras la aplicación térmica a las muestras determinada por otros autores [43,206].

Con respecto al cumplimiento de la legislación, el coeficiente K_{232} no se encuentra regulado para los aceites de oliva, mientras que el K_{268} tiene un valor límite de $\leq 1,15$ [42]. Así pues, el efecto de los tratamientos en ambos aceites no supuso la superación de este límite.

Finalmente, es necesario analizar el incremento en el coeficiente de extinción K_{268} y su relación con el descenso del índice de peróxidos en algunos casos. Tal y como han observado otros autores, el aumento de condiciones extremas produjo un descenso en los compuestos primarios de oxidación (índice de peróxidos) y un incremento de los compuestos secundarios de oxidación (K_{268}) [141]. Aunque ya se ha comentado que esta tendencia no queda significativamente clara, esto puede ser debido a las propiedades intrínsecas de cada tipo de aceite que permiten transferir para sí mismos mayor o menor estabilidad frente a los tratamientos.

5.2.2.4 Estabilidad oxidativa (análisis de clorofilas)

En este Estudio B, fueron O04 y O1 los aceites a los que se le realizó el análisis de clorofilas, ya que la estabilidad oxidativa está influenciada de forma directa con el contenido en antioxidantes y el perfil de ácidos grasos de los aceites de oliva, como es el caso de ciertos pigmentos fotosintéticos y determinados compuestos fenólicos. Los tratamientos elegidos y las características de estos aceites fueron dos variables a tener en cuenta para observar cambios mediante el análisis de clorofilas [141,209].

Si se observa la Tabla 5.10, no existieron diferencias significativas que el efecto de los tratamientos pudiera haber inducido en los resultados de las muestras. Esto es algo que no concuerda con los autores anteriormente citados y puede deberse a la baja concentración tanto de clorofilas como de carotenoides que presentan O04 y O1. El aceite analizado por otros autores es oliva virgen extra y el contenido en clorofilas es mucho mayor [43,206]. Si bien, sólo se podría destacar el descenso de carotenoides en O1 a

medida que se aumentan las exposiciones y la temperatura. En este caso, el rango de valores medios varía en 3,89 mg/kg y 3,72 mg/kg para el tratamiento a 40 °C y en 3,89 mg/kg y 3,25 mg/kg para el tratamiento a 60 °C. Aquí se puede apreciar un decrecimiento más atenuado según la temperatura inducida a las muestras. Hecho que sí concuerda con los autores citados y que podría tener explicación en la mayor cantidad de aceite de oliva virgen que compone la mezcla de O1 con respecto a O04.

Tabla 5.10. Análisis de clorofilas en los aceites de oliva. Estudio B.

Oliva 0,4°			Oliva 1°		
Tratamiento (°C/Semanas)	Clorofilas (mg/kg)	Carotenoides (mg/kg)	Tratamiento (°C/Semanas)	Clorofilas (mg/kg)	Carotenoides (mg/kg)
Control	2,20±0,01 (2,19-2,20)	1,82±0,03 (1,80-1,85)	Control	3,01±0,04 (2,98-3,04)	3,89±0,05 (3,86-3,92)
40/1	1,62±0,15 (1,52-1,73)	1,63±0,04 (1,60-1,66)	40/1	4,38±0,00 (4,38-4,37)	3,79±0,00 (3,79-3,79)
40/2	2,12±0,40 (1,84-2,41)	1,85±0,25 (1,63-1,98)	40/2	3,59±1,37 (2,62-4,56)	3,50±0,06 (3,46-3,55)
40/3	2,12±0,38 (1,84-2,39)	1,81±0,16 (1,70-1,93)	40/3	3,38±1,54 (2,28-4,47)	3,72±0,02 (3,71-3,73)
p-valor (α=0,05)	0,343	0,488	p-valor (α=0,05)	0,309	0,121
<i>t de Student</i>	1,124	0,789	<i>t de Student</i>	1,222	2,143
Control	2,20±0,01 (2,19-2,20)	1,82±0,03 (1,80-1,85)	Control	3,01±0,04 (2,98-3,04)	3,89±0,05 (3,86-3,92)
60/1	1,96±0,30 (1,74-2,17)	1,75±0,21 (1,60-1,90)	60/1	5,10±0,61 (4,67-5,53)	3,81±0,07 (3,76-3,86)
60/2	2,30±0,79 (1,74-2,86)	1,85±0,26 (1,67-2,04)	60/2	3,42±1,92 (2,06-4,78)	3,75±0,07 (3,70-3,80)
60/3	2,67±0,22 (2,51-2,83)	1,94±0,14 (1,84-2,04)	60/3	3,39±1,56 (2,29-4,49)	3,25±0,01 (3,24-3,25)
p-valor (α=0,05)	0,725	0,822	p-valor (α=0,05)	0,346	0,206
<i>t de Student</i>	0,387	0,245	<i>t de Student</i>	1,115	1,607

5.2.2.5 Valoración organoléptica

El análisis sensorial de las muestras se realizó siguiendo la metodología establecida en el Reglamento (CEE) nº 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42]. Como ya se indicó en el capítulo correspondiente del método analítico, ninguno de los aceites estudiados está legislado por este reglamento para la valoración organoléptica. No obstante, con el objeto de seguir un patrón de trabajo para intentar identificar modificaciones sensoriales debidas a la influencia de los tratamientos, el procedimiento seguido fue el mismo que el establecido para los aceites de oliva vírgenes. Además, se simplificó el proceso seleccionando únicamente intensidad de “frutado”, presencia de “rancio” y posibilidad de aparición de otros defectos que recordaran al envase de PET.

En la Figura 5.45, se expresa los resultados obtenidos de las medianas de cada descriptor para cada uno de los aceites de oliva estudiados. En el caso de O04 y O1, la intensidad de “frutado” no se vio significativamente afectada por los tratamientos. No obstante, O04 presentó una tendencia descendente con las temperaturas de 40 °C y 60 °C. Los valores de mediana con respecto a la muestra control fueron 3,1-2,8 para 40 °C y 3,1-2,5 para 60 °C. O1 no presentó una tendencia creciente o decreciente para 40 °C y sí que lo hizo para 60 °C, con valores de mediana con respecto a la muestra control de 5,3-3,3 al final de las 3 semanas de tratamiento.

El defecto “rancio” apareció desde el inicio de los tratamientos en O04, con una tendencia creciente tras el tratamiento a 60 °C. el rango de valores de mediana entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) es de 0,5-3,2. En O1, este defecto sólo apareció con el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en una intensidad de 2,4. En ambos aceites de oliva no se detectó aromas o sabores que pudieran provenir del PET como sí ocurrió con los aceites de semillas. Esto puede deberse a que la proporción de virgen que se encuentra en la mezcla oculte estos defectos y no hayan sido perceptibles por los catadores.

Es necesario hacer mención el comportamiento general de la intensidad de “frutado” con respecto al resto de defectos que aparecen en las muestras analizadas. Todas ellas muestran un mismo patrón de pérdida de calidad sensorial en favor de la aparición de defectos, a medida que los tratamientos de temperatura y exposición van aumentando. Este hecho coincide con otros autores que demuestran la pérdida de esta calidad por la presencia de temperatura en cualquier fase del proceso de elaboración o conservación de los aceites de oliva [157].

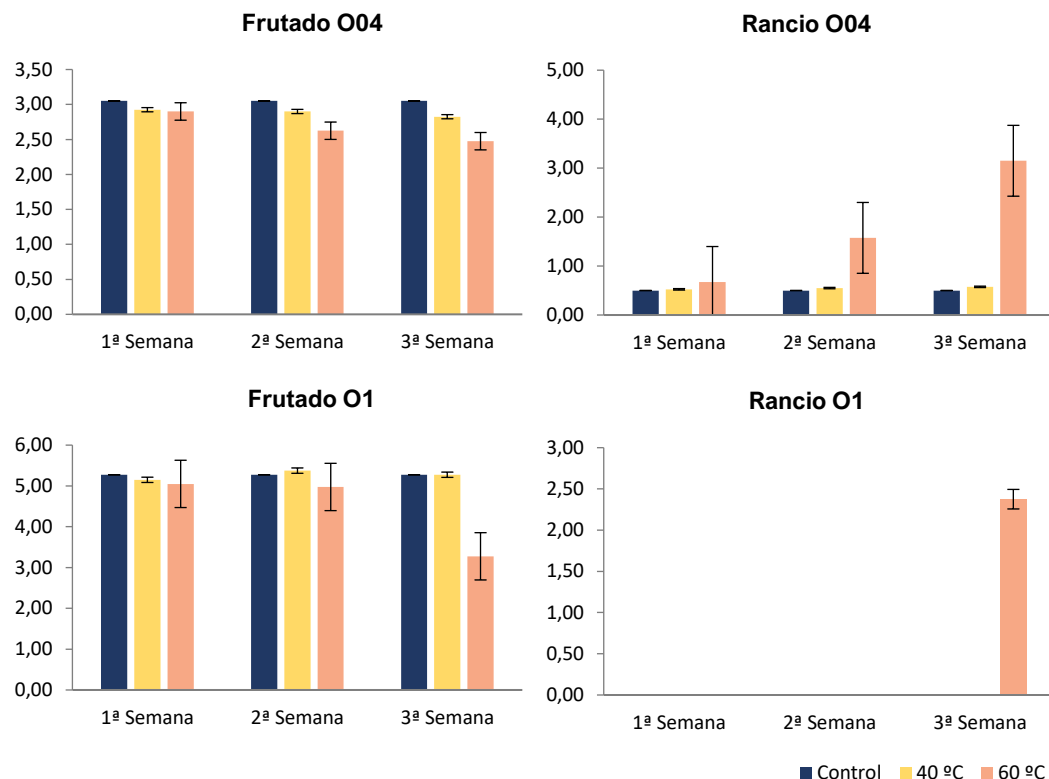


Figura 5.45. Influencia de los tratamientos térmicos en el análisis sensorial de los aceites de oliva. Estudio B.

5.2.3 Análisis comparativo de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales entre los Estudios A y B

En la Figura 5.46 se muestra el aumento o descenso de los resultados (expresados en porcentaje) con respecto a las muestras control de las diferentes analíticas fisicoquímicas y sensoriales que se han realizado. En esta comparativa se ha tenido en cuenta lo siguiente: se ha realizado desde un punto de vista aproximado teniendo en cuenta el valor de porcentaje medio para cada tratamiento a 40 °C y 60 °C. En relación a esto último, indicar que las muestras del Estudio A y B son diferentes, con lo cual este análisis se ha hecho con el fin de evaluar posibles tendencias asociadas al efecto del almacenamiento.

Si se observa la Figura 5.46, no se evidenciaron cambios reseñables para el grado de acidez en O04 y O1 analizados. En cuanto al índice de peróxidos, no existió correlación entre las muestras que fueron sometidas a almacenamiento posterior a los tratamientos térmicos y previo a los análisis en ninguno de los aceites analizados (Estudios A y B). Como se indicó en los apartados correspondientes, existieron contradicciones en la bibliografía para este análisis, donde no se pudieron extraer diferencias significativas [43,141,157]. No obstante, en la Figura 5.46 también se puede apreciar una tendencia claramente ascendente del efecto de los tratamientos térmicos tanto a 40 °C como a 60 °C en el índice de peróxidos de O04 y O1 del Estudio A analizados. Esto indica que, pese a que no hubo correlación con los resultados de los aceites del Estudio B, el efecto térmico incrementó el índice de peróxidos de las muestras tras la aplicación de tratamientos térmicos, tal y como observaron otros autores [159].

En relación a los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} , ambos aceites oliva mostraron un incremento destacable del coeficiente K_{268} tras el tratamiento térmico y un año de almacenamiento (Figura 5.46). Esto parece indicar que el almacenamiento prolongado produjo la transformación de los compuestos primarios de oxidación (presentes aún en los aceites tratados térmicamente y todavía sin almacenar) en compuestos secundarios de oxidación relacionados con este coeficiente tras el periodo de almacenamiento [141].

Finalmente, de la comparativa entre los Estudios A y B en relación a la valoración organoléptica, se observó un patrón en todos los aceites analizados (Figura 5.46) con respecto al descenso de la intensidad de “frutado” tras el tratamiento térmico a 60 °C y el incremento desmesurado del defecto “rancio” también a esta temperatura. Ambos matices son contrarios desde el punto de vista de la calidad organoléptica de los aceites, por lo que hace indicar que los tratamientos aplicados incidieron negativamente en las muestras analizadas [43,141]. Esta tendencia fue analizada anteriormente de forma particular en el análisis de cada estudio. Finalmente, no se observó ninguna tendencia en las muestras de ambos estudios relacionada con la pérdida de pigmentos fotosintéticos.

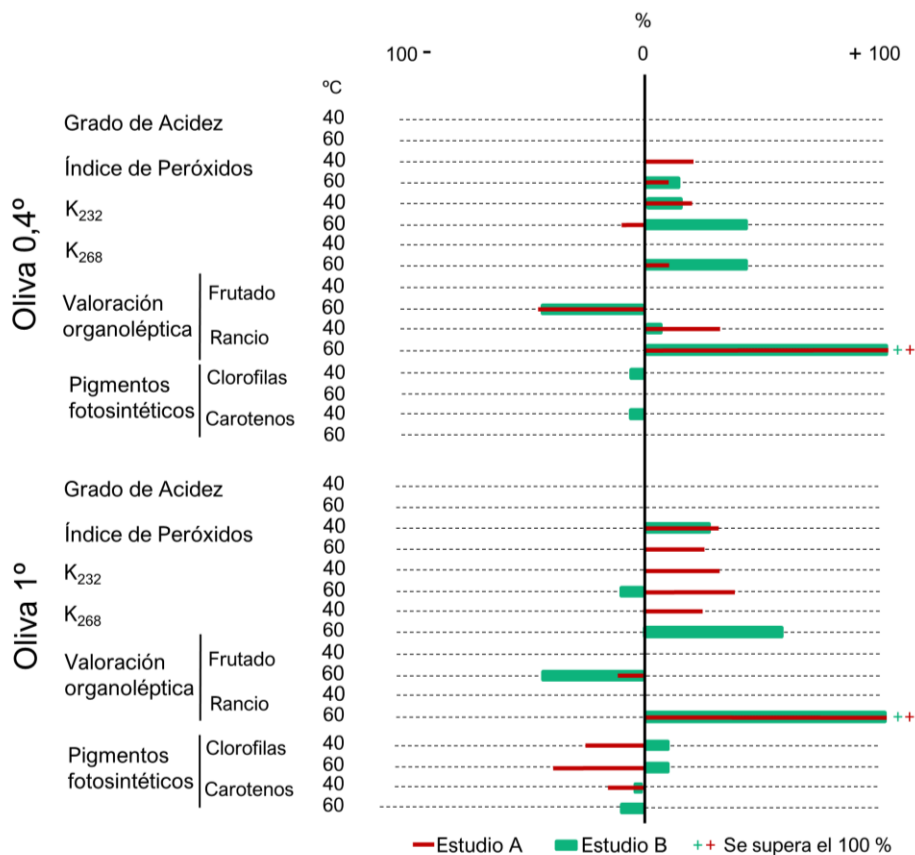


Figura 5.46. Diagrama comparativo entre los Estudios A y B en los aceites de oliva.

5.2.4 Análisis de la degradación del PET en el Estudio A

En este apartado, se sigue la metodología empleada en los diferentes apartados de aceites de semillas, donde se muestran en este caso los resultados obtenidos de las diferentes determinaciones que se hicieron en el PET originales de las muestras de aceites de oliva del Estudio A.

La discusión de los resultados está enfocada en la influencia de los tratamientos en las propiedades y la composición del material y en la comparación de los resultados obtenidos en los análisis que se realizaron en ambos estudios. Del mismo modo, en este apartado se pretende mostrar si los tratamientos aplicados a las diferentes botellas de aceites de oliva dieron lugar a la degradación del PET.

5.2.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis se utilizaron las muestras PET de los aceites de oliva que fueron sometidos a los diferentes tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento correspondientes al Estudio A. La interpretación de los resultados de los espectros se realizó mediante el uso del software OPUS 8.7.31 y la descripción de las bandas de absorción de los espectros FT-IR en correspondencia con lo descrito por los diferentes autores en la Tabla 5.3.

Las bandas de absorción y los picos más destacados registrados en el rango espectral 400-4000 cm^{-1} coinciden con los descritos en el apartado 5.1.4.1, por lo que a continuación se muestran los espectros superpuestos de los tratamientos realizados correspondientes a los aceites de oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1) (Figuras 5.47 y 5.48). Estos picos son similares en los todos los envases de aceite analizados y confirman que se trata de PET, por lo que su estructura queda representada en una única ocasión para los aceites de oliva en la Figura 5.47, en este caso correspondiente a O04.

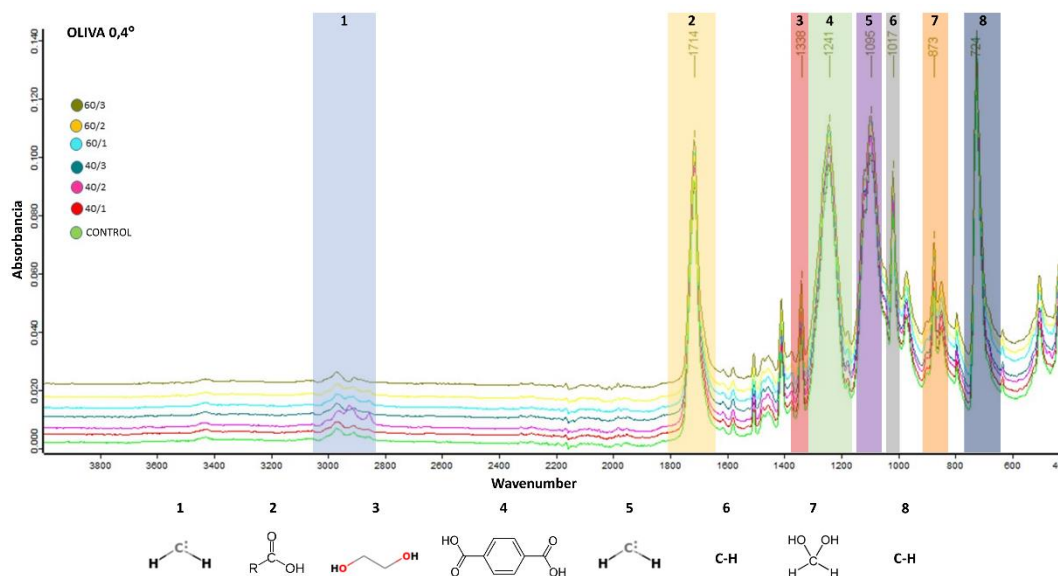


Figura 5.47. Superposición de espectros de las muestras de oliva 0,4°. Estudio A. Se incluyen los picos más destacados.

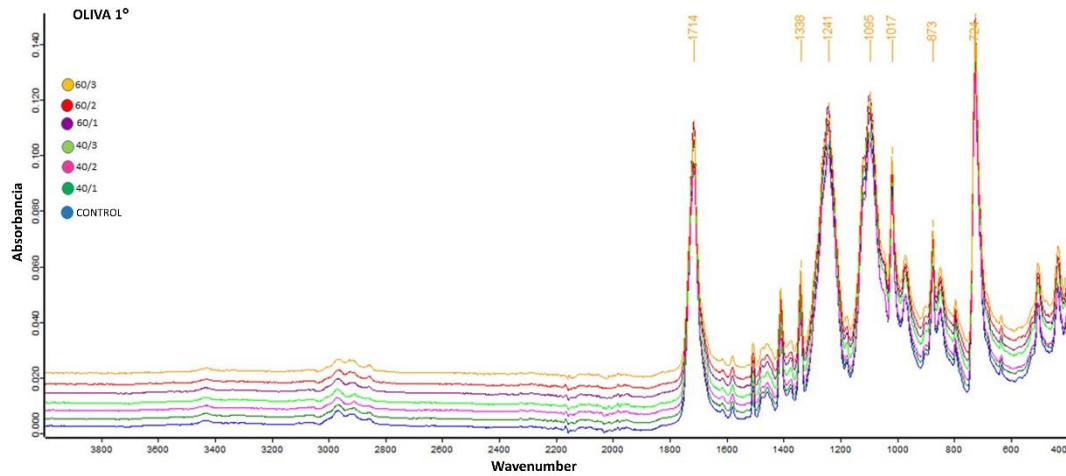


Figura 5.48. Superposición de espectros de las muestras de oliva 1°. Estudio A.

En la Tabla 5.11, se expresan los resultados obtenidos en el índice de carbonilo para O04 y O1. Del mismo modo, en la Figura 5.49, se representa la evolución del índice de carbonilo. A continuación, se analizan los aceites de forma individual.

Tabla 5.11. Índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio A.

Tratamiento (°C/Semanas)	Oliva 0,4°	Oliva 1°
Control	2,14±0,08 (2,08-2,20)	2,14±0,07 (2,09-2,19)
40/1	2,22±0,05 (2,19-2,26)	2,16±0,05 (2,13-2,20)
40/2	2,23±0,04 (2,20-2,25)	2,16±0,07 (2,11-2,21)
40/3	2,17±0,08 (2,11-2,23)	2,16±0,03 (2,14-2,18)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,209	0,584
t de Student	1,596	0,612
Control	2,14±0,08 (2,08-2,20)	2,14±0,07 (2,09-2,19)
60/1	2,16±0,06 (2,12-2,20)	2,17±0,36 (2,13-2,22)
60/2	2,15±0,05 (2,12-2,19)	2,15±0,04 (2,12-2,18)
60/3	2,27±0,15 (2,16-2,37)	2,20±0,09 (2,13-2,26)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,439	0,469
t de Student	0,889	0,827

a) Aceite de oliva 0,4°

Si se observa la Tabla 5.11 no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en 2,14-2,27, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que no hubo una tendencia clara en el aumento del índice de carbonilo con respecto a la muestra control, sin embargo, en el tratamiento más severo se incrementó este índice en un 5,87 %.

Si se observa la Figura 5.49, se pueden apreciar ligeros cambios en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de 40 °C/1 semana, por un lado y a partir de 60 °C/2 semanas, por otro. Aquí, el índice de carbonilo empezó a crecer al comienzo de los tratamientos menos severos, para después estabilizarse y finalmente aumentar.

b) Aceite de oliva 1°

Al igual que O04, los resultados incluidos en la Tabla 5.11 muestran que no hubo diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en 2,14-2,20, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que hubo una tendencia levemente creciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) el que tuvo un mayor porcentaje de aumento con 2,55 %.

En la Figura 5.49, se aprecia una evolución en el incremento en el índice de carbonilo desde el inicio hasta el final de los tratamientos. Igualmente, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de la primera fase de los tratamientos (40 °C/1 semana) donde el índice de carbonilo empezó a crecer con lentitud.

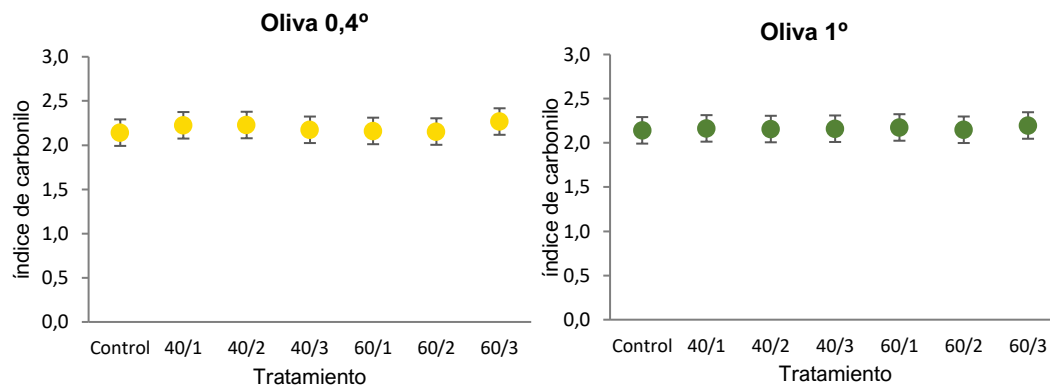


Figura 5.49. Evolución del índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio A.

Habiendo realizado el análisis individual de los aceites de oliva, se considera conveniente agruparlos para evaluar las tendencias que tienen en común. En la Figura 5.50, se representa el índice de carbonilo con respecto a los tratamientos aplicados a O04 y O1. Desde el punto de vista general, en los dos aceites se produjo un incremento del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en alguna de las fases de los tratamientos aplicados. Pese a esto, O04 también mostró etapas de estabilización o ligero descenso del índice de carbonilo coincidiendo con los tratamientos a 40 °C/3 semanas y 60 °C/2semanas; sin embargo, este “valle” siempre estuvo por encima del resultado obtenido para la muestra control. En este sentido, las observaciones descritas concuerdan con lo descrito por otros autores y que demostraría que la degradación se encuentra en una etapa de iniciación [178,186–189].

Finalmente, si se observa la Figura 5.50, se pueden apreciar otro aspecto de interés: O04 es el que mayor índice de carbonilo presenta durante todas las etapas del proceso, incluyendo la muestra control, a excepción del tratamiento de 60 °C/1 semana donde se produce un descenso. Este hecho podría indicar una mejor calidad en el material al ser más resistente al inicio de la degradación.

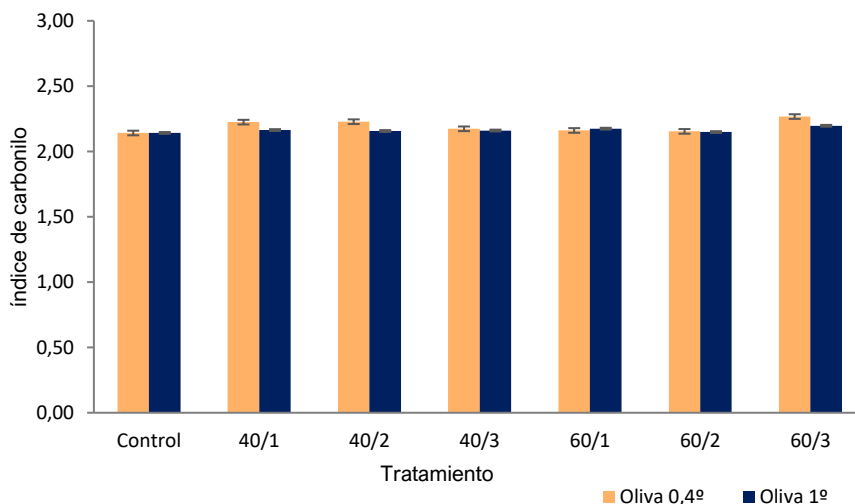


Figura 5.50. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de oliva. Estudio A.

5.2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el análisis de DSC, se emplearon las muestras PET de los aceites de oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1) sometidos a los tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento, tal y como se había descrito previamente para este estudio. La interpretación de los resultados

se llevó a cabo utilizando el software DSC STARE. El análisis se ha enfocado exclusivamente en los plásticos de los envases que fueron sometidos a los tratamientos del Estudio A durante un período de 3 semanas. Esto se debe a que a través del análisis DSC se pueden identificar los parámetros térmicos de un plástico, los cuales se alteran principalmente por procesos que involucran cambios de temperatura. Por lo tanto, las variaciones que puedan surgir en los plásticos como resultado del Estudio B serán análogas a las observadas en este apartado.

En la Tabla 5.12 se presentan los resultados obtenidos tras realizar este análisis en el PET comercial de los aceites de oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1). Los datos revelaron que no hubo diferencias significativas entre la muestra de control y las muestras sometidas a los diferentes tratamientos en ninguna de las temperaturas del proceso. Sin embargo, se observaron cambios notables entre las distintas muestras. Concretamente, se registró un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) en ambos PETs a medida que los tratamientos se volvían más severos a 40 °C y 60 °C. Este aumento fue notable en ambos casos, con incrementos del 5,04 % y 18,88 % para O04, y del 3,54 % y 14,86 % para CR, respectivamente.

En cuanto a las temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c), no se observaron diferencias tan marcadas como en el caso de T_g . Por último, en lo que respecta al porcentaje de cristalinidad (W_c), se registraron variaciones en comparación con la muestra control en todos los casos, aunque no fueron significativas. Concretamente, en el caso de O04, W_c aumentó a 40 °C y 60 °C durante 3 semanas, mientras que en el caso de O1, aumentó después del tratamiento a 40 °C/3 semanas y luego disminuyó por debajo de la muestra control después del tratamiento a 60 °C/3 semanas (Tabla 5.12).

Tabla 5.12. Propiedades térmicas del PET en los aceites de oliva.

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	T_g^1 (°C)	T_m^2 (°C)	T_c^3 (°C)	ΔH_m^4 (J/g)	ΔH_c^5 (J/g)	W_c^6 (%)
Oliva 0,4°	Control	79,44	264,06	252,22	24,84	19,92	6,85
	40/3	83,44	263,72	252,52	21,71	20,05	6,89
	60/3	94,44	257,19	252,29	26,28	22,59	7,76
	<i>p-valor ($\alpha=0,05$)</i>	0,201	0,303	0,214	0,663	0,303	
	<i>t de Student</i>	1,631	1,241	1,572	0,482	1,240	
Oliva 1°	Control	79,61	255,93	249,79	27,83	26,42	9,08
	40/3	82,43	254,89	251,35	26,19	20,78	7,14
	60/3	91,44	252,27	252,71	19,17	17,53	6,02
	<i>p-valor ($\alpha=0,05$)</i>	0,552	0,615	0,933	0,492	0,747	
	<i>t de Student</i>	0,668	0,559	0,091	0,780	0,354	

¹ T_g : Temperatura de transición vítrea. ² T_m : Temperatura de fusión. ³ T_c : Temperatura de cristalización. ⁴ ΔH_m : Cambio de entalpía de fusión. ⁵ ΔH_c : Cambio de entalpía de cristalización. ⁶ W_c : Porcentaje de cristalinidad.

A continuación, en las Figuras 5.51 y 5.52 correspondientes a O04 y O1, se presentan las curvas obtenidas durante el segundo calentamiento.

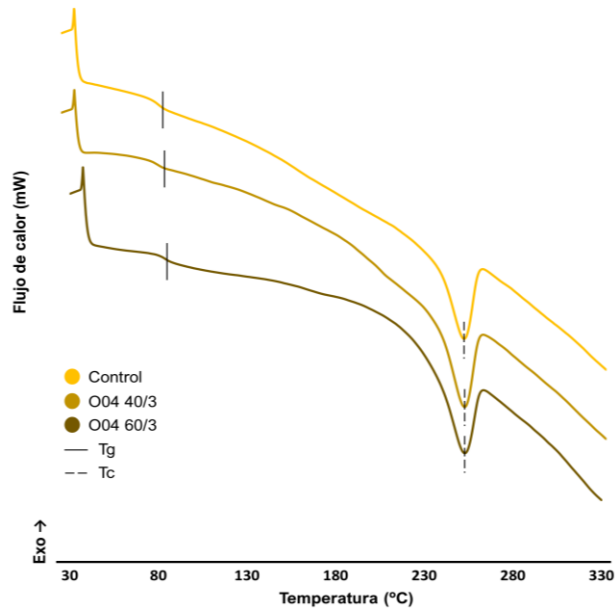


Figura 5.51. Curvas de DSC en PET de aceite de oliva 0,4°. Donde: Tg, es temperatura de transición vítrea; Tc, es temperatura de cristalización.

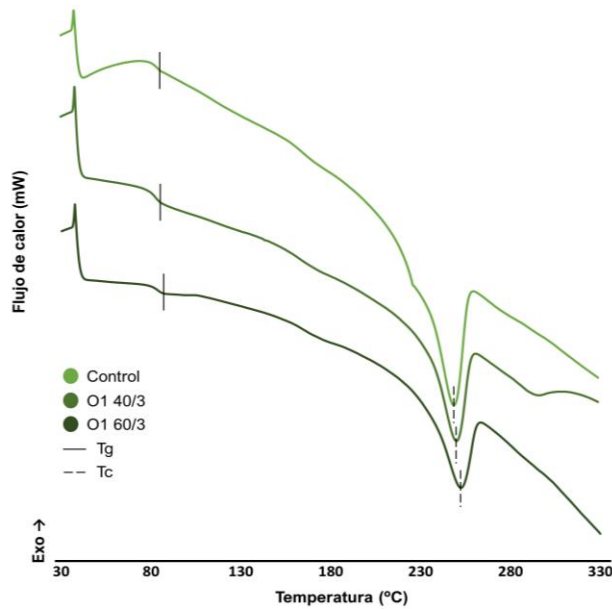


Figura 5.52. Curvas de DSC en PET de aceite de oliva 1°. Donde: Tg, es temperatura de transición vítrea; Tc, es temperatura de cristalización.

Si se observan las figuras citadas, el desplazamiento de T_g a favor de un incremento de temperatura se produjo en ambos tratamientos con respecto a la muestra control, siendo más evidente en el tratamiento a 60 °C/3 semanas para ambos aceites. Estos aumentos concuerdan con los obtenidos por otros autores que estudiaron tratamientos térmicos similares, obteniendo valores próximos a 80 °C [156,196]. Tanto para O04, como para O1 no se apreciaron picos de precrystalización.

5.2.5 Análisis de la degradación del PET en el Estudio B

A continuación, se muestran los resultados que se obtuvieron en el análisis de FT-IR de las botellas PET originales que contenían las muestras de aceites de oliva del Estudio B. Las botellas analizadas correspondieron a las muestras control y a las muestras sometidas a los tratamientos indicados anteriormente.

La discusión de los resultados está enfocada en la influencia de los tratamientos en las propiedades y la composición del material y en la comparación de los resultados obtenidos en los análisis que se realizaron en los Estudios A y B. Del mismo modo, en este apartado se pretende mostrar si los tratamientos aplicados a las diferentes botellas de aceite dieron lugar a la degradación del PET.

Conviene recordar que los aceites de oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1) analizados en el Estudio B, fueron almacenados durante 12 meses después de los tratamientos y, posteriormente, se realizaron las diferentes determinaciones. Como ya se comentó en los detalles de este estudio, el objetivo fue ver la influencia de la temperatura y del tiempo en los aceites de oliva del Estudio B ya tratados.

5.2.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis se utilizaron las muestras PET de los aceites de oliva que fueron sometidos a los diferentes tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento correspondientes al Estudio B. La interpretación de los resultados de los espectros se realizó mediante el uso del software OPUS 8.7.31 y la descripción de las bandas de absorción de los espectros FT-IR en correspondencia con lo descrito por los diferentes autores en la Tabla 5.3.

Las bandas de absorción y los picos más destacados registrados en el rango espectral 400-4000 cm^{-1} coinciden con los descritos en el apartado de aceites de semillas Estudio B, por lo que a continuación se muestran los espectros superpuestos de los tratamientos realizados correspondientes a O04 y O1 (Figuras 5.53 y 5.54).

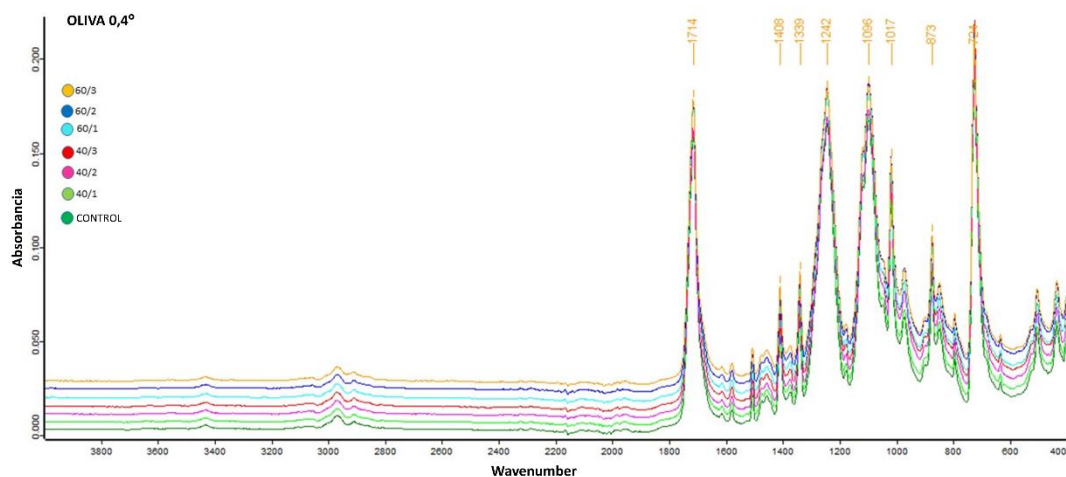


Figura 5.53. Superposición de espectros de las muestras de oliva 0,4°. Estudio B.

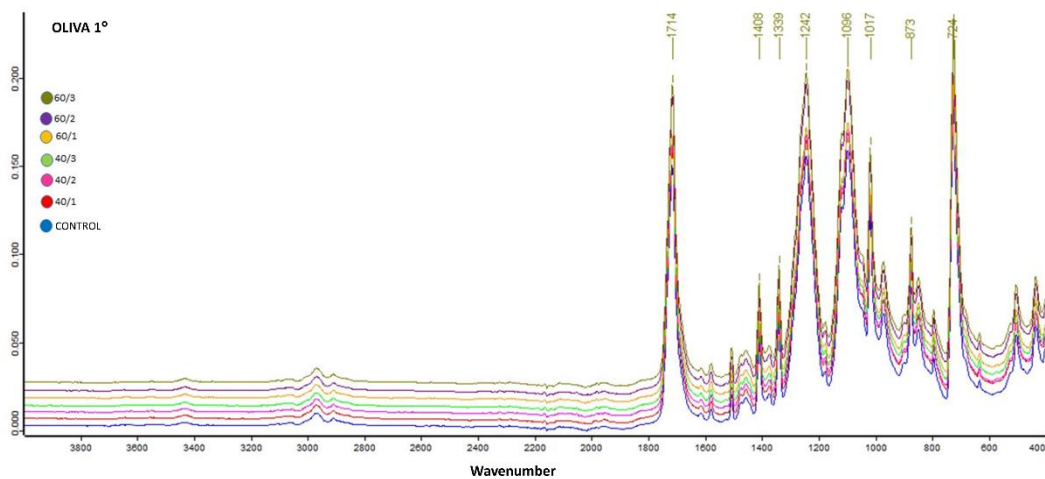


Figura 5.54. Superposición de espectros de las muestras de oliva 1°. Estudio B.

En la Tabla 5.13, se expresan los resultados obtenidos en el índice de carbonilo para O04 y O1. Del mismo modo, en la Figura 5.55 se representa la evolución del índice de carbonilo. A continuación, se analizan los aceites de forma individual.

Tabla 5.13. Índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio B.

Tratamiento (°C/Semanas)	Oliva 0,4°	Oliva 1°
Control	2,48±0,21 (2,33-2,63)	2,49±0,15 (2,38-2,60)
40/1	2,52±0,26 (2,33-2,71)	2,54±0,23 (2,37-2,70)
40/2	2,56±0,26 (2,35-2,72)	2,57±0,19 (2,44-2,71)
40/3	2,63±0,16 (2,52-2,74)	2,59±0,18 (2,46-2,71)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,547	0,503
t de Student	0,677	0,759
Control	2,48±0,21 (2,33-2,63)	2,49±0,15 (2,38-2,60)
60/1	2,65±0,17 (2,53-2,77)	2,64±0,26 (2,46-2,83)
60/2	2,67±0,25 (2,50-2,85)	2,63±0,27 (2,44-2,83)
60/3	2,69±0,27 (2,50-2,87)	2,67±0,22 (2,51-2,83)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,239	0,303
t de Student	1,464	1,241

a) Aceite de oliva 0,4°

Si se observa la Tabla 5.13, no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en 2,48-2,69, respectivamente. En el análisis de los resultados de este estudio se observó que hubo una tendencia creciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) el que tuvo un mayor porcentaje de aumento con 8,33 %.

Si se observa la Figura 5.55, se pueden apreciar cambios notables en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de la primera fase de los tratamientos (40 °C/1 semana) donde el índice de carbonilo empezó a crecer de forma destacable.

b) Aceite de oliva 1°

Al igual que O04, los resultados incluidos en la Tabla 5.13 muestran que no hubo diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, encontrándose los valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en 2,49-2,67, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que hubo una tendencia creciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) el que tuvo un mayor porcentaje de aumento con 7,22 %.

En la Figura 5.55, se aprecia un incremento en el índice de carbonilo desde el inicio hasta el final de los tratamientos. Igualmente, la influencia de la temperatura en el aumento del índice de carbonilo se produjo a partir de la primera fase de los

tratamientos (40 °C/1 semana) donde el índice de carbonilo empezó a crecer de forma más evidente.

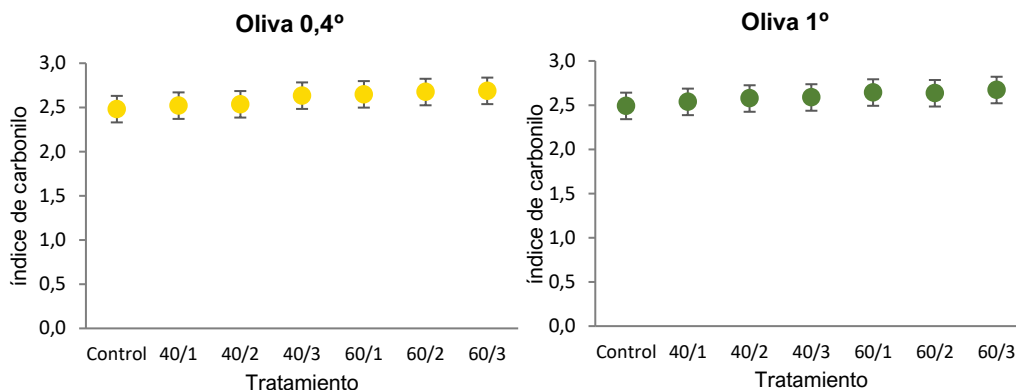


Figura 5.55. Evolución del índice de carbonilo en los aceites de oliva. Estudio B.

En la agrupación de los dos aceites para la evaluación de posibles tendencias en común, se pudo observar un incremento del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados a las muestras de O04 y O1. En esta ocasión, el índice de carbonilo fue mayor en las primeras fases de los tratamientos en O1, mientras que O04 incrementó el índice de carbonilo en las fases posteriores (Figura 5.56). Este hecho indica que el plástico empleado en las muestras O04 es más resistente a las temperaturas, por lo que se trata de un material de mejor calidad.

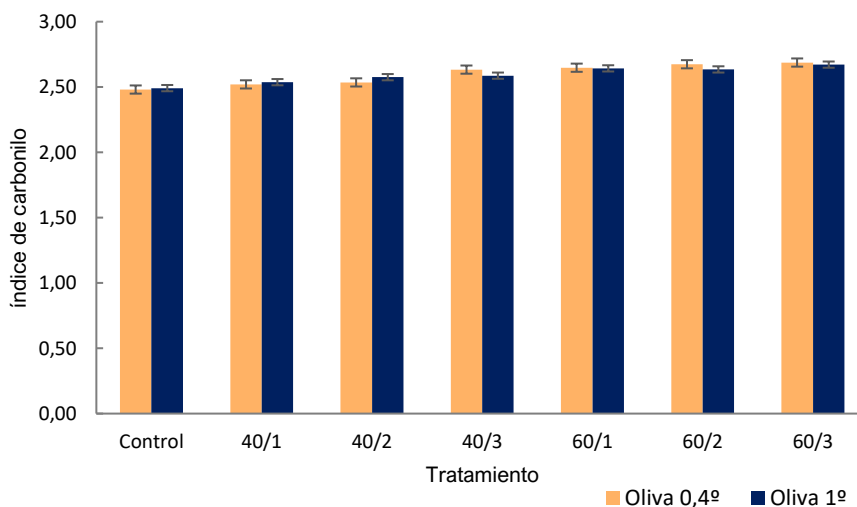


Figura 5.56. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites de oliva. Estudio B.

5.2.6 Análisis comparativo de la degradación del PET entre los Estudios A y B

A continuación, se realiza una comparativa entre los Estudios A y B a fin de poder extraer más detalles de los análisis realizados.

Si se observa la Figura 5.57, O04 en el Estudio B mostró mayor linealidad que en el Estudio A tras la aplicación de los tratamientos y el almacenamiento posterior de 12 meses, reflejándose así en el aumento constante del índice de carbonilo, lo cual es indicativo de que la degradación se encuentra en la fase de propagación. Asimismo, la tendencia lineal mostró que las variables introducidas de temperatura y tiempos de almacenamiento para la predicción de la degradación del PET a través de la técnica FT-IR y el posterior cálculo del índice de carbonilo, fueron determinantes para justificar dicha degradación.

Del mismo modo, O04 en el Estudio A mostró peor linealidad. Este hecho indica que el proceso de degradación se encuentra en una etapa de iniciación caracterizado por la rotura de los enlaces y la conversión de unos productos en otros, lo que se traduce en aumentos y disminuciones del índice de carbonilo. No obstante, en los tratamientos más severos se aprecia aumentos más claros del índice lo que indica que el proceso de degradación se está evolucionando hacia una etapa de propagación [201,210,211].

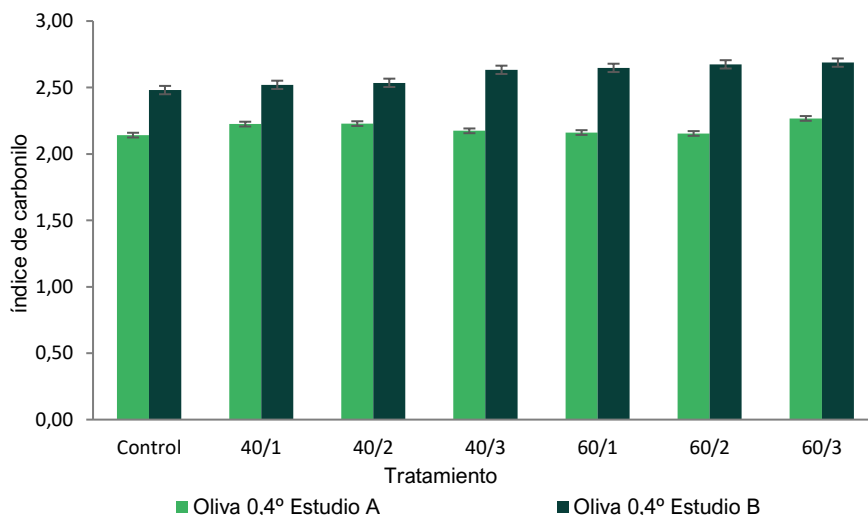


Figura 5.57. Representación del índice de carbonilo del aceite de oliva 0,4° en los Estudios A y B.

Si se observa la Figura 5.58, O1 en el Estudio B mostró mayor linealidad que en el Estudio A tras la aplicación de los tratamientos y el almacenamiento posterior de 12 meses, reflejándose así en el aumento constante del índice de carbonilo del mismo modo que en O04 del Estudio B.

Del mismo modo, O1 en el Estudio A mostró incrementos y descensos de los índices de carbonilo. De nuevo, no podría explicarse por el inicio de la degradación del PET caracterizada por la rotura de los enlaces y la conversión de unos compuestos en otros.

Se puede observar con claridad que los datos del tratamiento B indican que ya está avanzada la degradación, en el caso del tratamiento A se observa que la degradación está en un periodo de inducción y todavía no ha comenzado.

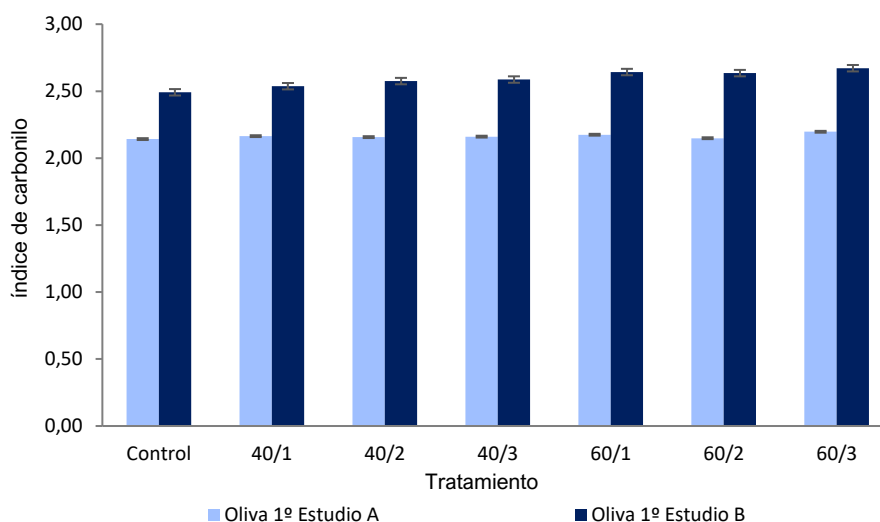


Figura 5.58. Representación del índice de carbonilo del aceite de oliva 1º en los Estudios A y B.

Por tanto, se confirma un comportamiento similar de los dos tipos de plásticos frente a los distintos tratamientos.

5.2.7 Análisis de metales pesados en el Estudio A

Para llevar a cabo el análisis de metales pesados en aceites de oliva, se empleó la misma metodología utilizada para los aceites de semillas. El estudio previo identificó los metales pesados y los aceites vegetales comestibles más estudiados a nivel internacional. A partir de esta base, se seleccionaron los metales más estudiados, que en este caso fueron el cadmio (Cd), plomo (Pb), hierro (Fe) y cobre (Cu). Entre todas las grasas vegetales comestibles analizadas, el aceite de oliva destacó como el más estudiado, abarcando un

14,36 % de los estudios examinados. En la Figura 2.7 se puede observar que los metales más estudiados en el aceite de oliva fueron el Cd y el Pb, representando el 31,25 % y el 27,08 % respectivamente.

En la Figura 5.59 se muestran los resultados obtenidos para los dos tipos de aceite de oliva: oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1). En esta esta figura, se observa que las concentraciones Cd son menores a las permitidas tanto en las muestras control como tras los tratamientos. Destaca también, que fueron menores en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) en comparación con la muestra control para el aceite O1, mientras que fueron mayores para el O04.

Sin embargo, los valores obtenidos para Cu fueron superiores en ambos aceites si se tiene en cuenta el nivel máximo recomendado por el Codex Alimentarius, establecido en 0,1 mg/kg. En este caso, ambos aceites superaron este nivel tanto en la muestra control como en las muestras sometidas a tratamientos. En cuanto al Pb, los resultados fueron similares tanto en la muestra control como en el tratamiento para ambos aceites. Por último, el Fe fue mayor después de los tratamientos en el aceite O1 y se mantuvo constante en el O04. Todos los resultados se encontraron por encima del límite de detección del equipo, que se estableció en 0,00264 µg/kg, excepto los resultados de cadmio Cd en ambos análisis y aceites. Además, los resultados obtenidos fueron inferiores para todos los metales pesados y aceites estudiados en comparación con los límites específicos indicados en la Figura 2.6, a excepción del Cu comentado anteriormente.

Estos hallazgos coinciden con los resultados obtenidos por los autores mencionados en el estudio inicial referenciado [84]. Sin embargo, aunque se identificaron algunas excepciones en las que se superaron los umbrales, también se incluyeron autores cuyos resultados cumplían con la legislación mencionada.

Los resultados obtenidos en Cd son inferiores a los determinados en los aceites de oliva de Irán y Chipre, con valores entre 0,094 y 0,097 [89], y de 0,09 mg/kg [90], respectivamente. En el caso del Cu, otros trabajos determinan valores cercanos a 0,10 mg/kg y otros que lo superan de forma elevada para el caso de los aceites de oliva. Por su proximidad, se encuentran el aceite de oliva de Irán, con valores entre 0,091 y 0,098 mg/kg [89]; mientras que entre los resultados que sobrepasan este límite se encuentran los aceites de Ucrania y Chipre, con valores de 0,355 mg/kg y entre 1,02-3,81 mg/kg, respectivamente [90,104].

En el caso del Fe, se han obtenido valores altos en aceites de Arabia Saudí en el rango 0,025 – 7,861 mg/kg [110]. Otros estudios relacionados con Pb en aceites de oliva dan valores en el rango 0,15-1,48 mg/kg en aceites de Chipre [90] o 1,321-7,249 mg/kg en aceites de Pakistán [103].

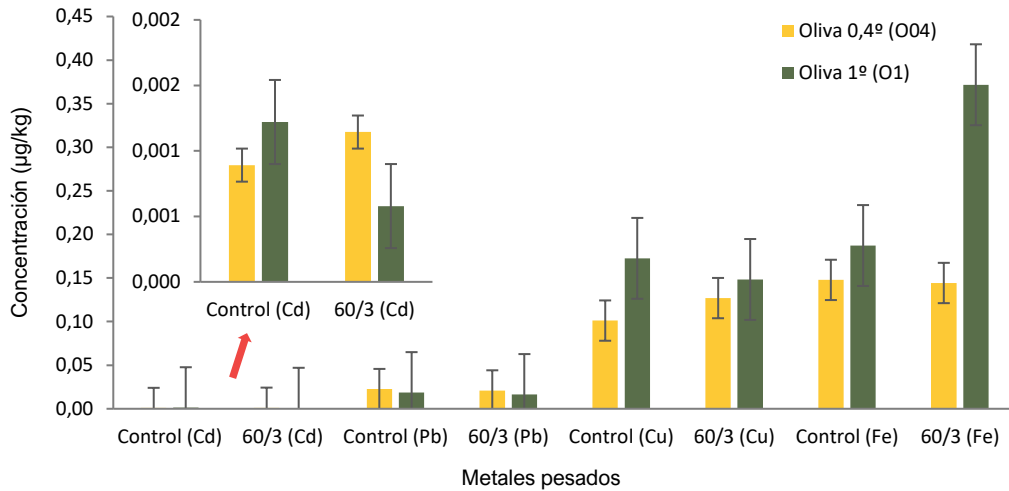


Figura 5.59. Análisis de metales pesados en los aceites de oliva. Estudio A.

Además de estos metales pesados predominantes, se estudió el antimonio (Sb) en aceites de oliva por las razones indicadas anteriormente. En este sentido, en la Figura 5.60 se muestran los resultados obtenidos de Sb en los aceites de oliva analizados en el Estudio A:

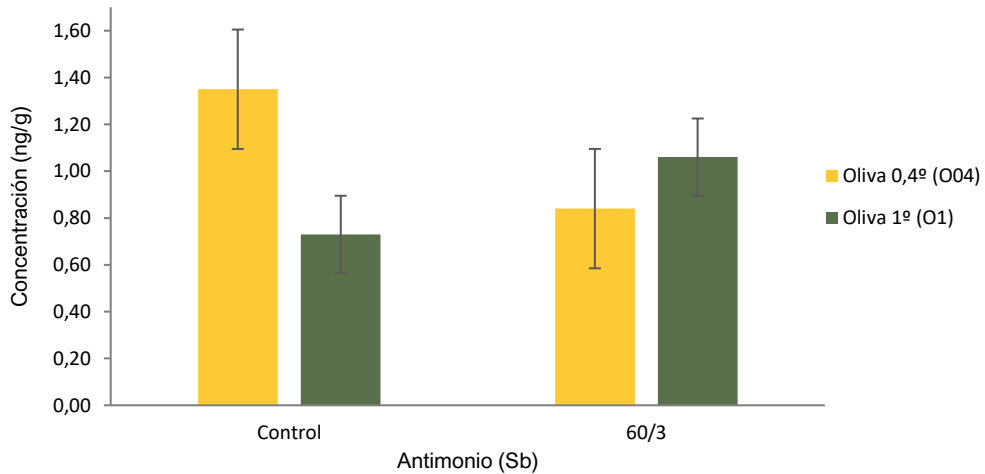


Figura 5.60. Análisis de antimonio en los aceites de oliva. Estudio A.

En este caso, sólo O1 obtuvo valores superiores tras aplicar los tratamientos. Todos los resultados se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, establecido en 1,5 ng/g. Además, los resultados obtenidos fueron inferiores para todos los aceites estudiados en comparación con la normativa específica indicada en la Figura 2.6. En el estudio desarrollado por otros autores en el que sometieron a aceites de oliva de diversas variedades a tratamientos idénticos a los realizados en esta Tesis Doctoral, se observó que los tratamientos en estufa conducen a un aumento del contenido de antimonio en las diferentes muestras de aceite a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición [43]. Aunque la tendencia fue similar en las tres variedades, la variedad *Arbequina* exhibió los valores más altos de concentración de Sb, llegando a superar el LMR de 20 ppb establecido por la OMS después de tres semanas de exposición a 60 °C. Se percibe que la temperatura es el factor que más influye en la migración, especialmente en los primeros momentos. En particular, en los aceites de la variedad *Picual* se observaron los mayores aumentos de Sb, seguidos por la variedad *Arbequina* y, finalmente, por la *Hojiblanca*. Sin embargo, este estudio concluyó que es probable que las características específicas de cada variedad de aceite (como su composición, propiedades físicas, tensión superficial, etc.) fuesen las responsables de estos resultados.

Es importante indicar que los niveles de Sb obtenidos en los aceites en este estudio son muy inferiores a los de estudios anteriores lo cual podría deberse a una modificación sustancial del tipo de plástico que se está empleando o al tipo de catalizador, lo cual es muy satisfactorio desde el punto de vista de la seguridad alimentaria.

5.2.8 Análisis de metales pesados en el Estudio B

Siguiendo la metodología de análisis seguida en el Estudio A, se tuvieron en cuenta los siguientes metales pesados: Cd, Cu, Pb, Fe y Sb. En la Figura 5.61, se muestran los resultados obtenidos para los aceites de oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1). Si se observa esta figura, el Cd resultó mayor concentración en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) que en la muestra control, tanto en O04 como en O1. Para el Pb, Cu y Fe los resultados fueron inferiores en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas) con respecto a la muestra control en ambos aceites, a excepción de O1 en Cu, donde el tratamiento más severo fue mayor que la muestra control.

Todos los resultados se encontraron por encima del límite de detección del equipo, establecido en 0,00264 µg/kg, excepto los resultados de Cd en la muestra control en O04 y O1. Los resultados obtenidos mostraron niveles más bajos para todos los metales pesados y aceites estudiados en relación con la normativa específica detallada en la Figura 2.6.

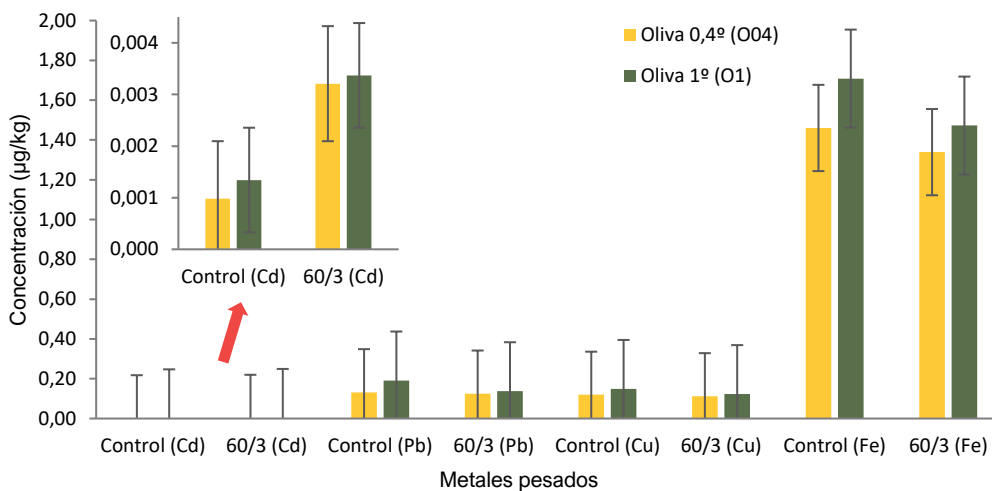


Figura 5.61. Análisis de metales pesados en los aceites de oliva. Estudio B.

Los resultados obtenidos en todos los casos son menores a los que se pueden encontrar en la bibliografía para aceites de oliva de Irán o Chipre, con valores de Cd entre 0,094 mg/kg y 0,097 mg/kg o 0,09 mg/kg, respectivamente [89,90].

En el caso del Cu se determinaron niveles mayores en aceite de oliva de Irán, Ucrania y Chipre [89,90,104]. Sin embargo, fueron superiores en ambos aceites si se tiene en cuenta el nivel máximo recomendado por el Codex Alimentarius, establecido en 0,1 mg/kg. En el caso de Pb, se detectaron aceites de la variedad *Arbequina* y *Picual* de España que superan el LMR de 100 µg/kg marcado por el COI y la UE para los aceites de oliva [43] o aceites de Chipre [90] o de Pakistán [103], con valores también altos.

En el caso del Fe, se han obtenido valores altos en aceites de Arabia Saudí en el rango 0,025-7,861 mg/kg [110].

De la misma manera que en el Estudio A de aceites de oliva, se analizó de forma independiente el antimonio (Sb). En la Figura 5.62 se muestran los valores obtenidos de Sb en los aceites O04 y O1:

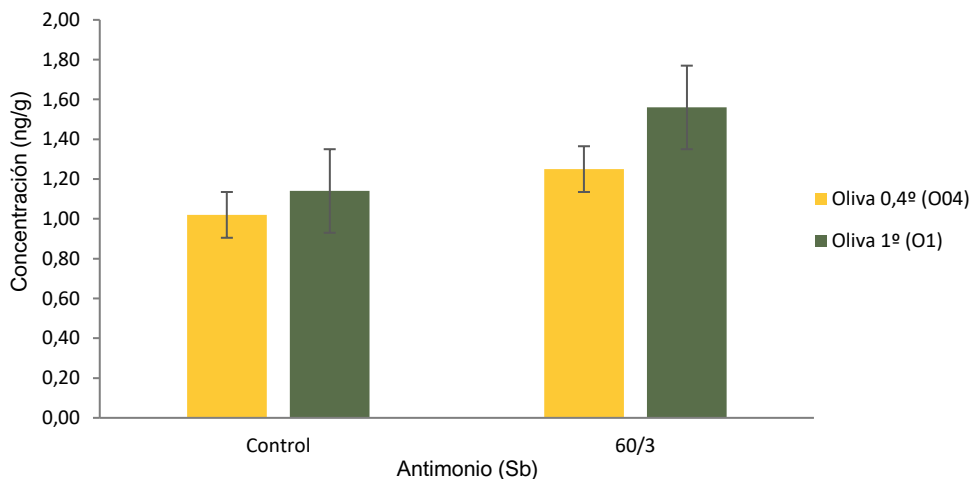


Figura 5.62. Análisis de antimonio en los aceites de oliva. Estudio B.

En este caso, tanto O04 como O1 obtuvieron valores superiores tras aplicar los tratamientos. Todos los resultados se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, establecido en 1,5 ng/g, a excepción de O1 en el tratamiento más severo (60 °C/3 semanas). Además, los resultados obtenidos fueron inferiores para todos los aceites estudiados en comparación con la normativa específica indicada en la Figura 2.6. En este caso, los resultados son muy bajos en relación a estudios realizados con anterioridad en aceites de oliva de diferentes variedades. En esos casos, el almacenamiento prolongado de las muestras de aceite de oliva virgen extra da lugar a un incremento de la concentración de Sb en los aceites con respecto a la muestra control, siendo la variedad *Arbequina* la que obtiene valores más próximos al LMR de 20 ppb establecido por la OMS. Sin embargo, los mayores incrementos se producen en los aceites de la variedad *Picual*, seguidos a continuación por los de la variedad *Hojiblanca*, y por los de la variedad *Arbequina* en último lugar [43].

5.2.9 Influencia del envase de PET comercial en las propiedades de los aceites de oliva

En los apartados anteriores se ha constatado que los diferentes tratamientos ejercieron influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y organolépticas de los aceites analizados. Además, los análisis mediante FT-IR y DSC revelaron que los envases de PET utilizados en la contención de los aceites experimentaron deterioro como resultado de la exposición térmica y los períodos de almacenamiento.

En este apartado, se muestran algunas evidencias de la influencia del PET y su degradación en la modificación de las propiedades de los aceites. Para ello, se representan los resultados obtenidos en los Estudios A y B para los aceites de oliva 0,4° (O04) y oliva 1° (O1) de los índices de carbonilo, como indicadores de la degradación de los plásticos, y del análisis sensorial, como indicadores de la alteración de los aceites (Figuras 5.63 y 5.64).

En estas figuras se aprecia que los índices de carbonilo aumentan con los tratamientos respecto a la muestra control en todos los casos. Esto podría explicar que compuestos que incluyen el grupo funcional carbonilo (C=O) citados anteriormente podrían transferirse a los aceites de oliva analizados, llegando a provocar un sabores y aromas indeseables. En este caso, del análisis sensorial se pudo extraer la disminución de la intensidad de “frutado” en ambos aceites y un aumento del defecto “rancio” durante los tratamientos, en el caso de O04 y con los tratamientos más severos, en el caso de O1, mostrando así la pérdida de calidad y aumento del deterioro en ambos aceites.

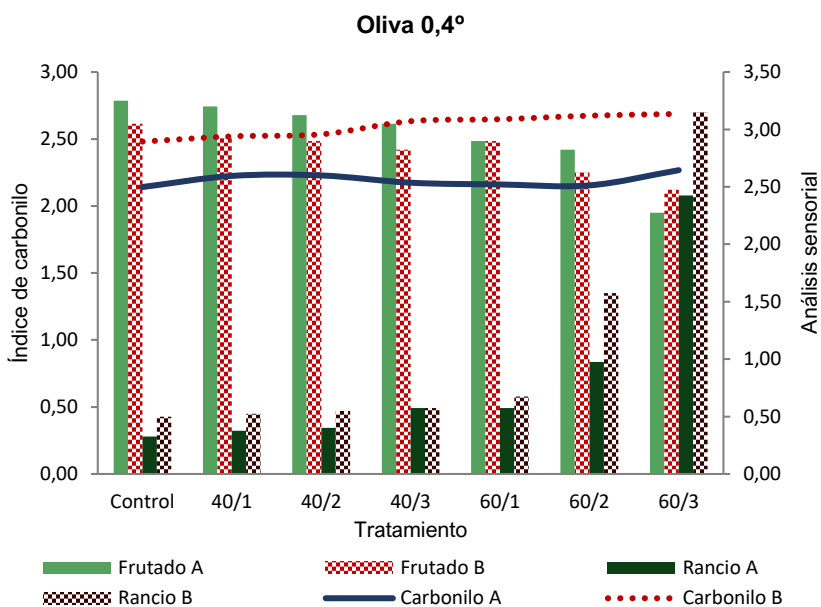


Figura 5.63. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de oliva 0,4°. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.

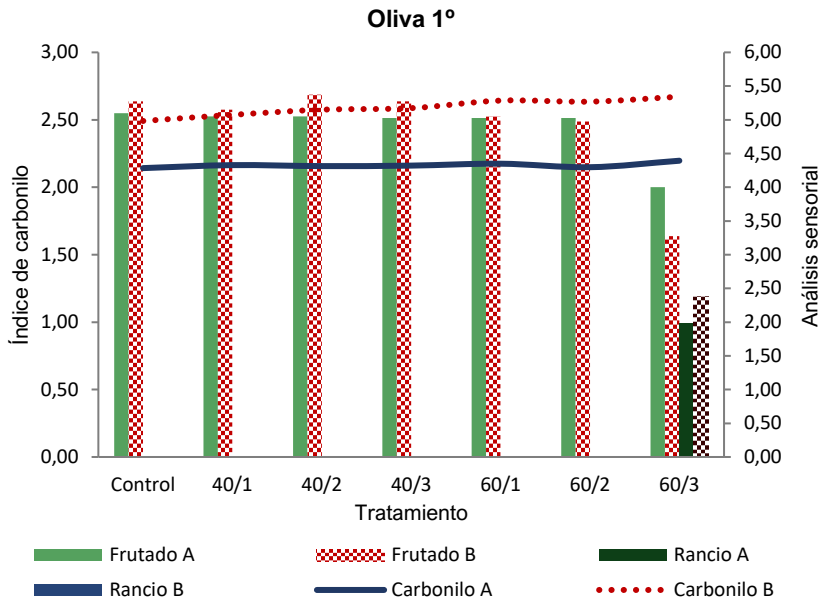


Figura 5.64. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de oliva 1°. Donde: A, hace referencia al Estudio A; B, hace referencia al Estudio B.

Por otro lado, se ha observado que, en condiciones de mayor deterioro del plástico, se produce una mayor difusión de metales pesados, como el antimonio (Sb), que se sabe que está presente en él. En este contexto, O1 presentó una reducción del porcentaje de cristalinidad (Wc) con respecto a la muestra control después de los tratamientos, obteniendo como resultados 9,08 % y 6,02 %, respectivamente (Tabla 5.12). Asimismo, O1 mostró mayor concentración de Sb con respecto a la muestra control después de aplicar los tratamientos (Figura 5.62). Como se detalló anteriormente, esta observación podría explicarse por el hecho de que los tratamientos aplicados provocaron una mayor amorfización en la estructura del PET, lo que a su vez facilitarían la difusión de compuestos como el Sb [202].

5.3 ANÁLISIS DE ACEITES DE SEMILLAS Y OLIVA ALMACENADOS EN PET ALIMENTARIO DE LABORATORIO

5.3.1 Caracterización de los aceites y tratamientos del Estudio C

En el apartado correspondiente al tratamiento de muestras se hizo referencia a las características de los aceites que fueron objeto de análisis en este estudio. Conviene recordar que se eligieron tres tipos de aceites: oliva virgen extra (AVE), oliva (AZ) y colza (COL). Cada uno de estos aceites estuvieron almacenados en su envase original en el momento de su adquisición, siendo: AVE en Bag in Box y AZ y COL en PET. Posteriormente, los aceites fueron loteados y envasados en botes PET de 100 mL previamente a realizar los tratamientos.

Los tratamientos consistieron en temperaturas de 20 °C, 40 °C y 60 °C y tiempos de exposición de 2, 4 y 6 semanas. La diferencia más destacada del Estudio C con respecto a los Estudios A y B fue la determinación de la influencia del envase en los diferentes aceites seleccionados. Por el contrario, los Estudios A y B se caracterizaron por la comparación, entre ellos, de la influencia de los tratamientos en los aceites que tuvieron o no almacenamiento posterior de 12 meses.

5.3.2 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del aceite de colza

Tal y como se ha descrito anteriormente, el Estudio C consistió en la simulación de determinadas condiciones de temperatura y tiempos de almacenamiento a las que fueron sometidas las muestras. Asimismo, la principal característica de este estudio fue el loteado previo a los tratamientos en un mismo envase de PET de 100 mL.

A continuación, se detallan los resultados obtenidos para el aceite de colza (COL). Además, se discute la influencia de los tratamientos con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados, así como evaluar la posible influencia del envase de PET desde el punto de vista de la migración de compuestos del plástico al aceite.

Se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42]. No obstante, es necesario hacer mención al hecho de que los aceites vegetales, como el caso de COL, no están regulados por estos organismos en cuanto a límites máximos exigibles para cumplir con los aceites envasados, ya que esta reglamentación contempla aceites de oliva vírgenes, aceites de oliva y aceites de orujo de oliva. Con el objeto de seguir un patrón de trabajo, este aceite vegetal estudiado se analizó de la misma forma que los aceites de oliva, aunque no se contempla de aquí en adelante la discusión de los resultados orientada al cumplimiento de la categoría comercial para este tipo de aceites. Se hará mención a los

ensayos incluidos en la Norma Codex Stan 210-1999, orientada a los aceites vegetales de consumo y que es de aplicación voluntaria para los socios comerciales [140].

A continuación, en la Tabla 5.14 se expresan los resultados obtenidos en los análisis de acidez, peróxidos y prueba espectrofotométrica realizados, y en la Figura 5.65 se representa gráficamente la influencia de los tratamientos en estos parámetros de calidad del aceite COL.

Tabla 5.14. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de colza (COL).

Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
			K ₂₆₈	K ₂₃₂
Control	0,09±0,01 (0,08-0,11)	1,58±0,18 (1,24-1,66)	0,55±0,04 (0,48-0,62)	2,94±0,12 (2,71-3,09)
20/2	0,10±0,02 (0,08-0,11)	1,24±0,00 (1,24-1,24)	0,64±0,06 (0,59-0,74)	2,92±0,12 (2,79-3,10)
20/4	0,10±0,02 (0,08-0,11)	1,24±0,00 (1,24-1,25)	0,60±0,04 (0,54-0,66)	3,07±0,26 (2,73-3,45)
20/6	0,12±0,01 (0,11-0,14)	1,39±0,22 (1,24-1,66)	0,74±0,06 (0,65-0,83)	3,37±0,38 (2,85-4,00)
p-valor (α=0,05)	0,183	0,005	0,006	0,066
t de Student	1,407	3,377	3,295	2,009
Control	0,09±0,01 (0,08-0,11)	1,58±0,18 (1,24-1,66)	0,55±0,04 (0,48-0,62)	2,94±0,12 (2,71-3,09)
40/2	0,10±0,02 (0,08-0,11)	1,87±0,35 (1,66-2,91)	0,61±0,04 (0,55-0,66)	2,85±0,13 (2,63-3,00)
40/4	0,11±0,01 (0,08-0,11)	3,25±0,31 (2,90-3,53)	0,61±0,03 (0,57-0,64)	3,29±0,28 (2,94-3,70)
40/6	0,13±0,01 (0,11-0,14)	2,91±0,46 (2,69-3,33)	0,63±0,06 (0,57-0,72)	3,07±0,23 (2,82-3,21)
p-valor (α=0,05)	0,001	0,005	0,003	0,106
t de Student	4,434	3,391	3,668	1,737
Control	0,09±0,01 (0,08-0,11)	1,58±0,18 (1,24-1,66)	0,55±0,04 (0,48-0,62)	2,94±0,12 (2,71-3,09)
60/2	0,11±0,00 (0,11-0,11)	2,84±0,31 (2,70-2,91)	0,60±0,07 (0,48-0,67)	3,04±0,07 (2,90-3,10)
60/4	0,12±0,01 (0,11-0,14)	2,77±0,57 (2,28-3,32)	0,63±0,09 (0,53-0,73)	3,07±0,17 (2,79-3,20)
60/6	0,13±0,01 (0,11-0,14)	1,87±0,23 (1,66-2,08)	0,64±0,04 (0,58-0,68)	3,22±0,27 (2,74-3,45)
p-valor (α=0,05)	0,001	0,005	0,014	0,023
t de Student	4,251	3,371	2,849	2,582

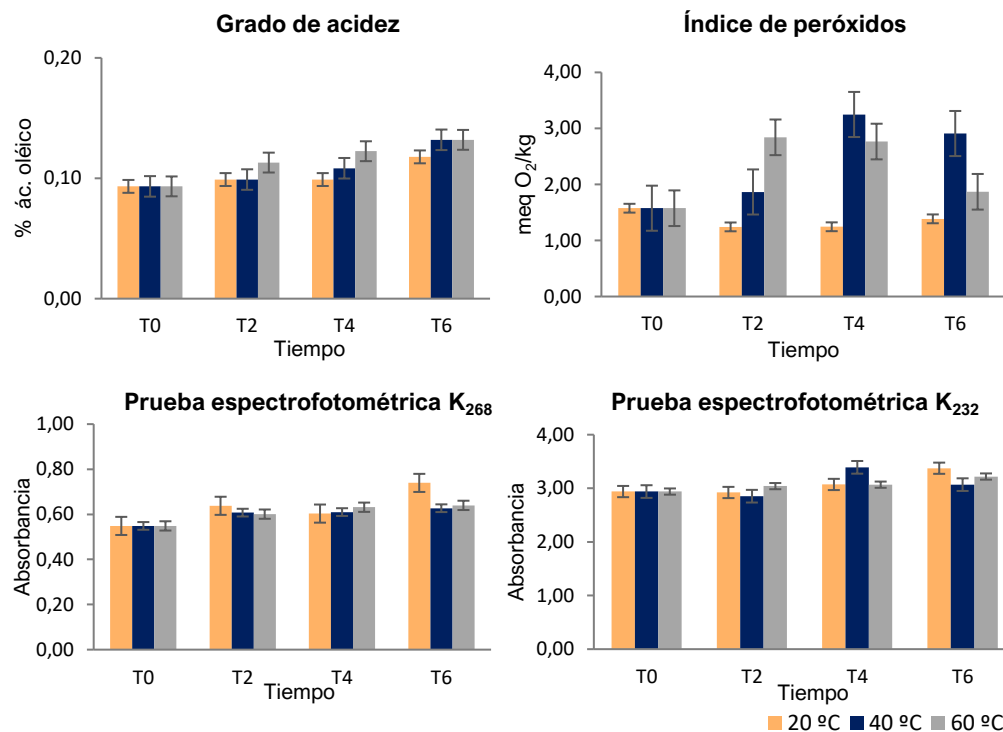


Figura 5.65. Influencia de los tratamientos en los parámetros fisicoquímicos de calidad del aceite de colza (COL).

5.3.2.1 Grado de acidez

El aceite de colza es producto de la refinación de la semilla de colza o canola, por lo que se trata de un aceite menos nutritivo y pobre en componentes saludables desde el punto de vista del consumo humano que otros como el aceite de oliva virgen extra. Si bien, es ampliamente utilizado en otras industrias como biodiesel [212]. Esto supone que, en la actualidad, no existan suficientes estudios de la influencia de la temperatura y tiempos de almacenamiento en partidas envasadas en PET para su consumo directo.

Sin embargo, en lo que al consumo humano se refiere, como se comentó con anterioridad, la gran parte de las investigaciones se hacen a través de frituras y es ahí donde se han encontrado estudios en los que otros autores señalan el aumento del grado de acidez a medida que se aumenta la temperatura y tiempo de exposición a condiciones extremas. En este caso, autores adquirieron aceite de colza refinado comercial en un local de Polonia y se sometió a temperaturas de fritura de 175 °C. Seguidamente se determinó

el grado de acidez y se observó el crecimiento lineal a medida que aumentaba la exposición. También se observó que el incremento en el grado de acidez fue mayor con respecto a otros aceites estudiados y se afirmó que podía deberse a la menor resistencia a cambios hidrolíticos por la presencia de un mayor porcentaje de grasas insaturadas [69].

Otro estudio, se centró en la estabilidad oxidativa del aceite de colza mediante la exposición a tiempos de almacenamiento de 12 meses después de realizar el test de horno Schaal (63 ± 1 °C/19 días). En relación a la discusión en este último ensayo, y teniendo en cuenta que no se hizo referencia al resultado de la muestra control puesto que comenzó a evaluar los resultados a partir del primer mes de almacenamiento, en este caso se produjo un incremento del grado de acidez de 0,17 mg KOH/g a 0,33 mg KOH/g [70].

Si se observa ahora la Tabla 5.14, los tratamientos aplicados en el aceite COL mostraron diferencias estadísticamente significativas para la temperatura de 40 °C y 60 °C, con p-valor <0,05 de 0,001 en ambos casos. Los valores medios entre la muestra control y estos tratamientos fueron de 0,09-0,11 % y 0,09-0,13 %, respectivamente. Del mismo modo, si se observa la Figura 5.65, en la que se representa el tiempo de exposición frente al porcentaje de ácido oleico, se puede ver cómo el grado de acidez se incrementó desde las dos primeras semanas de exposición a 20 °C, 40 °C y 60 °C. No obstante, este incremento ha sido mayor para la temperatura 60 °C durante los tiempos de exposición de 2 y 4 semanas, siendo el tratamiento (40 °C/6 semanas) donde más se incrementó el porcentaje de acidez. A continuación, se detallan los porcentajes relativos de incremento del grado de acidez más destacados en relación a la temperatura y tiempo de exposición: 60 °C/2 semanas: 21,20 %; 60 °C/4 semanas: 31,32 %; 40 °C/6 semanas: 41,48 %; 60 °C, 6 semanas: 41,45 %.

Observando la Figura 5.65 y los porcentajes anteriores, temperatura 40 °C y tiempo de exposición de 6 semanas parece ser el tratamiento que más afectó al incremento de acidez del aceite COL, ligeramente por encima de 60 °C/6 semanas. Aunque este estudio no se trata de un estudio similar a los citados anteriormente, los resultados concuerdan en que los tratamientos aplicados de temperatura y tiempo incrementan el grado de acidez de forma significativa.

No obstante, otros autores estudiaron la estabilidad del aceite de colza enriqueciéndolo con terbutilhidroquinona (TBHQ), incluyendo la comparación con el aceite de colza sin tratar y el aceite de colza pretratado en microondas. Los tres aceites fueron sometidos a condiciones posteriores de almacenamiento de 10 semanas a 60 °C [213]. El aceite de colza sin tratar experimentó un incremento del grado de acidez a medida que avanzaban las semanas de exposición a esta temperatura. En este caso, no se experimentaron cambios importantes tras 2 semanas de almacenamiento, aunque el crecimiento fue lineal a partir de la semana 3. Los resultados fueron 0,52-0,61 mg KOH/g y 0,52-0,68 mg KOH/g, con 17,31 % y 30,77 % de incremento de porcentaje del grado de acidez en este ensayo para 4 y 6 semanas, respectivamente. Estas diferencias son

ligeramente inferiores a las obtenidas en el presente estudio, pudiendo deberse a la cantidad de muestra utilizada. Estos autores utilizaron 1000 mL, mientras que en el presente estudio fueron 100 mL. La influencia de los tratamientos pudo ser más severa en cantidades más pequeñas de muestra. Si bien, ambos resultados confirman el incremento del grado de acidez tras la aplicación de tratamientos similares.

Finalmente, tras la aplicación de los tratamientos a COL mostraron valores de índice de ácido inferiores al límite dispuesto en la Norma Codex Stan 210-1999 para aceites refinados establecido en 0,133 % [140]. Sin embargo, COL superó este límite en los tratamientos a 6 semanas para todas las temperaturas, donde se obtuvieron valores analizados entre 0,11 % y 0,14 %, teniendo en cuenta los valores mínimos y máximos.

5.3.2.2 Índice de peróxidos

La influencia de los tratamientos sobre el índice de peróxidos en el aceite COL fue estadísticamente significativa para los tres rangos de temperaturas, siendo el p-valor de 0,005 a 20 °C, 40 °C y 60 °C (Tabla 5.14).

En la Figura 5.65 puede observarse el incremento del índice de peróxidos con las temperaturas 40 °C y 60 °C. No ocurrió lo mismo con la temperatura de 20 °C, cuyo índice disminuyó con el paso de las semanas. Esta evidencia fue observada por otros autores que se citaron anteriormente y que también emplearon tratamientos similares para el aceite de colza. En este caso, sometieron a aceite de colza con diferentes grados de refinación a determinados rangos de temperatura, luz, humedad y almacenamiento, siendo este último un periodo de 6 meses. La muestra de aceite refinado de colza almacenada en oscuridad a 25 °C y 80 % de humedad experimentó un descenso del índice de peróxidos de 0,79 a 0,39 al cumplir un mes y medio. Pasado este tiempo, el índice de peróxidos se incrementó progresivamente hasta llegar al final del estudio [71].

En este sentido, como ya se comentó anteriormente, los peróxidos están relacionados con los hidroperóxidos o compuestos primarios de oxidación. Esto explica un crecimiento acelerado cuando COL es sometido a temperaturas más severas de 40 °C y 60 °C en semanas intermedias de 2 y 4 para luego descender levemente en 6 semanas. Cuando esto se produce, los compuestos primarios de oxidación o hidroperóxidos se transforman en compuestos secundarios de oxidación tales como aldehídos o cetonas [71,214], justificando el descenso del índice de peróxidos. Este hecho ha ocurrido para este estudio concreto, es decir, no hay un patrón térmico definido ni un tiempo exacto para que el índice de peróxidos comience a descender. Esto va a depender de múltiples factores entre los que van a predominar la cantidad de muestra utilizada en el análisis, la naturaleza propia del aceite, perfil de ácidos grasos, contenido en antioxidantes o la resistencia a la oxidación, por lo que no se puede afirmar con certeza cuándo se va a producir esta

transformación [43,71]. Resultados similares se obtuvieron para el aceite de maíz en el Estudio B, sin embargo, no fue el caso de ningún aceite de semillas del Estudio A.

Del análisis de los resultados, cabe destacar las diferencias correspondientes al incremento del índice de peróxidos tras la aplicación de los tratamientos con respecto a los valores medios de la muestra control: 60 °C/2 semanas: 80,29 %; 40 °C/4 semanas: 106,15 %; 40 °C/6 semanas: 84,58 %.

De nuevo, son los tratamientos térmicos más severos los que producen más oxidación del aceite COL y, por lo tanto, mayor incremento del índice de peróxidos. Este hecho también coincide con lo estudiado por los autores que estudiaron la estabilidad del aceite de colza enriqueciéndolo con terbutilhidroquinona (TBHQ), incluyendo la comparación con el aceite de colza sin tratar y el aceite de colza pretratado en microondas. Los tres aceites fueron sometidos a condiciones posteriores de almacenamiento de 10 semanas a 60 °C [213]. El aceite de colza sin tratar experimentó un incremento del índice de peróxidos a medida que avanzaban las semanas de exposición a esta temperatura. En este caso, los resultados fueron 1,22 mmol/kg para la muestra control y 8,46 mmol/kg, 40,84 mmol/kg y 44,42 mmol/kg, para 2, 4 y 6 semanas de almacenamiento a 60 °C, respectivamente. Si bien, aquí no se produjo un descenso del índice de peróxidos tras 6 semanas como ocurrió en el presente estudio, aunque sí puede observarse un crecimiento más pausado entre 4 y 6 semanas. Esto puede concordar con lo descrito anteriormente en referencia a la transformación de los compuestos primarios en secundarios. Finalmente, las muestras de COL analizadas tras la aplicación de los tratamientos mostraron valores de índice de peróxidos inferiores a lo dispuesto en la Norma Codex Stan 210-1999, establecido en 10 meq O₂/kg [140].

5.3.2.3 Prueba espectrofotométrica (K₂₃₂ y K₂₆₈)

Si se observa la Tabla 5.14, sólo existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos para K₂₃₂ en 6 semanas, con un p-valor de 0,023. Sin embargo, para el K₂₆₈ existieron diferencias significativas en todos los tratamientos de temperatura y tiempos de exposición, resultando un p-valor en 2, 4 y 6 semanas de 0,006, 0,003 y 0,014, respectivamente.

En la Figura 5.65, puede verse que los incrementos en ambos coeficientes de extinción fueron ligeros y graduales, donde destacaron los siguientes porcentajes:

- K₂₃₂: 60 °C/2 semanas: 3,85 %; 40 °C/4 semanas: 15,38 %; 20 °C/6 semanas: 14,81 %.
- K₂₆₈: 20 °C/2 semanas: 16,26 %; 60 °C/4 semanas: 15,10 %; 20 °C/6 semanas: 34,77 %.

Al igual que ha ocurrido en el análisis de las determinaciones anteriores donde se pudo observar la escasez actual de estudios de vida útil del aceite de colza, tampoco es

común por parte de la literatura estudiar la oxidación del aceite de colza mediante los coeficientes de extinción. Conviene recordar que en este estudio se tomó la determinación de realizar esta prueba para seguir un patrón de trabajo conjunto con el resto de los aceites analizados con el objetivo de concluir evidencias que pudieran resultar de interés en la investigación. Es por esto que diferentes autores llevan a cabo medidas de la oxidación a través de la estabilidad Rancimat o a través del índice de anisidina, el cual mide los compuestos secundarios de oxidación [70]; a través de la degradación de los tocoferoles y clorofilas [71] o a través de diferentes ensayos para analizar la capacidad antioxidante [215].

No obstante, de los resultados obtenidos para COL tras el análisis de los coeficientes K_{232} y K_{268} se pudo extraer que los tratamientos aplicados en este estudio fueron determinantes para el crecimiento de ambos coeficientes con respecto a los valores medios de la muestra control, siendo gradual en la mayoría de ellos y estadísticamente significativo según se citó al inicio de este apartado.

5.3.2.4 Análisis de la capacidad y de la actividad antioxidante

Antes de mostrar los resultados obtenidos para los diferentes análisis relacionados con los compuestos fenólicos de los aceites, es necesario hacer mención a las características de cada uno de estos ensayos teniendo en cuenta que, desde una visión global, se pueden encontrar dos subgrupos: actividad antioxidante y capacidad antioxidante. A continuación, se hace una breve descripción de cada uno de ellos [216–218]:

- a) Ensayos que determinan la actividad antioxidante.
 - DPPH: debido a la acción de antioxidantes que reducen el radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo.
 - ABTS: debido a la acción de antioxidantes que reducen el radical 2,2-azinobis (ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico).
- b) Ensayos que determinan la capacidad antioxidante.
 - FRAP: debido a la capacidad de un compuesto para reducir iones férricos Fe^{3+} a ferrosos Fe^{2+} .
 - Fenoles totales a través del método Folin-Ciocalteu: debido a la capacidad de los compuestos fenólicos para reducir iones Mo^{6+} incluidos en el Folin-Ciocalteu. Se obtiene el contenido total de polifenoles que tiene una sustancia.

La capacidad antioxidante consiste en la determinación de agentes antioxidantes que provocan un daño oxidativo a un medio oxidable. Este daño reducido o inhibido tiene lugar en presencia de antioxidantes. Hay que destacar que esta inhibición se considera directamente proporcional a la actividad antioxidante que presenta la muestra. Asimismo, con el fin de darse sentido a los resultados obtenidos y poder correlacionar los diferentes ensayos de antioxidantes realizados, en la Tabla 5.15 se detallan algunas de las

características más importantes, así como las ventajas e inconvenientes que presentan cada uno de estos ensayos [216,217]:

Tabla 5.15. Características de los diferentes ensayos de antioxidantes estudiados.

	DPPH	ABTS	FRAP	Folin-Ciocalteu
Principio del método	Reacción con radical orgánico	Reacción con catión radical orgánico	Reacción con complejo Fe ³⁺	Reacción con complejo Mo ⁶⁺
Mecanismo de reacción	Transferencia de átomo de hidrógeno y un único electrón	Transferencia de átomo de hidrógeno y un único electrón	Transferencia de un único electrón	Transferencia de un único electrón
Producto final	Decoloración	Decoloración	Coloración	Coloración
Lectura (nm)	517	734	593	765
pH de trabajo	5-9	3-9	3,6	10 aprox.
Polaridad de antioxidantes	Hidrofóbico (sólo disolventes orgánicos)	Hidrofóbico y lipófilo	Hidrofílico (sólo en solución acuosa)	Hidrofílico
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> -Sencillez. -Rapidez. -Rentabilidad. -Baja sofisticación. -Optimización. -Resultados significativos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Sencillez. -Rentabilidad. -Gran variedad de sustancias antioxidantes. -Amplio rango de pH. -Solución estable. 	<ul style="list-style-type: none"> -Sencillez. -Rapidez. -Rentabilidad. -Baja sofisticación. -Multidisciplinar. -Solución estable. 	<ul style="list-style-type: none"> -Simplicidad. -Robustez. -Reproducibilidad.
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> -Condiciones críticas (T^a, tiempo de reacción). -Solución sensible. -Subestimación (propiedades antioxidantes de extractos fenólicos extraídos de elementos pretatados con boro o borato). 	<ul style="list-style-type: none"> -No tiene relevancia biológica (ABTS es artificial; no se encuentra en alimentos ni sistemas biológicos). -Sobreestimación (presencia de compuestos fenólicos con potenciales redox bajos). -Incertidumbre de reacción final. 	<ul style="list-style-type: none"> -Condiciones experimentales críticas (T^a, pH). -Baja especificidad. -Sobreestimación (agentes reductores no antioxidantes). -Posibilidad de precipitación de reactivos de tinción (errores de interpretación). 	<ul style="list-style-type: none"> -Condiciones críticas (T^a, pH, tiempo de reacción). -Baja especificidad. -Sobreestimación (agentes reductores no fenólicos).

Seguidamente y centrando la discusión en el aceite COL, se expresan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos para este aceite en cuestión (Tabla 5.16). También se representa a continuación la influencia de los tratamientos en los resultados obtenidos para el aceite COL (Figura 5.66). Si se observa la Tabla 5.16, no se obtuvieron fenoles totales para el aceite COL, por lo que no se representó gráficamente este ensayo en la Figura 5.66. Es necesario indicar que el aceite COL proviene del producto de la refinación de semillas de colza, por lo que la concentración en compuestos fenólicos en el aceite refinado disminuye drásticamente al quedar retenidos en este proceso de refinación. Esto puede explicar resultados obtenidos.

Tabla 5.16. Resultados de los análisis de antioxidantes del aceite de colza (COL).

Tratamiento (°C/Semanas)	DPPH ¹ (% inhibición)	ABTS ² (% inhibición)	Fenoles totales (mg ác. gal./kg)	FRAP ³ (mmol Fe (II)/g)
Control	1,45±0,63 (0,31-2,67)	12,44±1,31 (10,52-14,22)	n.d. ⁴	192,15±43,86 (114,86-305,08)
20/2	1,41±0,47 (0,32-2,22)	7,85±3,19 (3,46-11,54)	n.d.	143,14±20,07 (114,29-172,48)
20/4	1,39±0,61 (0,62-2,47)	1,88±0,91 (0,72-3,75)	n.d.	92,90±5,15 (83,09-100,18)
20/6	1,55±0,90 (0,15-2,61)	18,90±6,32 (12,50-28,20)	n.d.	111,56±6,02 (106,67-120,66)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,986	0,072	-	0,000
t de Student	0,017	1,832	-	7,492
Control	1,45±0,63 (0,31-2,67)	12,44±1,31 (10,52-14,22)	n.d.	192,15±43,86 (114,86-305,08)
40/2	2,24±0,79 (1,27-3,80)	6,29±1,79 (3,46-9,09)	n.d.	144,74±12,21 (122,56-168,31)
40/4	1,45±0,37 (0,77-2,00)	2,30±0,77 (1,30-3,46)	n.d.	106,26±13,48 (96,13-131,82)
40/6	1,69±0,73 (0,77-3,53)	12,39±2,59 (4,65-15,41)	n.d.	114,78±4,00 (107,58-120,66)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,021	0,000	-	0,000
t de Student	2,378	5,735	-	7,435
Control	1,45±0,63 (0,31-2,67)	12,44±1,31 (10,52-14,22)	n.d.	192,15±43,86 (114,86-305,08)
60/2	2,62±0,42 (2,06-3,01)	5,34±1,23 (4,18-7,65)	n.d.	142,43±13,44 (118,50-168,61)
60/4	1,73±0,33 (1,23-2,31)	2,59±0,81 (1,73-4,62)	n.d.	132,81±20,28 (116,12-179,85)
60/6	1,41±0,90 (0,00-2,76)	14,11±1,01 (13,08-15,55)	n.d.	121,85±5,89 (114,91-131,43)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,004	0,000	-	0,000
t de Student	2,994	5,102	-	7,035

¹DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo. ²ABTS: 2,2-azinobis (ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico). ³FRAP: Ferric Reducing Antioxidant Power. ⁴n.d.: no detectado.

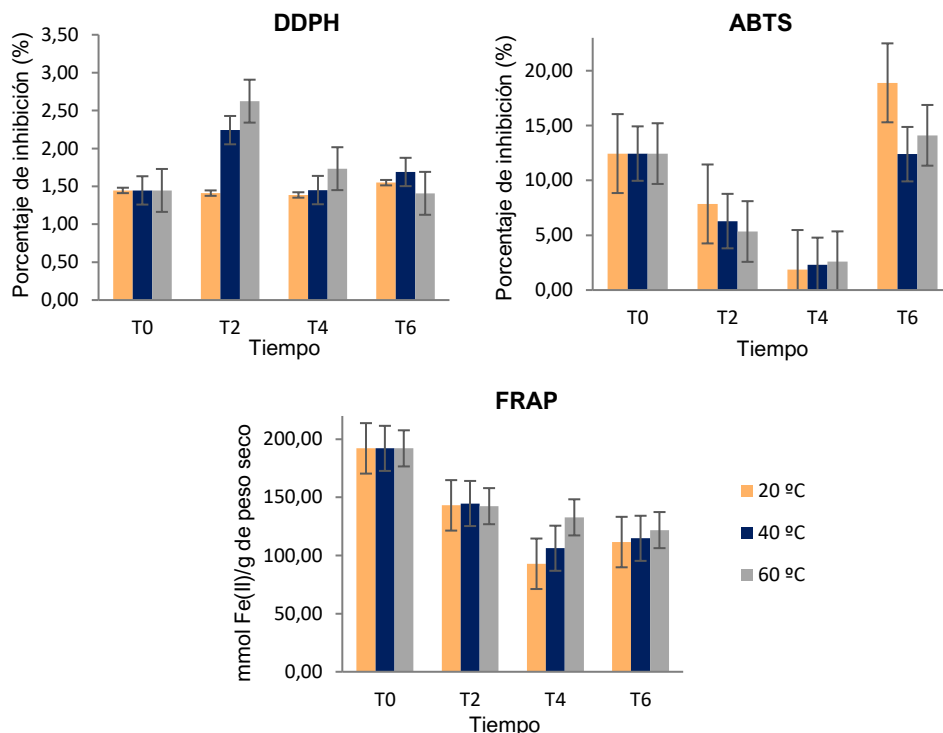


Figura 5.66. Influencia de los tratamientos en los antioxidantes del aceite de colza (COL).

5.3.2.4.1 DPPH

Si se observa la Tabla 5.16, la influencia de los tratamientos no supuso diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de la muestra control y el tratamiento térmico a 20 °C. Si embargo, si se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 40 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,021 y 0,004, respectivamente. El porcentaje de inhibición medio para la muestra control resultó 1,45 %. Este valor se vio incrementado con mayor diferencia para 20 °C/2 semanas, 40 °C/6 semanas y 60 °C/6 semanas en 1,55 %, 2,24 % y 2,62 %, respectivamente.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.66, se aprecia como el tiempo de exposición de 2 semanas fue el que produjo un mayor incremento en el porcentaje de inhibición de DPPH, coincidiendo con las temperaturas de 40 °C y 60 °C. Del análisis de los resultados se observó que el mayor incremento en porcentaje relativo con respecto a la muestra control tras 2 y 4 semanas de exposición fue a la temperatura de 60 °C con

81,39 % y 19,83 %, respectivamente. Tras 6 semanas de exposición, el tratamiento que más aumentó fue 40 °C, con 16,81 %.

Como se comentaba en apartados anteriores, la literatura actual no contempla al aceite de colza para los análisis destinados a pretratamientos de temperatura y tiempos de exposición y almacenamiento desde un punto de vista de envasado para consumo. En el caso del ensayo de DPPH para la determinación de la actividad antioxidante del aceite de colza tiene otros fines tales como efectos de los diferentes procesos de refinado [219] o enriquecimiento de este tipo de aceites con ésteres de ácidos sinápico, ferúlico y cafeico [215]. Esto último viene a reafirmar el menor valor nutricional del aceite de colza que se comentaba con anterioridad.

En esta línea, otros autores estudiaron la estabilidad del aceite de colza enriqueciéndolo con terbutilhidroquinona (TBHQ). En este estudio se incluyó la comparación con el aceite de colza sin tratar y el aceite de colza pretratado en microondas. Los tres aceites fueron sometidos a condiciones posteriores de almacenamiento de 10 semanas a 60 °C [213]. El aceite de colza sin tratar experimentó un incremento de la actividad antioxidante en DPPH tras una semana y media de tratamiento, hecho que podría concordar con los resultados obtenidos en el Estudio C (incremento tras 60 °C/2 semanas). Además, estos autores experimentaron que el descenso de la actividad antioxidante comenzó con el paso de las semanas, algo que concuerda con los resultados obtenidos para la temperatura de 60 °C del presente estudio. Este hecho sostiene que temperaturas elevadas y tiempos de almacenamiento prolongados en el aceite COL disminuyeron la actividad antioxidante del aceite.

5.3.2.4.2 ABTS

Si se observa la Tabla 5.16, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C 40 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,072 a 20 °C y 0,000 a 40 °C y 60 °C. El porcentaje de inhibición de la muestra control fue 12,44 % y se redujo en el punto más bajo (20 °C, 40 °C y 60 °C, 4 semanas) en 1,88 %, 2,30 % y 2,59 %, respectivamente. En el tiempo de exposición de 6 semanas las tres temperaturas aplicadas incrementaron el porcentaje de inhibición hasta igualar o superar el resultado de la muestra control.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.66, se aprecia un descenso del porcentaje de inhibición con respecto a la muestra control en el tiempo de exposición de 2 y 4 semanas, coincidiendo además con los tres rangos de temperaturas. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control fue para 60 °C/2 semanas con 57,10 % y para 20 °C/4 semanas con 84,83 %, mientras el incremento más destacado se encontró en el tratamiento a 60 °C/6 semanas con 51,84 %.

Los resultados obtenidos en este estudio para 2 y 4 semanas de almacenamiento en COL a 20 °C concordaron con los obtenidos por otros autores que realizaron planteamientos similares con tiempos de almacenamiento de 3 y 6 meses y temperaturas de 4 °C y 25 °C. Los resultados que obtuvieron para 3 meses a 25 °C fue un incremento destacable de la actividad radical ABTS, disminuyendo considerablemente el porcentaje de inhibición [220]. Sin embargo, se observaron valores superiores después de los tratamientos de 6 semanas de exposición. Según otros autores, esto podría atribuirse al hecho de que el radical ABTS genera valores más elevados al considerar tanto compuestos hidrosolubles como liposolubles [221]. Además, es importante tener en cuenta la posible sobreestimación reportada por otros autores con respecto a la presencia de compuestos fenólicos con bajos potenciales redox [216,217].

5.3.2.4.3 FRAP

Si se observa la Tabla 5.16, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C 40 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000 en todos los casos. En este sentido, el resultado de los valores medios de la muestra control fue de 192,15 mmol Fe(II)/g, mientras que el mayor descenso con respecto a la temperatura se produjo en 20 °C/4 semanas, 40 °C/4 semanas y 60 °C/6 semanas con valores de 92,90 mmol Fe(II)/g, 106,26 mmol Fe(II)/g y 121,85 mmol Fe(II)/g, respectivamente.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.66, se aprecia un descenso de la actividad antioxidante a medida que aumentan los tratamientos. Del análisis de los resultados se observó que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control en los diferentes tiempos de exposición fue para 60 °C/2 semanas, 20 °C/4 semanas y 20 °C/6 semanas con 25,87 %, 51,65 % y 41,94 %, respectivamente. La disminución de la actividad antioxidante a medida que se incrementó la temperatura en los tratamientos en el aceite COL es un hecho observado por otros autores que llevaron a cabo estudios de fritura con aceite de colza. Los valores de FRAP cambiaron significativamente por este motivo, manifestando que los componentes antioxidantes hidrófilos determinados en este ensayo eran térmicamente inestables [222].

5.3.2.5 Estabilidad Rancimat

Se realizó la prueba de estabilidad Rancimat en el aceite COL según lo dispuesto en la Norma ISO 6886:2016 [147], tras la aplicación de los tratamientos. En la Tabla 5.17 se expresan los resultados en horas que se han obtenido de este ensayo. Como se puede apreciar se produjeron diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de la muestra control y las muestras sometidas a los tratamientos. En este caso, se obtuvo un p-valor para 20 °C de 0,004 y para 40 °C y 60 °C de 0,000. La mayor disminución de la

estabilidad oxidativa del aceite COL tratado con respecto a la muestra control se obtuvo para 2 y 4 semanas a 60 °C y para 6 semanas a 40 °C, con los siguientes valores: 4,85-4,65 h, 4,85-4,06 h y 4,85-4,24 h, respectivamente.

En la Figura 5.67 se representan los valores obtenidos en horas del ensayo Rancimat. En este sentido, si se observa la figura se puede apreciar el aumento de la oxidación del aceite COL a medida que aumentan los tratamientos. En términos de porcentaje, este descenso en la estabilidad del aceite COL se encontró en los tratamientos anteriormente indicados con unos valores de 12,65 %, 12,68 % y 16,32 %, respectivamente. Como también puede observarse, fueron las muestras a temperatura de 40 °C las que más decrecieron linealmente en términos de estabilidad oxidativa. A la temperatura de 60 °C se produjo un descenso pronunciado tras 2 semanas, mientras que a 20 °C el descenso fue más ligero en todos los tiempos de almacenamiento.

Este descenso en la estabilidad de los aceites COL a medida que aumenta el tiempo y la temperatura de exposición ha sido una evidencia encontrada en la literatura. Autores que realizaron el método de horno Schaal descrito anteriormente, observaron un descenso de la estabilidad del aceite de colza del 36 % tras 12 meses de almacenamiento [70]. Aunque no hicieron referencia a la muestra control para poder comparar los resultados, tratamientos similares a los que se realizaron en el presente estudio produjeron los mismos efectos negativos sobre la resistencia a la oxidación del aceite COL.

Tabla 5.17. Resultados del ensayo Rancimat en el aceite de colza (COL).

Tratamiento (°C/Semanas)	Horas	Tratamiento (°C/Semanas)	Horas	Tratamiento (°C/Semanas)	Horas
Control	4,85±0,13 (4,59-5,06)	Control	4,85±0,13 (4,59-5,06)	Control	4,85±0,13 (4,59-5,06)
20/2	4,78±0,07 (4,70-4,86)	40/2	4,51±0,06 (4,42-4,56)	60/2	4,24±0,09 (4,17-4,42)
20/4	4,65±0,29 (4,05-4,79)	40/4	4,28±0,24 (4,05-4,67)	60/4	4,24±0,14 (4,03-4,40)
20/6	4,65±0,05 (4,56-4,69)	40/6	4,06±0,06 (3,97-4,15)	60/6	4,29±0,27 (3,77-4,49)
p-valor (α=0,05)	0,004	p-valor (α=0,05)	0,000	p-valor (α=0,05)	0,000
t de Student	3,116	t de Student	5,751	t de Student	6,234

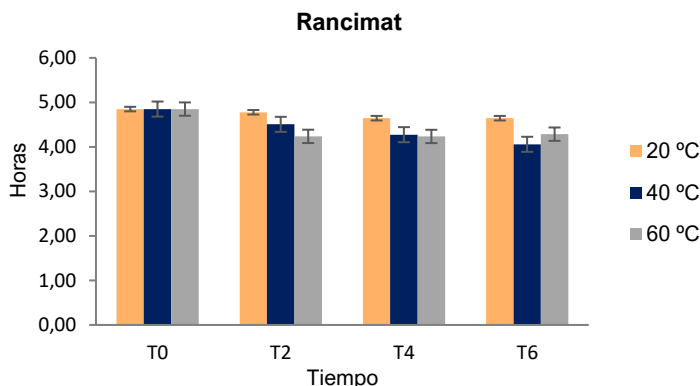


Figura 5.67. Influencia de los tratamientos en la estabilidad oxidativa del aceite de colza (COL) mediante la prueba Rancimat.

5.3.2.6 Análisis sensorial

Este ensayo se realizó según lo descrito en el Reglamento (CEE) nº 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42]. A modo de recordatorio se indica que el aceite COL no está incluido dentro de los aceites reglamentados en dicha normativa pero que, con el fin de seguir un protocolo, se llevó a cabo mediante esta técnica al igual que el resto de los aceites incluidos en el Estudio C.

Mediante un gráfico radial se representa en la Figura 5.68 los resultados obtenidos por los catadores en las diferentes sesiones. La puntuación se hizo en una escala de 0 a 10, siendo 0 ausencia y 10 la máxima intensidad detectada del descriptor. Observando la figura en el sentido de las agujas del reloj en primer lugar, se encuentra el tipo de frutado (“verde” o “maduro”), seguido por el descriptor positivo con mayor puntuación, para terminar en la parte izquierda con aquellos defectos detectados.

El aceite COL, producto de un proceso de refinación de semillas, carece de complejidad sensorial. No obstante, aunque han sido pocos los descriptores encontrados, éstos concuerdan con los descritos por otros autores que han llevado a cabo estudios de análisis sensorial de aceites de colza [214]. Algunos de estos descriptores citados son:

- “Dulce”: sabor básico simulado por el azúcar.
- “Nuez”: sabor asociado a las nueces frescas.
- “Madera”: sabor asociado a la madera fresca, seca o cortada.
- “Tostado”: sabor asociado a los aceites tostados.

Estos descriptores se pueden asociar a los descriptores encontrados en el presente estudio (Figura 5.68), siendo: “dulce”, “nuez”, “frutos secos”, “madera seca”, “hierba seca” y “tostado”, “quemado”. Si bien, esta última nota sensorial que fue descrita por los autores como descriptor positivo, en el presente estudio se asocia a un defecto como consecuencia del propio calentamiento de las muestras. Es necesario recordar que la normativa seguida para la realización de este ensayo está enfocada a aceites de oliva vírgenes cuyo proceso de elaboración contempla temperaturas bajas como índice de calidad.

El hecho de que el aceite COL carezca de complejidad sensorial ha permitido extraer información relevante en el presente estudio. A continuación, se describen los resultados más destacados del análisis sensorial de las muestras de COL sometidas a los tratamientos:

a) Ausencia de descriptores

Que aparecieran pocos matices sensoriales en el aceite COL ha permitido a los catadores detectar defectos sensoriales que pudieron estar asociados a la aplicación de los tratamientos. Si se observa la Figura 5.68, la aparición de “quemado” fue inexistente en las muestras control y en los tratamientos a 20 °C. Sin embargo, tras la aplicación de los tratamientos a 40 °C, se detectó este defecto con una puntuación de 0,5 para 2 y 4 semanas y 0,6 para 6 semanas de exposición. A 60 °C, los valores para 2, 4 y 6 semanas fueron 1,3, 1,5 y 1,6, respectivamente.

Del mismo modo que el defecto “quemado” los catadores detectaron otro defecto asociado al “plástico” que no fue detectado en las muestras control y en los tratamientos a 20 °C. Este defecto encontrado en la fase gustativa del ensayo fue descrito nuevamente en los tratamientos a 40 °C, con valores de 1,1 para 2 y 4 semanas y 1,2 para 6 semanas de exposición. Fue en los tratamientos a 60 °C donde este defecto detectado se incrementó en un 81,81 %, 145,45 % y 208,33 % con respecto a los valores obtenidos para las mismas semanas a 40 °C. Los valores a 60 °C fueron 2,0, 2,7 y 3,7, respectivamente.

b) “Dulce”

Si se observa la Figura 5.68, se puede apreciar como el descriptor que los catadores marcaron con más intensidad fue el “dulce”. Este descriptor mantuvo similares puntuaciones tras la aplicación de los tratamientos con valores que oscilaron entre 4,6-5,4 en los tratamientos a 40 °C/4 semanas y 20 °C/2 semanas, respectivamente. Como excepción se encuentra el tratamiento a 60 °C/6 semanas, donde la intensidad descendió hasta un valor de 4,0 coincidiendo con el incremento a esa temperatura del descriptor “plástico” citado anteriormente. Este intercambio en los catadores del descriptor “dulce” por el defecto “plástico” puede estar justificado.

Si bien, este descriptor no es característico de un aceite refinado de semillas. Es necesario hacer mención en este punto a la composición del envase descrita en la Tabla 4.2. Como se puede apreciar formaldehído, acetaldehído y etilenglicol forman

parte del proceso de elaboración del envase. La literatura determina que estos compuestos químicos se caracterizan por tener un sabor dulce. Concretamente, el etilenglicol utilizado en el proceso de polimerización del PET se caracteriza por tener este sabor dulce [223].

Otros autores han estudiado la migración de este compuesto procedente del envase de PET a alimentos tales como el yogur. En este caso, los tratamientos fueron 4 °C, 25 °C y 45 °C y almacenamiento de 4 meses. Los resultados determinaron un incremento lineal de etilenglicol en el alimento en 16, 25 y 52 días de almacenamiento y 25 °C de temperatura de 1,4 mg/L, 1,7 mg/L y 1,9 mg/L, respectivamente. Las mismas condiciones, pero modificando la temperatura a 45 °C dieron como resultado 2,2 mg/L, 2,5 mg/L y 2,8 mg/L, respectivamente. Finalmente, es necesario hacer mención de este estudio que la muestra control no presentó etilenglicol [224]. Del mismo modo, estos autores determinaron que botellas PET originales contenedoras de medios acuosos mostraron mayor permeabilidad y migración de etilenglicol que botellas PET tratadas con nanocompuestos [225].

Este hecho confirma que el sabor dulce encontrado en las muestras de COL con mucha mayor intensidad que en el resto de aceites analizados en el Estudio C, puede ser efecto de la migración del envase de PET al aceite de diferentes compuestos tales como aldehído, formaldehído o etilenglicol.

c) Intensidad de frutado y otros descriptores positivos

Si se observa la Figura 5.68, la intensidad de “frutado maduro” obtenido de los valores medios de la muestra control fue inferior a la encontrada en las muestras con tratamientos. Éstas últimas, mostraron resultados similares para 2 y 4 semanas de tratamientos a excepción de las muestras a 60 °C que obtuvieron una intensidad ligeramente superior. Sin embargo, el mayor cambio de intensidad tras la aplicación de tratamientos se observó en el periodo de exposición a 60 °C/6 semanas con un valor respecto a 60 °C/2 semanas de 1,8-2,7, respectivamente.

Lo mismo sucedió con los descriptores de “frutos secos” y “hierba seca”. Ambos disminuyeron su intensidad o desaparecieron a medida que se incrementó la temperatura y el tiempo de exposición. En el caso de los frutos secos, la intensidad disminuyó con los tratamientos a 60 °C entre las semanas 2 y 6 de 2,9 a 1,3, mientras que el descriptor hierba seca desapareció con el tratamiento a 60 °C/2 semanas y el tratamiento a 40 °C/4 semanas.

Finalmente, si se observa la Figura 5.68, se produjo un estrechamiento de la intensidad en detrimento del “frutado” y descriptores positivos y a favor del incremento de defectos sensoriales en el tiempo de exposición de 6 semanas. Esta observación general de la pérdida de atributos positivos tras la aplicación térmica a las muestras durante determinados tiempos de exposición, concuerda con lo observado por otros autores que realizaron observaciones en los cambios de aromas en aceites de colza tras la aplicación de diferentes tratamientos térmicos. Estos

autores mostraron la disminución de la intensidad de atributos positivos entre muestras no calentadas y calentadas [214].

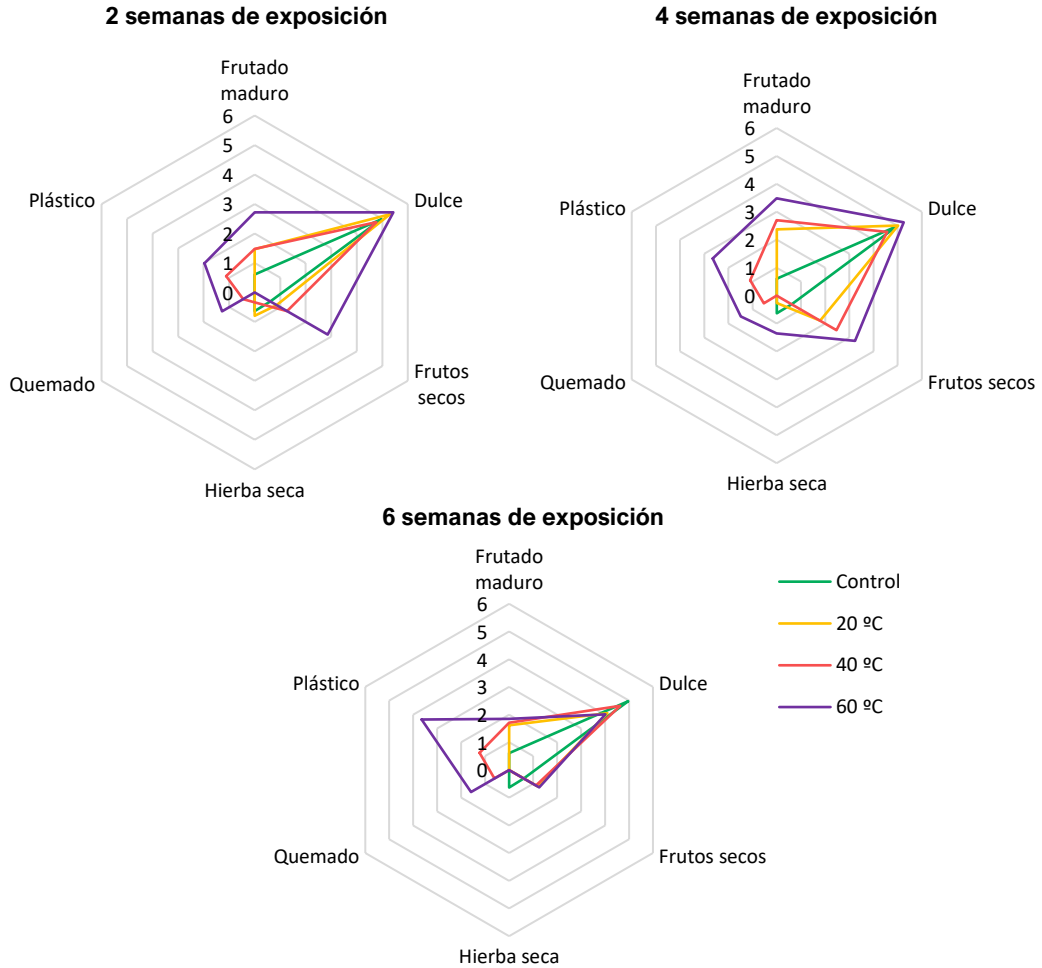


Figura 5.68. Análisis sensorial del aceite de colza (COL).

5.3.2.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis, se muestran las bandas de absorción de los espectros FT-IR correspondientes a las muestras de aceite de colza (COL) tanto de la muestra control como de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento correspondientes a este Estudio C. No obstante, la descripción de estas bandas de absorción de los espectros FT-IR se han agrupado para todos los aceites analizados en este estudio (COL, AZ y AVE), puesto que la identificación de las diferentes bandas guarda similitud entre las distintas grasas vegetales. A continuación, se detalla en la Tabla 5.18 las diferentes bandas de absorción para cada tipo de aceite que, a su vez, se han obtenido de acuerdo con lo descrito por la bibliografía.

Tabla 5.18. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en los aceites de colza y oliva.

Pico/banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Vibración	Tipo de aceite	Referencia
3700-3100	OH	Estiramiento	Oliva	[226]
Otros en este rango: 3473	C=O	Estiramiento carbonilo	Oliva	[227]
3010-3007	=C-H	Estiramiento	Colza Oliva	[228] [227,229]
Otros en este rango: 3007	C-O	Estiramiento	Colza	[230]
2951	-C-H (CH₃)	Estiramiento asimétrico	Oliva	[229]
2937	H-C=C	Estiramiento	Colza	[231]
2924-2852	-C-H (CH₂)	Estiramiento simétrico y asimétrico	Colza	[228,230,231]
1850-1550	C=O	Estiramiento	Colza Oliva	[230,231] [227,229]
Otros en este rango: 1746	C-O	Estiramiento	Colza	[228]
1653	-C-H (CH ₂)	Estiramiento	Oliva	[229]
1650	-C=C	Estiramiento	Colza	[228]

Tabla 5.18. Información sobre bandas de absorción y vibraciones en los diferentes grupos funcionales determinados en los aceites de colza y oliva. (Continuación)

Pico/banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Vibración	Tipo de aceite	Referencia
1465-1373	-C-H (CH₂)	Flexión	Colza Oliva	[228,231] [227,229]
Otros en este rango:				
1458	-C-H (CH ₂)	Flexión asimétrica	Colza	[230]
1454	C-H	Estiramiento	Colza	[231]
1420	=C-H	Flexión	Colza	[228]
1377	=C-H	Flexión	Oliva	[229]
1375	-C-H (CH ₃)	Flexión simétrica	Colza	[228]
1373	-C-H (CH ₃)	Flexión simétrica	Colza	[230]
1240-1110	C-O	Estiramiento	Colza Oliva	[228,230,231] [227,229]
966-914	-HC=CH-	Flexión fuera del plano	Colza Oliva	[228] [229]
1000-800	C-H	Deformación	Oliva	[226]
Otros en este rango:				
722	-CH ₂	Balaceo	Oliva	[227]
721	-CH ₂	Balaceo	Colza Oliva	[228] [229]
720	C-H	Balaceo	Colza	[231]
690	-HC=CH-	Flexión fuera del plano	Colza	[228]

Igualmente, la Figura 5.69 muestra la superposición de espectros obtenidos tanto de la muestra control como de las muestras sometidas a los tratamientos. Además, se han detallado los picos infrarrojos destacados en la bibliografía (de forma sombreada). La descripción de los grupos funcionales identificados en COL incluyó el pico 3010 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento de los dobles enlaces cis C-H; el pico 2924 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento asimétrico del C-H metileno; el pico 2856 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento simétrico del C-H metileno; el pico 1746 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del éster C=O; el pico 1650 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento cis C=C; el pico 1420 cm⁻¹, correspondiente a la flexión del cis CH₂ del enlace C=C; el pico 1465 cm⁻¹, correspondiente a la flexión del C-H metileno; el pico 1375 cm⁻¹, correspondiente a la flexión simétrica del C-H metilo; los picos 1240 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹ y 1110 cm⁻¹, correspondientes al estiramiento del éster C-O; el pico 721 cm⁻¹, correspondiente al balanceo de C-H; el pico 966 cm⁻¹, correspondiente a la flexión de los enlaces trans del C=C y, finalmente, el pico en forma de hombro a 690 cm⁻¹, es correspondiente a la flexión CH de los enlaces cis C=C [228].

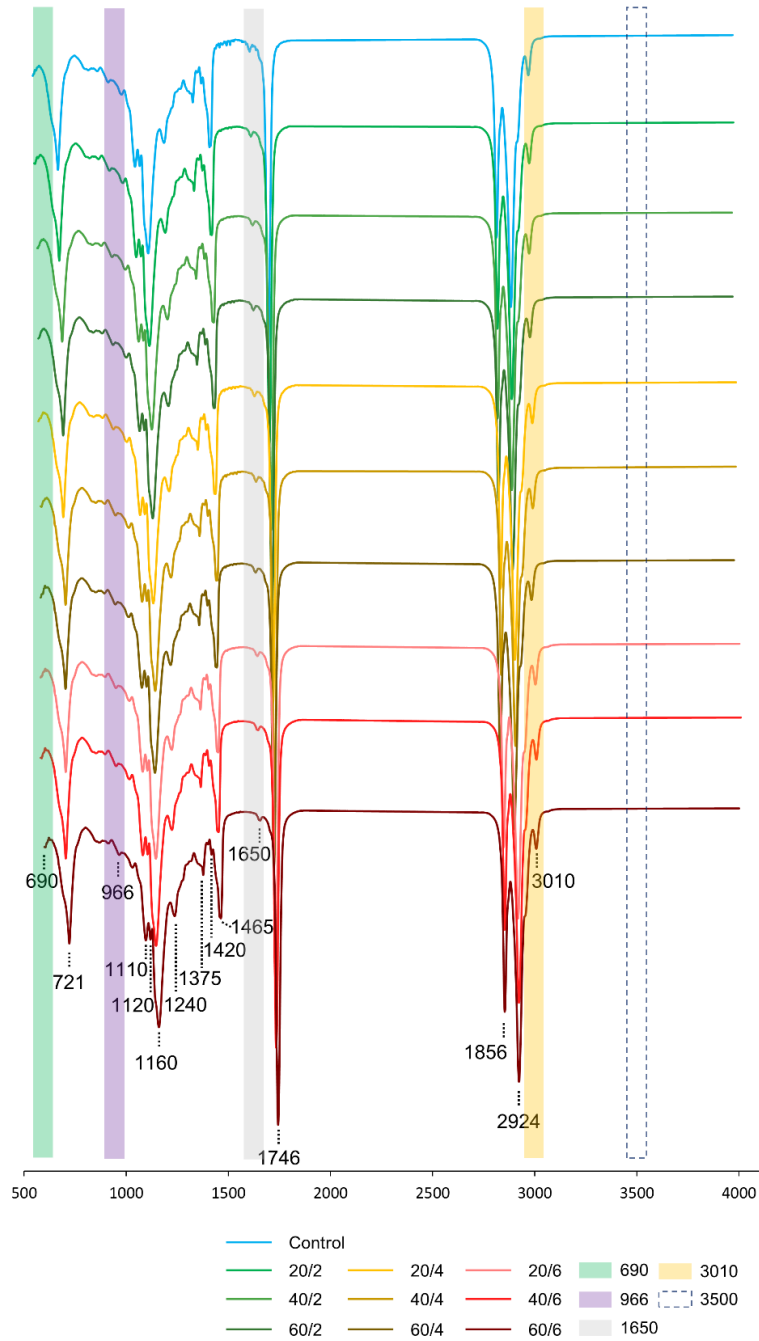


Figura 5.69. Superposición de espectros de las muestras de COL (transmitancia). Estudio C. Se incluyen los picos infrarrojos descritos por la bibliografía (expresados en cm^{-1}) y se somborean los más destacados. Donde: 20/2 y resto, hacen referencia en primer lugar a la temperatura y seguidamente al tiempo de exposición.

En relación a los picos sombreados en la Figura 5.69, otros autores que estudiaron la caracterización del aceite de colza sometiendo además a las muestras a diferentes tratamientos térmicos y de exposición, como son a 60 °C durante 6/12 h y 1, 2, 4 y 6 días, experimentaron diferentes cambios en los espectros. En este caso, el pico 3500 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del O-H y relacionado con la oxidación de lípidos por la formación de hidroperóxidos, experimentó un incremento a medida que los tratamientos fueron más severos. El pico 3010 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de los dobles enlaces cis C-H, experimentó una disminución por un posible agotamiento de los enlaces cis. El pico 1650 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento cis C=C, experimentó una disminución seguido de un aumento al comienzo de los tratamientos y desapareció en procesos de oxidación avanzados por la posible pérdida neta de los cis C=C, dando lugar a una isomerización generada de los enlaces trans C=C. Esto explicó el incremento observado de la banda alrededor del pico 1675 cm^{-1} y la posible superposición con las bandas de aldehídos y cetonas a 1730 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} , resultantes de los hidroperóxidos. Finalmente, el pico 966 cm^{-1} correspondiente a la flexión de los enlaces trans del C=C y asociado a la vibración de grasas trans, experimentó un aumento considerable al mismo tiempo que el pico 690 cm^{-1} , correspondiente a la flexión CH de los enlaces cis C=C, experimentó un descenso cuando los tratamientos fueron más severos. Esto pudo explicar la conversión de cis C=C a trans C=C en aceites de colza con cantidades altas de ácidos grasos insaturados expuestos a elevadas temperaturas, siendo vulnerables a la isomerización térmica y la degradación [228].

Con el objetivo de establecer una comparativa entre los resultados aportados por estos autores y los resultados obtenidos en este estudio, se representa en la Figura 5.70 los picos anteriormente destacados. Esta representación se trata de una ampliación de la Figura 5.69, en la cual son inapreciables los cambios producidos por los diferentes tratamientos. En esta nueva figura se representan todos los resultados dispuestos en orden de tiempos de exposición. Además, se incluyen los picos más próximos identificados en este estudio en comparación de los dispuestos por los autores citados.

Si se observa la Figura 5.70, el pico 3500,54 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del O-H y relacionado con la oxidación de lípidos [228], no presentó alteraciones tras la aplicación de los tratamientos. De ahí que fuera inapreciable en la Figura 5.69. Esto puede estar explicado por la baja concentración en ácidos grasos libres que presenta COL al ser un producto procedente de refinación.

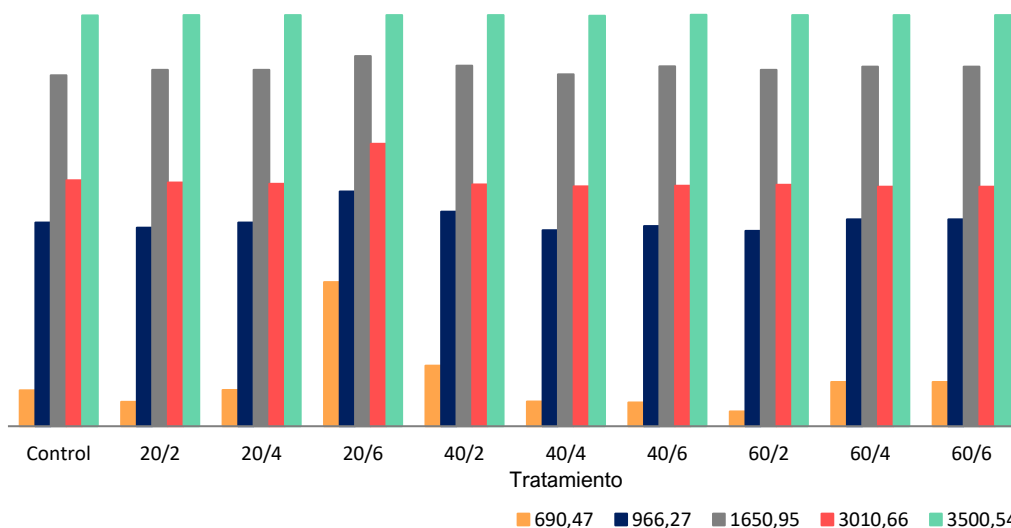


Figura 5.70. Influencia de los tratamientos en los picos infrarrojos del aceite COL medidos en FT-IR. Se representan aquellos picos seleccionados por la literatura como sensibles a cambios por diferentes tratamientos (expresados en cm^{-1}).

Los picos $3010,66 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento de los dobles enlaces cis C-H, $1650,95 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento cis C=C, $966,27 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la flexión de los enlaces trans del C=C y $690,47 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la flexión CH de los enlaces cis C=C [228], sufrieron un patrón de alteraciones similar principalmente en las exposiciones más severas a 6 semanas en el caso de las temperaturas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y en las exposiciones a 4 semanas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del pico $3010,66 \text{ cm}^{-1}$, se produjo un leve descenso durante todo el tratamiento a excepción del tratamiento a $20 \text{ }^\circ\text{C}/6$ semanas, donde se incrementó de manera notable. El pico $1650,95 \text{ cm}^{-1}$, no sufrió excesivas alteraciones destacando nuevamente los tratamientos de 6 semanas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, el patrón observado por los autores anteriores con respecto al comportamiento de los picos $966,27 \text{ cm}^{-1}$ y $690,47 \text{ cm}^{-1}$ no se cumplió en este estudio, puesto que ambos picos mostraron un patrón similar de comportamiento frente a los tratamientos, siendo más severas las alteraciones en el último con incrementos en los tratamientos de 6 semanas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y de 4 semanas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Si bien, es necesario indicar que en el estudio de los autores citados sometieron a las muestras a 6 días de tratamientos, mientras que en este estudio el tiempo más breve fueron 2 semanas. Ellos experimentaron cambios que no se pudieron extrapolar a este estudio, no obstante, sirvieron para identificar posibles tendencias de los diferentes picos. Como ejemplo, el pico $3010,66 \text{ cm}^{-1}$, sí experimentó el mismo descenso a $60 \text{ }^\circ\text{C}/2$ semanas, lo mismo que ocurrió con el pico $690,47 \text{ cm}^{-1}$, el cual disminuyó drásticamente a $60 \text{ }^\circ\text{C}/2$ semanas tal y como fue citado por estos autores [228].

5.3.3 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del aceite de oliva

A continuación, se detallan los resultados obtenidos para el aceite de oliva (AZ). Además, se discute la influencia de los tratamientos con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados, así como evaluar la posible influencia del envase de PET desde el punto de vista de la migración de compuestos plásticos al aceite.

A continuación, en la Tabla 5.19 se expresan los resultados obtenidos en los análisis de acidez, peróxidos y prueba espectrofotométrica realizados, y en la Figura 5.71 se representa gráficamente la influencia de los tratamientos en estos parámetros de calidad del aceite AZ.

Tabla 5.19. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva (AZ).

Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
			K ₂₆₈	K ₂₃₂
Control	0,18±0,01 (0,17-0,18)	2,41±0,18 (2,07-2,50)	0,26±0,01 (0,25-0,29)	1,90±0,14 (1,84-2,08)
20/2	0,18±0,01 (0,17-0,20)	2,55±0,61 (1,66-3,31)	0,32±0,03 (0,29-0,36)	1,98±0,14 (1,90-2,16)
20/4	0,18±0,01 (0,17-0,20)	2,69±0,23 (2,48-2,91)	0,33±0,01 (0,31-0,35)	2,13±0,04 (2,06-2,16)
20/6	0,18±0,01 (0,17-0,20)	3,04±0,34 (2,48-3,33)	0,35±0,02 (0,32-0,37)	2,25±0,06 (2,14-2,32)
p-valor (α=0,05)	0,930	0,058	0,168	0,004
t de Student	0,089	2,083	1,458	3,457
Control	0,18±0,01 (0,17-0,18)	2,41±0,18 (2,07-2,50)	0,26±0,01 (0,25-0,29)	1,90±0,14 (1,84-2,08)
40/2	0,17±0,01 (0,17-0,20)	4,28±0,43 (3,73-4,97)	0,30±0,03 (0,28-0,32)	2,20±0,05 (2,15-2,21)
40/4	0,17±0,01 (0,17-0,20)	4,02±0,21 (3,74-4,16)	0,34±0,01 (0,33-0,36)	2,51±0,12 (2,31-2,64)
40/6	0,19±0,01 (0,17-0,20)	4,01±0,35 (3,73-4,58)	0,39±0,04 (0,35-0,45)	2,55±0,08 (2,41-2,63)
p-valor (α=0,05)	0,749	0,000	0,003	0,001
t de Student	0,327	4,648	3,707	4,214
Control	0,18±0,01 (0,17-0,18)	2,41±0,18 (2,07-2,50)	0,26±0,01 (0,25-0,29)	1,90±0,14 (1,84-2,08)
60/2	0,17±0,00 (0,17-0,20)	3,39±0,17 (3,31-3,75)	0,35±0,01 (0,33-0,36)	2,21±0,07 (2,06-2,25)
60/4	0,18±0,02 (0,17-0,20)	2,70±0,23 (2,48-2,91)	0,46±0,01 (0,44-0,47)	2,43±0,08 (2,40-2,50)
60/6	0,20±0,00 (0,20-0,20)	2,15±0,31 (1,66-2,50)	0,52±0,02 (0,48-0,53)	2,21±0,04 (2,14-2,26)
p-valor (α=0,05)	0,638	0,123	0,002	0,001
t de Student	0,481	1,648	3,968	4,278

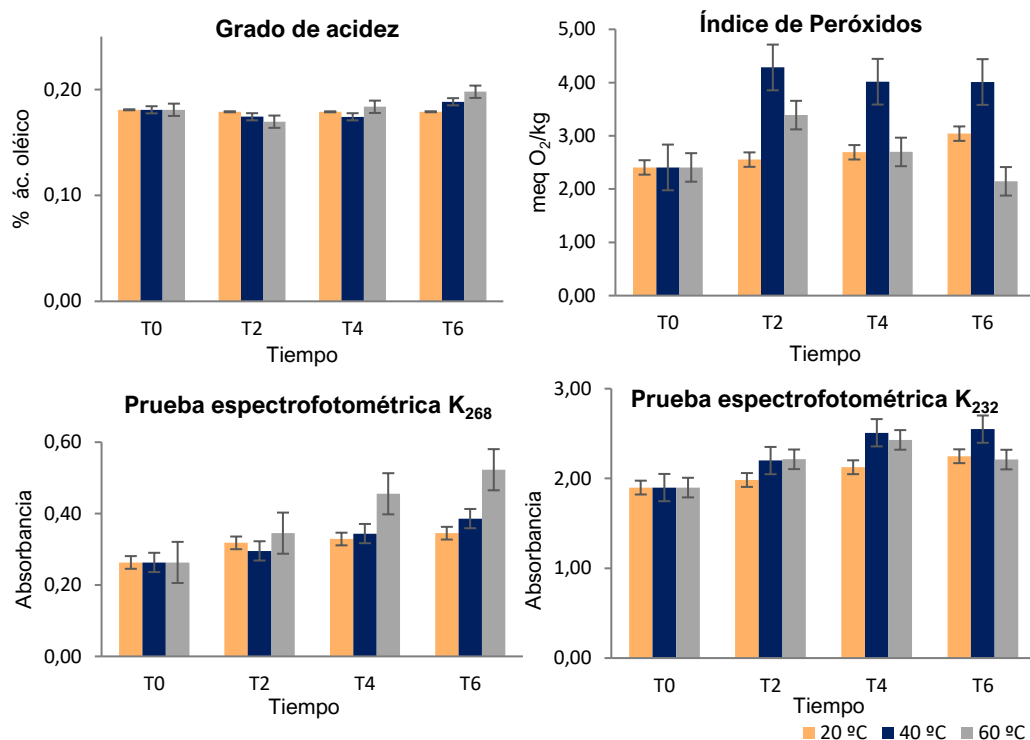


Figura 5.71. Influencia de los tratamientos en los parámetros fisicoquímicos de calidad del aceite de oliva (AZ).

Se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42]. No obstante, conviene recordar que el aceite de oliva, producto de la mezcla de aceite de oliva refinado y aceite de oliva virgen, como el caso de AZ, no está incluido dentro de esta normativa para el cumplimiento del análisis sensorial, ya que esta reglamentación contempla sólo aceites de oliva vírgenes para este análisis. Con el objeto de seguir un patrón de trabajo, AZ se analizó de la misma forma que los aceites de oliva vírgenes para todas las determinaciones, aunque no se contempla de aquí en adelante la discusión de los resultados orientada al cumplimiento de la categoría comercial para el caso del análisis sensorial.

5.3.3.1 Grado de acidez

Si se observa la Tabla 5.19, los tratamientos aplicados en el aceite AZ no mostraron diferencias estadísticamente significativas tras la aplicación de los tratamientos. La mayor diferencia fue observada en el tratamiento más extremo (60 °C/6 semanas) donde esta diferencia entre los valores medios de la muestra control y dicho tratamiento fue de 0,18-0,20 % (expresado en porcentaje de ácido oleico).

En la Figura 5.71, se puede ver cómo el grado de acidez se mantuvo prácticamente constante durante la aplicación de los tratamientos. A pesar de esto, en términos de porcentaje relativo, los cambios destacados que se observaron en relación a la temperatura y tiempo de exposición fueron: 20 °C/2 semanas: 20,88 % (disminución); 40 °C/2 semanas: 19,19 % (disminución); 60 °C/2 semanas: 17,50 % (disminución).

Al igual que sucede para los diferentes aceites de semillas estudiados, el aceite AZ suele ser utilizado en procesos de fritura en cocina, ya que gran parte de su composición es aceite refinado de oliva. Por lo tanto, la mayoría de la literatura relacionada con este tipo de aceite está enfocada en estudios de estabilidad frente a procesos térmicos elevados y no en condiciones de temperaturas y almacenamientos prolongados para consumo en crudo [59,69]. En este sentido, los resultados obtenidos en el presente estudio no sólo no concuerdan con los obtenidos por los autores que hacen ensayos de altas temperaturas, sino que además sólo se observa un pequeño incremento en el tratamiento más severo mencionado anteriormente. Estos autores observaron incrementos de acidez más elevados tras someter a los aceites a procesos de fritura con temperaturas superiores a los 150 °C.

Finalmente, el aceite AZ no cambió de categoría y cumplió con la legislación tras la aplicación de los tratamientos, la cual refleja un valor para el grado de acidez de $\leq 0,8$, [42].

5.3.3.2 Índice de peróxidos

La influencia de los tratamientos sobre el índice de peróxidos en el aceite AZ fue estadísticamente significativa para la temperatura de 40 °C, siendo el p-valor de 0,000, mientras que la temperatura a 20 °C se aproximó con un grado de significación de 0,058. La mayor diferencia de valores medios para cada rango de temperatura fue a 20 °C/6 semanas, 40 °C/2 semanas y 60 °C/2 semanas. Estos resultados se incrementaron con respecto al valor medio de la muestra control (2,41 meq O₂/kg) en 3,04 meq O₂/kg, 4,28 meq O₂/kg y 3,39 meq O₂/kg, respectivamente. El índice de peróxidos se incrementó tras la aplicación de todos los tratamientos con respecto a la muestra control a excepción del tratamiento más severo (60 °C/6 semanas). En este tratamiento se obtuvo un resultado de 2,15 meq O₂/kg (Tabla 5.19).

En términos de porcentaje, si se observa la Figura 5.71, el mayor incremento se produjo para la temperatura a 40 °C en todos los tiempos de exposición, alcanzando su mayor porcentaje en las primeras 2 semanas, con un 78,00 %. Este incremento con respecto a los valores medios de la muestra control se redujo levemente en las 4 y 6 semanas siguientes con 66,88 % y 66,64 %, respectivamente. En el caso del tratamiento a 60 °C, también fue superior el incremento del índice de peróxidos tras 2 semanas, con un 40,83 % sobre la muestra control. Del mismo modo, comenzó a descender en la cuarta y sexta semana con un 12,09 % sobre la muestra control y un 10,82 % por debajo de la muestra control, respectivamente. Por último, el tratamiento a 20 °C no dejó de aumentar el índice de peróxidos a medida que fueron transcurriendo las semanas, siendo el mayor porcentaje de incremento con respecto a la muestra control con un 26,36 % en la sexta semana.

Como ya se ha comentado en anteriores ocasiones en el análisis de los resultados para esta determinación, la transformación de los compuestos primarios de oxidación o hidroperóxidos en compuestos secundarios de oxidación (tales como aldehídos o cetonas) tras la exposición térmica a las muestras, va a depender de diversos factores [43,71,214]. Si se observa de nuevo la Figura 5.71, parece ser que el índice de peróxidos alcanza su máximo nivel tras 2 semanas de tratamientos para 40 °C y 60 °C, y seguidamente comienza a descender; mientras que a 20 °C sigue aumentando hasta el final, indicando que aún no ha tenido lugar dicha transformación.

Si bien, estos resultados no concuerdan con las evidencias detectadas por otros autores. Éstos utilizaron aceite de oliva refinado como muestra control en un estudio de mejora de estabilidad, mediante la adición de diferentes elementos antioxidantes y bajo condiciones de 60 °C y 48 días de almacenamiento. En este caso, la muestra control resultó con un valor de índice de peróxidos de 5 meq O₂/kg, mientras que, en 2, 4 y 6 semanas el índice de peróxidos se incrementó hasta 11 meq O₂/kg, 31 meq O₂/kg y 73 meq O₂/kg [79]. Esto sugiere varios puntos de vista: por un lado, la influencia de la temperatura y el tiempo de almacenamiento confirmó que se incrementó el índice de peróxidos con respecto a la medida control y, por otro lado, en el presente estudio el índice de peróxidos a 60 °C tuvo un pico máximo en 2 semanas y comenzó a descender a medida que transcurrió el tiempo de almacenamiento. Ésto puede ser debido a la mayor presencia de compuestos primarios de oxidación procedentes de la fracción de aceite de oliva virgen que comprende la mezcla con aceite de oliva refinado y la ausencia de esta fracción en el estudio citado que solo analizaron aceite de oliva refinado. No obstante, conviene añadir que los valores de índice de peróxidos obtenidos tras los tratamientos parecen ser excesivamente elevados para un producto que procede directamente de la refinación y que debería estar exento de compuestos altamente oxidables.

Finalmente, los tratamientos aplicados al aceite AZ no influenciaron al índice de peróxidos establecido por la legislación, quedando todos los resultados por debajo de ≤15 meq O₂/kg [42].

5.3.3.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})

Si se observa la Tabla 5.19, existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos en todos los casos para K_{232} y K_{268} , a excepción del tratamiento a 20 °C y 2 semanas para K_{268} . Estas diferencias con respecto a los valores medios de muestra control (1,90) fueron mayores en K_{232} a 20 °C/6 semanas, 40 °C/6 semanas y 60 °C/4 semanas, con valores de 2,25, 2,55 y 2,43, respectivamente. En K_{268} , el resultado de la muestra control fue de 0,26, mientras que las mayores diferencias se encontraron para todas las temperaturas tras 6 semanas de exposición, siendo los resultados 0,35, 0,39 y 0,52, respectivamente.

En la Figura 5.71, puede verse que los incrementos en ambos coeficientes de extinción fueron ligeros y graduales, a excepción del tratamiento más severo (60 °C/6 semanas) en K_{268} , donde fue más destacado. A continuación, se muestran los porcentajes relativos más destacados del incremento de ambos índices:

- K_{232} : 60 °C/2 semanas: 16,58 %; 40 °C/4 semanas: 32,15 %; 40 °C, 6 semanas: 34,27 %.
- K_{268} : 60 °C/2 semanas: 31,16 %; 60 °C/4 semanas: 73,10 %; 60 °C/6 semanas: 98,65 %.

El incremento en ambos coeficientes a medida que aumenta la severidad de los tratamientos es continuado a excepción del coeficiente K_{232} en el tratamiento más severo (60 °C/6 semanas), donde se produce una disminución. Esto podría estar relacionado con la transformación en compuestos secundarios de oxidación, ya que este coeficiente está intrínsecamente relacionado con el índice de peróxidos tal y como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, de los resultados obtenidos para AZ tras el análisis de los coeficientes K_{232} y K_{268} se pudo extraer que los tratamientos aplicados en este estudio fueron determinantes para el crecimiento de ambos coeficientes con respecto a los valores medios de la muestra control, siendo lineal en la mayoría de ellos y estadísticamente significativo según se citó al inicio de este apartado.

Ésto se corresponde con lo observado por otros autores que aplicaron tratamientos similares a aceite de oliva refinado exclusivamente [79]. En este caso, además del aumento de ambos coeficientes, se observó un crecimiento más elevado en K_{232} y más paulatino en K_{268} , correspondiéndose con los resultados que obtuvieron para el índice de peróxidos. Sin embargo, fue todo lo contrario a lo detallado en este estudio, donde el crecimiento de K_{232} a 60 °C fue menor que K_{268} , probablemente por la mayor presencia en compuestos primarios de oxidación.

Con respecto al cumplimiento de la legislación [42], el coeficiente K_{232} no se encuentra regulado para los aceites de oliva, mientras que el K_{268} tiene un valor límite de $\leq 1,15$. Así pues, el efecto de los tratamientos en AZ no supuso la superación de este límite.

5.3.3.4 Análisis de la capacidad y de la actividad antioxidante

Siguiendo misma la metodología de estudio que en el aceite anterior, se expresan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos para este aceite AZ (Tabla 5.20). También se representa a continuación la influencia de los tratamientos en los resultados obtenidos para el aceite AZ (Figura 5.72).

Tabla 5.20. Resultados de los análisis de antioxidantes del aceite de oliva (AZ).

Tratamiento (°C/Semanas)	DPPH ¹ (% inhibición)	ABTS ² (% inhibición)	Fenoles totales (mg ác. gal./kg)	FRAP ³ (mmol Fe (II)/g)
Control	30,74±2,21 (27,36-35,22)	40,51±1,82 (37,19-44,44)	237,13±20,41 (192,85-272,54)	854,45±80,27 (722,80-980,10)
20/2	33,69±1,63 (31,12-35,55)	32,84±3,73 (27,27-37,66)	193,32±21,11 (173,24-227,44)	710,16±100,58 (598,06-888,47)
20/4	29,47±0,87 (28,66-31,12)	25,81±2,93 (21,66-31,54)	233,48±27,44 (194,17-283,98)	556,65±34,66 (518,03-639,48)
20/6	31,32±1,38 (28,30-32,35)	41,85±2,70 (37,85-45,51)	169,60±10,51 (150,42-187,77)	576,91±17,90 (547,33-597,69)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,105	0,000	0,000	0,000
t de Student	1,651	4,929	5,315	7,956
Control	30,74±2,21 (27,36-35,22)	40,51±1,82 (37,19-44,44)	237,13±20,41 (192,85-272,54)	854,45±80,27 (722,80-980,10)
40/2	33,82±1,61 (31,60-36,3)	35,16±3,78 (29,15-39,54)	216,59±24,88 (186,32-247,84)	458,36±29,19 (413,61-513,47)
40/4	27,91±0,89 (27,12-29,74)	27,16±1,49 (25,44-30,09)	282,17±32,78 (237,97-329,66)	540,50±19,20 (492,17-560,62)
40/6	30,39±0,82 (28,46-31,26)	43,35±1,71 (40,65-46,39)	159,79±11,48 (145,30-178,44)	586,88±34,94 (523,88-646,63)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,954	0,000	0,535	0,000
t de Student	0,058	4,014	0,624	9,145
Control	30,74±2,21 (27,36-35,22)	40,51±1,82 (37,19-44,44)	237,13±20,41 (192,85-272,54)	854,45±80,27 (722,80-980,10)
60/2	30,28±1,34 (28,75-32,39)	35,65±2,93 (29,87-37,23)	174,36±15,38 (162,12-220,04)	416,92±48,09 (362,91-522,66)
60/4	21,64±0,74 (20,49-22,34)	26,11±1,57 (23,55-29,36)	297,76±51,32 (217,07-385,56)	450,03±16,80 (421,18-469,12)
60/6	21,72±0,47 (21,00-22,40)	41,21±1,75 (40,21-43,89)	111,69±6,76 (102,41-119,81)	481,86±42,58 (416,98-537,67)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,000	0,001	0,006	0,000
t de Student	6,362	3,588	2,876	9,517

¹DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo. ²ABTS: 2,2-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico). ³FRAP: Ferric Reducing Antioxidant Power.

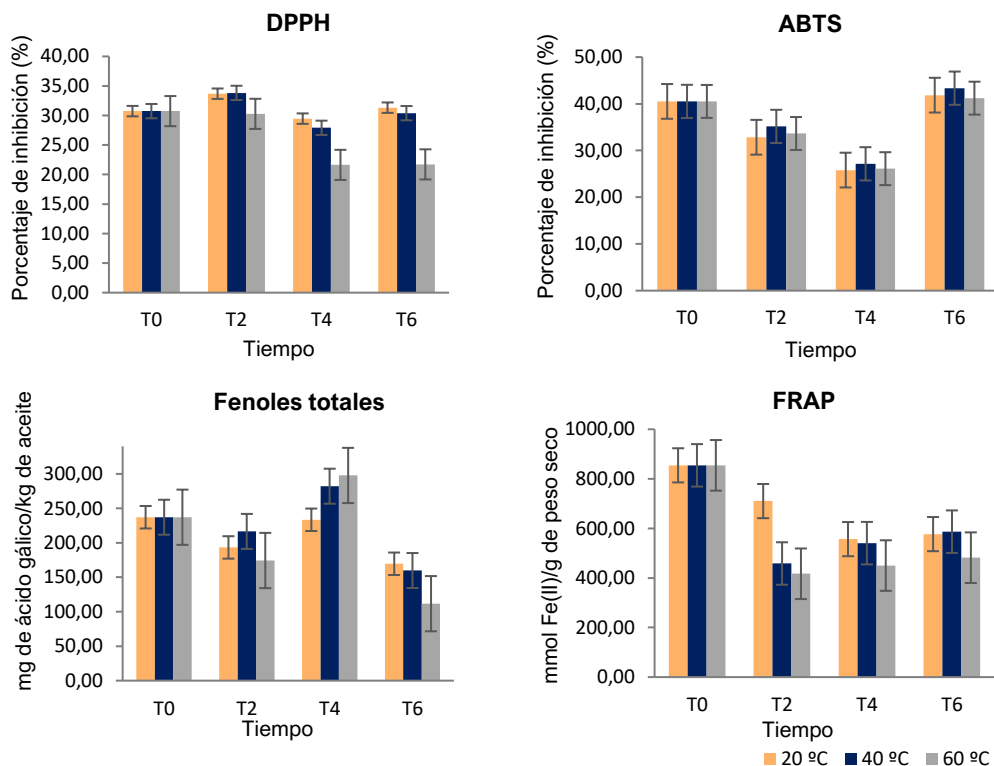


Figura 5.72. Influencia de los tratamientos en los antioxidantes del aceite de oliva (AZ).

5.3.3.4.1 DPPH

Si se observa la Tabla 5.20, la influencia de los tratamientos no supuso diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de la muestra control y los tratamientos térmicos a 20 °C y 40 °C. Si embargo, si se produjeron diferencias significativas para el tratamiento térmico a 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000. El porcentaje de inhibición medio para la muestra control resultó 30,74 %. Este valor se vio incrementado con mayor diferencia para 2 semanas en las tres temperaturas 20 °C, 40 °C y 60 °C, con valores de 33,69 %, 33,82 % y 30,28 %, respectivamente.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.72, se aprecia como el tiempo de exposición de 2 semanas fue el que produjo un mayor incremento en el porcentaje de inhibición de DPPH, coincidiendo con las temperaturas de 20 °C y 40 °C. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el mayor incremento en porcentaje relativo con respecto

a la muestra control fue tras 2 semanas de exposición a 40 °C con 10,02 %. Sin embargo, los resultados de este ensayo se mantuvieron estables o disminuyeron tras exponer a las muestras a tratamientos en 4 y 6 semanas, destacando el descenso con respecto al valor medio de la muestra control a 60 °C/4 semanas y 60 °C/6 semanas de 29,61 % y 29,39 %, respectivamente.

En el caso del ensayo de DPPH para la determinación de la actividad antioxidante del aceite de oliva, en la mayoría de los casos, la literatura contempla estudios destinados a frituras. En esta línea, autores utilizaron aceite de oliva para la fritura de patatas a 185 °C de temperatura durante 3-15 h de exposición. Los resultados obtenidos por estos autores no mostraron un patrón de crecimiento o descenso de la actividad antioxidante para este ensayo [60]. No obstante, otros autores llevaron a cabo el mismo proceso de fritura, en este caso a 200 °C/6 min de exposición. Los resultados obtenidos por estos autores fue de 0,35 g DPPH/kg para la muestra control, mientras que no se detectó actividad antioxidante después de los tratamientos. En este caso, se produjo un descenso de la actividad antioxidante a medida que se iba haciendo más severo el tratamiento [232]. Finalmente, otros autores repitieron el proceso de fritura a 180 °C/4 minutos y 80 repeticiones, dando lugar a un incremento significativo de la oxidación térmica y, por lo tanto, a una disminución considerable de la actividad antioxidante al final del proceso [61]. Estos últimos ensayos confirmaron un decrecimiento de la actividad antioxidante en presencia de tratamientos térmicos a diferentes exposiciones. En el presente estudio no se alcanzaron temperaturas tan elevadas, sin embargo, tratamientos menos severos que los analizados también confirmaron el descenso de la actividad antioxidante del aceite AZ.

5.3.3.4.2 ABTS

Si se observa la Tabla 5.20, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C 40 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000 a 20 °C y 40 °C y de 0,001 a 60 °C. El porcentaje de inhibición medio de la muestra control fue 40,51 % y se redujo en el punto más bajo (20 °C, 40 °C y 60 °C, 4 semanas) en 25,81 %, 27,16 % y 26,11 %, respectivamente. En el tiempo de exposición de 6 semanas las tres temperaturas aplicadas incrementaron el porcentaje de inhibición hasta igualar o superar el resultado de la muestra control.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.72, se aprecia un descenso del porcentaje de inhibición con respecto a la muestra control en el tiempo de exposición de 2 y 4 semanas, coincidiendo además con los tres rangos de temperaturas. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control fue para 20 °C/2 semanas en 18,94 % y para 20 °C/4 semanas en 36,29 %, mientras el incremento más destacado se encontró en el tratamiento a 40 °C/6 semanas en 7,00 %.

Los resultados obtenidos en este estudio para 2 y 4 semanas de almacenamiento en AZ a 20 °C son acordes con los obtenidos por otros autores que realizaron planteamientos similares con tiempos de almacenamiento de 3 y 6 meses y temperaturas de 4 °C y 25 °C. Los resultados que obtuvieron para 3 meses a 25 °C fue un incremento destacable de la actividad radical ABTS, disminuyendo considerablemente el porcentaje de inhibición [220]. No obstante, se registraron valores ligeramente superiores con respecto a la muestra control después de los tratamientos de 6 semanas de exposición. Según otros autores, esto podría atribuirse al hecho de que el radical ABTS produce valores más elevados al tener en cuenta tanto compuestos hidrosolubles como liposolubles [221]. Además, es relevante considerar la posible sobreestimación informada por otros autores en relación con la presencia de compuestos fenólicos con bajos potenciales redox [216,217].

5.3.3.4.3 Fenoles totales

Si se observa la Tabla 5.20, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000 y 0,006, respectivamente. El contenido en fenoles totales medido en la muestra control fue 237,13 mg de ácido gálico/kg de aceite y se redujo en el punto más bajo (20 °C, 40 °C y 60 °C, 6 semanas) en 169,60 mg de ácido gálico/kg de aceite, 159,79 mg de ácido gálico/kg de aceite y 111,69 mg de ácido gálico/kg de aceite, respectivamente. La aplicación de los tratamientos redujo el contenido total de fenoles al final del ensayo. No obstante, se produjo un crecimiento de contenido total de fenoles para todas las temperaturas tras 4 semanas de exposición.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.72, se aprecia un descenso del contenido total de fenoles con respecto a la muestra control en el tiempo de exposición de 2 y 6 semanas, coincidiendo además con los tres rangos de temperaturas. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control fue para 60 °C/2 semanas en 26,47 % y para 60 °C/6 semanas en 52,90 %, mientras el incremento más destacado se encontró en el tratamiento a 60 °C/4 semanas en 25,57 %.

Como se ha podido observar en el análisis de este ensayo, se produjo un pico de crecimiento del contenido total de fenoles tras 4 semanas de exposición, concretamente en las temperaturas más elevadas a 40 °C y 60 °C. Este crecimiento llegó incluso a superar al contenido total de fenoles inicial que presentaron las muestras control. Este hecho podría estar justificado según lo descrito en las características del método Folin-Ciocalteu en la Tabla 5.15. La presencia de agentes reductores no fenólicos que pueden aparecer en determinadas condiciones y crear una sobreestimación de los resultados [216,217].

Otros autores concretan aún más sobre este hecho, afirmando que se trata de un ensayo en el que se determinan grupos fenólicos compuestos y no individuales, siendo un método poco específico. Además, sugieren que la actividad antioxidante de estos compuestos depende de su estructura general, así como de la posición y tipo de grupos laterales, lo que se conoce como relación estructura-actividad (SAR). En este sentido, proponen tres criterios para explicar el efecto antioxidante mediante lo que se conoce como criterios de Bors (Figura 5.73):

- Presencia de un grupo catecol en el anillo B (Bors 1), que aumenta la estabilidad del radical antioxidante resultante.
- Presencia de un doble enlace 2,3 combinado con un grupo 4-oxo en el anillo C (Bors 2), que facilita la deslocalización de electrones.
- Presencia de grupos OH en las posiciones 3 y 5 en combinación con un grupo 4-oxo (Bors 3), que permite la deslocalización de electrones mediante enlaces de hidrógeno.

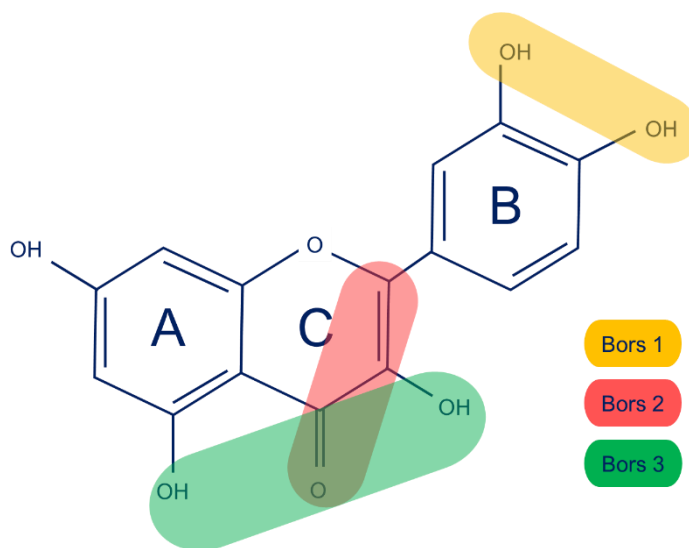


Figura 5.73. Relación estructura-actividad según los criterios de Bors. Esquema adaptado [233].

Sus estudios mostraron como resultado que los compuestos estándar de referencia analizados produjeron diferencias estadísticamente significativas en cuanto a la medición de la reducción de la capacidad antioxidante en lugar del contenido total en fenoles. Por lo tanto, el contenido fenólico de una muestra podría predecirse en función de las características estructurales de la misma, por lo que se debe considerar la diferencia entre diversos compuestos fenólicos cuando se miden los extractos, ya que estos pueden influir en la actividad ensayada [233].

Con respecto a los resultados obtenidos por otros autores del análisis de fenoles totales en procesos de frituras, a 185 °C/3-15 h de exposición, los valores de fenoles totales aumentaron linealmente con los tratamientos [60]; a 200 °C/6 minutos de exposición, los valores de fenoles totales disminuyeron [232] y a 180 °C/4 minutos y 80 repeticiones, los valores de fenoles totales también decrecieron con el aumento de la severidad de los tratamientos [61].

Teniendo en cuenta las observaciones de los diferentes autores analizados para este ensayo, cabe destacar que los resultados obtenidos de fenoles totales para el aceite AZ tras la aplicación de los tratamientos, se corresponden con la literatura en cuanto a la disminución de los mismos después los tratamientos térmicos. Además, podría justificarse el “falso” incremento del contenido total de fenoles tras la 4ª semana de exposición a 40 °C y 60 °C, por la sobreestimación de compuestos que podrían determinar una reducción de la capacidad antioxidante y no formar parte del contenido fenólico total.

5.3.3.4.4 FRAP

Si se observa la Tabla 5.20, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C 40 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000 en todos los casos. En este sentido, el resultado de los valores medios de la muestra control con respecto a la temperatura fue de 854,45 mmol Fe(II)/g, mientras que el mayor descenso se produjo en 20 °C/4 semanas, 40 °C/2 semanas y 60 °C/2 semanas con valores de 556,65 mmol Fe(II)/g, 458,36 mmol Fe(II)/g y 416,92 mmol Fe(II)/g, respectivamente.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.72, se aprecia un descenso de la actividad antioxidante a medida que aumentan los tratamientos. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control en los tres tiempos de exposición de 2, 4 y 6 semanas fue para la temperatura a 60 °C en todos los casos, con 46,36 %, 47,33 % y 43,61 %, respectivamente.

La disminución de la actividad antioxidante a medida que se incrementó la temperatura en los tratamientos en el aceite AZ es un hecho observado por otros autores. En este caso, la literatura está enfocada al enriquecimiento de aceites de oliva con diferentes extractos fenólicos y especias que alargan la vida oxidativa de los propios aceites. Así pues, el ensayo FRAP es utilizado para determinar la capacidad antioxidante de cada compuesto que se añade a los aceites. Si bien, autores que utilizaron diferentes especias en aceites de oliva determinaron una mejora de la capacidad antioxidante de aceites de oliva sometidos a frituras de 180 °C/10 min. Estos aceites disminuyeron la capacidad antioxidante tras la fritura sin la presencia de estos extractos [234].

5.3.3.5 Estabilidad Rancimat

Se realizó la prueba de estabilidad Rancimat en el aceite AZ según lo dispuesto en la Norma ISO 6886:2016 [147], tras la aplicación de los tratamientos. En la Tabla 5.21 se expresan los resultados en horas que se han obtenido de este ensayo. Como se puede apreciar se produjeron diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de la muestra control y las muestras sometidas a los tratamientos para 20 °C de 0,011 y para 40 °C de 0,000. La muestra control mostró un resultado de 9,79 h, mientras que la mayor disminución de la estabilidad oxidativa del aceite AZ tras aplicar los tratamientos a las tres temperaturas 20 °C, 40 °C y 60 °C correspondió tras 2 semanas de exposición con 8,89 h, 7,81 h y 8,26 h, respectivamente.

En la Figura 5.74 se representan los valores obtenidos en horas del ensayo Rancimat. En este sentido, si se observa la figura se puede apreciar el aumento de la oxidación del aceite AZ en las 2 primeras semanas de exposición y luego comienza una disminución de la oxidación en las siguientes 4 y 6 semanas. En términos de porcentaje, si se hace referencia al tiempo de exposición, este descenso en la estabilidad del aceite AZ se encontraron mayores diferencias para 2, 4 y 6 semanas en la temperatura de 40 °C con 20,22 %, 13,86 % y 11,31 %, respectivamente. En la Figura 5.74 puede observarse como esta temperatura fue la que más disminuyó en todos los tiempos de exposición.

Para este ensayo, la literatura suele utilizar el aceite de oliva en procesos de estabilidad oxidativa en frituras. Autores que analizaron la estabilidad del aceite de oliva en procesos de fritura a 180 °C/8 h, mostraron el descenso lineal de la estabilidad a medida que se incrementaba el tiempo de exposición térmica [235].

Tabla 5.21. Resultados del ensayo Rancimat en el aceite de oliva (AZ).

Tratamiento (°C/Semanas)	Horas	Tratamiento (°C/Semanas)	Horas	Tratamiento (°C/Semanas)	Horas
Control	9,79±0,92 (8,91-11,36)	Control	9,79±0,92 (8,91-11,36)	Control	9,79±0,92 (8,91-11,36)
20/2	8,89±0,53 (8,29-9,63)	40/2	7,81±0,53 (7,44-8,87)	60/2	8,26±0,30 (7,87-8,58)
20/4	9,14±0,72 (8,31-10,35)	40/4	8,43±0,63 (7,67-9,37)	60/4	8,73±0,43 (8,45-9,44)
20/6	9,51±0,46 (8,79-10,10)	40/6	8,68±0,20 (8,44-8,94)	60/6	9,07±0,52 (8,31-9,60)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,011	p-valor ($\alpha=0,05$)	0,000	p-valor ($\alpha=0,05$)	0,061
<i>t de Student</i>	2,709	<i>t de Student</i>	5,055	<i>t de Student</i>	1,952

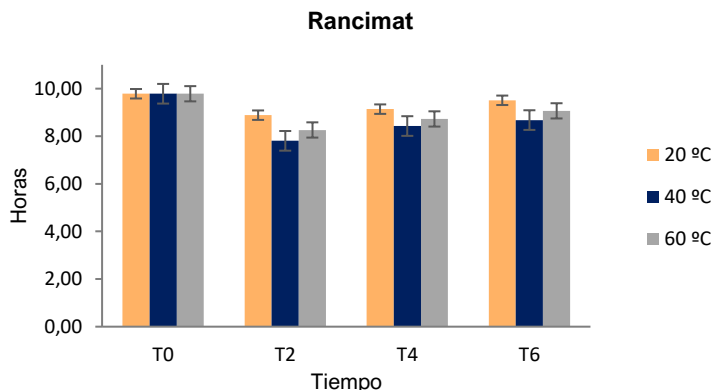


Figura 5.74. Influencia de los tratamientos en la estabilidad oxidativa del aceite de oliva (AZ) mediante la prueba Rancimat.

5.3.3.6 Análisis sensorial

Este ensayo se realizó según lo descrito en el Reglamento (CEE) n° 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42]. Al igual que el aceite COL, AZ no está incluido dentro de los aceites reglamentados en dicha normativa pero que, con el fin de seguir un protocolo, se llevó a cabo mediante esta técnica al igual que todos los aceites incluidos en este Estudio C. Mediante un gráfico radial se representa en la Figura 5.75 los resultados obtenidos por los catadores en las diferentes sesiones. La puntuación se hizo en una escala de 0 a 10, siendo 0 ausencia y 10 la máxima intensidad detectada del descriptor. Observando la figura en el sentido de las agujas del reloj en primer lugar, se encuentra el tipo de frutado (“verde” o “maduro”), seguido por el descriptor positivo con mayor puntuación, para terminar en la parte izquierda con aquellos defectos detectados.

El aceite AZ, producto de un proceso de refinación del aceite virgen lampante, presenta menor complejidad sensorial al incluir un pequeño porcentaje de aceite de oliva virgen en la composición final comercial. Asimismo, para añadir esta pequeña fracción se suele incluir aceite virgen en lugar de aceite de oliva virgen extra. Esto supone que, además de presentar menos complejidad sensorial, AZ contiene defectos sensoriales asociados a esta fracción virgen. No obstante, aunque AZ se ha caracterizado por tener baja calidad sensorial según lo detallado anteriormente, los descriptores que resultaron en AZ concuerdan con los descritos por otros autores. Si bien, algunos de ellos pertenecen a descriptores encontrados en COL (al ser también un aceite mayoritariamente refinado), tales como: “dulce”, “frutos secos”, “hierba seca” o “quemado” y que estuvieron descritos

similarmente por otros autores [214]. Otros descriptores proceden directamente del aceite de oliva virgen extra tales como: “amargo”, “picante”, “tomate”, “frutos secos”; así como los defectos de “atrojado”, “avinado”, “rancio” o “quemado” [236–238]. Es conveniente recordar que la normativa seguida para la realización de este ensayo está enfocada a aceites de oliva vírgenes cuyo proceso de elaboración contempla temperaturas bajas como índice de calidad. El hecho de que el aceite AZ tenga baja complejidad sensorial ha permitido extraer información relevante en el presente estudio junto al aceite COL. A continuación, se describen los resultados más destacados del análisis sensorial de las muestras de AZ sometidas a los tratamientos:

a) Baja complejidad sensorial

Que aparecieran pocos matices sensoriales en el aceite AZ ha permitido a los catadores detectar defectos sensoriales que pudieron estar asociados a la aplicación de los tratamientos. Si se observa la Figura 5.75, la aparición de “quemado” fue inexistente en las muestras control y en los tratamientos a 20 °C y 40 °C. Sin embargo, tras la aplicación de los tratamientos a 60 °C, se detectó este defecto con una puntuación de 0,8 en 2 semanas de exposición. Este defecto no fue detectado en tratamientos más severos a 4 y 6 semanas de exposición.

Del mismo modo que el defecto “quemado” los catadores detectaron otro defecto asociado al “plástico” que no fue detectado en las muestras control y en los tratamientos a 20 °C y 40 °C. Este defecto encontrado en la fase gustativa del ensayo apareció en el tratamiento más severo (60 °C/6 semanas) con un valor de 1,5. Tanto “quemado” como “plástico” podrían ser defectos asociados al incremento de temperatura y tiempo de exposición tras aplicar los tratamientos.

b) “Dulce”

Si se observa la Figura 5.75, se puede apreciar como el descriptor que los catadores marcaron con más intensidad fue el “dulce”. Este descriptor mantuvo similares puntuaciones tras la aplicación de los tratamientos entre la muestra control y los tratamientos a 20 °C/6 semanas, con valores que oscilaron entre 4,3-5,1, respectivamente. Sin embargo, al aplicar los tratamientos de 4 semanas la intensidad de “dulce” decreció en todas las temperaturas oscilando entre 20 °C y 60 °C los valores de 3,1-4,2 respectivamente. Este descenso en intensidad se mantiene en la exposición a 6 semanas a excepción del tratamiento más severo a 60 °C, donde se vuelve a incrementar la intensidad hasta 4,3.

De nuevo, fue un descriptor característico de un aceite con pocos matices, en el cual la intensidad fluctuó en función de los tratamientos y pudo condicionar a los catadores por la presencia de otros compuestos en el aceite como ya se comentó anteriormente.

- c) Desaparece “hierba seca” y aparece “rancio”
- Si se observa la Figura 5.75, el descriptor positivo hierba seca apareció en la muestra control y se mantuvo durante la exposición a 2 semanas, oscilando los valores entre 2,7-1,1, respectivamente. Al aumentar la exposición a 4 semanas este descriptor desapareció. Asimismo, el defecto “rancio” no estuvo presente en la exposición a 2 semanas y apareció en el tratamiento a 20 °C/4 semanas con una intensidad de 0,6. Este defecto se mantuvo a medida que se incrementaron los tratamientos, llegando a alcanzar una intensidad de 2,9 en el tratamiento más severo (60 °C/6 semanas). Estas evidencias se correlacionan con lo observado por otros autores que almacenaron a 25 °C aceite de oliva virgen extra y se incrementó la intensidad del defecto “rancio” por la propia oxidación del aceite tras la exposición a los tratamientos [208].

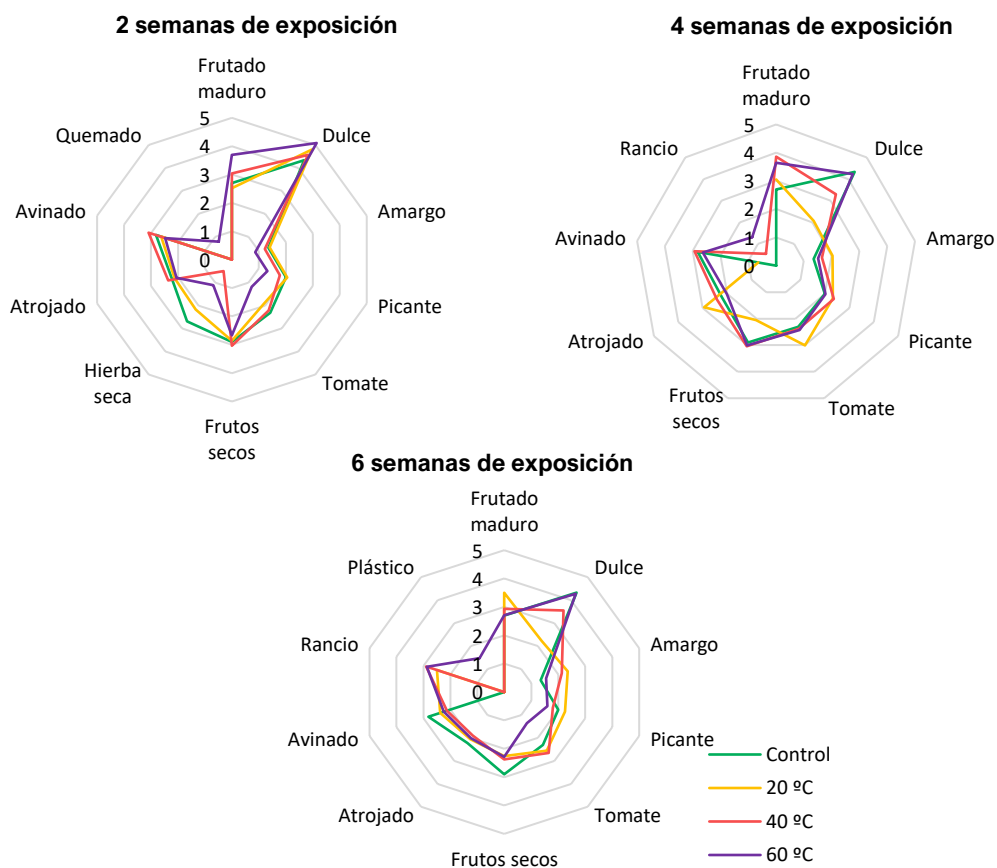


Figura 5.75. Análisis sensorial del aceite de oliva (AZ).

5.3.3.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis, se muestran las bandas de absorción de los espectros FT-IR correspondientes a las muestras de aceite de oliva (AZ) tanto de la muestra control como de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento correspondientes a este Estudio C.

No obstante, como se ha comentado anteriormente, la descripción de estas bandas de absorción de los espectros FT-IR se han agrupado para todos los aceites analizados en este estudio (COL, AZ y AVE), puesto que la identificación de las diferentes bandas guarda similitud entre las distintas grasas vegetales (Tabla 5.18).

Igualmente, la Figura 5.76 muestra la superposición de espectros obtenidos tanto de la muestra control como de las muestras sometidas a los tratamientos. Además, se han detallado los picos infrarrojos destacados en la bibliografía (de forma sombreada). En la descripción de los grupos funcionales identificados en AZ se incluyeron tres grandes regiones espectrales.

En la Región Espectral I ($3700-3100\text{ cm}^{-1}$), se identificaron los picos 3535 cm^{-1} , 3475 cm^{-1} y 3430 cm^{-1} , correspondientes a grupos hidroxilo, enlace éster carbonilo y estiramiento de OH de hidroperóxidos, respectivamente. Estos picos no fueron visibles en la Figura 5.76 y pasaron a discutirse en la Figura 5.77. Seguidamente, en la Región Espectral II ($1850-1550\text{ cm}^{-1}$) se identificaron los picos 1780 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} , 1711 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} , correspondientes a derivados de ciclobutanona, absorción del éster de triglicéridos, ácidos grasos libres, aldehídos insaturados y cetonas, respectivamente. Por último, en la Región Espectral III ($1000-800\text{ cm}^{-1}$) se identificaron los picos 987 cm^{-1} , 967 cm^{-1} , 903 cm^{-1} y 860 cm^{-1} , correspondientes a trans conjugado, trans aislado, hidrocarburo vinílico insensible a la conjugación y éster vinílico fuera de plano, respectivamente [226].

En relación a los picos sombreados en la Figura 5.76, diversos autores que estudiaron la estabilidad del aceite de oliva virgen extra (incluyendo este tipo de aceite en este apartado, puesto que las bandas espectrales para oliva y oliva virgen extra son similares como se ha comentado anteriormente) sometiendo a las muestras de aceite a diferentes tratamientos de oxidación, entre los que se encontraron almacenamiento de 2 semanas en oscuridad a 23 °C , 35 °C y 65 °C , experimentaron diferentes cambios en los espectros.

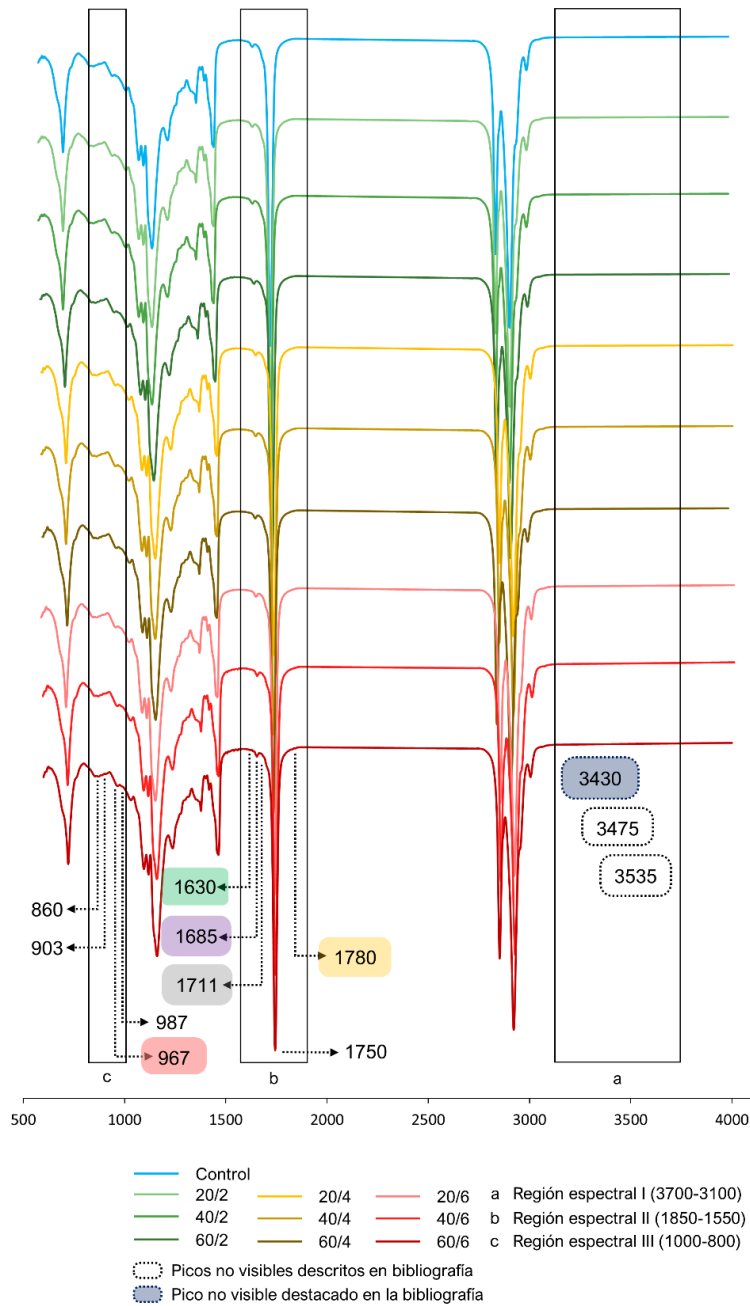


Figura 5.76. Superposición de espectros de las muestras de AZ (transmitancia). Estudio C. Se incluyen los picos infrarrojos descritos por la bibliografía (expresados en cm^{-1}) y se somborean los más destacados. Donde: 20/2 y resto, hacen referencia en primer lugar a la temperatura y seguidamente al tiempo de exposición.

En este caso, los picos más destacados a tener en cuenta fueron: 3430 cm^{-1} , correspondiente a productos de oxidación primaria que dan lugar productos de oxidación secundaria; 1780 cm^{-1} , correspondiente a cetonas en estructuras cíclicas, probablemente derivadas de ciclobutanona; 1711 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de grupos carbonilo de los ácidos grasos libres; 1685 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} , correspondientes a cetonas y, por último, 967 cm^{-1} , correspondiente a la absorción de dobles enlaces trans aislados, experimentaron incrementos a medida que se incrementó la temperatura en todos los casos. Si bien, los incrementos más severos se observaron a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y las menores diferencias entre las temperaturas $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observaron en los picos 1711 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} [226].

Con el objetivo de establecer una comparativa entre los resultados aportados por estos autores y los resultados obtenidos en este estudio, se representa en la Figura 5.77 los picos anteriormente destacados. Esta representación se trata de una ampliación de la Figura 5.76, en la cual son inapreciables los cambios producidos por los diferentes tratamientos. En esta nueva figura se representan todos los resultados dispuestos en orden de tiempos de exposición. Además, se incluyen los picos más próximos identificados en este estudio en comparación de los dispuestos por los autores citados.

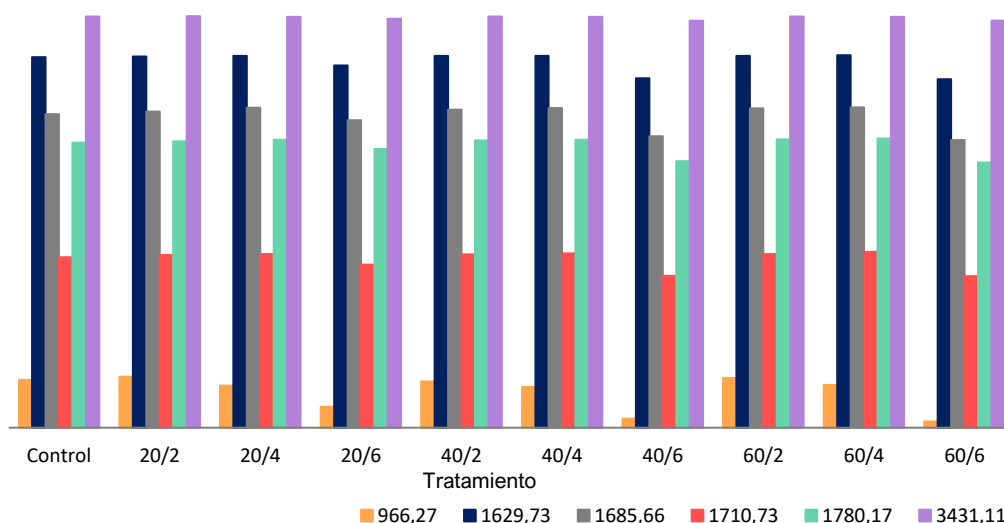


Figura 5.77. Influencia de los tratamientos en los picos infrarrojos del aceite AZ medidos en FT-IR. Se representan aquellos picos seleccionados por la literatura como sensibles a cambios por diferentes tratamientos (expresados en cm^{-1}).

Si se observa la Figura 5.77, el pico $3431,11\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a productos de oxidación primaria que dan lugar a productos de oxidación secundaria [226], no presentó alteraciones tras la aplicación de los tratamientos. De ahí que fuera inapreciable en la Figura 5.76. Los picos $1780,11\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a cetonas en estructuras cíclicas, probablemente derivadas de ciclobutanona, $1710,73\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento de grupos carbonilo de los ácidos grasos libres; $1685,66\text{ cm}^{-1}$ y $1629,73\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a cetona y, por último, $966,27\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la absorción de dobles enlaces trans aislados [226], sufrieron un patrón de alteraciones similar coincidiendo con las condiciones más severas a 6 semanas en todos los rangos de temperatura aplicados. Además, experimentaron una tendencia de disminución más pronunciada a medida que aumentaban las semanas de exposición a 60 °C , siendo el descenso más pronunciado a $60\text{ °C}/6$ semanas, seguido de $40\text{ °C}/6$ semanas y, por último, $20\text{ °C}/6$ semanas. Si bien, es necesario indicar que en el estudio de los autores citados sometieron a las muestras a 2 semanas de tratamientos, mientras que en este estudio duró 6 semanas de exposición. En este caso, ellos establecieron comparaciones entre diferentes temperaturas y no se indicó resultados de la muestra control, experimentando los resultados indicados anteriormente.

Si bien, en el presente estudio, se produjo un incremento a 20 °C y 60 °C tras 2 semanas de tratamientos en todos los picos (a excepción del pico $3431,11\text{ cm}^{-1}$, que se mantuvo estable en todos los tratamientos) con respecto a la muestra control y se mantuvieron más o menos estables a 40 °C . Estos resultados coincidieron con los mostrados por los autores citados en los tratamientos a 20 °C , 40 °C y 60 °C y 2 semanas de exposición [226].

5.3.4 Análisis de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales del aceite de oliva virgen extra

A continuación, se detallan los resultados obtenidos para el aceite de oliva virgen extra (AVE). Además, se discute la influencia de los tratamientos con el objetivo de evaluar la posible pérdida y deterioro de los parámetros fisicoquímicos y sensoriales de los aceites estudiados, así como evaluar la posible influencia del envase de PET desde el punto de vista de la migración de compuestos plásticos al aceite. Se establece como criterio de calidad y trazabilidad del proceso la normativa decretada por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y el Reglamento Europeo [42].

A continuación, en la Tabla 5.22 se expresan los resultados obtenidos en los análisis de acidez, peróxidos y prueba espectrofotométrica realizados, y en la Figura 5.78 se representa gráficamente la influencia de los tratamientos en estos parámetros de calidad del aceite AVE.

Tabla 5.22. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva virgen extra (AVE).

Tratamiento (°C/Semanas)	Acidez (%)	Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Prueba espectrofotométrica	
			K ₂₆₈	K ₂₃₂
Control	0,28±0,01 (0,25-0,28)	2,59±0,06 (2,49-2,92)	0,12±0,01 (0,11-0,13)	1,72±0,11 (1,65-1,87)
20/2	0,22±0,01 (0,20-0,23)	2,22±0,21 (2,07-2,50)	0,16±0,01 (0,15-0,17)	1,79±0,09 (1,73-1,92)
20/4	0,23±0,00 (0,23-0,23)	2,56±0,31 (2,08-2,90)	0,17±0,02 (0,15-0,20)	1,83±0,09 (1,64-1,90)
20/6	0,23±0,03 (0,23-0,28)	2,97±0,40 (2,50-3,72)	0,16±0,02 (0,14-0,19)	1,79±0,07 (1,71-1,90)
p-valor (α=0,05)	0,001	0,327	0,001	0,008
t de Student	4,329	1,018	4,079	3,099
Control	0,28±0,01 (0,25-0,28)	2,59±0,06 (2,49-2,92)	0,12±0,01 (0,11-0,13)	1,72±0,11 (1,65-1,87)
40/2	0,23±0,01 (0,23-0,25)	3,25±0,31 (2,21-3,73)	0,16±0,01 (0,15-0,17)	1,87±0,06 (1,81-1,95)
40/4	0,25±0,01 (0,23-0,25)	3,52±0,44 (2,90-3,73)	0,19±0,01 (0,18-0,19)	1,96±0,07 (1,92-2,07)
40/6	0,24±0,01 (0,23-0,25)	3,81±0,56 (2,90-4,57)	0,16±0,01 (0,15-0,17)	2,15±0,11 (1,99-2,31)
p-valor (α=0,05)	0,001	0,005	0,001	0,002
t de Student	4,239	3,409	4,323	3,821
Control	0,28±0,01 (0,25-0,28)	2,59±0,06 (2,49-2,92)	0,12±0,01 (0,11-0,13)	1,72±0,11 (1,65-1,87)
60/2	0,23±0,01 (0,23-0,25)	3,18±0,34 (2,90-3,72)	0,17±0,02 (0,15-0,20)	1,97±0,10 (1,88-2,13)
60/4	0,25±0,00 (0,25-0,25)	3,11±0,44 (2,49-3,33)	0,22±0,01 (0,21-0,24)	1,94±0,10 (1,83-2,11)
60/6	0,24±0,02 (0,23-0,25)	2,84±0,31 (2,48-3,32)	0,19±0,01 (0,19-0,21)	1,88±0,10 (1,74-2,00)
p-valor (α=0,05)	0,001	0,062	0,001	0,002
t de Student	4,082	2,041	4,351	3,902

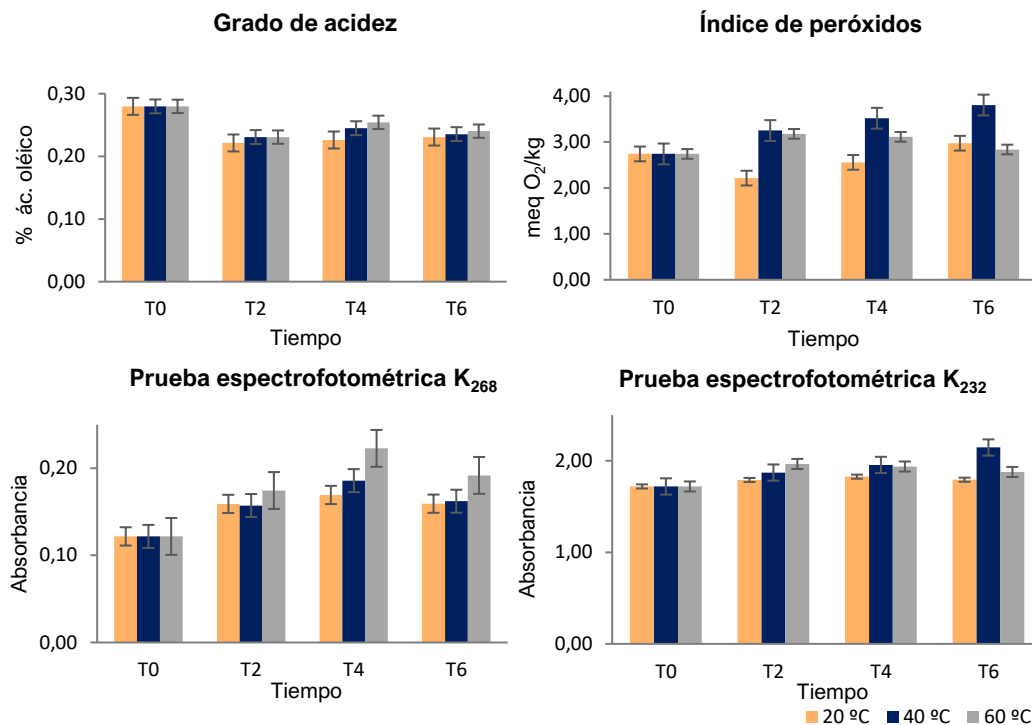


Figura 5.78. Influencia de los tratamientos en los parámetros fisicoquímicos de calidad del aceite de oliva virgen extra (AVE).

El aceite de oliva virgen extra se trata de una grasa vegetal más estudiada por la literatura desde el punto de vista de la oxidación y vida útil, tanto por sus propiedades como por su consumo mayormente en crudo.

En este sentido, en la Tabla 5.23, se expresan los resultados de los análisis fisicoquímicos de la literatura más reciente. Es necesario indicar que cada estudio citado cuenta con variables y condiciones específicas tales como: variedad de aceituna, condiciones ambientales, naturaleza de la muestra etc. No obstante, se han tenido en cuenta aquellos tratamientos incluidos en los estudios que son más afines al presente estudio, con el objetivo de establecer una comparativa ecuánime de los resultados.

Tabla 5.23. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía.

Acidez (% de ácido oleico)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Arbequina</i>	60	2 / 4 / 6	0,80	1,20 / 1,60 / 1,75	V.U. ²	[57]
<i>Picholine M.</i>	60	2 / 4 / 6	0,62	0,60 / 0,70 / 0,75	I.A. ³	[53]
<i>Picholine M.</i>	Ambiente	12	1,52	1,60	S.T. ⁴	[56]
<i>Coratina</i>	40	1 / 24	0,20	0,20 / 0,21		
<i>Nocellara B.</i>	40	1 / 24	0,13	0,13 / 0,16		
<i>Peranzana</i>	40	1 / 24	0,41	0,41 / 0,44		
<i>Istarska B.</i>	Ambiente	2 / 4	0,13	0,13 / 0,12	S.C. ⁵	[78]
<i>Buza</i>	Ambiente	2 / 4	0,16	0,16 / 0,15		
<i>Arbequina</i>	23 / 30 / 40	8	0,17	0,18 / 0,19 / 0,20	I.A.	[54]
<i>Koroneiki</i>	15 / 22 / 37	12	0,70	0,77 / 0,75 / 0,77	I.A.	[55]
<i>Arbequina</i> ¹	25-28	12	0,32	0,42	I.O. ⁶	[58]
<i>Maurino</i>	16	6	0,22	0,24		
<i>Mignolo</i>	16	6	0,19	0,20	I.T. ⁷	[75]
<i>Frantoio</i>	16	6	0,17	0,21		
<i>Tavşan Y.</i>	18-24	4 / 8	0,10	0,20 / 0,20	I.A.	[76]
<i>Picual</i>	40 / 60	2 / 3	0,09	0,14-0,18 / 0,13-0,13	I.T.	[43]
Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Arbequina</i>	60	2 / 4 / 6	3,20	16,00 / 20,00 / 30,50 ^a	V.U.	[57]
<i>Picholine M.</i>	60	2 / 4 / 6	2,10	9,00 / 11,00 / 18,00 ^a	I.A.	[53]
<i>Picholine M.</i>	Ambiente	12	7,97	9,39	S.T.	[56]
<i>Coratina</i>	40	1 / 24	5,20	7,60 / 8,40		
<i>Nocellara B.</i>	40	1 / 24	6,30	7,20 / 7,80		
<i>Peranzana</i>	40	1 / 24	8,70	10,40 / 11,50		
<i>Istarska B.</i>	Ambiente	2 / 4	6,20	6,40 / 8,30	S.C.	[78]
<i>Buza</i>	Ambiente	2 / 4	6,70	7,40 / 9,00		
<i>Arbequina</i>	23 / 30 / 40	8	2,90	4,40 / 5,10 / 4,80	I.A.	[54]
<i>Coratina</i>	25	4-8		6,50-6,50		
	40	2-5-6	5,70	7,10-10,80-9,10	I.T.	[239]
	60	2-4-6		5,60-8,00-6,90		

^aResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ¹*Arbequina*: Incluye más variedades mezcladas en el mismo aceite estudiado. ²V.U.: Vida útil. ³I.A.: Influencia de almacenamiento. ⁴S.T.: Simulación de transporte. ⁵S.C.: Simulación de consumo. ⁶I.O.: Influencia de oxígeno. ⁷I.T.: Influencia de temperatura.

Tabla 5.23. Resultados de los parámetros físicoquímicos del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía. (Continuación I)

Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Koroneiki</i>	15 / 22 / 37	12	12,31	12,98 / 13,92 / 13,73	I.A.	[55]
<i>Arbequina</i> ¹	25-28	12	6,05	9,45	I.O.	[58]
<i>Maurino</i>	16	6	6,97	9,48		
<i>Mignolo</i>	16	6	9,96	11,00	I.T.	[75]
<i>Frantoio</i>	16	6	10,49	12,00		
<i>Tavşan Y.</i>	18-24	4 / 8	14,76	17,79 / 16,23	I.A.	[76]
<i>Picual</i>	40 / 60	2 / 3	10,60	7,20-7,80 / 5,60-6,30	I.T.	[43]
Coeficiente de extinción K ₂₃₂						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Arbequina</i>	60	2 / 4 / 6	2,10	2,35 / 2,65 / 2,75 ^a	V.U.	[57]
<i>Picholine M.</i>	60	2 / 4 / 6	1,71	2,20 / 2,30 / 2,55 ^a		
<i>Picholine M.</i>	Ambiente	12	1,82	1,90	I.A.	[53]
<i>Coratina</i>	40	1 / 24	1,69	1,81 / 1,87		
<i>Nocellara B.</i>	40	1 / 24	1,82	1,86 / 2,10	S.T.	[56]
<i>Peranzana</i>	40	1 / 24	1,97	2,18 / 2,19		
<i>Istarska B.</i>	Ambiente	2 / 4	1,81	2,03 / 2,07	S.C.	[78]
<i>Buza</i>	Ambiente	2 / 4	1,98	1,99 / 2,00		
<i>Arbequina</i>	23 / 30 / 40	8	1,55	1,66 / 1,84 / 1,88	I.A.	[54]
	25	4-8		1,83-1,94		
<i>Coratina</i>	40	2-5-6	1,81	1,90-1,99-1,96	I.T.	[239]
	60	2-4-6		1,87-1,78-1,79		
<i>Koroneiki</i>	15 / 22 / 37	12	1,16	1,48 / 1,56 / 1,65	I.A.	[55]
<i>Arbequina</i> ¹	25-28	12	1,40	1,65	I.O.	[58]
<i>Maurino</i>	16	6	2,19	2,52		
<i>Mignolo</i>	16	6	1,71	2,21	I.T.	[75]
<i>Frantoio</i>	16	6	1,93	2,23		
<i>Tavşan Y.</i>	18-24	4 / 8	1,90	0,60 / -0,12	I.A.	[76]
<i>Picual</i>	40 / 60	2 / 3	1,77	1,66-1,74 / 1,84-1,71	I.T.	[43]

^aResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ¹*Arbequina*: Incluye más variedades mezcladas en el mismo aceite estudiado. ²V.U.: Vida útil. ³I.A.: Influencia de almacenamiento. ⁴S.T.: Simulación de transporte. ⁵S.C.: Simulación de consumo. ⁶I.O.: Influencia de oxígeno. ⁷I.T.: Influencia de temperatura.

Tabla 5.23. Resultados de los parámetros fisicoquímicos del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía. (Continuación II)

Variedad	Coeficiente de extinción K_{268}					
	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Arbequina</i>	60	2 / 4 / 6	0,13	0,16 / 0,30 / 0,35 ^a	V.U.	[57]
<i>Picholine M.</i>	60	2 / 4 / 6	0,16	0,20 / 0,28 / 0,32 ^a		
<i>Picholine M.</i>	Ambiente	12	0,15	0,16	I.A.	[53]
<i>Coratina</i>	40	1 / 24	0,13	0,13 / 0,13		
<i>Nocellara B.</i>	40	1 / 24	0,11	0,11 / 0,12	S.T.	[56]
<i>Peranzana</i>	40	1 / 24	0,13	0,13 / 0,14		
<i>Istarska B.</i>	Ambiente	2 / 4	0,12	0,12 / 0,12	S.C.	[78]
<i>Buza</i>	Ambiente	2 / 4	0,12	0,12 / 0,12		
<i>Arbequina</i>	23 / 30 / 40	8	0,09	0,08 / 0,09 / 0,11	I.A.	[54]
<i>Coratina</i>	25 / 40 / 60	3	0,15	0,15 / 0,16 / 0,22 ^a	I.T.	[239]
<i>Koroneiki</i>	15 / 22 / 37	12	0,15	0,16 / 0,18 / 0,18	I.A.	[55]
<i>Arbequina</i> ¹	25-28	12	0,12	0,18	I.O.	[58]
<i>Maurino</i>	16	6	0,14	0,19		
<i>Mignolo</i>	16	6	0,07	0,16	I.T.	[75]
<i>Frantoio</i>	16	6	0,10	0,16		
<i>Tavşan Y.</i>	18-24	4 / 8	0,11	0,30 / 0,67	I.A.	[76]
<i>Picual</i>	40 / 60	2 / 3	0,11	0,11-0,13 / 0,20-0,24	I.T.	[43]

^aResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ¹*Arbequina*: Incluye más variedades mezcladas en el mismo aceite estudiado. ²V.U.: Vida útil. ³I.A.: Influencia de almacenamiento. ⁴S.T.: Simulación de transporte. ⁵S.C.: Simulación de consumo. ⁶I.O.: Influencia de oxígeno. ⁷I.T.: Influencia de temperatura.

5.3.4.1 Grado de acidez

Si se observa la Tabla 5.22, se produjeron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos en todos los casos. En este caso, el grado de acidez disminuyó en las muestras sometidas a los tratamientos con respecto al valor medio de las muestras control. El resultado de la muestra control (expresado en porcentaje de ácido oleico) fue 0,28 %, mientras que el mayor descenso en cada temperatura se produjo tras 2 semanas de exposición con 0,22 % para 20 °C y 0,23 % para 40 °C y 60 °C.

En la Figura 5.78, se puede ver cómo el grado de acidez disminuyó con los tratamientos. Si bien, los resultados fueron más bajos que los obtenidos con respecto a la muestra control, pero entre ellos se produjo un leve incremento del grado de acidez a medida que aumentaban las semanas de exposición. En el análisis de los resultados destacaron las siguientes diferencias en relación a la temperatura y tiempos de exposición:

20 °C/2 semanas: 20,88 % (disminución); 40 °C/2 semanas: 19,19 % (disminución); 60 °C/2 semanas: 17,50 % (disminución).

Si se observa la Tabla 5.23, en la mayoría de los casos se produce un incremento del grado de acidez en las muestras después de aplicar los diferentes tratamientos. Esta evidencia observada por los diferentes autores parece concordar en la mayoría de ellos, sin embargo, los resultados obtenidos en el presente estudio no siguen la misma tendencia. En este sentido, se produjo un incremento del grado de acidez entre la segunda y cuarta semana de exposición a las diferentes temperaturas que no continuó en la sexta semana, por lo que tampoco existió una tendencia lineal en este aumento.

Algunos autores que obtuvieron cambios en el grado de acidez tras la aplicación de los tratamientos, afirmaron que el incremento de este parámetro a temperaturas más elevadas fue debido al aumento de la actividad hidrolítica de la lipasa sobre los triacilgliceroles que permanecen en el aceite durante el almacenamiento acelerado [53,57] o a la mayor presencia ácidos grasos libres y humedad que actuaron como catalizadores [53,54]. No obstante, otros autores que no obtuvieron cambios en el grado de acidez tras los tratamientos a 40 °C [53] o temperatura ambiente [78], afirmaron que estos tratamientos pudieron ser insuficientes para alterar este parámetro en contraposición de tratamientos más severos. En el presente estudio, los tratamientos no solo no produjeron incrementos en el grado de acidez con respecto a la muestra control, sino que, además, el aumento del tiempo de exposición no modificó claramente este parámetro. Este hecho pudo ser debido a la propia naturaleza de la muestra analizada, completamente filtrada y sin humedad, y por lo tanto con baja presencia de ácidos grasos libres, la influencia de la variedad *Picual* [43] o que el tiempo de exposición fue relativamente corto como para producir cambios en AVE para este parámetro.

Finalmente, el aceite AVE cumplió con la legislación tras la aplicación de los tratamientos, la cual refleja un valor para el grado de acidez de $\leq 0,80$ [42]. Por lo tanto, se mantuvo la categoría de virgen extra.

5.3.4.2 Índice de peróxidos

La influencia de los tratamientos sobre el índice de peróxidos en el aceite AVE fue estadísticamente significativa para la temperatura de 40 °C, siendo el p-valor de 0,005, mientras que la temperatura a 60 °C se aproximó con un grado de significación de 0,062. La mayor diferencia de valores medios para cada rango de temperatura fue a 20 °C/6 semanas, 40 °C/6 semanas y 60 °C/2 semanas. Estos resultados se incrementaron con respecto al valor medio de la muestra control (2,59 meq O₂/kg) en 2,97 meq O₂/kg, 3,81 meq O₂/kg y 3,18 meq O₂/kg, respectivamente. El índice de peróxidos se incrementó tras

la aplicación de todos los tratamientos con respecto a la muestra control a excepción del tratamiento 20 °C/2 semanas, que se obtuvo un resultado de 2,22 meq O₂/kg (Tabla 5.22).

En términos de porcentaje, si se observa la Figura 5.78, el mayor incremento se produjo para la temperatura a 40 °C en todos los tiempos de exposición, siendo para 2, 4 y 6 semanas 18,89 %, 28,35 % y 38,54 %, respectivamente. Si bien, se puede observar cómo los tratamientos a 20 °C y 40 °C presentan un crecimiento lineal desde 2 semanas de exposición, mientras que a 40 °C el índice de peróxidos alcanza el máximo en estas 2 primeras semanas y después comienza a descender ligeramente.

Ya se ha comentado con anterioridad que la transformación de los compuestos primarios de oxidación en compuestos secundarios de oxidación depende de diferentes factores, por lo que el momento exacto es difícil de precisar. No obstante, los resultados obtenidos en AVE concuerdan en cierta medida con la mayoría de autores incluidos en la Tabla 5.23. En primer lugar, si se observan los autores que han estudiado las muestras a temperatura ambiente o rondando los 20 °C (tratamientos que se asimilan al realizado en el presente estudio para 20 °C), en todos ellos se produce un aumento del índice de peróxidos. Como ejemplos más próximos, autores que ensayaron a temperatura ambiente y 2/4 semanas la variedad *Istarska B*. obtuvieron para la muestra control un resultado de 6,20 meq O₂/kg y para las muestras sometidas a tratamientos un resultado de 6,40 meq O₂/kg y 8,30 meq O₂/kg, respectivamente [78]. Otros autores, a 25 °C y 4/8 semanas para la variedad *Coratina*, los resultados fueron para la muestra control 5,70 meq O₂/kg y 6,50 meq O₂/kg para las muestras sometidas a tratamientos en ambas semanas [239]. Finalmente, a 16 °C/6 semanas para las variedades *Maurino*, *Mignolo* y *Frantoio*, los resultados fueron para la muestra control 6,97 meq O₂/kg, 9,96 meq O₂/kg y 10,49 meq O₂/kg, respectivamente, y para las muestras sometidas a tratamientos 9,48 meq O₂/kg, 11,00 meq O₂/kg y 12,00 meq O₂/kg, respectivamente. Esto podría determinar que la tasa de oxidación de los compuestos primarios es creciente a esta temperatura y tiempos de exposición como ya se indicaba anteriormente y como afirman nuevos autores en este apartado [57].

Seguidamente, si se observan los autores que han estudiado las muestras a 40 °C, en todos ellos se produce un aumento del índice de peróxidos, pero parece influir el tiempo de exposición en la transformación de compuestos primarios a secundarios. Es decir, si se observa la Tabla 5.23, el autor que estudió a 40 °C durante 1 y 24 semanas las variedades *Coratina*, *Nocellara B*. y *Peranzana* tuvo como resultados para la muestra control 5,20 meq O₂/kg, 6,30 meq O₂/kg y 8,70 meq O₂/kg, respectivamente, mientras que para las muestras sometidas a tratamientos los resultados fueron 7,80-8,40 meq O₂/kg, 7,20-7,80 meq O₂/kg y 10,40-11,50 meq O₂/kg, respectivamente. En todos los casos, tras 24 semanas de exposición el índice de peróxidos aumentó [56]. Sin embargo, el autor que estudió a 40 °C durante 2, 5 y 6 semanas la variedad *Coratina* tuvo como resultados para la muestra control 5,70 meq O₂/kg y para las muestras sometidas a tratamientos 7,10 meq O₂/kg, 10,80 meq O₂/kg y 9,10 meq O₂/kg, respectivamente [239]. En este caso, se produjo un descenso del

índice de peróxidos a 40 °C/6 semanas de exposición. Este autor incorpora una nueva hipótesis para dar justificación a este descenso afirmando que, cuando la tasa de formación de hidroperóxidos es mayor que la de descomposición, se espera un aumento tanto en el índice de peróxidos como en el coeficiente de extinción K_{232} . Sin embargo, cuando prevalece la tasa de descomposición, el valor de ambos índices disminuye. Por lo tanto, en los casos que no se producen cambios en los indicadores de oxidación primaria, se podrían plantear dos situaciones diferentes: la reacción en el tiempo de exposición es baja o la velocidad de formación y descomposición de los hidroperóxidos es la misma [239]. En el presente estudio, el índice de peróxidos mostró un aumento lineal hasta el final de los tratamientos a 40 °C. En este caso, la tasa de formación de hidroperóxidos siguió aumentando.

Finalmente, si se observan los autores que han estudiado las muestras a 60 °C parece ocurrir la misma situación que a 40 °C. Si se observa la Tabla 5.23, el autor que estudió a 60 °C durante 2, 4 y 6 semanas las variedades *Arbequina* y *Picholine M.* tuvo como resultados para la muestra control 3,20 meq O_2/kg , y 2,10 meq O_2/kg , respectivamente, mientras que para las muestras sometidas a tratamientos los resultados fueron 16,00-20,00-30,50 meq O_2/kg y 9,00-11,00-18,00 meq O_2/kg , respectivamente. En todos los casos, tras 6 semanas de exposición el índice de peróxidos aumentó [57]. Sin embargo, el autor que estudió la variedad *Coratina* también lo hizo a 60 °C y en este caso 2, 4 y 6 semanas con resultados para las muestras tratadas de 5,60 meq O_2/kg , 8,00 meq O_2/kg y 6,90 meq O_2/kg , respectivamente [239]. De nuevo, volvió a experimentar un descenso del índice de peróxidos tras 6 semanas de exposición. Igualmente sucedió con autores que estudiaron la variedad *Picual*, obteniendo para la muestra control un valor de 10,6 meq O_2/kg , mientras que tras 2 y 3 semanas de exposición a esta temperatura los valores descendieron a 5,6 meq O_2/kg y 6,3 meq O_2/kg , respectivamente [43]. En el presente estudio, pareció ser limitante el tratamiento a 60 °C/2 semanas, ya que aquí comenzó a descender el índice de peróxidos no coincidiendo así con los resultados de estos autores. Esto pudo ser debido a que la tasa de descomposición de los hidroperóxidos citada anteriormente fue mayor con el consiguiente descenso de este parámetro.

Por último, indicar que los tratamientos aplicados al aceite AVE no influenciaron al índice de peróxidos establecido por la legislación, quedando todos los resultados por debajo de ≤ 20 meq O_2/kg [42]. Por lo tanto, se mantuvo la categoría virgen extra.

5.3.4.3 Prueba espectrofotométrica (K_{232} y K_{268})

Si se observa la Tabla 5.22, existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos en todos los casos para K_{232} y K_{268} . Estas diferencias con respecto a los valores medios de muestra control en K_{232} y K_{268} (1,72 y 0,12, respectivamente) fueron mayores en 20 °C/4 semanas, 40 °C/6 semanas y 60 °C/2 semanas con 1,79, 2,15 y 1,97,

respectivamente para K_{232} . En el caso de K_{268} , las mayores diferencias se encontraron a 4 semanas de exposición para 20 °C, 40 °C y 60 °C con 0,17, 0,19 y 0,22, respectivamente.

En la Figura 5.78, puede verse que los incrementos en ambos coeficientes de extinción fueron importantes, donde destacaron los siguientes porcentajes:

- K_{232} : 60 °C/2 semanas: 14,30 %; 40 °C/4 semanas: 13,69 %; 40 °C/6 semanas: 24,75 %.
- K_{268} : 60 °C/2 semanas: 43,27 %; 60 °C/4 semanas: 83,00 %; 60 °C/6 semanas: 57,49 %.

En relación a los resultados obtenidos por los diferentes autores, en la Tabla 5.23 puede observarse que para el coeficiente de extinción K_{232} la tendencia en el aumento es similar a la obtenida en el presente estudio. Concretamente, a 23 °C/8 semanas, autores que estudiaron la variedad *Arbequina* observaron un incremento con respecto a la muestra control (1,55) con un valor de 1,66 [54]. Esta tendencia para temperaturas bajas o ambiente fue la general en gran parte de los estudios. Sin embargo, también aparecieron autores que encontraron una disminución en el K_{232} a esta temperatura, concretamente en el estudio de la variedad *Tavşan Y.*, con tratamientos de 4-8 semanas y resultados con respecto a la muestra control (1,90) de 0,60 y -0,12, respectivamente [76]. No obstante, si se observa la Figura 5.78, el comportamiento para la temperatura a 20 °C es similar a la estudiada por los autores, no llegándose a producir un descenso tan brusco del K_{232} como en el caso del último autor citado. En el caso de la temperatura a 40 °C, todos los autores citados en la Tabla 5.23, muestran un incremento del K_{232} durante todas sus exposiciones. Como ejemplo, el autor que estudió las variedades *Coratina*, *Nocellara B.* y *Peranzana* entre 1 y 24 semanas, obtuvo para la muestra control 1,69, 1,82 y 1,97, respectivamente, mientras que para las muestras sometidas a los tratamientos los resultados fueron 1,81-1,87, 1,86-2,10 y 2,18-2,19, respectivamente [56]. Hecho que coincide con la tendencia observada en el presente estudio.

Por último, en la temperatura a 60 °C lo más destacable fue la tendencia observada por el autor que estudió la variedad *Coratina* a 2, 4 y 6 semanas, con un resultado de la muestra control de 1,81 y de las muestras sometidas a tratamientos de 1,87-1,79-1,78, respectivamente [239]. Aquí se produjo un cambio de tendencia tras 4 semanas de exposición a esta temperatura. Posteriormente, a 6 semanas, el K_{232} se estabilizó. Esta observación coincide con lo obtenido en el presente estudio. Se observó una estabilización del K_{232} en la cuarta semana y un descenso en la sexta. De nuevo, todas estas fluctuaciones fueron leves y podrían explicarse por la mayor descomposición de los hidroperóxidos, como se comentó anteriormente.

En cuanto al coeficiente de extinción K_{268} , en la mayoría de los estudios que se reflejan en la Tabla 5.23, se produjeron incrementos a favor de los tratamientos térmicos, comenzando por situaciones de estabilidad y continuando con estos ascensos a medida que se incrementaba la temperatura y los tiempos de exposición. En este caso, en tratamientos a 20 °C o temperatura ambiente, no se reflejaron grandes cambios con respecto a la muestra control. Asimismo, el autor que estudió las variedades *Istarska B.* y

Buza a temperatura ambiente y 2/4 semanas de exposición obtuvo un valor de 0,12 en todos sus resultados: ambas variedades, muestra control y muestra con tratamientos [78]. Esta evidencia también fue observada por el autor que estudió la variedad *Coratina* a temperatura de 25 °C durante 3 semanas de exposición, donde la muestra control y la muestra con tratamientos resultó 0,15 [239]. Por el contrario, otros autores experimentaron incrementos en K_{268} tras la aplicación de los tratamientos como, por ejemplo, el autor que estudió el coupage que contenía *Arbequina* a 25-28 °C y 12 semanas de exposición con un resultado en la muestra control de 0,12 y en la muestra sometida a tratamientos de 0,18 [58]. No obstante, los resultados obtenidos en AVE a 20 °C no llegaron a concordar ciertamente con los obtenidos por estos autores, puesto que, como se ha indicado anteriormente, en 2/4 semanas de exposición sus respectivos resultados no encontraron oscilaciones en K_{268} , mientras que en AVE se produjo un ligero incremento en estos tiempos de exposición. Por otro lado, los resultados en AVE para estos tratamientos tampoco se ajustaron a los autores que experimentaron incrementos en K_{268} , puesto que sus observaciones estuvieron basadas en mayores tiempos de exposición que en AVE, donde se produjo un descenso del K_{268} tras 6 semanas de exposición. En cuanto a la temperatura a 40 °C, los autores estudiados encontraron ligeros incrementos en sus resultados como, por ejemplo, el autor que estudió la *Coratina* durante 8 semanas de exposición, donde resultó la muestra control 0,09 y la muestra con tratamientos 0,11 [239]. Esta tendencia fue observada por el resto de autores recogidos en la Tabla 5.23. En el caso de los resultados de AVE a 40 °C, también se produjeron incrementos para en 2/4 semanas y un ligero descenso en 6 semanas. Estos incrementos concuerdan con lo observado por estos autores que afirmaron que el aumento de la temperatura fue clave en la formación de compuestos secundarios de oxidación [54].

Finalmente, en la temperatura a 60 °C los autores experimentaron incrementos en K_{268} de forma más pronunciada como, por ejemplo, los autores que estudiaron las variedades *Arbequina* y *Picholine M.* durante 2, 4 y 6 semanas, donde obtuvieron resultados para la muestra control de 0,16 y 0,20, respectivamente, y para las muestras sometidas a tratamientos de 0,16-0,30-0,35 y 0,20-0,28-0,32, respectivamente [57] o los autores que estudiaron la variedad *Picual* durante 2 y 3 semanas, donde obtuvieron resultados para la muestra control de 0,11 y para las muestras sometidas a tratamientos de 0,20 y 0,24, respectivamente [43]. Los resultados obtenidos en AVE concordaron con los de estos autores, puesto que fue a esta temperatura donde se produjo un mayor incremento de K_{268} . Esto pudo ser debido a un mayor incremento en la tasa de formación de compuestos secundarios de oxidación tal y como se comentó anteriormente. Con respecto al cumplimiento de la legislación [42], el coeficiente K_{232} se encuentra regulado para el aceite de oliva virgen extra con un valor límite de $\leq 2,50$, mientras que el K_{268} tiene un valor límite de $\leq 0,22$. Así pues, el efecto de los tratamientos en ambos aceites no supuso la superación de este límite en la mayoría de los tratamientos a excepción del tratamiento 60 °C/4 semanas en las que el valor es igual a 0,22, con lo que AVE cambió de categoría de virgen extra a virgen.

5.3.4.4 Análisis de la capacidad y de la actividad antioxidante

Siguiendo misma la metodología de estudio que en los aceites anteriores, se expresan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos para este aceite AVE (Tabla 5.24). También se representa a continuación la influencia de los tratamientos en los resultados obtenidos para el aceite AVE (Figura 5.79).

Tabla 5.24. Resultados de los análisis de antioxidantes del aceite de oliva virgen extra (AVE).

Tratamiento (°C/Semanas)	DPPH ¹ (% inhibición)	ABTS ² (% inhibición)	Fenoles totales (mg ác. gal./kg)	FRAP ³ (mmol Fe (II)/g)
Control	56,21±5,14 (48,58-64,62)	52,24±2,25 (47,11-56,74)	534,50±35,54 (480,08-591,18)	1106,17±88,80 (949,66-1184,11)
20/2	66,59±3,17 (61,66-70,93)	45,25±1,99 (42,55-48,48)	515,70±59,74 (400,03-614,78)	1294,22±103,56 (1187,52-1404,06)
20/4	49,84±2,90 (43,26-51,94)	37,37±1,97 (34,06-39,59)	511,39±72,91 (421,23-633,33)	940,26±67,66 (808,26-1012,18)
20/6	62,17±1,35 (60,03-64,73)	56,30±1,99 (53,66-59,04)	412,71±21,96 (375,43-444,93)	1073,39±70,10 (988,79-1241,29)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,026	0,000	0,000	0,906
t de Student	2,285	3,967	3,919	0,119
Control	56,21±5,14 (48,58-64,62)	52,24±2,25 (47,11-56,74)	534,50±35,54 (480,08-591,18)	1106,17±88,80 (949,66-1184,11)
40/2	70,75±3,09 (65,02-73,00)	45,90±1,45 (43,00-47,91)	497,90±45,72 (428,19-581,85)	1298,28±97,74 (1104,91-1444,63)
40/4	49,47±4,08 (38,76-53,49)	35,77±2,67 (30,71-39,16)	523,60±61,76 (480,14-588,21)	961,83±41,72 (917,58-1038,52)
40/6	60,36±1,90 (56,43-62,70)	56,44±1,61 (54,41-59,04)	377,88±43,47 (308,64-442,29)	989,33±79,01 (850,20-1097,92)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,024	0,000	0,165	0,791
t de Student	2,314	3,864	1,408	0,266
Control	56,21±5,14 (48,58-64,62)	52,24±2,25 (47,11-56,74)	534,50±35,54 (480,08-591,18)	1106,17±88,80 (949,66-1184,11)
60/2	67,78±3,37 (61,02-73,16)	46,55±2,45 (41,90-49,35)	473,83±36,32 (409,55-510,69)	1223,13±89,46 (1070,88-1386,30)
60/4	42,07±1,96 (38,60-43,57)	34,35±1,98 (29,84-37,41)	390,94±27,93 (351,14-439,23)	825,41±41,04 (777,46-891,00)
60/6	56,94±2,21 (52,98-59,72)	52,78±2,42 (50,22-55,90)	373,25±22,06 (344,52-409,82)	992,43±30,07 (961,88-1061,08)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,751	0,000	0,000	0,006
t de Student	0,319	4,895	7,776	2,858

¹DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo. ²ABTS: 2,2-azino bis (ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico). ³FRAP: Ferric Reducing Antioxidant Power.

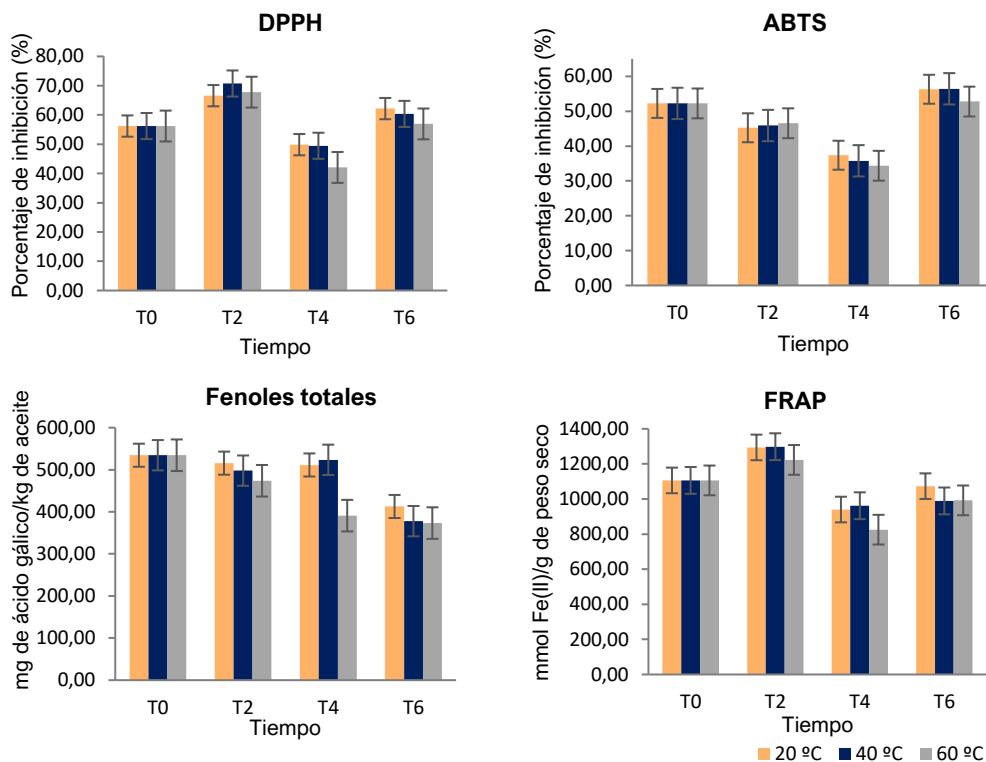


Figura 5.79. Influencia de los tratamientos en los antioxidantes del aceite de oliva virgen extra (AVE).

En la Tabla 5.25 se expresan los resultados de los análisis de antioxidantes que la literatura reciente ha efectuado en el aceite de oliva virgen extra. Como particularidad, cabe destacar que en la búsqueda bibliográfica de estos ensayos se descubrió que no eran más abundantes que los ensayos fisicoquímicos, puesto que, nuevamente estos ensayos de antioxidantes fueron característicos de estudios de estabilidad de los aceites en frituras. Asimismo, en la tabla se adjuntan algunos de estos estudios que, aunque no presentan las mismas características que el Estudio C, han servido para comprender y correlacionar algunos resultados.

Tabla 5.25. Resultados de los ensayos de antioxidantes del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía.

DPPH ¹						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Ottobratica</i>	Ambiente	2 / 4 8	12,33	14,09 / 15,72 20,77	I.E. ²	[240]
<i>Picual</i>	80-100	10 ^a	0,45	0,58		
<i>Arbequina</i>	80-100	10 ^a	0,14	0,36	I.F. ³	[221]
<i>Hojiblanca</i>	80-100	10 ^a	0,21	0,77		
<i>Cornicabra</i>	80-100	10 ^a	0,22	0,57		
-	170	9 (12 / 25) ^b	1,91	0,32 / 0,49	I.F.	[241]
ABTS (µmol TEAC/mL)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Maurino</i>	16	6	0,88	0,62		
<i>Mignolo</i>	16	6	0,81	0,75	I.T. ⁴	[75]
<i>Frantoio</i>	16	6	0,75	0,42		
<i>Ottobratica</i>	Ambiente	2 / 4 / 8	3,43 ^c	4,98 / 5,16 / 7,39 ^c	I.E.	[240]
<i>Picual</i>	80-100	10	1,11	0,55		
<i>Arbequina</i>	80-100	10	0,45	0,42	I.F.	[221]
<i>Hojiblanca</i>	80-100	10	0,45	0,69		
<i>Cornicabra</i>	80-100	10	0,53	0,50		
Fenoles totales (mg/kg-ppm)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Istarska B.</i>	Ambiente	2 / 4	333,00	287,00 / 292,00	S.C. ⁵	[78]
<i>Buza</i>	Ambiente	2 / 4	405,00	330,00 / 333,00		
<i>Arbequina</i>	23 / 30	8	247,00	285,60 / 283,30	I.A. ⁶	[54]
	40			265,20		
<i>Maurino</i>	16	6	0,93 ^d	0,66 ^d		
<i>Mignolo</i>	16	6	1,05	0,80	I.T.	[75]
<i>Frantoio</i>	16	6	0,66	0,50		
<i>Tavşan Yüreği</i>	18-24	12	385,27	365,35	I.A.	[76]
<i>Ottobratica</i>	Ambiente	2 / 4 8	418,51	700,00 / 800,00 790,00 ^e	I.E.	[240]

^aMinutos de en prueba de salteado. ^bMinutos de fritura a intervalos de 12 h y 25 h. ^cResultados expresados en µg/mL. ^dResultados expresados en g ácido gálico/kg. ^eResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ^fResultados expresados en µg/g ácido gálico. ¹DPPH: *Ottobratica* (µg/mL); *Picual*, *Arbequina*, *Hojiblanca*, *Cornicabra* (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity: µmol TEAC/mL); (-) Variedad no aportada (mmol/kg). ²I.E.: Influencia de enriquecimiento. ³I.F.: Influencia de fritura. ⁴I.T.: Influencia de temperatura. ⁵S.C.: Simulación de consumo. ⁶I.A.: Influencia de almacenamiento. ⁷V.U.: Vida útil. ⁸I.EN.: Influencia del envase.

Tabla 5.25. Resultados de los ensayos de antioxidantes del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía. (Continuación)

Fenoles totales (mg/kg-ppm)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Coratina</i>	Ambiente	12	539,00	502,00	V.U. ⁷	[242]
<i>Nera</i>	40 // 60	2-4-6 // 2-4	300,00	315,00-310,00- 300,00 // 320,00- 260,00 ^e 450,00-405,00-	I.EN. ⁸	[243]
<i>Bosana</i>	40 // 60	2-4-6 // 2-4	558,00	410,00 // 440,00- 350,00 ^e		
<i>Picual</i>	80-100	10	93,13	112,00 ^f		
<i>Arbequina</i>	80-100	10	50,00 ^e	61,79 ^f	I.F.	[221]
<i>Hojiblanca</i>	80-100	10	48,00	129,92 ^f		
<i>Cornicabra</i>	80-100	10	55,00 ^{e,f}	100,00 ^{e,f}		
FRAP (µM Fe (II)/g)						
Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Control	Muestra	Estudio	Referencia
<i>Ottobratica</i>	Ambiente	2 / 4 8	25,00	25,01 / 25,00 22,50 ^e	I.E.	[240]
<i>Picual</i>	80-100	10	0,90	0,84 ^f		
<i>Arbequina</i>	80-100	10	0,11	0,52 ^f	I.F.	[221]
<i>Hojiblanca</i>	80-100	10	0,39	1,00 ^f		
<i>Cornicabra</i>	80-100	10	0,37	0,74 ^f		

^aMinutos en prueba de salteado. ^bMinutos de fritura a intervalos de 12 h y 25 h. ^cResultados expresados en µg/mL. ^dResultados expresados en g ácido gálico/kg. ^eResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ^fResultados expresados en µg/g ácido gálico. ¹DPPH: *Ottobratica* (µg/mL); *Picual*, *Arbequina*, *Hojiblanca*, *Cornicabra* (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity: µmol TEAC/mL); (-) Variedad no aportada (mmol/kg). ²I.E.: Influencia de enriquecimiento. ³I.F.: Influencia de fritura. ⁴I.T.: Influencia de temperatura. ⁵S.C.: Simulación de consumo. ⁶I.A.: Influencia de almacenamiento. ⁷V.U.: Vida útil. ⁸I.EN.: Influencia del envase.

5.3.4.4.1 DPPH

Si se observa la Tabla 5.24, la influencia de los tratamientos mostró diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de la muestra control y los tratamientos térmicos a 20 °C y 40 °C, obteniendo un p-valor de 0,026 y 0,024, respectivamente. El porcentaje de inhibición medio para la muestra control resultó en un 56,21 %. Este valor se vio incrementado con mayor diferencia para 2 semanas en las tres temperaturas 20 °C, 40 °C y 60 °C, con valores de 66,59 %, 70,75 % y 67,78 %, respectivamente.

Del mismo modo, en la Figura 5.79, se aprecia como el tiempo de exposición de 2 semanas fue el que produjo un mayor incremento en el porcentaje de inhibición de DPPH, coincidiendo con las tres temperaturas a 20 °C, 40 °C y 60 °C. Del análisis de los resultados

se pudo extraer que el mayor incremento en porcentaje relativo con respecto a la muestra control fue tras 2 semanas de exposición a 40 °C con 25,87 %. Sin embargo, los resultados de este ensayo se mantuvieron estables o disminuyeron tras exponer a las muestras a tratamientos en 4 semanas. En este sentido, los porcentajes que destacaron fueron a 40 °C/2 semanas, 60 °C/4 semanas y 20 °C/6 semanas, con 25,87 % (incremento), 25,16 % (descenso) y 10,61 % (incremento), respectivamente.

Como ya se comentó anteriormente, DPPH suele ser un ensayo utilizado para la determinación de la actividad antioxidante de los aceites sometidos a elevadas temperaturas y, más concretamente, en estudios de frituras. En este sentido, la tendencia que se pudo observar en AVE fue de un incremento en 2 y 6 de exposición y un descenso en 6 semanas de exposición. Esta fluctuación podría estar justificada según los estudios llevados a cabo por otros autores en los que utilizaron “bajas” temperaturas en algunos experimentos de fritura. Concretamente, estos autores utilizaron diferentes formas de cocinado con un amplio rango de temperaturas y fue en el salteado de alimentos donde la temperatura era menor (80-100 °C). En este proceso se pudo alterar la estructura química de los compuestos antioxidantes, lo que hizo posible la conversión de fenoles insolubles en formas más solubles y de ahí la mayor afinidad por los diferentes métodos antioxidantes, explicando así ligeros aumentos en la actividad antioxidante en determinados momentos. Estos autores estudiaron las variedades *Picual*, *Arbequina*, *Hojiblanca* y *Cornicabra* y obtuvieron como resultado en las muestras control 0,45 μmol TEAC/mL, 0,14 μmol TEAC/mL, 0,21 μmol TEAC/mL y 0,22 μmol TEAC/mL, respectivamente. Los resultados para las muestras sometidas al proceso de salteado fueron superiores con valores de 0,58 μmol TEAC/mL, 0,36 μmol TEAC/mL, 0,77 μmol TEAC/mL y 0,57 μmol TEAC/mL, respectivamente [221].

Otros autores que ensayaron con temperaturas más elevadas encontraron descensos importantes en la actividad antioxidante de sus muestras al finalizar el ensayo (Tabla 5.25). Esto pudo explicarse por la reacción del DPPH con compuestos aldehídicos que son los productos finales de la oxidación de lípidos y se producen en altas concentraciones durante las últimas etapas de procesos de fritura. Estos autores estudiaron procesos de fritura a 170 °C en periodos de 12 h y 25 h con diferentes aceites de oliva entre los que se encontró aceite de oliva virgen extra. El resultado en la muestra control fue de 1,91 mmol/kg, mientras que en las muestras tratadas fue 0,14 mmol/kg y 0,21 mmol/kg, respectivamente [241]. Finalmente, es conveniente indicar que estudios que realizaran análisis de la actividad antioxidante a temperatura ambiente también incrementaron sus resultados tras aplicar los tratamientos (Tabla 5.25). Estas evidencias ponen de manifiesto que es muy probable que el mayor efecto en el descenso de la tasa de actividad antioxidante DPPH se produzca a temperaturas más elevadas en aceites de oliva vírgenes extra, por lo que los resultados fluctuantes obtenidos en AVE podrían estar justificados.

5.3.4.4.2 ABTS

Si se observa la Tabla 5.24, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C 40 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000 en todos los casos. El porcentaje de inhibición medio de la muestra control fue 52,24 % y se redujo en el punto más bajo a 40 °C en 2, 4 y 6 semanas de exposición en 37,37 %, 35,77 % y 34,35 %, respectivamente.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.79, se aprecia un descenso del porcentaje de inhibición con respecto a la muestra control en el tiempo de exposición de 2 y 4 semanas, coincidiendo además con los tres rangos de temperaturas. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control fue para el tratamiento de 20 °C/2 semanas con 13,39 % y para 60 °C/4 semanas con 34,25 %, mientras el incremento más destacado se encontró en el tratamiento a 40 °C/6 semanas con 8,03 %.

Si se observa la Tabla 5.25, los resultados obtenidos por otros autores concuerdan parcialmente en un descenso de la actividad antioxidante con la aplicación de tratamientos similares a los estudiados para AVE. Si bien, autores que estudiaron la variedad *Ottobratica* a temperatura ambiente durante 2, 4 y 8 semanas de exposición obtuvieron resultados para la muestra control de 3,43 µg/mL, mientras que los resultados para las muestras sometidas a tratamientos fueron 4,98 µg/mL, 5,16 µg/mL y 7,39 µg/mL, respectivamente [240]. Este incremento de la actividad antioxidante no concuerda con los resultados obtenidos por otros autores en este rango de temperatura. De nuevo, vuelven a surgir fluctuaciones en el porcentaje de inhibición a determinadas temperaturas y tiempos de exposición, tal y como sucedió en el presente estudio con los resultados de las muestras de AVE sometidas a tratamientos con respecto a los resultados de la muestra control. Estos fueron ligeramente superiores tras los tratamientos a 6 semanas de exposición. Si bien, otros autores estudiados afirmaron que esto puede ser debido a que el radical ABTS genera valores más altos porque tiene en cuenta tanto compuestos hidrosolubles como liposolubles [221]. Además, es conveniente recordar la sobreestimación propuesta por otros autores en cuanto a la presencia de compuestos fenólicos con potenciales redox bajos [216,217].

5.3.4.4.3 Fenoles totales

Si se observa la Tabla 5.24, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 20 °C y 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,000 en ambos casos. El contenido en fenoles totales medido en la muestra control fue 534,50 mg de ácido gálico/kg de aceite y se redujo en el punto más bajo (20 °C, 40 °C y 60 °C, 6 semanas) en 412,71 mg de ácido gálico/kg de aceite, 377,80 mg de ácido gálico/kg de aceite y 373,22 mg de ácido gálico/kg de aceite, respectivamente. La aplicación de los tratamientos redujo el contenido total de fenoles al final del ensayo. No obstante, se produjo un leve crecimiento de contenido total

de fenoles en 20 °C y 40 °C tras 4 semanas de exposición, sin llegar a superar a los resultados obtenidos en la muestra control.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.79 se aprecia un descenso del contenido total de fenoles con respecto a la muestra control en todos los tiempos de exposición coincidiendo, además, con los tres rangos de temperaturas. Del análisis de los resultados se pudo extraer que el descenso del porcentaje relativo más destacado con respecto a los valores medios de la muestra control fue para 60 °C en 2, 4 y 6 semanas con 11,35 %, 26,86 % y 30,17 %, respectivamente.

Como se ha podido observar en el análisis de este ensayo, se produjo un pico de crecimiento del contenido total de fenoles en AVE tras 4 semanas de exposición, concretamente en las temperaturas más elevadas a 20 °C y 40 °C. Sin embargo, este crecimiento no llegó a superar al contenido total de fenoles inicial que presentó la muestra control. Este hecho podría estar justificado según lo descrito anteriormente por otros autores para el aceite AZ.

No obstante, la determinación de fenoles totales está descrita por la literatura de forma más extendida para ensayos de vida útil en aceite de oliva virgen extra. Es una determinación que se suele acompañar a los parámetros fisicoquímicos y de ahí que en la Tabla 5.25 se describan estudios tanto de la capacidad antioxidante en frituras como de estabilidad propia del aceite. Esto es algo que no ocurrió con los aceites anteriormente estudiados COL y AZ, cuyos estudios sólo fueron de frituras. Por lo tanto, los resultados que se citan a continuación han podido arrojar más luz a las posibles fluctuaciones de la actividad fenólica según determinadas temperaturas y tiempos de exposición. Así pues, si se observa la Tabla 5.25 no existe una tendencia clara en el incremento o en el descenso de los fenoles totales en aquellos autores que han estudiado diferentes variedades de aceituna, teniendo en cuenta las variables de temperaturas a 20 °C (o temperatura ambiente), 40 °C y tiempos de exposición. Por esta razón, autores afirmaron que no se podría descartar que los compuestos fenólicos a estas temperaturas pudieran tener un papel más activo por la posible interacción con otros compuestos [54]. Esta afirmación apoya a lo descrito en AZ.

Finalmente, los tratamientos a 60 °C merecen una discusión particular, puesto que es necesario tener en cuenta diferentes variables para poder dilucidar posibles tendencias. Autores que estudiaron las variedades *Nera* y *Bosana* a 60 °C durante 2 y 4 semanas de exposición, obtuvieron resultados para la muestra control de 300,00 mg/kg y 558,00 mg/kg, respectivamente. Los resultados de las muestras sometidas a tratamientos fueron 320-260 mg/kg y 440-350 mg/kg, respectivamente [243]. Del mismo modo, autores que estudiaron las variedades *Picual*, *Arbequina*, *Hojiblanca* y *Cornicabra* a 80-100 °C durante 10 min de salteado en cocina, obtuvieron resultados para la muestra control de 93,13 µg/g ácido gálico, 50,00 µg/g ácido gálico, 48,00 µg/g ácido gálico y 55,00 µg/g ácido gálico, respectivamente. Los resultados de las muestras sometidas a tratamientos fueron 112,00

$\mu\text{g/g}$ ácido gálico, 61,79 $\mu\text{g/g}$ ácido gálico, 129,92 $\mu\text{g/g}$ ácido gálico y 100,00 $\mu\text{g/g}$ ácido gálico, respectivamente [221]. De estos estudios se puede explicar que el contenido en fenoles totales podría disminuir a esta temperatura teniendo en cuenta como condicionante los tiempos de exposición prolongados. En el primer caso, los resultados para la variedad *Nera* en 2 semanas de exposición el contenido de fenoles se incrementó con respecto a la muestra control, afirmando los autores que podría ser debido a la resistencia a la oxidación ofrecida por el envase plástico [243]. En el segundo caso, el contenido de fenoles totales se incrementó coincidiendo con periodos de saledo en cocina cortos, afirmando los autores que, en este tratamiento al no haber temperaturas elevadas, no se produjo pérdida de compuestos fenólicos [221].

Los resultados obtenidos en AVE, concordaron en parte con los resultados de estos autores, puesto que se produjo un mayor descenso de fenoles totales a medida que los tiempos de exposición fueron más severos, sin embargo, en este estudio hubo una tendencia descendente constante desde las 2 primeras semanas de exposición. No se puede olvidar al resto de variables que deben tenerse en cuenta como son la naturaleza propia de cada variedad, el estado del aceite, la cantidad de muestra, etc.

5.3.4.4.4 FRAP

Si se observa la Tabla 5.24, se produjeron diferencias significativas para los tratamientos térmicos a 60 °C, obteniendo un p-valor de 0,006 en todos los casos. En este sentido, el resultado de los valores medios de la muestra control con respecto a la temperatura fue de 1106,17 mmol Fe(II)/g, mientras que el mayor descenso se produjo en 4 semanas para las temperaturas de 20 °C, 40 °C y 60 °C con valores de 940,26 mmol Fe(II)/g, 961,83 mmol Fe(II)/g y 825,41 mmol Fe(II)/g, respectivamente.

Del mismo modo, si se observa la Figura 5.79, se aprecia un ascenso para las tres temperaturas en el tiempo de exposición a 2 semanas, destacando a 40 °C con un 17,37 % sobre el resultado de la muestra control. Después comienza el descenso de la actividad antioxidante conforme los tratamientos se van haciendo más severos, destacando 60 °C/4 semanas y 40 °C/6 semanas con 25,38 % y 10,56 %, respectivamente.

En cuanto a los resultados obtenidos por los diferentes autores incluidos en la Tabla 5.25, no existió una tendencia clara en el aumento o descenso de la actividad antioxidante con la aplicación de tratamientos a temperaturas próximas a las utilizadas en los tratamientos de AVE. No obstante, se puede afirmar estadísticamente que los tratamientos influyeron en el descenso de la capacidad antioxidante FRAP de AVE en los tratamientos sometidos a 60 °C.

5.3.4.5 Estabilidad Rancimat

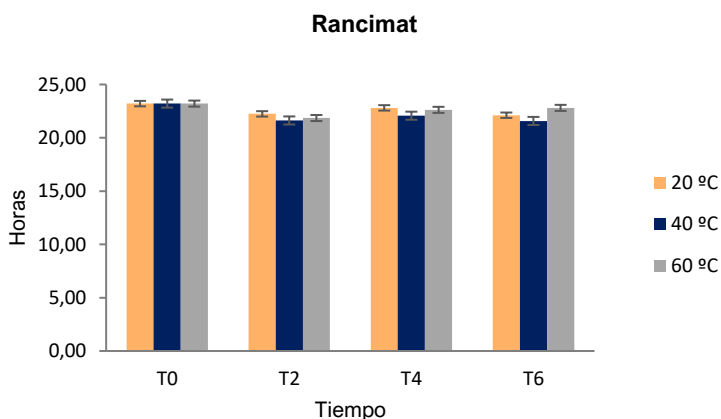
Se realizó la prueba de estabilidad Rancimat en el aceite AVE según lo dispuesto en la Norma ISO 6886:2016 [147], tras la aplicación de los tratamientos. En la Tabla 5.26 se expresan los resultados en horas que se han obtenido de este ensayo. Como se puede apreciar se produjeron diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de la muestra control y las muestras sometidas a todos los tratamientos, siendo p-valor para 20 °C de 0,004 y para 40 °C y 60 °C de 0,000. La muestra control mostró un resultado de 23,21 h, mientras que la mayor disminución de la estabilidad oxidativa del aceite AVE tras aplicar los tratamientos fue para 20 °C/6 semanas, 40 °C/6 semanas y 60 °C/2 semanas con 22,12 h, 21,48 h y 21,86 h, respectivamente.

En la Figura 5.80 se representan los valores obtenidos en horas del ensayo Rancimat. En este sentido, si se observa la figura se puede apreciar el aumento de la oxidación del aceite AVE en las 2 primeras semanas. Posteriormente, en 4 semanas de exposición la oxidación se ralentiza y, finalmente, en 4 semanas de exposición se vuelve a incrementar la oxidación de AVE. En términos de porcentaje, si se hace referencia al tiempo de exposición, este descenso en la estabilidad del aceite AVE se encontraron mayores diferencias para 2, 4 y 6 semanas en la temperatura de 40 °C con 6,81 %, 4,90 % y 7,01 %, respectivamente. En la Figura 5.80 puede observarse como esta temperatura fue la que más disminuyó en todos los tiempos de exposición.

Autores que analizaron la estabilidad de un “coupage” de *Arbequina* con otras variedades de aceite de oliva virgen extra a 25-28 °C y un periodo de almacenamiento de 12 meses, obtuvieron una disminución de la estabilidad del aceite con respecto a la muestra control. Los resultados de este ensayo fueron 10,50 h para la muestra control y 9,60 h para las muestras sometidas a almacenamiento [58]. Igualmente, autores que estudiaron la variedad *Coratina* (*Coratina A* y *Coratina B*), observaron un descenso de la estabilidad de las muestras después de someter a las muestras a temperatura de 18-24 °C y 1 año de almacenamiento. Los resultados para la muestra control fueron 9,30 h y 7,20 h, respectivamente, mientras que las muestras sometidas a almacenamiento obtuvieron los resultados de 8,80 h y 5,20 h, respectivamente [244]. No obstante, aunque los resultados obtenidos en AVE coinciden con los resultados de los autores anteriores, es conveniente indicar que la estabilidad del aceite de oliva virgen extra depende del contenido en ácidos grasos insaturados y antioxidantes, así como de compuestos fenólicos, puesto que tienen una correlación positiva con la estabilidad oxidativa del propio aceite [244]. De ahí que la composición y estado del aceite van a ser variables importantes e independientes a tener en cuenta para valorar los resultados.

Tabla 5.26. Resultados del ensayo Rancimat en el aceite de oliva virgen extra (AVE).

Tratamiento (°C/Semanas)	Horas	Tratamiento (°C/Semanas)	Horas	Tratamiento (°C/Semanas)	Horas
Control	23,21±0,44 (22,37-23,58)	Control	23,21±0,44 (22,37-23,58)	Control	23,21±0,44 (22,37-23,58)
20/2	22,25±1,44 (20,39-23,55)	40/2	21,63±1,94 (18,42-23,37)	60/2	21,86±0,44 (21,34-22,33)
20/4	22,81±0,59 (22,29-23,87)	40/4	22,07±0,48 (21,45-22,75)	60/4	22,62±0,43 (22,46-23,05)
20/6	22,12±0,62 (21,04-22,82)	40/6	21,58±0,50 (20,91-22,28)	60/6	22,81±0,59 (22,14-23,83)
p-valor (α=0,05)	0,004	p-valor (α=0,05)	0,000	p-valor (α=0,05)	0,000
<i>t de Student</i>	3,152	<i>t de Student</i>	4,261	<i>t de Student</i>	3,990

**Figura 5.80.** Influencia de los tratamientos en la estabilidad oxidativa del aceite de oliva virgen extra (AVE) mediante la prueba Rancimat.

5.3.4.6 Análisis sensorial

Este ensayo se realizó según lo descrito en el Reglamento (CEE) n° 2568/91 y sus posteriores modificaciones [42].

Mediante un gráfico radial se representa en la Figura 5.81 los resultados obtenidos por los catadores en las diferentes sesiones. La puntuación se hizo en una escala de 0 a 10, siendo 0 ausencia y 10 la máxima intensidad detectada del descriptor. Observando la figura en el sentido de las agujas del reloj en primer lugar, se encuentra el tipo de frutado (“verde” o “maduro”), seguido por los descriptores positivos con mayores puntuaciones, para terminar en la parte izquierda con aquellos defectos detectados.

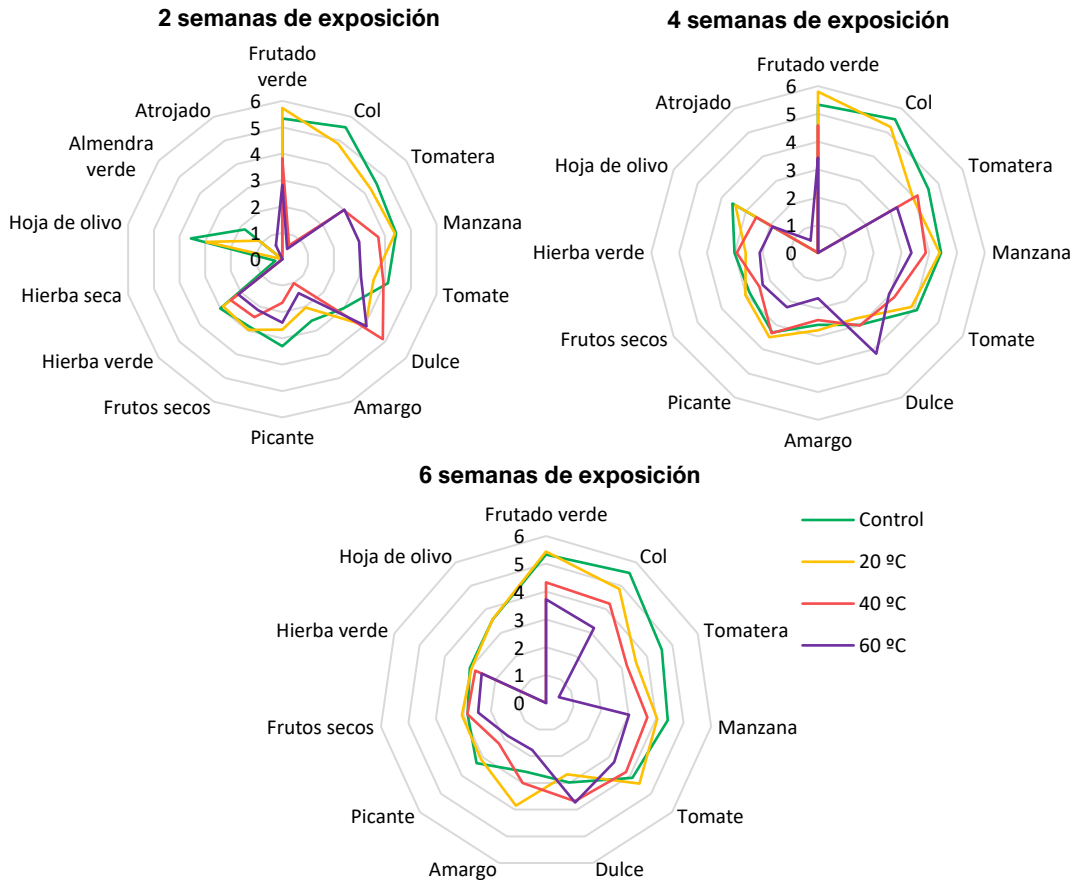


Figura 5.81. Análisis sensorial del aceite de oliva virgen extra (AVE).

En la Tabla 5.27 se detallan los resultados obtenidos en el análisis sensorial de aceite de oliva virgen extra por la literatura reciente. Es necesario indicar que cada estudio citado cuenta con variables y condiciones específicas como ya se indicó anteriormente. No obstante, se han tenido en cuenta aquellos tratamientos incluidos en los estudios que son más afines al presente estudio, con el objetivo de establecer una comparativa de los resultados. Asimismo, de esta búsqueda bibliográfica se han podido extraer algunas características comunes a la mayoría de los estudios. Por un lado, la temperatura predominante en los ensayos fue baja, siendo temperatura ambiente o en el rango de 18-25 °C, por lo que dificultó establecer una comparativa con las temperaturas más elevadas

del presente estudio. Por otro lado, en los tiempos de exposición predominaron periodos prolongados de almacenamiento. Este hecho hizo que los resultados obtenidos para AVE no se pudieran extrapolar a los obtenidos por estos autores. No obstante, se han evaluado tendencias que han servido para discutir los resultados.

Tabla 5.27. Resultados del análisis sensorial del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía.

Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Análisis sensorial		Estudio	Referencia	
			Atributo/ Defecto	Control			Muestra
<i>Coratina</i>	40	1 / 24	Frutado	3,7	3,2 / 5,0		
			Amargo	5,1	3,0 / 4,9		
			Picante	4,7	3,5 / 5,6		
			Rancio	0,0	0,9 / 1,1		
			Atrojado	0,0	1,0 / 0,0		
<i>Nocellara B.</i>	40	1 / 24	Frutado	4,1	3,6 / 4,4	S.T. ¹	[56]
			Amargo	1,8	1,1 / 1,4		
			Picante	4,0	4,2 / 3,9		
			Rancio	0,0	0,0 / 1,7		
			Atrojado	0,0	0,7 / 0,0		
<i>Peranzana</i>	40	1 / 24	Frutado	3,0	2,8 / 3,8		
			Amargo	1,3	1,1 / 1,0		
			Picante	3,2	2,8 / 2,5		
			Rancio	0,0	0,8 / 1,8		
			Atrojado	0,0	0,8 / 0,0		
<i>Tavşan Y.</i>	18-24	4 / 8	Frutado	4,4	4,4 / 4,3	I.A. ²	[76]
			Amargo	4,5	4,6 / 4,5		
			Picante	5,5	5,5 / 5,0		
EVO-1	18-25	52	Frutado	1,0 v ⁴	0,8 m ⁵		
			Amargo	0,8	0,8		
			Picante	0,7	0,5		
EVO-2	18-25	52	Moho	1,0	1,2	I.A.	[245]
			Frutado	2,0 v ⁴	1,3 m ⁵		
			Amargo	2,4	1,3		
EVO-3	18-25	52	Picante	1,6	1,3		
			Frutado	2,2 v ⁴	1,0 v ⁵		
			Amargo	2,6	1,3		
<i>Aayrouni</i>	20	12	Picante	1,8	1,1	I.A.	[246]
			Frutado	3,0	3,6		
			Amargo	3,8	3,1		
			Picante	3,6	3,1		

^aResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ¹S.T.: Simulación de transporte. ²I.A.: Influencia de almacenamiento. ³I.T.: Influencia de temperatura. ⁴v.: Frutado verde. ⁵m.: Frutado maduro.

Tabla 5.27. Resultados del análisis sensorial del aceite de oliva virgen extra extraídos de la bibliografía. (Continuación)

Variedad	T ^a (°C)	Exposición (semanas)	Análisis sensorial				Referencia
			Atributo/ Defecto	Control	Muestra	Estudio	
<i>Canino</i>	Ambiente	16	Frutado	4,7	4,1	I.A.	[135]
			Amargo	5,5	4,8		
			Picante	6,6	4,2		
<i>Beylik</i>	18-24	4 / 8	Frutado	4,0	4,0 / 4,0	I.A.	[247]
			Amargo	4,5	4,5 / 4,6		
			Picante	5,5	5,5 / 4,4		
<i>Belice</i>	Ambiente	52	Frutado	4,0 ^a	2,1 ^a		
			Amargo	4,2 ^a	3,5 ^a		
			Picante	5,8 ^a	2,1 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	2,3 ^a		
<i>Etna</i>	Ambiente	52	Frutado	4,2 ^a	2,0 ^a		
			Amargo	5,8 ^a	2,0 ^a		
			Picante	5,9 ^a	1,9 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	0,8 ^a		
<i>Rossano</i>	Ambiente	52	Frutado	4,0 ^a	1,8 ^a	I.A.	[248]
			Amargo	5,5 ^a	3,0 ^a		
			Picante	5,6 ^a	1,8 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	2,0 ^a		
<i>Frantoio</i>	Ambiente	52	Frutado	4,0 ^a	3,0 ^a		
			Amargo	4,1 ^a	3,4 ^a		
			Picante	5,2 ^a	3,8 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	1,0 ^a		
<i>Biancolilla</i>	Ambiente	52	Frutado	3,8 ^a	1,9 ^a		
			Amargo	4,2 ^a	2,0 ^a		
			Picante	5,0 ^a	3,6 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	1,7 ^a		
<i>Carolea</i>	Ambiente	52	Frutado	4,1 ^a	3,8 ^a		
			Amargo	5,6 ^a	3,8 ^a		
			Picante	5,6 ^a	3,9 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	1,7 ^a		
<i>Coratina</i>	Ambiente	52	Frutado	5,0 ^a	3,0 ^a		
			Amargo	5,8 ^a	3,2 ^a		
			Picante	5,8 ^a	3,9 ^a		
			Rancio	0,0 ^a	1,7 ^a		
<i>Picual</i>	40-60	3	Frutado	1,5	0,7 / 0,9	I.T. ³	[43]
			Amargo	2,0	0,0 / 0,0		
			Picante	3,5	0,0 / 0,0		
Otros atributos descritos por la literatura: Manzana, verde hierba, almendras, fruta verde, plátano, dulce y tomatara.						[76,249]	
Otros defectos descritos por literatura: avinagrado.						[249]	

^aResultados obtenidos parcial o totalmente de la representación gráfica. ¹S.T.: Simulación de transporte. ²I.A.: Influencia de almacenamiento. ³I.T.: Influencia de temperatura. ⁴v.: Frutado verde. ⁵m.: Frutado maduro.

A continuación, se describen los resultados más destacados del análisis sensorial de las muestras de AZ sometidas a los tratamientos:

a) Intensidad de “frutado”, “amargo” y “picante”.

Si se observa la Tabla 5.27, la mayoría de los autores que evaluaron la intensidad de “frutado” a temperatura próxima a los 20 °C, no experimentaron cambios importantes en los resultados. El autor que estudió la variedad *Tavşan Y.* a 18-20 °C durante 4/8 semanas obtuvo como resultado en la muestra control 4,4, mientras que en las muestras sometidas a tratamientos los resultados fueron 4,4 y 4,3, respectivamente [76]. Igualmente, el autor que estudió la variedad *Aayrouni* a 20 °C durante 12 semanas obtuvo como resultado de la muestra control 3,0, mientras que en la muestra sometida a tratamientos el resultado fue 3,6 [246]. Finalmente, en este rango de temperaturas y tiempos de exposición aproximados, el autor que estudió la variedad *Beylik* a 18-24 °C durante 4/8 semanas obtuvo como resultado de la muestra control y las muestras sometidas a tratamientos 4,0 [247]. En AVE a 20 °C los resultados para la muestra control fueron 5,3, mientras que los tiempos de exposición a 2, 4 y 6 semanas resultaron 5,7, 5,8 y 5,4, respectivamente (Figura 5.81). Estos resultados pusieron de manifiesto que temperaturas bajas y tiempos de exposición relativamente cortos no afectaron a la intensidad de “frutado”. Fue en tiempos de exposición prolongados donde los autores encontraron mayores diferencias a esta temperatura, como es el caso del autor que estudió diferentes variedades, entre ellas *Belice*, a temperatura ambiente durante 52 semanas. En este caso, el resultado de la muestra control fue 4,00 y de la muestra sometida a tratamientos 2,10 [248].

En el caso de los atributos positivos de “amargo” y “picante”, tampoco se encontraron pérdidas de intensidad considerables en los anteriores autores, sin embargo, en AVE se produjo un ligero incremento a medida que aumentaba el tiempo de exposición a 20 °C (Figura 5.81). Esto puede ser debido a una menor degradación y mejor conservación de los compuestos secoiridoides, responsables del amargor [76]. Finalmente, fue con los tratamientos más severos donde se produjo un descenso considerable de la intensidad de “frutado”, “amargo” y “picante” en AVE.

b) Defectos

Sí se observa la Tabla 5.27, los defectos no predominaron en los resultados obtenidos por los diferentes autores tras la aplicación de sus respectivos tratamientos. No obstante, los autores que estudiaron las variedades *Coratina*, *Nocellara B.* y *Peranzana* a 40 °C durante 1/24 semanas obtuvieron defectos tras los tratamientos, concretamente “rancio” y “atrojado”. En este orden, los resultados de “rancio” para la muestra control fue de 0,0 para *Coratina* y *Nocellara B.*, mientras que 1,0 se obtuvo en *Peranzana*. Las muestras sometidas a los tratamientos resultaron 0,9-1,1, 0,0-1,7 y 0,8-1,8, respectivamente, para este defecto. Los resultados de “atrojado” para la muestra control fue de 0,0 para *Coratina* y *Nocellara B.* y ausencia de este defecto

para *Peranzana*. Las muestras sometidas a los tratamientos resultaron 0,7-0,0 y 0,8-0,0, respectivamente, para este defecto [56]. Asimismo, los autores que estudiaron aceite de oliva virgen extra denominado “EVO-1” a 18-25 °C durante 52 semanas obtuvieron resultados de “rancio” para la muestra control de 1,0 y para las muestras sometidas a tratamientos de 1,2 [245]. En este sentido, si se observa la Figura 5.81, los resultados para AVE no mostraron la presencia del defecto “rancio” en ninguno de los casos, pero sí apareció “atrojado”. Fue este el único defecto detectado por los catadores que, además, estuvo ausente en las muestras control y apareció con los tratamientos de temperatura a 60 °C y 2/4 semanas. Los resultados fueron 0,6 y 0,5, respectivamente.

Los autores que encontraron defectos en sus respectivos análisis experimentaron un incremento a medida que aumentaba la exposición en el caso del defecto “rancio” y una aparición del defecto “atrojado” en las primeras fases de los ensayos que desapareció posteriormente. En relación a este último caso, en AVE se produjo una situación similar a la descrita por estos autores con el defecto “atrojado”, apareciendo a temperaturas más elevadas (concretamente a 60 °C) y desapareciendo en tratamientos finales más severos.

Con la aparición del defecto “atrojado” en los tratamientos indicados AVE perdió la categoría virgen extra a virgen según lo indicado en el Reglamento 2568/91 [42]. Finalmente, es interesante añadir que AVE, al ser más complejo sensorialmente, pudo enmascarar descriptores negativos como “quemado” o “plástico”, que si fueron registrados en COL y AZ. Éstos últimos, al ser más planos y tener menos complejidad sensorial permitieron a los catadores detectar estos defectos tras los tratamientos.

c) “Dulce”

Si se observa la Figura 5.81, el descriptor positivo “dulce” (analizado en COL y AZ también) obtuvo un resultado de 3,0 en la muestra control y experimentó un crecimiento tras 2 semanas de exposición en las temperaturas 20 °C, 40 °C y 60 °C, con resultados de 4,0, 4,9 y 4,1, respectivamente. Sin embargo, al aplicar los tratamientos de 4 semanas la intensidad de “dulce” decreció a 20 °C (2,7), se mantuvo a 40 °C (3,0) y aumentó nuevamente a 60 °C (4,2). Tras 6 semanas de exposición decreció a 20 °C y 40 °C (2,7-3,7, respectivamente), se incrementó a 40 °C (3,7). En esta ocasión, este descriptor pudo ser poco indicativo de la influencia de los tratamientos en AVE posiblemente por la mayor complejidad de matices y número de descriptores positivos que tuvieron que identificar los catadores.

5.3.4.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En este análisis, se muestran las bandas de absorción de los espectros FT-IR correspondientes a las muestras de aceite de oliva virgen extra (AVE) tanto de la muestra control como de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de temperatura y

tiempo de almacenamiento correspondientes a este Estudio C. No obstante, como se ha comentado anteriormente, la descripción de estas bandas de absorción de los espectros FT-IR se han agrupado para todos los aceites analizados en este estudio (COL, AZ y AVE), puesto que la identificación de las diferentes bandas guarda similitud entre las distintas grasas vegetales (Tabla 5.18).

Igualmente, la Figura 5.82 muestra la superposición de espectros obtenidos tanto de la muestra control como de las muestras sometidas a los tratamientos. Además, se han detallado los picos infrarrojos destacados en la bibliografía (de forma sombreada) coincidentes con los descritos para el aceite AZ. Asimismo, la descripción de las bandas de absorción y los picos predominantes quedaron descritos en AZ.

Con el objetivo de establecer una comparativa entre los resultados aportados por estos autores y los resultados obtenidos en este estudio, se representa en la Figura 5.83 los picos anteriormente destacados. Esta representación se trata de una ampliación de la Figura 5.82, en la cual son inapreciables los cambios producidos por los diferentes tratamientos. En esta nueva figura se representan todos los resultados dispuestos en orden de tiempos de exposición. Además, se incluyen los picos más próximos identificados en este estudio en comparación de los dispuestos por los autores citados.

Si se observa la Figura 5.83, el pico $3431,11\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a productos de oxidación primaria que dan lugar a productos de oxidación secundaria [226], no presentó alteraciones tras la aplicación de los tratamientos. De ahí que fuera inapreciable en la Figura 5.82. Los picos $1780,11\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a cetonas en estructuras cíclicas, probablemente derivadas de ciclobutanona, $1710,73\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento de grupos carbonilo de los ácidos grasos libres; $1685,66\text{ cm}^{-1}$ y $1629,73\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a cetonas y, por último, $966,27\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la absorción de dobles enlaces trans aislados [226], sufrieron un patrón de alteraciones similar coincidiendo con las condiciones más severas a 6 semanas en todos los rangos de temperatura aplicados. Además, experimentaron una tendencia de disminución más pronunciada coincidente con 4 semanas de exposición a la temperatura menos severa a 20 °C en todos los picos. Tras $40\text{ °C}/4$ semanas y $60\text{ °C}/4$ semanas esta disminución se fue suavizando, siendo más evidente en los picos $1685,66\text{ cm}^{-1}$ y $1629,73\text{ cm}^{-1}$. La tendencia opuesta se observó en los tiempos de exposición a 6 semanas en todas las temperaturas, donde se produjo un incremento en todos los picos. Si bien, en el presente estudio, se produjo un incremento a $20\text{ °C}/2$ semanas en los picos $1710,73\text{ cm}^{-1}$ y $966,27\text{ cm}^{-1}$, mientras que disminuyeron los picos $1780,17\text{ cm}^{-1}$, $1685,66\text{ cm}^{-1}$ y $1629,73\text{ cm}^{-1}$. A 40 °C y 60 °C durante 2 semanas, los picos se mantuvieron estables en todo momento a excepción del pico $966,27\text{ cm}^{-1}$ que se incrementó en todos los casos. Esta evidencia para 2 semanas de tratamiento no concordó con los autores que realizaron estudios similares a 23 °C , 35 °C y 65 °C durante 2 semanas en las que observaron un crecimiento gradual a de todos los picos a medida que los tratamientos fueron más severos con menores diferencias entre las temperaturas 23 °C y 35 °C [226].

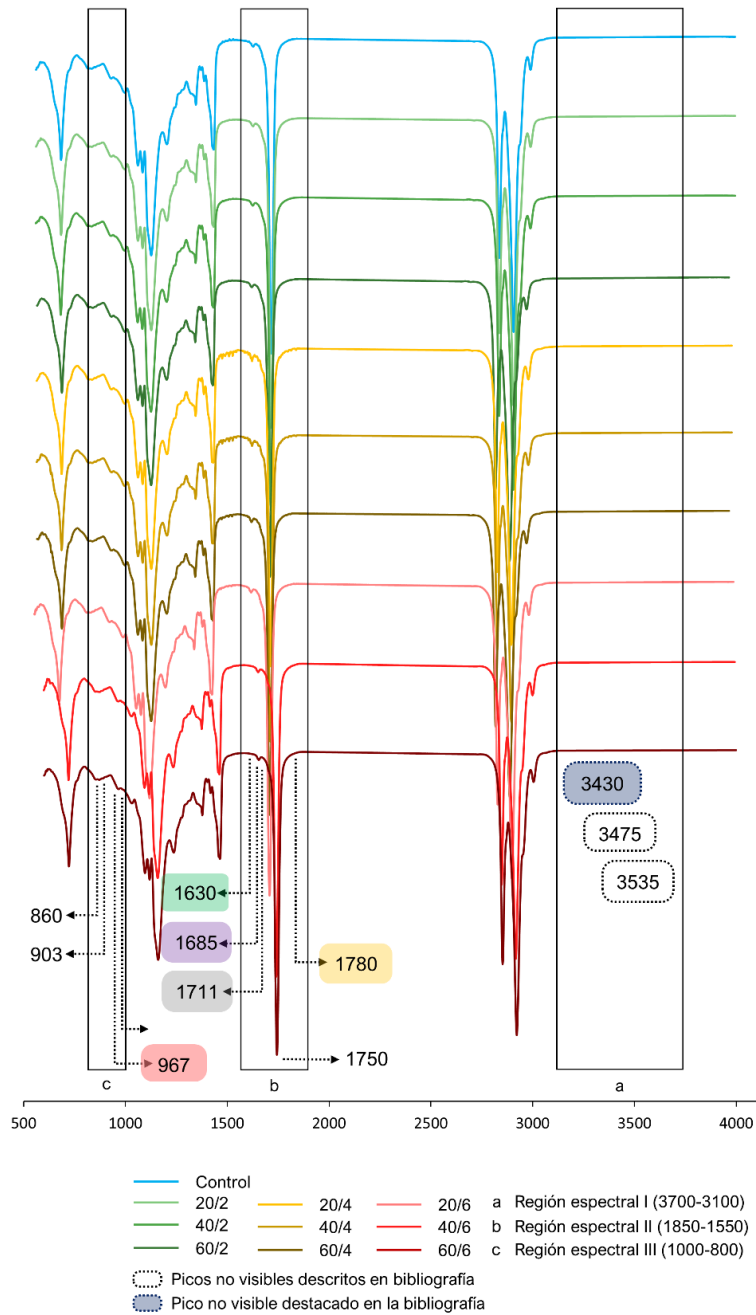


Figura 5.82. Superposición de espectros de las muestras de AVE (transmitancia). Estudio C. Se incluyen los picos infrarrojos descritos por la bibliografía (expresados en cm^{-1}) y se somborean los más destacados. Donde: 20/2 y resto, hacen referencia en primer lugar a la temperatura y seguidamente al tiempo de exposición.

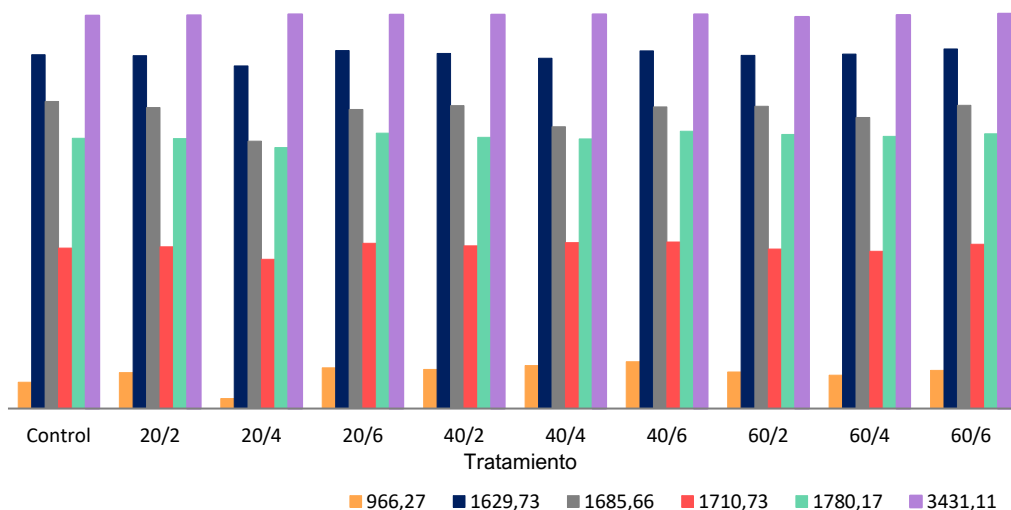


Figura 5.83. Influencia de los tratamientos en los picos infrarrojos del aceite AVE medidos en FT-IR. Se representan aquellos picos seleccionados por la literatura como sensibles a cambios por diferentes tratamientos (expresados en cm^{-1}).

5.3.5. Análisis de los aceites del Estudio C mediante nariz electrónica

Para este análisis se tuvieron en cuenta las muestras control y las muestras sometidas a 6 semanas de exposición a 20 °C, 40 °C y 60 °C de aceite de colza (COL), oliva (AZ) y oliva virgen extra (AVE). Todas las muestras fueron analizadas durante una jornada de trabajo para contrarrestar las posibles fluctuaciones de señal de los sensores encargados de detectar las fracciones volátiles. Se instaló una bomba de aire en el dispositivo para garantizar una entrega eficiente, rápida y completa de una fase gaseosa homogénea desde el espacio de cabeza de la unidad de muestreo a la cámara de detección que contiene fracciones volátiles representativas de una muestra determinada. La bomba de vacío también permitió realizar la limpieza del sistema entre los análisis de las muestras [150].

En cuanto al sistema de detección, éste contiene nueve sensores semiconductores de óxido metálico MOS (Tabla 5.28), cuyas propiedades eléctricas cambian dependiendo del fenómeno de adsorción que ocurre en la superficie del sensor cuando entra en contacto con compuestos volátiles. Los sensores MOS son capas porosas calentadas por un filamento que experimenta una reacción de reducción-oxidación cuando entra en contacto con un compuesto volátil reductor u oxidante, cambiando la resistencia eléctrica a través del circuito proporcionalmente a la concentración del compuesto. Los mismos o similares MOS se han utilizado previamente en otros estudios debido a su capacidad para detectar diferentes compuestos aromáticos de frutos de olivo y aceites vegetales [150].

Tabla 5.28. Sensores semiconductores de óxido metálico (MOS) incluidos en el dispositivo E-nose fabricado en laboratorio.

Código del sensor	Gases objetivo
S1	Contaminantes generales del aire
S2	Contaminantes generales del aire
S3	Butano, gases líquidos de petróleo
S4	Metano, gas natural
S5	Butano, gases líquidos de petróleo (filtro de carbón)
S6	Metano, gas natural (filtro de carbón)
S7	Metano, propano, isobutano
S8	Amoníaco
S9	Vapores de disolventes orgánicos

En la Tabla 5.29 se presentan los resultados de los modelos discriminantes lineales multivariados (LDA) utilizados en COL, AZ y AVE para distinguir entre la muestra control y los aceites sometidos a los tratamientos mencionados. Asimismo, se estableció un modelo de clasificación (modelo nariz electrónica-MOS-LDA-SA), basado en las señales registradas por los nueve sensores MOS, que fueron seleccionados por el algoritmo SA. Para los aceites analizados COL, AZ y AVE, fueron 3, 7 y 4 los sensores utilizados los que explicaron el 91,6 %, 96,6 % y 94,1 %, respectivamente, la sensibilidad y robustez del método.

Tabla 5.29. Análisis discriminante lineal (LDA) de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra.

Tipo de aceite	Nº de variables en el modelo	Clasificación (sensibilidad, %)		
		LDA	Entrenamiento	LOO-CV
Colza	3 ^a	91,7	91,7	91,6±10,0
Oliva	7 ^b	100	100	96,6±10,6
Oliva virgen extra	4 ^c	100	95,8	94,1±8,8

^aClases volátiles: contenido total de alcoholes, aldehídos e hidrocarburos (en µg de IS equivalente/g de aceite de oliva). ^bClases volátiles: contenido total de alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, hidrocarburos y terpenos (en µg de IS equivalente/g de aceite de oliva). ^cClases volátiles: contenido total de aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres e hidrocarburos (en µg de IS equivalente/g de aceite de oliva).

En la Figura 5.84, las regiones indican agrupaciones o categorías de datos que comparten características similares en función de las señales olfativas detectadas por el sensor electrónico. En el contexto de la nariz electrónica, se utiliza para analizar y visualizar patrones en las señales olfativas capturadas por los sensores. Cada punto en el gráfico representa una muestra y su posición está determinada por sus características olfativas. Las regiones en el gráfico pueden indicar diferentes grupos de olores, niveles de intensidad, o similitudes entre las muestras. Es decir, puntos cercanos entre sí pueden representar muestras con perfiles olfativos similares, mientras que puntos separados pueden indicar diferencias significativas en las características olfativas. De esta forma se

aporta información para ayudar en la identificación de patrones o diferencias en los olores detectados.

En este sentido, es interesante señalar la diferenciación de grupos lograda con la nariz electrónica en el caso de AVE y para el grupo más severo 60 °C/6 semanas en todos los aceites (Figura 5.84). Si bien, debe tenerse en cuenta que, aunque la nariz electrónica pretende imitar la capacidad olfativa humana, el rendimiento de ésta se basa en 9 sensores MOS, mientras que el del análisis sensorial humano comprende cientos de receptores de células olfativas humanas.

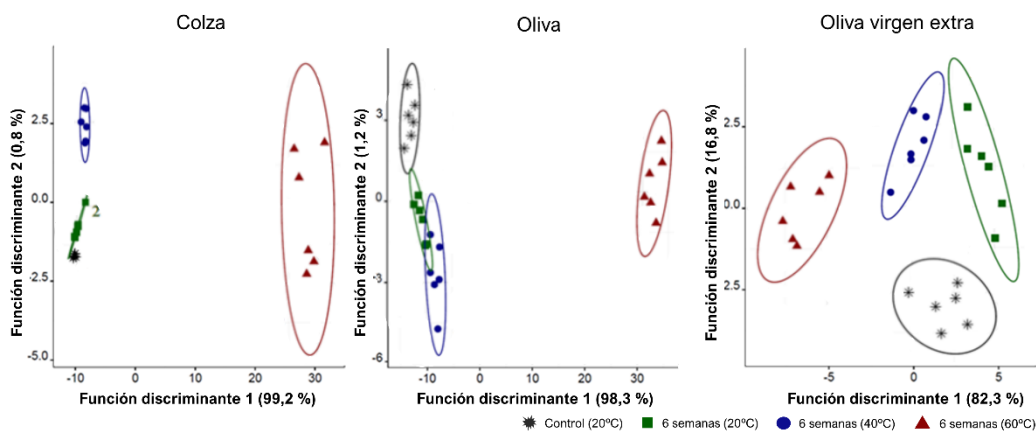


Figura 5.84. Discriminación de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra después de los tratamientos.

El uso de la nariz electrónica como herramienta de análisis complementaria ha sido ampliamente descrita por otros autores que dedicaron sus estudios a la clasificación de la intensidad de “frutado” de determinados aceites de oliva comerciales [150]; a la discriminación entre aceites de oliva aromatizados [250] o a la trazabilidad e identificación geográfica de la soja [251]. Su uso está emergiendo debido a su poder discriminatorio no sólo en el ámbito de la alimentación, sino que también ha sido utilizada recientemente por otras industrias como la del plástico, para el análisis y discriminación de diferentes membranas poliméricas [252] o gases, para la detección de fugas de gases industriales [253].

5.3.6. Análisis de los aceites del Estudio C mediante lengua electrónica

Para este análisis se tuvieron en cuenta las muestras control y las muestras sometidas a 6 semanas de exposición a 20 °C, 40 °C y 60 °C de aceite de colza (COL), oliva (AZ) y oliva virgen extra (AVE). Todas las muestras fueron analizadas durante una jornada de trabajo para contrarrestar las posibles fluctuaciones de señal de los sensores potenciométricos de las membranas. No obstante, la propia experiencia del grupo de trabajo con el uso de membranas sensibles de polímeros lipídicos ha permitido observar la estabilidad de señal registrada durante un mismo día de análisis, obteniendo desviaciones insignificantes con coeficientes de variación menores al 5 %. Asimismo, se utilizaron soluciones estándar de sabores básicos (ácido, amargo, salado y dulce) junto con extractos duplicados de una muestra de análisis seleccionada al azar para verificar la repetibilidad de las señales potenciométricas [254].

En la Tabla 5.30, se muestran los resultados obtenidos en COL, AZ y AVE para los modelos discriminantes lineales multivariados (LDA) utilizados para discriminar la muestra control de los aceites sometidos a los tratamientos descritos. Los números de sensores de la lengua electrónica representan aquellos que han sido seleccionados para la optimización de los modelos, seleccionados por el algoritmo SA (variables de “simulación de recocido”) y los rendimientos de clasificación (entrenamiento y variables de validación: LOO-CV y K-fold-CV) [157].

Tabla 5.30. Análisis discriminante lineal (LDA) de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra.

Tipo de aceite	Nº de sensores de la lengua en el modelo LDA	Clasificación (sensibilidad, %)		
		Entrenamiento	LOO-CV	K-fold-CV
Colza	12 ^a	100	96	90±11
Oliva	7 ^b	100	96	96±8
Oliva virgen extra	9 ^c	100	96	87±13

^aSensores de la lengua: 1ª sección - S1:1, S1:2, S1:10, S1:12, S1:13, S1:14, S1:15; 2ª sección - S2:5, S2:13, S2:14, S2:15, S2:17. ^bSensores de la lengua: 1ª sección - S1:3, S1:7; 2ª sección - S2:3, S2:5, S2:16, S2:17, S2:19.

^cSensores de la lengua: 1ª sección - S1:4, S1:6, S1:7, S1:13, S1:16; 2ª sección - S2:6, S2:7, S2:8, S2:18.

Si se observa la Tabla 5.30, en el modelo LDA basado en la señal de un conjunto de sensores seleccionados, en COL, AZ y AVE se utilizaron 12, 7 y 9 sensores respectivamente. La necesidad de más sensores en el aceite COL podría estar explicado debido a su menor riqueza sensorial. Las sensaciones sensoriales tanto positivas como negativas son evaluadas directamente mediante la lengua electrónica dependiendo de la presencia e intensidad de las mismas en el aceite. En este sentido, la ausencia de compuestos fenólicos en los extractos utilizados para la medición, limita la evaluación del equipo, debido a que estos compuestos interaccionan con las membranas sensoriales lipídicas asociadas al gusto, guardando relación con las sensaciones sensoriales detectadas por la lengua electrónica.

Desde un punto de vista global, los resultados obtenidos para K-fold-CV obtuvieron una discriminación satisfactoria para COL, AZ y AVE con 90 %, 96 % y 87 %, respectivamente. Sin embargo, hay que destacar que, a pesar de esta discriminación, la lengua electrónica sólo supone una herramienta complementaria al análisis sensorial establecido por la normativa. Si bien, la lengua electrónica demostró suficiente precisión como herramienta de clasificación para distinguir entre las muestras control y las muestras sometidas a tratamientos de 6 semanas a 20 °C, 40 °C y 60 °C, desarrollando un mejor rendimiento de clasificación para AZ. La viabilidad general de la lengua electrónica para diferenciar entre las condiciones de almacenamiento de tiempo y temperatura para cada uno de los tres tipos de aceite estudiados está respaldada aún más por los resultados del modelo presentados en la Figura 5.85 en relación con el procedimiento de análisis.

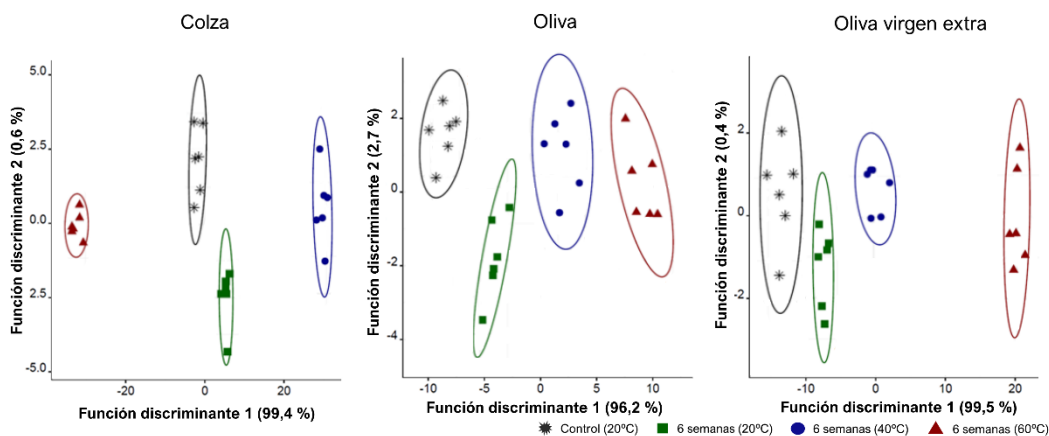


Figura 5.85. Discriminación de los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra después de los tratamientos.

El uso de la lengua electrónica como herramienta de evaluación complementaria ha sido descrito por otros autores y ha servido para estudios de identificación y discriminación entre diferentes aceites de oliva monovarietales de Portugal y España [255]; estudios de uso simultáneo para análisis fisicoquímicos y sensoriales de aceites de oliva [254]; estudios de perfil volátil y de evaluación de compuestos fenólicos en aceite de oliva virgen extra *Arbequina* [256]; estudios de adulteración de aceites de oliva con aceites de semillas de girasol y soja [257] e incluso en otras matrices alimentarias como los productos lácteos, para mantener uniformidad de productos o evitar adulteraciones; y en carnes y pescados, para determinar la vida útil y monitorización post mortem [258].

5.3.7 Análisis de la degradación del PET en el Estudio C

En este apartado, se exponen los resultados obtenidos de la evaluación mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de las botellas de PET empleadas en el análisis de los tres aceites seleccionados para el Estudio C. Las botellas objeto de análisis sirvieron de envase contenedor tanto para las muestras control como para las muestras sometidas a los tratamientos previamente mencionados. El análisis de los resultados se centra en la discusión de la influencia de los tratamientos sobre las propiedades y composición del material, así como en la comparación de los hallazgos obtenidos en los análisis realizados en esta investigación.

En este caso, se pretende analizar tanto el efecto de los tratamientos aplicados como la incidencia de cada tipo de aceite en un mismo tipo de envase de PET, y cómo estos factores influyeron en su posible degradación. Es fundamental comprender cómo los diferentes aceites interactúan con el material de envasado y si dichas interacciones conducen a cambios en la estructura o propiedades del PET. Asimismo, se busca identificar posibles patrones de degradación que puedan ser atribuidos a la naturaleza química específica de cada aceite y a las condiciones a las que fueron sometidos durante el estudio.

5.3.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Para este análisis, se emplearon muestras de PET provenientes de los aceites que habían sido sometidos a distintos tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento, tal como se describió en el Estudio C. La interpretación de los resultados de los espectros se llevó a cabo utilizando el software OPUS 8.7.31. Para ello, se describieron las bandas de absorción de los espectros FT-IR en relación con lo indicado por diversos autores, según se detalla en la Tabla 5.3.

A continuación, se muestran superposiciones de espectros correspondientes a los envases PET utilizados para el aceite de colza (COL), aceite de oliva (AZ) y aceite de oliva virgen extra (AVE) en las que se representan la muestra control y los tratamientos de exposición más severos a 6 semanas y 20 °C, 40 °C y 60 °C. Además, en estas superposiciones se visualizan los picos más destacados registrados en el rango espectral 400-4000 cm^{-1} (Figuras 5.86 a 5.88). Estos picos son similares en los todos los envases de aceite analizados, por lo que su estructura queda representada en una única ocasión para COL en la Figura 5.86.

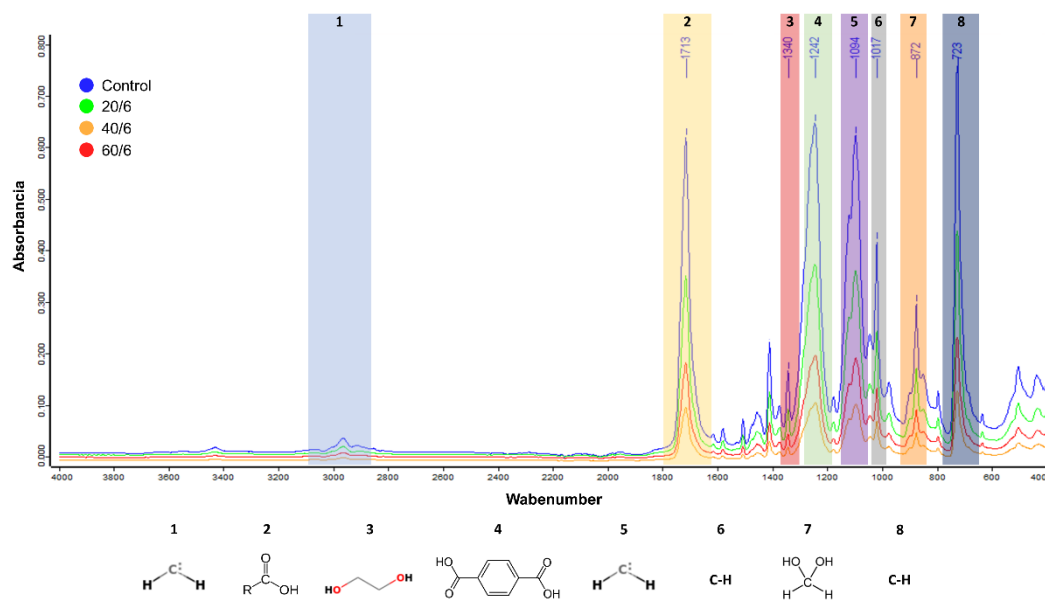


Figura 5.86. Superposición de espectros de las muestras de colza. Estudio C. Se incluyen los picos más destacados.

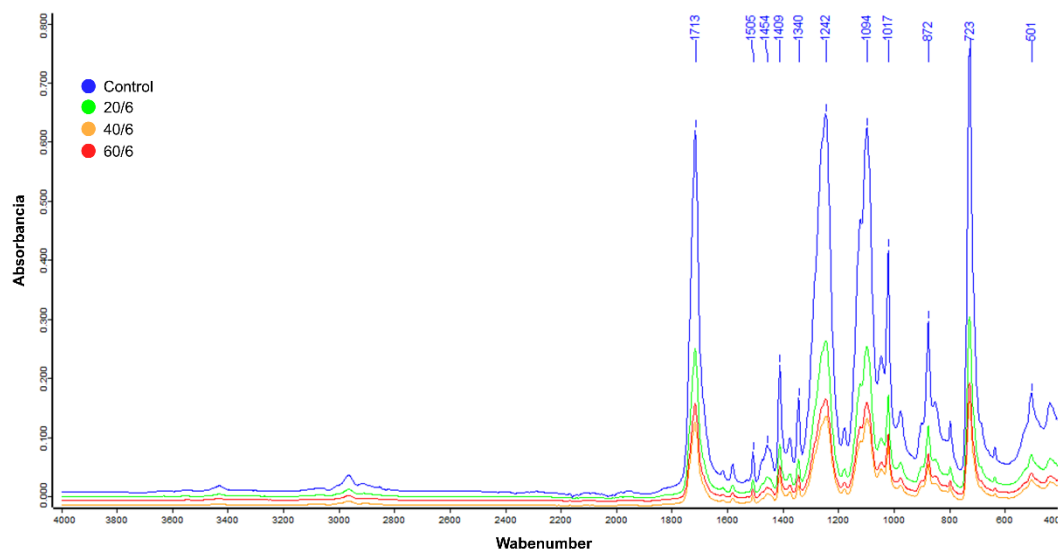


Figura 5.87. Superposición de espectros de las muestras de aceite de oliva. Estudio C.

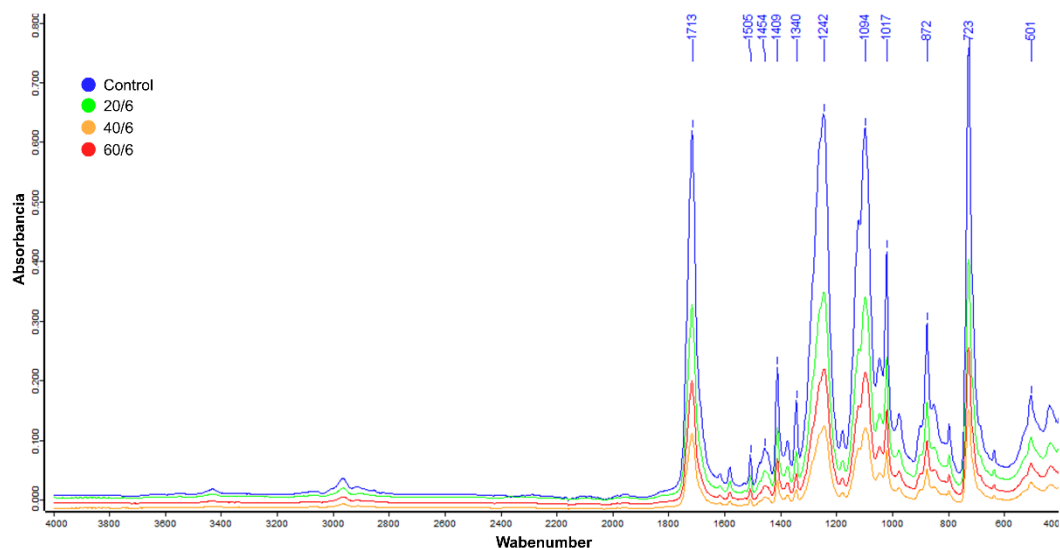


Figura 5.88. Superposición de espectros de las muestras de aceite de oliva virgen extra. Estudio C.

En la Tabla 5.31, se expresan los resultados obtenidos en el índice de carbonilo para COL, AZ y AVE, calculado de forma similar a lo dispuesto en los Estudios A y B. Del mismo modo, en la Figura 5.89, se representa la evolución del índice de carbonilo. A continuación, se analizan los aceites de forma individual.

Tabla 5.31. Índice de carbonilo en los aceites del Estudio C.

Tratamiento (°C/Semanas)	Colza	Oliva	Oliva virgen extra
Control	4,39±0,30 (4,17-4,60)	4,39±0,30 (4,17-4,60)	4,39±0,30 (4,17-4,60)
20/6	4,14±0,16 (4,03-4,26)	4,16±0,15 (4,05-4,26)	3,95±0,23 (3,79-4,12)
40/6	3,67±0,26 (3,49-3,85)	3,63±0,52 (3,26-4,00)	3,48±0,32 (3,26-3,71)
60/6	3,86±0,03 (3,84-3,88)	4,25±0,12 (4,17-4,34)	4,13±0,30 (3,92-4,34)
p-valor ($\alpha=0,05$)	0,098	0,189	0,127
t de Student	2,374	1,695	2,098

a) Aceite de colza

Si se observa la Tabla 5.31, no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos, aunque el p-valor se acercó al grado de significancia con un valor de 0,098, siendo COL el aceite que más se aproximó. Se encontraron valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento a 40 °C/6 semanas en 4,39-3,67, respectivamente. En el análisis de los resultados de este estudio se observó que hubo una tendencia decreciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento de 40 °C/6 semanas el que más disminuyó con 16,30 %.

Si se observa la Figura 5.89, se pueden apreciar cambios notables en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el descenso del índice de carbonilo se produjo a partir de los tratamientos menos severos para este tiempo de exposición (20 °C/6 semanas), donde el índice de carbonilo empezó a decrecer. Este descenso fue más acusado en el tratamiento a 40 °C/6 semanas.

b) Aceite de oliva

En el caso de AZ, si se observa la Tabla 5.31, no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos. Se encontraron valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento a 40 °C/6 semanas en 4,39-3,63, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que hubo una tendencia también decreciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento de 40 °C/6 semanas el que más disminuyó con 12,66 %.

En la Figura 5.89, se pueden apreciar cambios notables en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el descenso del índice de carbonilo también se produjo a partir de los tratamientos menos severos para este tiempo de exposición (20 °C/6 semanas), donde el índice de carbonilo empezó a decrecer.

c) Aceite de oliva virgen extra

En AVE, si se observa la Tabla 5.31, no existieron diferencias significativas tras la aplicación de los tratamientos. Se encontraron valores medios más extremos entre la muestra control y el tratamiento a 40 °C/6 semanas en 4,39-3,48, respectivamente. En el análisis de los resultados se observó que hubo una tendencia decreciente del índice de carbonilo con respecto a la muestra control en todas las fases de los tratamientos aplicados, siendo el tratamiento a 40 °C/6 semanas el que más disminuyó con 20,60 %. Esta diferencia en AVE fue la mayor entre la muestra control y los tratamientos para todos los aceites

Si se observa la Figura 5.89, igualmente se pueden apreciar cambios en la evolución del índice de carbonilo tras la aplicación de los tratamientos. En este caso, la influencia de la temperatura en el descenso del índice de carbonilo también se produjo

a partir de la temperatura menos severa en este tiempo de exposición (20 °C/6 semanas) donde el índice de carbonilo empezó a decrecer. Este descenso fue más acusado en el tratamiento a 40 °C/6 semanas de la misma forma que en COL y AZ.

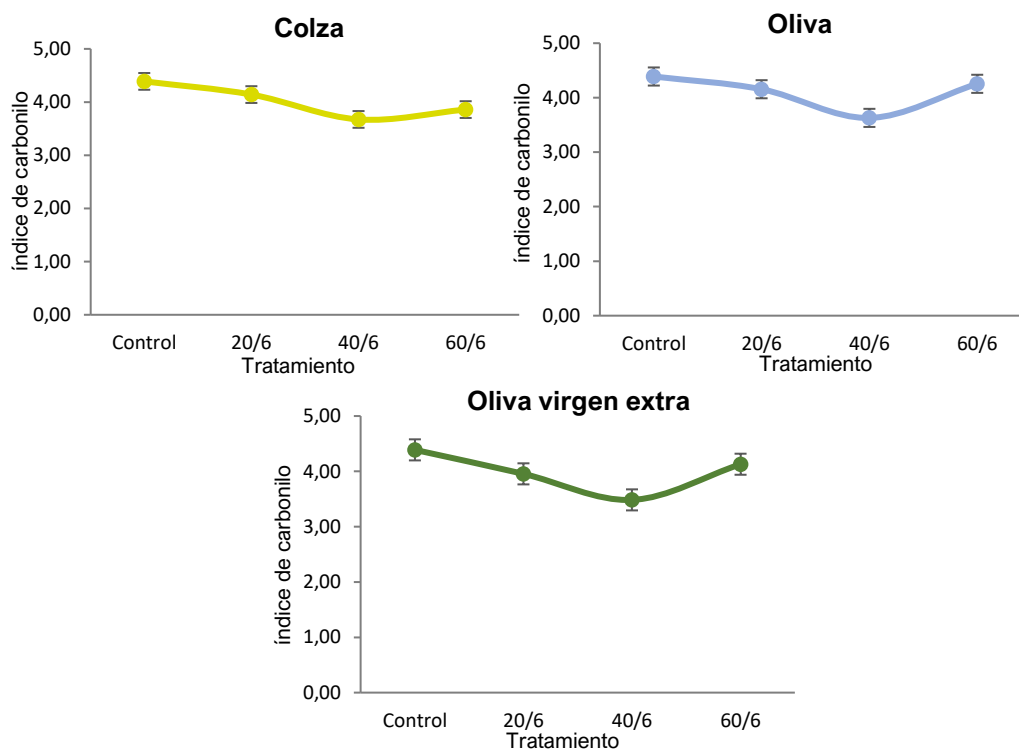


Figura 5.89. Evolución del índice de carbonilo en los aceites del Estudio C.

En la Figura 5.90, se representa el índice de carbonilo con respecto a los tratamientos aplicados a COL, AZ y AVE que se han agrupado para poder evaluar aquellas tendencias que presentan similitud. Desde el punto de vista general, en los tres aceites se produjo un descenso del índice de carbonilo con respecto a la muestra control tras el tratamiento a 20°C/6 semanas. Este descenso siguió pronunciándose con el tratamiento a 40 °C/6 semanas. Finalmente, en los tres aceites se produjo un incremento en el tratamiento más severo a 60°C/6 semanas en comparación con los tratamientos anteriores, pero este tratamiento también disminuyó el índice de carbonilo con respecto a la muestra control. En este sentido, las observaciones descritas concuerdan con lo observado por otros autores en el apartado correspondiente al Estudio A de semillas [178,186–189].

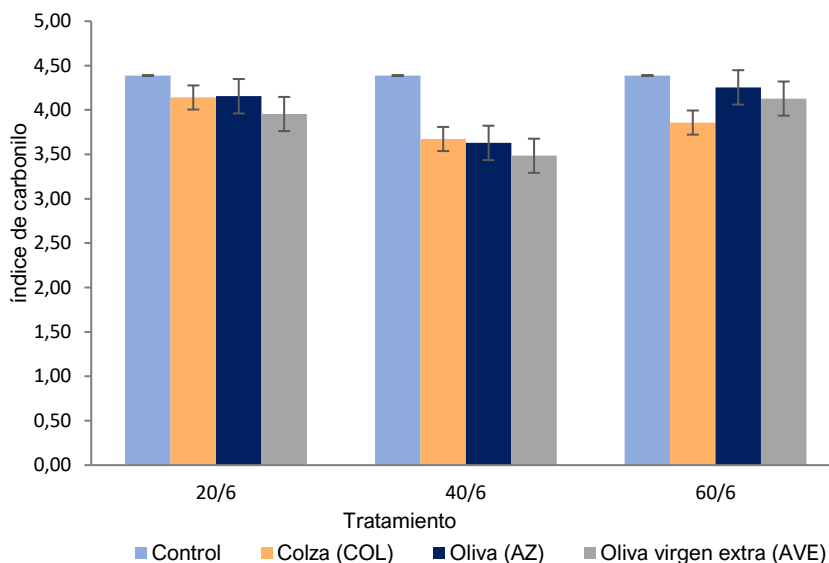


Figura 5.90. Representación del índice de carbonilo de forma agrupada en los aceites del Estudio C.

5.3.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el análisis de DSC, se utilizaron envases PET sometidos a diferentes tratamientos, así como envases PET que no habían sido tratados, que sirvieron como muestras control. En este caso, al emplearse el mismo envase de PET de laboratorio para todos los aceites, el objetivo principal de este análisis fue estudiar la degradación del material después de la aplicación de los tratamientos. Por lo tanto, la elección de un tipo de aceite sobre otro no fue relevante en este contexto. La interpretación de los resultados se llevó a cabo utilizando el software DSC STARE.

En la Tabla 5.32 se presentan los resultados obtenidos tras realizar este análisis. Los datos revelaron que no hubo diferencias significativas entre la muestra de control y las muestras sometidas a los diferentes tratamientos en ninguna de las temperaturas del proceso. Sin embargo, se observaron cambios entre las distintas muestras. Concretamente, se registró un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) en la muestra sometida a los tratamientos más severos (60 °C/3 semanas). Este aumento supuso un incremento de 12,71 % con respecto a la muestra control.

En cuanto a las temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c), no se observaron diferencias tan marcadas como en el caso de T_g . Por último, en lo que respecta al porcentaje de cristalinidad (W_c), se registraron variaciones en comparación con la muestra

control en todos los casos, aunque no fueron significativas. Concretamente, el mayor aumento en Wc se experimentó en el tratamiento a 20°C/6 semanas con 8,01 %, mientras que a 40 °C/6 semanas se redujo a 6,42 %, siendo un valor que quedó por debajo del resultado obtenido para la muestra control (Tabla 5.32).

Tabla 5.32. Propiedades térmicas del PET de laboratorio.

Tratamiento (°C/Semanas)	Tg ¹ (°C)	Tm ² (°C)	Tc ³ (°C)	ΔHm ⁴ (J/g)	ΔHc ⁵ (J/g)	Wc ⁶ (%)
Control	79,24	258,13	252,77	31,05	21,93	7,54
20/6	79,91	259,20	253,83	44,80	23,30	8,01
40/6	78,01	259,53	254,13	32,16	18,69	6,42
60/6	89,31	263,71	253,91	31,54	21,33	7,33
<i>p</i> -valor ($\alpha=0,05$)	0,195	0,652	0,219	0,471	0,073	
<i>t</i> de Student	1,555	0,500	1,549	0,824	2,713	

¹Tg: Temperatura de transición vítrea. ²Tm: Temperatura de fusión. ³Tc: Temperatura de cristalización. ⁴ΔHm: Cambio de entalpía de fusión. ⁵ΔHc: Cambio de entalpía de cristalización. ⁶Wc: Porcentaje de cristalinidad.

A continuación, en la Figura 5.91, se presentan las curvas obtenidas durante el segundo calentamiento.

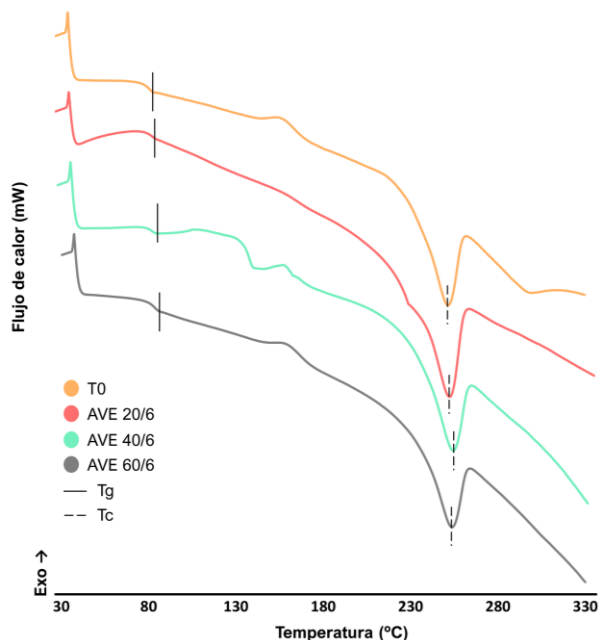


Figura 5.91. Curvas de DSC en PET de laboratorio. Donde: Tg, es temperatura de transición vítrea; Tc, es temperatura de cristalización.

Si se observa la figura citada, el desplazamiento de T_g a favor de un incremento de temperatura se produjo en todos los tratamientos con respecto a la muestra control, siendo más evidente en los tratamientos a 40 °C y 60 °C durante 6 semanas. Estos aumentos concuerdan con los obtenidos por otros autores que estudiaron tratamientos térmicos similares, obteniendo valores próximos a 80 °C [156,196]. Asimismo, pueden observarse picos de precrystalización a 150 °C en todos los casos a excepción del tratamiento a 20 °C/6 semanas.

El análisis revela que los tratamientos aplicados a los envases de PET afectan sus propiedades, lo que a su vez influye en su capacidad para mantener la integridad de los aceites almacenados. Estos tratamientos inducen cambios en la estructura química y en la disposición cristalina del material, lo que puede comprometer su eficacia como barrera protectora para los aceites.

5.3.8 Análisis de compuestos volátiles

El capítulo de materiales y métodos describe el equipo utilizado para determinar compuestos volátiles en muestras analizadas, especialmente en aceites. La técnica empleada fue la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS), que requiere preparación previa de la muestra. Se utilizó gas helio para transportar los analitos a través de una columna capilar hacia el detector MS.

La captación de compuestos volátiles se realizó mediante la técnica de espacio de cabeza y microextracción en fase sólida (SPME). La identificación se basó en una base de datos interna del software del GC/MS y se verificó con la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), Pubchem y Chemspider, así como con la literatura. Se estableció un criterio de selección basado en el índice de retención de Kovats, con un umbral de 50, aunque algunos compuestos se seleccionaron basándose en estudios previos. Los compuestos seleccionados se describen en tablas que se muestran a continuación.

5.3.8.1 Compuestos volátiles en el envase de PET

A continuación, se enumeran aquellos compuestos volátiles que fueron identificados en el envase de PET empleado en este estudio (Tabla 5.33). Asimismo, se detallan aquellos autores que han identificado esos mismos compuestos volátiles en sus respectivos estudios. En esta selección, además de los condicionantes descritos anteriormente en el proceso de identificación, verificación y selección de compuestos, se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- Los compuestos volátiles están agrupados por clase química y ordenados por tiempo de retención medio (expresado en minutos) de forma descendente en el orden de tratamientos a las temperaturas de 20 °C, 40 °C y 60 °C. En este caso, los resultados a temperatura de 20 °C fueron considerados como control, puesto que fue similar a la temperatura ambiente encontrada en el momento del análisis. Asimismo, fueron analizados exclusivamente los envases PET sometidos a 6 semanas de tratamiento.
- Los resultados de cada compuesto volátil (expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^2$) se encuentran dispuestos de forma descendente en el orden de tratamientos indicado en el punto anterior. Algunos compuestos volátiles no aparecieron en determinados tratamientos o no se tuvieron en cuenta tomando como criterio que el valor en porcentaje total de los compuestos identificados fuese superior a 0,05 %.
- Se acompañan los valores (expresados en porcentaje) de aquellos compuestos volátiles identificados tanto en el análisis del envase de PET como en los propios aceites. Este porcentaje no está calculado con respecto a la muestra control, sino que hace referencia a la proporción del compuesto volátil presente en el aceite con respecto al total de compuestos volátiles identificados para cada tratamiento.
- Se citan aquellos autores encontrados en la bibliografía reciente que identificaron en sus respectivos estudios los distintos compuestos volátiles. Además, se tuvieron en cuenta aquellos compuestos volátiles identificados en la bibliografía que fueran procedentes exclusivamente de: estudios relacionados con compuestos volátiles en PET virgen o en PET reciclado; estudios de migración de compuestos volátiles a los alimentos o estudios de vida útil y cambios en el perfil volátil del PET tras la aplicación de tratamientos. Por lo tanto, se excluyeron aquellos estudios destinados al análisis de compuestos volátiles de plásticos o de compuestos volátiles en microplásticos, entre otros estudios genéricos.

Tabla 5.33. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del envase de PET.

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/m ²)	Porcentaje (%)	Estudio	Referencia
Aldehídos saturados					
Nonanal	26,48	0,336 ± 0,106	1,40	M.S. ³	[115]
		0,553 ± 0,066	0,61	C.PV. ⁴	[31]
		0,404 ± 0,169	0,50	PV. ⁵	[127]
				C.P.R. ⁶	[32]
				PV.	[33]
				PV.	[116]
			C.P.R.	[129]	
Decanal	33,70	0,054 ± 0,017	0,22	M.S.	[115]
		0,116 ± 0,014	0,12	C.PV.	[31]
		0,128 ± 0,041	0,16	PV.	[116]
Alcoholes					
2,4-Dimetil-1,3-dioxolano-2-metanol	15,09	0,202 ± 0,008		M.S.	[115]
		0,328 ± 0,060			
		0,743 ± 0,166			
Hidrocarburos					
p-Xyleno 57 ^a	11,07	0,761 ± 0,105		C.P.R.	[32]
		n.d. ²		C.P.R.	[129]
		n.d.		C.PV.	[136]
o-Xyleno	12,35	0,162 ± 0,017		C.P.R.	[32]
		n.d.		C.P.R.	[129]
		n.d.			
Decano	19,25	1,779 ± 0,557	7,29	C.PV.	[31]
		4,602 ± 1,326	4,77	C.P.R.	[32]
		1,438 ± 0,776	1,93	PV.	[33]
				C.P.R.	[129]
				C.PV.	[136]
4-Metil-decano	23,47	0,058 ± 0,008		C.P.R.	[32]
		0,150 ± 0,128			
		0,076 ± 0,049			
2-Metil-decano	23,72	0,335 ± 0,056	1,38	C.P.R.	[129]
		0,921 ± 0,194	0,97	C.PV.	[136]
		0,523 ± 0,286	0,70		

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³M.S.: Estudio de migración a través de simulantes (principalmente agua destilada). ⁴C.PV.: Estudio de caracterización del PET virgen o primera fabricación. ⁵PV.: Estudio de cambios en el perfil volátil del PET por la influencia de determinados tratamientos. ⁶C.P.R.: Estudio de caracterización del PET reciclado.

Tabla 5.33. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del envase de PET. (Continuación I)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Porcentaje (%)	Estudio	Referencia
Hidrocarburos					
3-Metil-decano	24,17	0,084 \pm 0,004 0,204 \pm 0,030 0,129 \pm 0,063			[127]
Undecano 55 ^a	26,27	1,678 \pm 0,102 3,209 \pm 0,435 2,254 \pm 1,254	7,00 3,40 2,93	C.P.R. P.V. P.V. C.P.R.	[137] [127] [116] [129]
3,7-Dimetil-decano	27,93	0,052 \pm 0,003 0,166 \pm 0,009 0,141 \pm 0,073		P.V.	[127]
1-Dodeceno	32,77	0,027 \pm 0,004 0,111 \pm 0,041 0,047 \pm 0,025		M.S.	[138]
Dodecano	33,43	10,041 \pm 1,773 46,725 \pm 13,241 27,124 \pm 15,312	41,35 48,45 29,97	C.P.V. P.V. C.P.R. P.V. C.P.R.	[31] [127] [32] [116] [129]
2-Metil-dodecano	37,77	0,190 \pm 0,041 0,867 \pm 0,258 0,742 \pm 0,380		C.P.R.	[129]
Tridecano	40,23	0,184 \pm 0,043 0,965 \pm 0,264 0,886 \pm 0,415	0,75 1,00 1,17	C.P.R. P.V. C.P.R. C.P.R. C.P.V.	[137] [127] [32] [129] [136]
Tetradecano	46,81	4,817 \pm 0,849 22,398 \pm 4,483 31,562 \pm 11,741	19,84 23,49 36,17	C.P.R. P.V. C.P.R. C.P.R.	[137] [127] [32] [129]
Pentadecano	52,96	n.d. 0,058 \pm 0,003 0,130 \pm 0,036		C.P.R. P.V. C.P.R. C.P.V.	[32] [116] [129] [136]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³M.S.: Estudio de migración a través de simulantes (principalmente agua destilada). ⁴C.P.V.: Estudio de caracterización del PET virgen o primera fabricación. ⁵P.V.: Estudio de cambios en el perfil volátil del PET por la influencia de determinados tratamientos. ⁶C.P.R.: Estudio de caracterización del PET reciclado.

Tabla 5.33. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del envase de PET. (Continuación II)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Porcentaje (%)	Estudio	Referencia
Hidrocarburos					
7-Metilhexadecano 61 ^a	54,71	n.d.		C.P.R.	[32]
		n.d.		C.P.R.	[129]
		$0,060 \pm 0,007$			
Hexadecano	55,74	$0,033 \pm 0,008$		C.P.R.	[137]
		$0,186 \pm 0,040$		P.V.	[127]
		$0,252 \pm 0,093$		C.P.R.	[32]
				P.V.	[116]
				C.P.V.	[136]
1-Hexadeceno	58,42	n.d.		M.S.	[138]
		$0,091 \pm 0,053$		P.V.	[116]
		n.d.			
Heptadecano 54 ^a	58,82	$0,276 \pm 0,071$		P.V.	[116]
		$2,200 \pm 0,431$		C.P.R.	[129]
		$5,760 \pm 0,639$			
Terpenoides					
D-Limoneno 53 ^a	21,13	$0,108 \pm 0,025$	0,45	P.V.	[127]
		$0,138 \pm 0,025$	0,15	C.P.R.	[32]
		n.d.		C.P.R.	[129]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³M.S.: Estudio de migración a través de simulantes (principalmente agua destilada). ⁴C.P.V.: Estudio de caracterización del PET virgen o primera fabricación. ⁵P.V.: Estudio de cambios en el perfil volátil del PET por la influencia de determinados tratamientos. ⁶C.P.R.: Estudio de caracterización del PET reciclado.

Dentro de esta selección de compuestos volátiles, se han destacado aquellos que aparecieron en los aceites AVE, AZ y COL tanto en muestras control como en los respectivos tratamientos. En la Figura 5.92, se muestra el cromatograma correspondiente al envase de PET donde especifican estos compuestos volátiles seleccionados. Si bien, este cromatograma no presenta los resultados medios obtenidos en la Tabla 5.33, sino que se trata de exclusivamente de la evidencia de la identificación de estos compuestos volátiles en el análisis. Del mismo modo, en la Figura 5.93, se representa la concentración en términos de porcentaje de estos compuestos.

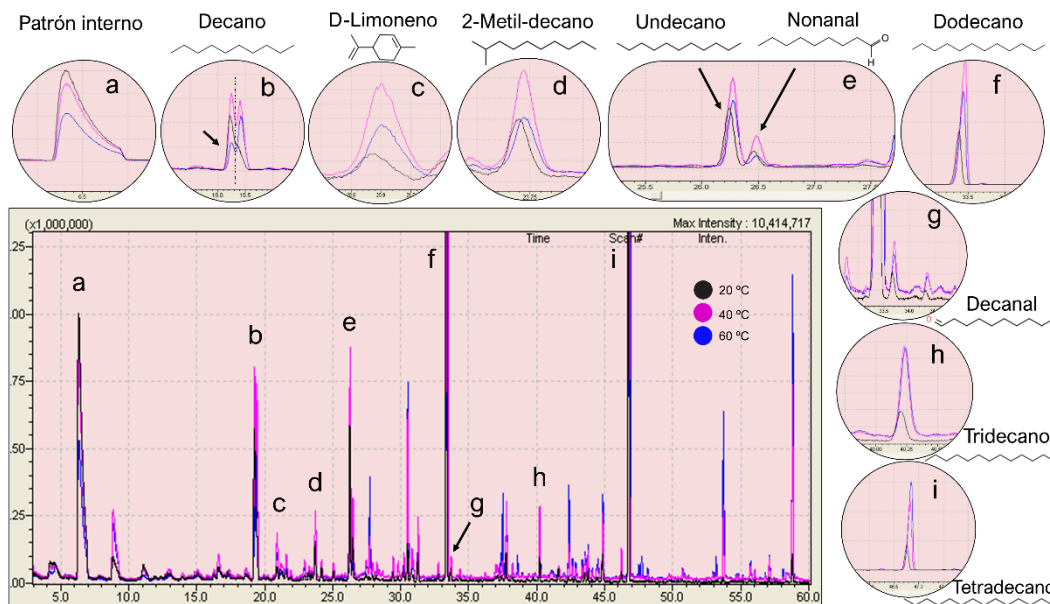


Figura 5.92. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al envase de PET.

Si se observa la Figura 5.93, los compuestos volátiles destacados en el análisis del envase de PET fueron Dodecano y Tetradecano. El porcentaje con respecto al total de compuestos determinados a 20 °C, 40 °C y 60 °C fue 41,35 %, 48,45 % y 29,97 %, respectivamente, en el caso de Dodecano y 19,84 %, 23,49 % y 36,17 %, respectivamente, en el caso de Tetradecano. En términos de representatividad, dentro de estos compuestos seleccionados los siguientes que destacaron fueron Decano y Undecano. El porcentaje con respecto al total de compuestos determinados en las temperaturas anteriores fue 7,29 %, 4,77 % y 1,93 %, respectivamente, en el caso de Decano y 7,00 %, 3,40 % y 2,93 %, respectivamente, en el caso de Undecano. El resto de compuestos volátiles destacados no tuvieron un porcentaje reseñable dentro del total de compuestos volátiles determinados. No obstante, por temperaturas destacaron a 20 °C Nonanal, con 1,40 % y a 40 °C y 60 °C Tridecano con 1,00 % y 1,17 %, respectivamente (Tabla 5.33).

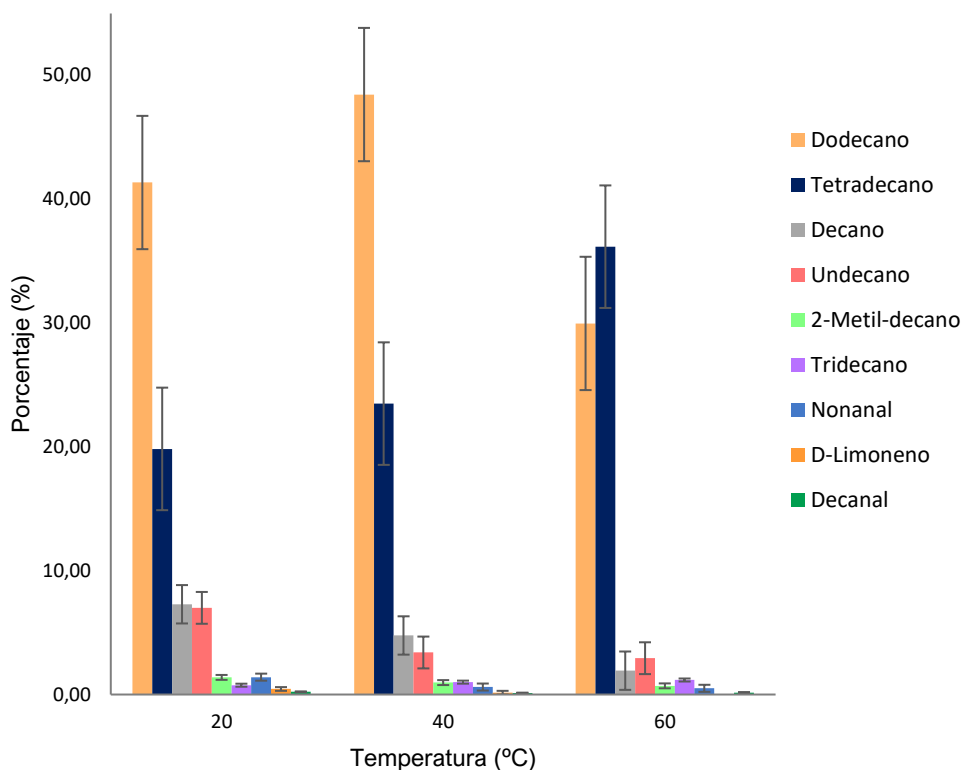


Figura 5.93. Concentración de los compuestos volátiles identificados en el envase de PET y en los aceites.

En cuanto al análisis de tendencias, si se observa la Figura 5.93, los tratamientos térmicos influyeron en la liberación de compuestos volátiles. De forma general, puede observarse cómo los compuestos se identificaron en mayor proporción a 20 °C y fueron descendiendo a medida que se incrementó la temperatura, a excepción de Dodecano y Tetradecano que incrementaron su concentración a 40 °C. A la temperatura de 60 °C, el primero descendió y el segundo siguió aumentando su liberación.

Otro dato extraído que puede ser relevante es la suma total de porcentajes que representan estos compuestos destacados en la Figura 5.93 con respecto al total de compuestos identificados. Para cada temperatura, a 20 °C, 40 °C y 60 °C representaron el 79,69 %, 82,96 % y 73,54 %, respectivamente. Estos porcentajes reflejan el peso que estos compuestos representaron en la liberación total de compuestos volátiles del envase de PET tras los diferentes tratamientos térmicos.

La mayoría de los compuestos identificados son hidrocarburos alifáticos, y se forman como resultado de la ruptura de la cadena polimérica durante las etapas iniciales de la degradación térmica del PET. Esta degradación térmica del PET puede resultar en la

ruptura de los enlaces éster, produciendo una variedad de productos de degradación, incluidos hidrocarburos, así como otros compuestos como ácidos carboxílicos, alcoholes y aldehídos. Estos hidrocarburos pueden formarse como resultado de la ruptura de los enlaces poliméricos del PET bajo la influencia del calor y en ausencia de oxígeno. Los hidrocarburos alifáticos suelen incluir compuestos como alquenos, alquinos y alcanos de diferentes longitudes de cadena. Estos productos de degradación pueden tener implicaciones importantes en la calidad y las propiedades del material resultante, así como en el alimento que contengan [201].

En los últimos años hay una gran preocupación por la presencia de hidrocarburos alifáticos en alimentos y más concretamente en aceites vegetales. Los hidrocarburos se clasifican en tres tipos principales: parafinas (alcanos lineales y ramificados), naftenos (cicloalcanos con sustituyentes alquílicos) y aromáticos (incluidos hidrocarburos policíclicos aromáticos alquil sustituidos). La evaluación del riesgo por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha considerado hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre 10 y 50, concluyendo que los efectos sobre la salud humana varían considerablemente.

Los hidrocarburos alifáticos (MOSH) y cíclicos (MOAH) pueden acumularse en tejidos humanos, con MOSH acumulándose en tejido adiposo y MOAH transformándose y distribuyéndose en órganos. Los MOAH son mutagénicos y pueden causar daño al material genético. Los alimentos pueden contener hidrocarburos a través de fuentes como materiales de contacto, contaminantes, lubricantes y aditivos [259]. La detección de estos hidrocarburos alifáticos liberados del envase en este estudio confirma que el envase es una fuente de estos compuestos principalmente cuando es sometido a condiciones extremas de almacenamiento. Por tanto, es importante evaluar y monitorear la presencia de estos compuestos en los alimentos para garantizar la seguridad alimentaria.

5.3.8.2 Compuestos volátiles en aceites

A continuación, se enumeran aquellos compuestos volátiles que fueron identificados en los distintos aceites estudiados. En esta selección, además de los condicionantes descritos anteriormente en el proceso de identificación, verificación y selección de compuestos y en la selección de compuestos en el envase de PET, se aplicaron los siguientes criterios:

- Los compuestos volátiles están agrupados por clase química y ordenados por tiempo de retención medio (expresado en minutos) de los diferentes tratamientos (control y tiempo de exposición de 6 semanas a 20 °C, 40 °C y 60 °C).
- Los resultados de cada compuesto volátil (expresados en µg/g) se encuentran dispuestos de forma descendente en el orden de tratamientos indicado en el punto anterior. Algunos compuestos volátiles no aparecieron en determinados tratamientos o no se tuvieron en cuenta tomando como criterio que el valor en porcentaje total de los compuestos identificados fuese superior a 0,05 %.

- En cada aceite se acompañan los valores (expresados en porcentaje) de aquellos compuestos volátiles identificados tanto en el análisis del envase de PET como en los propios aceites. Este porcentaje no está calculado con respecto a la muestra control, sino que hace referencia a la proporción del compuesto volátil presente en el aceite con respecto al total de compuestos volátiles identificados para cada tratamiento.
- Finalmente, se citan aquellos autores encontrados en la literatura reciente que identificaron en sus respectivos estudios los distintos compuestos volátiles en los mismos aceites.

5.3.8.2.1 Aceite de colza

A continuación, en la Tabla 5.34 se muestran los compuestos volátiles identificados en el aceite COL tanto en la muestra control como en las muestras sometidas a los tratamientos. La selección de los compuestos tuvo lugar siguiendo los criterios establecidos anteriormente. Igualmente, en la Figura 5.94 se muestran los cromatogramas correspondientes al aceite COL donde especifican estos compuestos volátiles identificados de forma similar en el envase de PET. Si bien, este cromatograma no presenta los resultados medios obtenidos en la Tabla 5.34, sino que se trata de exclusivamente de la evidencia de la identificación de estos compuestos volátiles en el análisis. Del mismo modo, en la Figura 5.95, se representa la concentración en términos de porcentaje de estos compuestos.

Tabla 5.34. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de colza (COL).

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Aldehídos saturados				
Hexanal	7,86	0,011 ± 0,001 0,018 ± 0,007 0,029 ± 0,002 0,140 ± 0,016		[117,121,125,130,133]
Heptanal 52 ^a	12,89	n.d. ² 0,002 ± 0,001 0,005 ± 0,001 0,008 ± 0,002		[117,125,133]
Nonanal	26,52	0,001 ± 0,000 0,001 ± 0,000 0,002 ± 0,000 0,006 ± 0,002	5,71 3,60 2,00 1,12	[117,118,121,130]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ^bSe muestran 4 decimales teniendo en cuenta el compuesto volátil según el criterio >0,05 % indicado anteriormente. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de colza.

Tabla 5.34. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de colza (COL). (Continuación I)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Aldehídos saturados				
Decanal	33,70	0,0003 ± 0,000 ^b n.d. n.d. n.d.	1,22	[121]
Aldehídos insaturados				
(E)-2-Hexenal 57 ^a	10,29	n.d. n.d. n.d. 0,003 ± 0,001		[117,118,125]
(E)-2-Heptenal 59 ^a	16,26	n.d. 0,001 ± 0,000 0,006 ± 0,001 0,038 ± 0,007		[117,121]
(E,E)-2,4-Heptadienal	18,93	n.d. n.d. 0,004 ± 0,001 0,031 ± 0,008		[117,118,121]
(E)-2-Octenal	23,21	n.d. n.d. n.d. 0,001 ± 0,000		[117,118,121,125,130]
Alcoholes				
1-Octen-3-ol	17,85	n.d. n.d. n.d. 0,005 ± 0,001		[117]
Ácidos				
Ácido hexanoico	18,04	n.d. n.d. 0,002 ± 0,001 0,004 ± 0,001		[117,121,125,133]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ^bSe muestran 4 decimales teniendo en cuenta el compuesto volátil según el criterio >0,05 % indicado anteriormente. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de colza.

Tabla 5.34. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de colza (COL). (Continuación II)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Cetonas				
2-Heptanona	12,28	n.d. n.d. n.d. 0,005 ± 0,001		[125,130]
6-Metil-5-hepten-2-ona	18,33	0,001 ± 0,000 0,003 ± 0,001 0,004 ± 0,001 0,008 ± 0,001		[117,125,130]
Hidrocarburos				
Decano	19,28	n.d. n.d. 0,004 ± 0,002 0,012 ± 0,005	4,77 2,14	n.e. ³
2-Metil-decano	23,75	n.d. n.d. n.d. 0,001 ± 0,000	0,17	n.e.
Undecano 55 ^a	26,30	n.d. n.d. 0,001 ± 0,000 0,002 ± 0,001	1,18 0,33	n.e.
Dodecano	33,38	n.d. 0,002 ± 0,001 0,013 ± 0,005 0,021 ± 0,007	6,08 16,50 3,72	n.e.
Tridecano	40,25	n.d. n.d. n.d. 0,0003 ± 0,000 ^b	0,06	n.e.
Tetradecano	46,79	n.d. n.d. 0,002 ± 0,001 0,005 ± 0,001	3,02 0,85	n.e.

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ^bSe muestran 4 decimales teniendo en cuenta el compuesto volátil según el criterio >0,05 % indicado anteriormente. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de colza.

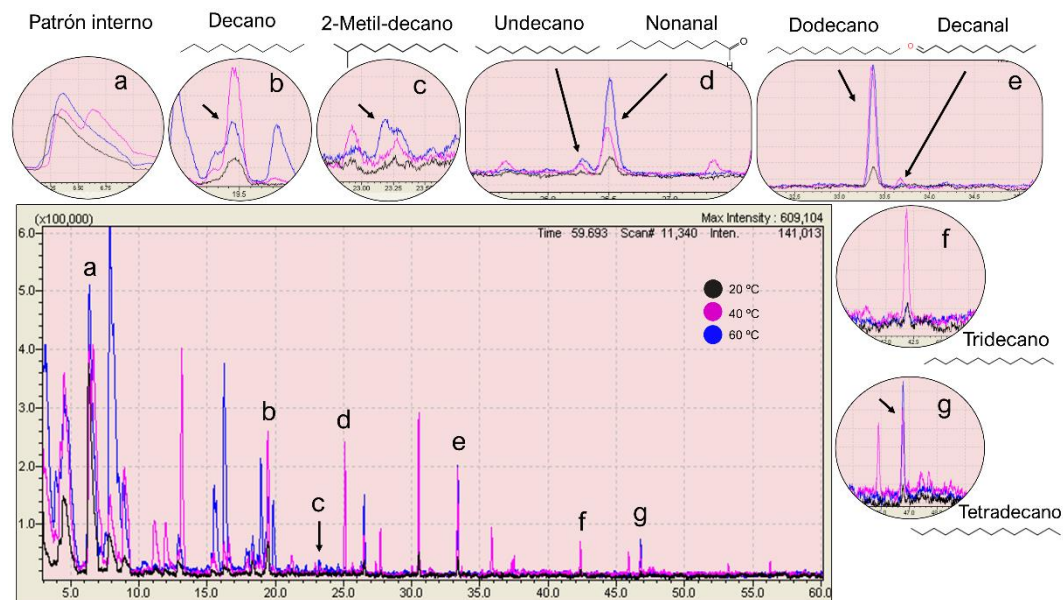


Figura 5.94. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al aceite de colza (COL).

Teniendo en cuenta aquellos compuestos que fueron identificados tanto en el envase de PET como en el aceite COL, si se observa la Figura 5.95, destaca que en la muestra control sólo se detectan dos compuestos y que van apareciendo más hidrocarburos a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento. El compuesto volátil destacado en el análisis del aceite COL fue Dodecano. El porcentaje con respecto al total de compuestos determinados a 20 °C, 40 °C y 60 °C fue 6,08 %, 16,50 % y 3,72 %, respectivamente. Dodecano no se identificó (o fue inferior a 0,05 %) en la muestra control (Tabla 5.34).

Seguidamente, los compuestos Nonanal, Decano, Tetradecano y Undecano fueron identificados en mayor porcentaje dependiendo del tratamiento aplicado. En este caso, para la muestra control y los tratamientos a las temperaturas de 20 °C, 40 °C y 60 °C, Nonanal se identificó con 5,71 %, 3,60 %, 2,00 % y 1,12 %, respectivamente. Decano, Tetradecano y Undecano no se identificaron en la muestra control ni a 20 °C (o fueron inferiores a 0,05 %), pero se identificaron a 40 °C con 4,77 %, 3,02 % y 1,18 % y a 60 °C con 2,14 %, 0,85 % y 0,33 %, respectivamente. Finalmente, otros compuestos se identificaron en el tratamiento más severo a 60 °C como es el caso de 2-Metil-decano y Tridecano con 0,17 % y 0,06 %, respectivamente (Tabla 5.34).

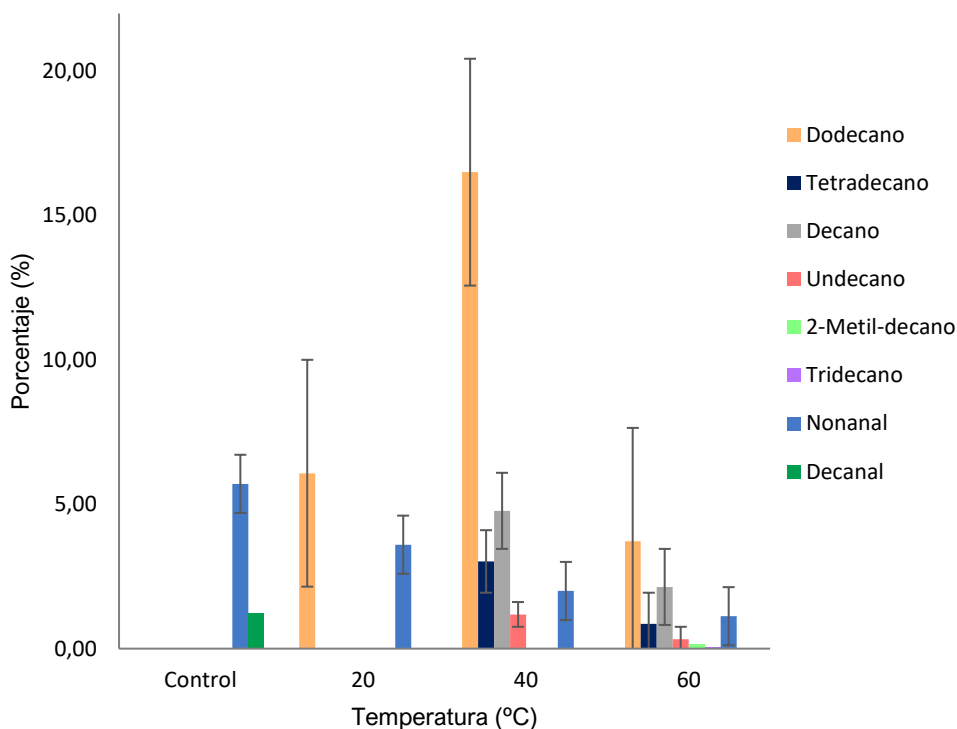


Figura 5.95. Concentración de los compuestos volátiles presentes en el aceite de colza (COL) similares a los identificados en el envase de PET.

En cuanto al análisis de tendencias, si se observa la Figura 5.95, los tratamientos térmicos influyeron en la liberación de compuestos volátiles. De forma general, puede observarse cómo los compuestos se identificaron en mayor proporción a 40 °C y fueron descendiendo a medida que se incrementó la temperatura al tratamiento más extremo a 60 °C, a excepción de Nonanal que incrementó su concentración a 20 °C.

Al igual que en el análisis de los envases PET, otro dato extraído que puede ser relevante es la suma total de porcentajes que representan estos compuestos destacados con respecto al total de compuestos identificados. Asimismo, tanto en la muestra control como en los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C la suma de ellos representó el 6,93 %, 9,68 %, 27,48 % y 8,39 %, respectivamente. Estos porcentajes reflejan el peso que estos compuestos representaron en la liberación total de compuestos volátiles en el aceite COL tras los diferentes tratamientos térmicos.

5.3.8.2.2 Aceite de oliva

A continuación, en la Tabla 5.35 se muestran los compuestos volátiles identificados en el aceite AZ tanto en la muestra control como en las muestras sometidas a los tratamientos. La selección de los compuestos tuvo lugar siguiendo los criterios establecidos anteriormente. Es necesario indicar que los autores citados fueron los mismos que los incluidos en el aceite AVE. Como se indicó en anteriores epígrafes, AZ es origen de un proceso de refinación en el que se termina por añadir una fracción de aceite de oliva virgen al producto ya refinado. De ahí que la mayor parte de los compuestos volátiles liberados guarden similitud y, por lo tanto, se haya seleccionado la misma bibliografía para la discusión de resultados. Igualmente, en la Figura 5.96 se muestran los cromatogramas correspondientes al aceite AZ donde especifican los compuestos volátiles identificados de forma similar en el envase de PET. Si bien, este cromatograma no presenta los resultados medios obtenidos en la Tabla 5.35, sino que se trata de exclusivamente de la evidencia de la identificación de estos compuestos volátiles en el análisis. Del mismo modo, en la Figura 5.97, se representa la concentración en términos de porcentaje de estos compuestos.

Tabla 5.35. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva (AZ).

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Aldehídos saturados				
Heptanal 52 ^a	12,87	0,010 ± 0,001		[122,123,126,128]
		0,009 ± 0,002		
		0,012 ± 0,001		
		0,042 ± 0,007		
Nonanal	26,52	0,018 ± 0,002	0,97	[75,119,120,122– 124,126,131,132]
		0,016 ± 0,002	1,01	
		0,025 ± 0,004	1,46	
		0,103 ± 0,027	2,78	
Aldehídos insaturados				
(E)-2-Hexenal 56 ^a	10,24	0,056 ± 0,005		[54,75,78,122,123, 126,131,132]
		0,03 ± 0,008		
		n.d. ²		
(E)-2-Heptenal	16,26	0,003 ± 0,000		[122]
		0,004 ± 0,001		
		0,010 ± 0,002		
		0,062 ± 0,013		

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva.

Tabla 5.35. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva (AZ). (Continuación I)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Aldehídos insaturados				
(E,E)-2,4-Heptadienal	18,94	n.d. n.d. n.d. 0,055 ± 0,011		[128,134]
(E)-2-Octenal	23,19	n.d. n.d. n.d. 0,009 ± 0,002		[122-124,126]
(E)-2-Decenal	37,53	n.d. n.d. n.d. 0,007 ± 0,001		[122,126]
(E,E)-2,4-Decadienal	39,73	n.d. n.d. n.d. 0,004 ± 0,001		[123,126,134]
2,4-Decadienal	41,21	n.d. n.d. n.d. 0,008 ± 0,001		[123]
Alcoholes				
1-Pentanol	5,73	0,014 ± 0,001 0,013 ± 0,001 0,012 ± 0,002 0,009 ± 0,001		[123]
(Z)-2-Penten-1-ol 69 ^a	6,78	0,024 ± 0,004 n.d. n.d. n.d.		[120,128,131,135]
(Z)-3-Hexen-1-ol 54 ^a	10,42	n.d. 0,197 ± 0,017 0,226 ± 0,032 0,223 ± 0,036		[78,119,122,128,132]
1-Hexanol	11,12	0,091 ± 0,005 0,068 ± 0,005 0,071 ± 0,007 0,072 ± 0,010		[54,56,75,78,119,122,124,128,131,132]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva.

Tabla 5.35. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva (AZ). (Continuación II)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Alcoholes				
1-Heptanol	17,26	0,002 ± 0,000 0,001 ± 0,000 0,001 ± 0,000 0,003 ± 0,001		[122,123]
1-Octen-3-ol	17,88	n.d. n.d. n.d. 0,010 ± 0,002		[123,124,126]
1-Octanol	24,21	0,002 ± 0,000 0,002 ± 0,000 0,002 ± 0,000 0,004 ± 0,001		[123,124,126,128]
Alcohol feniletílico	27,04	0,002 ± 0,000 0,002 ± 0,000 0,002 ± 0,000 0,002 ± 0,001		[122,124]
Ácidos				
Ácido hexanoico	18,08	0,005 ± 0,002 0,003 ± 0,001 0,005 ± 0,001 0,014 ± 0,006		[56,122,134]
Hexanoato de etilo	20,21	0,029 ± 0,002 0,025 ± 0,002 0,029 ± 0,004 0,036 ± 0,007		[54,122,126,128,131,134]
Ácido heptanoico	24,79	n.d. n.d. n.d. 0,010 ± 0,002		[122,128]
Hidrocarburos				
Heptano	4,77	n.d. n.d. n.d. 0,192 ± 0,016		[122]
1-Octeno	7,52	0,005 ± 0,001 0,004 ± 0,001 0,008 ± 0,002 0,015 ± 0,004		[122]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva.

Tabla 5.35. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva (AZ). (Continuación III)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Hidrocarburos				
Octano	7,87	0,205 ± 0,013 0,178 ± 0,014 0,295 ± 0,024 1,491 ± 0,123		[122,128]
3-Etil-1,5-octadieno Isómero I	12,60	0,004 ± 0,000 0,003 ± 0,001 0,003 ± 0,000 0,005 ± 0,001		[75,119,122,124,128, 134]
3-Etil-1,5-octadieno Isómero II	15,20	0,032 ± 0,002 0,027 ± 0,002 0,030 ± 0,003 0,031 ± 0,004		[75,122,128]
3-Etil-1,5-octadieno Isómero III	15,64	0,028 ± 0,002 0,023 ± 0,002 0,027 ± 0,003 0,036 ± 0,006		[75,122]
2-Metil-decano	23,91	n.d. n.d. n.d. 0,005 ± 0,001	0,15	n.e. ³
Undecano +55 ^a	26,30	n.d. 0,002 ± 0,000 0,003 ± 0,001 0,005 ± 0,002	0,14 0,18 0,14	n.e.
Dodecano	33,39	n.d. 0,004 ± 0,001 0,014 ± 0,003 0,039 ± 0,015	0,26 0,84 1,05	[131]
Tetradecano	46,80	n.d. 0,001 ± 0,000 0,003 ± 0,001 0,008 ± 0,003	0,06 0,16 0,22	n.e.
Terpenoides				
D-Limoneno 55 ^a	21,19	n.d. 0,002 ± 0,000 0,002 ± 0,000 0,003 ± 0,001	0,12 0,13 0,07	[122,124,128,131]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva.

Tabla 5.35. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva (AZ). (Continuación IV)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Terpenoides				
β-Ocimeno	22,62	0,013 ± 0,001 0,013 ± 0,002 0,013 ± 0,002 0,015 ± 0,003		[75,120,122,124,128,131,134]
Ciclosativeno	44,59	0,002 ± 0,000 0,001 ± 0,000 0,001 ± 0,000 0,003 ± 0,001		[120]
α-Copaeno	45,28	0,021 ± 0,002 0,013 ± 0,001 0,015 ± 0,003 0,017 ± 0,005		[120,124,131,134]
α-Muuroleno 59 ^a	53,09	0,002 ± 0,000 0,001 ± 0,000 0,002 ± 0,000 n.d.		[123,131]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva.

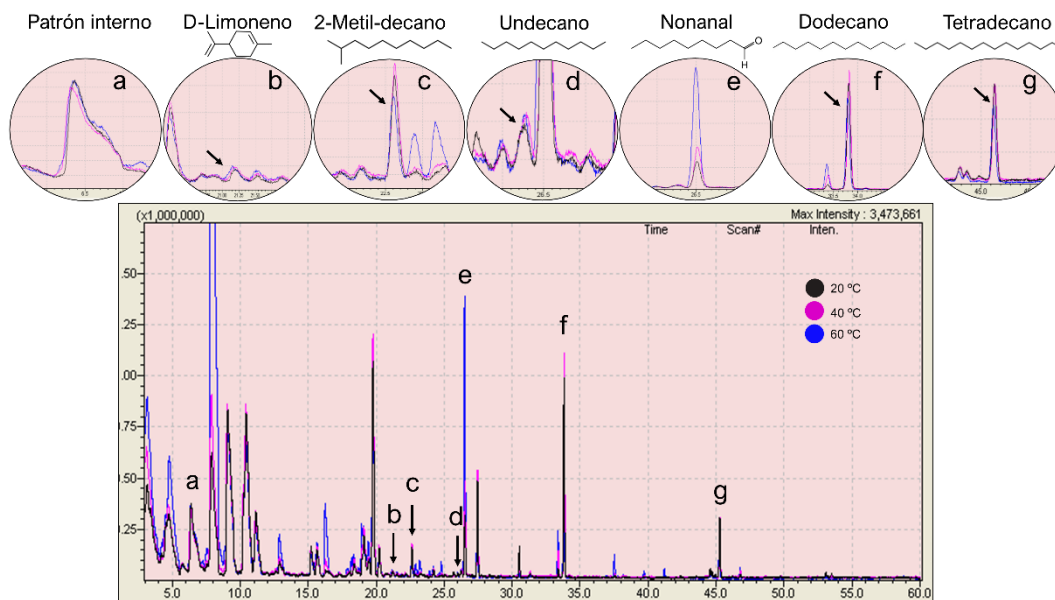


Figura 5.96. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al aceite de oliva (AZ).

Teniendo en cuenta aquellos compuestos que fueron identificados tanto en el envase de PET como en el aceite AZ, si se observa la Figura 5.97, destaca de nuevo que en la muestra control sólo se identifica un compuesto, mientras que a medida que aumenta la temperatura se detectan más hidrocarburos. El compuesto volátil destacado en el análisis del aceite AZ fue Nonanal. El porcentaje con respecto al total de compuestos determinados tanto en la muestra control como en las temperaturas a 20 °C, 40 °C y 60 °C fue 0,97 %, 1,01 %, 1,46 % y 2,78 %, respectivamente (Tabla 5.35).

Seguidamente, el compuesto Dodecano fue identificado en mayor porcentaje dependiendo del tratamiento aplicado. En este caso, no se identificó en la muestra control (o fue inferior a 0,05 %) y el porcentaje obtenido en los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C fue 0,26 %, 0,16 % y 0,22 %, respectivamente. Los compuestos Tetradecano, Undecano y D-Limoneno se identificaron a 20 °C aumentando su concentración en el caso del primero y alcanzando el pico máximo a 40 °C y disminuyendo a 60 °C, en el caso de los siguientes. Los resultados para los tres compuestos a 20 °C fueron: 0,06 %, 0,14 % y 0,12 %, respectivamente; a 40 °C: 0,16 %, 0,18 % y 0,13 %, respectivamente y a 60 °C: 0,22 %, 0,14 % y 0,07 %, respectivamente. Finalmente, otro compuesto se identificó en el tratamiento más severo a 60 °C: 2-Metil-decano, con 0,15 % (Tabla 5.35).

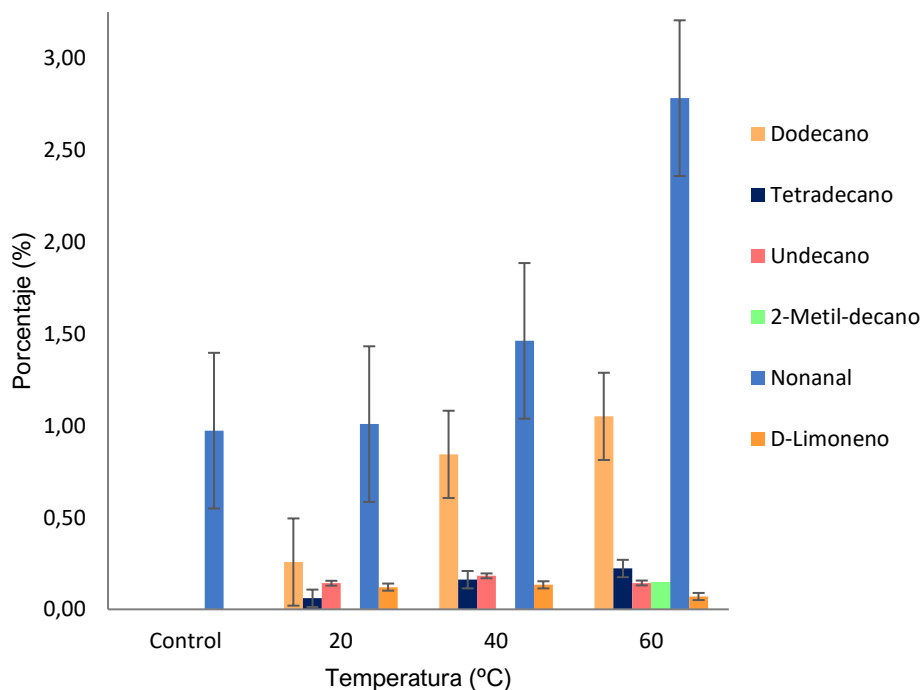


Figura 5.97. Concentración de los compuestos volátiles presentes en el aceite de oliva (AZ) similares a los identificados en el envase de PET.

En cuanto al análisis de tendencias, si se observa la Figura 5.97, los tratamientos térmicos influyeron en la liberación de compuestos volátiles. De forma general, puede observarse cómo los compuestos se identificaron en mayor proporción a 60 °C (a excepción de los comentados anteriormente) y los compuestos Dodecano, Tetradecano y Nonanal incrementaron el porcentaje de liberación a medida que los tratamientos térmicos fueron siendo más severos. Al igual que en el análisis de los envases PET y aceite COL, otro dato extraído que puede ser relevante es la suma total de porcentajes que representan estos compuestos destacados con respecto al total de compuestos identificados. Tanto en la muestra control como a 20 °C, 40 °C y 60 °C representaron el 0,97 %, 1,59 %, 2,78 % y 4,41 %, respectivamente. Estos porcentajes reflejan el peso que estos compuestos representaron en la liberación total de compuestos volátiles del envase de PET tras los diferentes tratamientos térmicos.

5.3.8.2.3 Aceite de oliva virgen extra

A continuación, en la Tabla 5.36 se muestran los compuestos volátiles identificados en el aceite AVE tanto en la muestra control como en las muestras sometidas a los tratamientos. La selección de los compuestos tuvo lugar siguiendo los criterios establecidos anteriormente. Igualmente, en la Figura 5.98 se muestran los cromatogramas correspondientes al aceite AVE donde especifican estos compuestos volátiles identificados de forma similar en el envase de PET. Si bien, este cromatograma no presenta los resultados medios obtenidos en la Tabla 5.36, sino que se trata de exclusivamente de la evidencia de la identificación de estos compuestos volátiles en el análisis. Del mismo modo, en la Figura 5.99, se representa la concentración en términos de porcentaje de estos compuestos.

Tabla 5.36. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva virgen extra (AVE).

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Aldehídos saturados				
Heptanal	12,85	0,032 ± 0,009		[122,123,126,128]
		0,034 ± 0,008		
		0,044 ± 0,011		
		0,063 ± 0,013		
Nonanal	26,52	0,034 ± 0,005	0,42	[75,119,120,122–124,126,131,132]
		0,028 ± 0,005	0,41	
		0,048 ± 0,016	0,72	
		0,179 ± 0,040	3,23	

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva virgen extra.

Tabla 5.36. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva virgen extra (AVE). (Continuación I)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Aldehídos insaturados				
(Z)-3-Hexenal	7,81	1,278 ± 0,115 1,069 ± 0,218 0,720 ± 0,359 0,488 ± 0,058		[75,122,128]
(E)-2-Hexenal 52 ^a	10,11	0,416 ± 0,021 0,267 ± 0,050 0,275 ± 0,111 0,204 ± 0,040		[54,75,78,122,123,126,131,132]
(E,E)-2,4-Hexadienal 53 ^a	13,40	0,045 ± 0,012 0,026 ± 0,010 0,019 ± 0,003 0,018 ± 0,003		[56,120,122,126,134]
(E)-2-Heptenal	16,25	n.d. ² n.d. 0,007 ± 0,004 0,023 ± 0,005		[122]
(E)-4-Oxohex-2-enal	16,42	0,086 ± 0,014 0,040 ± 0,005 0,038 ± 0,015 0,043 ± 0,009		[128]
(E)-2-Octenal	23,29	0,059 ± 0,014 0,027 ± 0,004 0,024 ± 0,008 0,039 ± 0,008		[123,124,126,128]
Alcoholes				
1-Pentanol	5,72	0,017 ± 0,002 0,021 ± 0,005 0,018 ± 0,008 0,012 ± 0,001		[123,128]
(Z)-2-Penten-1-ol 70 ^a	6,77	0,204 ± 0,009 0,170 ± 0,034 0,182 ± 0,091 0,136 ± 0,021		[120,128,131,135]
(Z)-3-Hexen-1-ol 54 ^a	10,43	1,590 ± 0,063 1,249 ± 0,159 1,266 ± 0,544 0,973 ± 0,186		[78,119,122,128,132]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva virgen extra.

Tabla 5.36. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva virgen extra (AVE). (Continuación II)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Alcoholes				
1-Hexanol	11,13	0,224 ± 0,006 0,185 ± 0,024 0,195 ± 0,082 0,139 ± 0,023		[54,56,75,78,119,122,128,131,132]
1-Heptanol	17,28	0,004 ± 0,002 0,004 ± 0,001 n.d. 0,004 ± 0,001		[122,123]
1-Octen-3-ol	17,85	n.d. n.d. n.d. 0,006 ± 0,001		[123,124,126]
Bencil alcohol	21,53	0,035 ± 0,009 0,022 ± 0,005 0,017 ± 0,006 0,027 ± 0,006		[122]
1-Octanol	24,21	0,004 ± 0,001 n.d. 0,003 ± 0,002 0,003 ± 0,001		[122-124,128]
Alcohol feniletílico	27,03	0,005 ± 0,001 0,004 ± 0,001 0,005 ± 0,002 0,004 ± 0,001		[122,124]
Ácidos				
Ácido hexanoico	18,05	0,005 ± 0,001 n.d. 0,004 ± 0,002 0,011 ± 0,002		[56,122,126,128,134]
Hexanoato de etilo	20,21	0,080 ± 0,008 0,065 ± 0,007 0,075 ± 0,027 0,065 ± 0,012		[54,124,126,128,131,134]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva virgen extra.

Tabla 5.36. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva virgen extra (AVE). (Continuación III)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Cetonas				
1-Penten-3-ona	4,51	0,995 ± 0,049 0,891 ± 0,185 0,880 ± 0,462 0,640 ± 0,084		[78,122,126,128,134,135]
3-Pentanona	4,70	0,017 ± 0,002 0,513 ± 0,177 0,527 ± 0,363 0,399 ± 0,044		[56,78,122,128,131,134]
6-Metil-5-hepten-2-ona	18,32	n.d. n.d. n.d. 0,015 ± 0,003		[122,123]
Hidrocarburos				
3-Etil-1,5-octadieno Isómero I	12,60	0,021 ± 0,002 0,023 ± 0,003 0,024 ± 0,008 0,020 ± 0,003		[75,119,122,124,128,134]
3-Etil-1,5-octadieno Isómero II	15,20	0,209 ± 0,008 0,191 ± 0,023 0,199 ± 0,080 0,158 ± 0,023		[75,122,128]
3-Etil-1,5-octadieno Isómero III	15,64	0,193 ± 0,009 0,170 ± 0,020 0,181 ± 0,072 0,156 ± 0,022		[75,122]
Undecano	26,28	n.d. n.d. n.d. 0,004 ± 0,001	0,07	n.e. ³
Dodecano	33,38	n.d. 0,008 ± 0,002 0,031 ± 0,011 0,044 ± 0,015	0,11 0,48 0,80	[131]
Tetradecano	46,78	n.d. n.d. 0,005 ± 0,002 0,010 ± 0,003	0,08 0,17	n.e.

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva virgen extra.

Tabla 5.36. Selección de compuestos volátiles identificados en el espacio de cabeza del aceite de oliva virgen extra (AVE). (Continuación IV)

Compuesto volátil	TR ¹ medio (min)	Concentración (µg/g)	Porcentaje (%)	Referencia
Terpenoides				
α-Pineno	14,87	n.d. n.d. 0,004 ± 0,002 n.d.		[124,128,131,134]
D-Limoneno 55 ^a	21,26	0,006 ± 0,004 n.d. n.d. 0,003 ± 0,000	0,07 0,05	[122,124,128,131]
Otros				
1-Metoxihexano 65 ^a	9,05	0,110 ± 0,006 0,104 ± 0,018 0,107 ± 0,051 n.d.		[122]

^aValor de la diferencia entre el índice de retención de Kovats calculado y el dispuesto en la literatura. ¹TR.: Tiempo de retención medio de cada compuesto volátil entre todos los tratamientos. ²n.d.: Compuesto volátil no detectado o descartado para ese tratamiento (<0,05 %). ³n.e.: Compuesto volátil no encontrado en referencias bibliográficas asociadas a volátiles procedentes del aceite de oliva virgen extra.

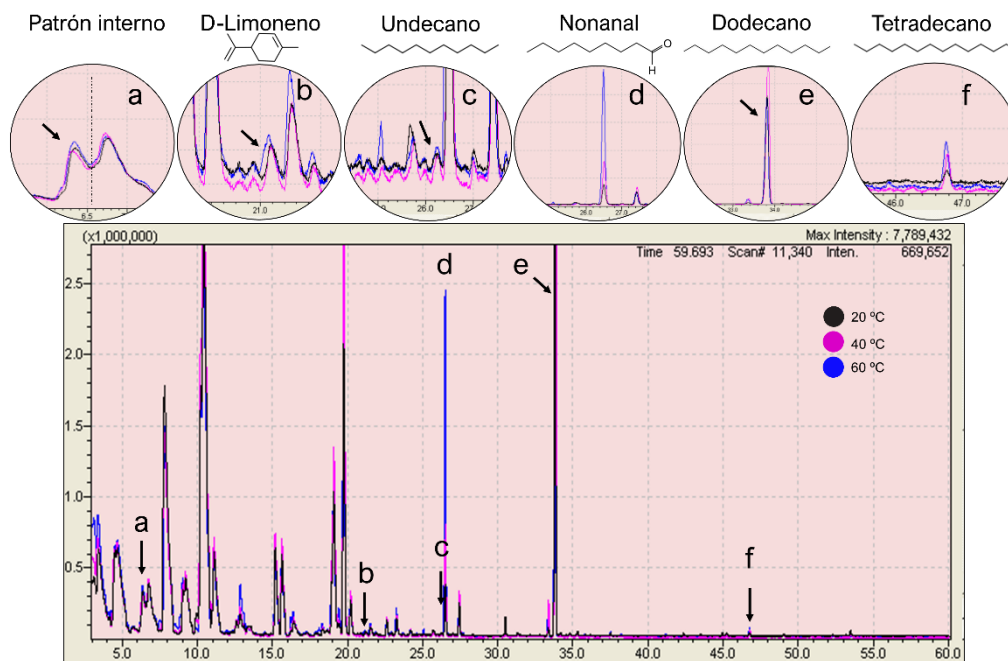


Figura 5.98. Superposición de cromatogramas de compuestos volátiles obtenidos en GC/MS de los diferentes tratamientos aplicados al aceite de oliva virgen extra (AVE).

Teniendo en cuenta aquellos compuestos que fueron identificados tanto en el envase de PET como en el aceite AVE, si se observa la Figura 5.99, el compuesto volátil destacado en el análisis del aceite AVE fue Nonanal. El porcentaje con respecto al total de compuestos determinados tanto en la muestra control como en las temperaturas a 20 °C, 40 °C y 60 °C fue 0,42 %, 0,41 %, 0,72 % y 3,23 %, respectivamente (Tabla 5.36).

Seguidamente, el compuesto Dodecano fue identificado en mayor porcentaje dependiendo del tratamiento aplicado. En este caso, no se identificó en la muestra control (o fue inferior a 0,05 %) y el porcentaje obtenido en los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C fue 0,11 %, 0,48 % y 0,80 %, respectivamente. El compuesto D-Limoneno se identificó a 20 °C y 60 °C, con 0,07 % y 0,05 %, respectivamente, mientras que Undecano solamente se identificó por encima del valor 0,05 % a 60 °C, con 0,07 % (Tabla 5.36).

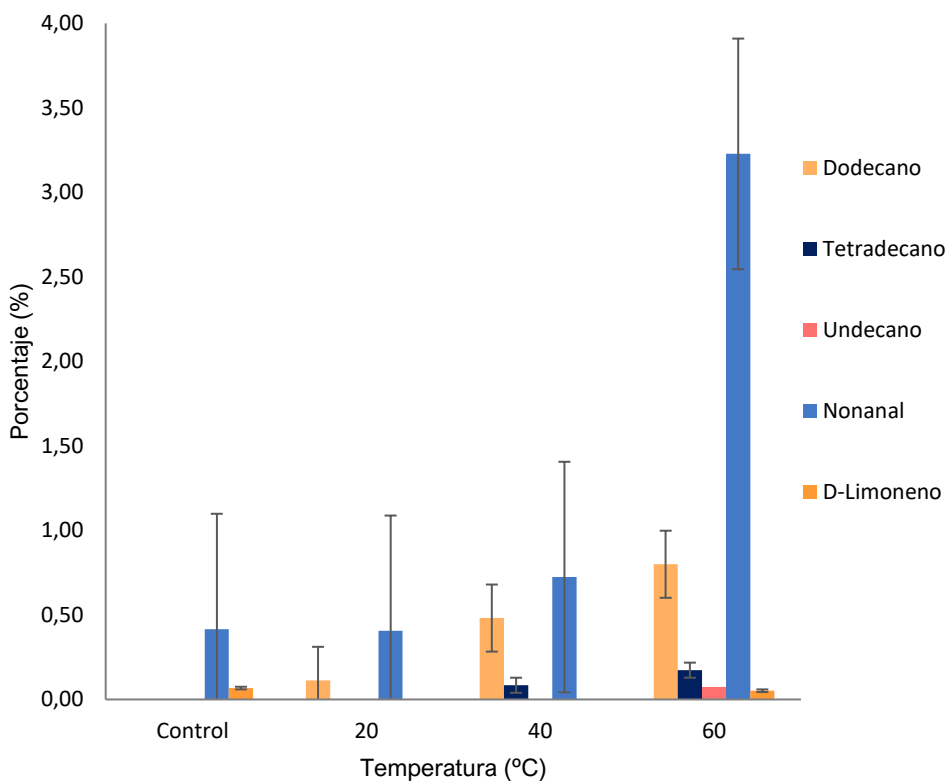


Figura 5.99. Concentración de los compuestos volátiles presentes en el aceite de oliva virgen extra (AVE) similares a los identificados en el envase de PET.

En cuanto al análisis de tendencias, si se observa la Figura 5.99, los tratamientos térmicos influyeron en la liberación de compuestos volátiles. De forma general, puede observarse cómo los compuestos se identificaron en mayor proporción a 60 °C y los compuestos Dodecano, Tetradecano y Nonanal incrementaron el porcentaje de liberación a medida que los tratamientos térmicos fueron siendo más severos.

Al igual que en el análisis de los envases PET y aceites COL y AZ, otro dato extraído que puede ser relevante es la suma total de porcentajes que representan estos compuestos destacados con respecto al total de compuestos identificados. Tanto en la muestra control como a cada temperatura a 20 °C, 40 °C y 60 °C representaron el 0,48 %, 0,52 %, 1,29 % y 4,32 %, respectivamente. Estos porcentajes reflejan el peso que estos compuestos representaron en la liberación total de compuestos volátiles del envase de PET tras los diferentes tratamientos térmicos.

5.3.8.3 Análisis comparativo de los compuestos volátiles comunes en envase de PET y en aceites.

Como se ha estudiado en epígrafes anteriores, se identificaron diferentes compuestos volátiles que fueron similares tanto en el envase de PET original como en los aceites (loteados y envasados en este mismo tipo de envase de forma previa a ser tratados). Algunos de estos compuestos tuvieron una presencia notable durante todo el estudio como, por ejemplo, Dodecano, Tetradecano o Nonanal y otros fueron apareciendo a medida que se aplicaron los tratamientos, como es el caso de Undecano o 2-Metil-decano.

En la Figura 5.100, se representan los porcentajes de abundancia de los compuestos volátiles seleccionados. Están agrupados por temperaturas en el caso del envase de PET y comparados entre sí en el caso de los aceites COL, AZ y AVE. No se han incorporado los resultados del envase en las figuras de los aceites, puesto que al ser más elevados dificultaron la visualización de concentraciones menores de algunos compuestos en los aceites. Del mismo modo, se indica que el eje del porcentaje en las figuras de los aceites está escalado a los valores determinados en cada caso. Asimismo, en la Figura 5.101 se representa mediante un mapa de calor la influencia de los tratamientos en la liberación de compuestos volátiles tanto en el envase de PET como en los aceites COL, AZ y AVE.

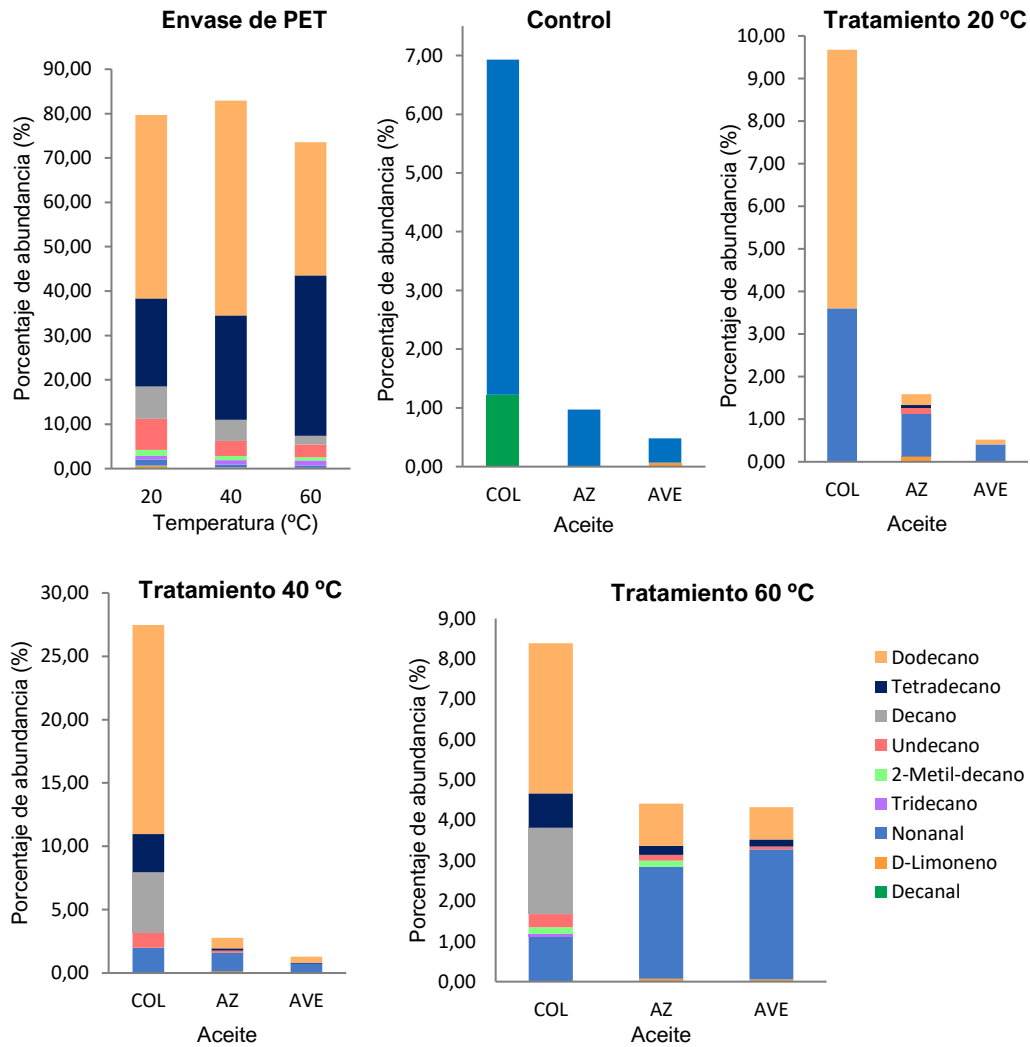


Figura 5.100. Porcentajes de abundancia de compuestos volátiles en envase de PET y aceites.

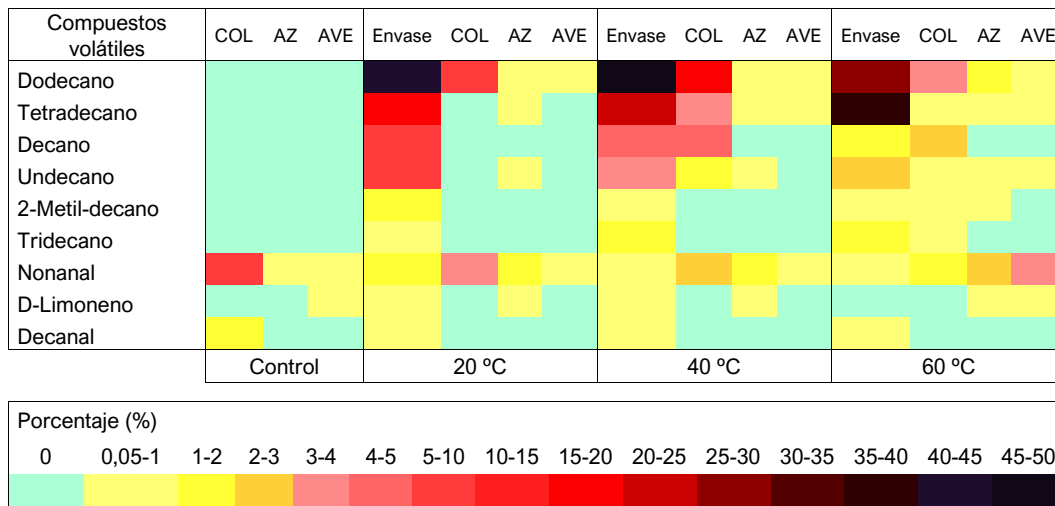


Figura 5.101. Mapa de calor de la influencia de los tratamientos térmicos en la presencia de compuestos volátiles en el envase de PET y en los aceites COL, AZ y AVE.

En primer lugar, es conveniente indicar que la función de cualquier embalaje es proporcionar protección física y prolongar la vida útil de los alimentos. No obstante, cuando se trata de un embalaje plástico (entre ellos el PET) al entrar en contacto con los alimentos, ciertos materiales procedentes de su composición pueden migrar. Esta transferencia de productos químicos es compleja y alberga dos grupos de compuestos importantes: sustancias añadidas intencionalmente (IAS), tales como sustancias autorizadas, monómeros residuales o aditivos para mejorar las propiedades de los materiales; o sustancias añadidas no intencionalmente (NIAS), que son sustancias químicas no usadas intencionalmente que el Reglamento (UE) 10/2011 (y su última modificación Reglamento (UE) 2020/1245) denomina como “impureza en las sustancias usadas, producto intermedio de reacción formado durante el proceso de producción o producto de descomposición o reacción” [260–262].

En el proceso de revisión bibliográfica se encontraron diversas consideraciones en relación al origen de estos compuestos volátiles liberados en el envase de PET y en los aceites. A continuación, se establece una descripción individual de las informaciones que los autores indican en los estudios de estos compuestos volátiles, con el objetivo demostrar su presencia en los aceites analizados. Seguidamente, se discuten los resultados agrupados representados en las Figuras 5.100 y 5.101.

a) Dodecano

Se trata de un hidrocarburo saturado perteneciente a la familia de los alcanos. Es ampliamente utilizado en la industria química como disolvente en tintas, desengrasante, estabilizador de calor, agente lubricante, aditivo lubricante o combustible, como es el caso de ser componente principal del queroseno de aviación [263,264].

Es importante indicar que este compuesto volátil identificado en el presente estudio no fue identificado en la mayoría de los autores estudiados que analizaron compuestos volátiles en aceites. Si bien, entre estos autores que detectaron Dodecano se encontraron aquellos que estudiaron el perfil volátil de los aceites de oliva virgen extra de la región de Umbría (Italia). En este estudio, detectaron Dodecano en varias muestras analizadas, asociando la liberación del mismo a “aromas florales” similares a los detectados en aceites esenciales a través de un análisis sensorial. Es necesario en este punto hacer referencia a que muchos de los compuestos volátiles identificados en los estudios han sido cotejados por paneles de cata entrenados a través de un análisis sensorial para caracterizar dichos compuestos. Como particularidad, en este estudio se afirmó que las muestras estuvieron embotelladas y, por lo tanto, almacenadas durante el periodo de otoño sin indicar el tipo de envase [131]. En esta línea, otros autores estudiaron cambios en el perfil volátil de leche envasada en PET y vidrio tras 1, 30 y 60 días de almacenamiento a 15 °C. En este estudio, detectaron Dodecano en todos los tratamientos indicados en las muestras de leche envasada en PET y no fue detectado en la leche envasada en vidrio. Como particularidad, en este estudio se afirmó que se desconocía el origen de los hidrocarburos identificados [127].

Por el contrario, Dodecano es ampliamente reconocido e identificado en autores que estudian materiales plásticos. Además de los autores citados en la Tabla 5.33 en los que se identificó Dodecano en PET, existen otros estudios que están enfocados directamente al análisis de este compuesto como, por ejemplo: estudios de termodifusión de la mezcla binaria tetrahidronaftaleno/n-dodecano para explicar los fenómenos de transporte en medios porosos [265] o estudios que utilizaron Dodecano como mezcla binaria junto con Hexadecano (compuesto también identificado en el envase de PET; Tabla 5.33) para la medición de la tensión superficial, con el objetivo de investigar la dependencia de la superficie de tensión en mezclas de hidrocarburos en rangos de temperatura concretos [266].

Desde el punto de vista de estudios de migración y de materiales plásticos en contacto con alimentos, este hidrocarburo también ha sido identificado en otros estudios de envases plásticos que son de la familia del PET destinados a entrar en contacto con alimentos, como es el caso del policarbonato (PC) o polipropileno (PP). En este estudio, se identificó Dodecano tanto en las muestras de pellets como en los envases fabricados, habiendo sometido a los materiales a tratamientos térmicos de 100 °C durante 15 min [267]. Finalmente, se encontraron estudios similares como el realizado por autores que analizaron

la migración de diversos embalajes plásticos, entre ellos el PET, a simulantes alimentarios. Para ello, sometieron a las muestras a tratamientos de 60 °C durante 20 min.

Estos envases plásticos se caracterizaron por tener la película interna de polietileno (PE) y la película externa de PET, dando como resultado la liberación de Dodecano en todos los envases analizados con estas características [260]. Por otro lado, se encontraron autores que analizaron la migración de bolsas PET para cocinar carnes y pescados. Para ello, sometieron a carne de pollo envasada en estas bolsas a 200 °C durante 25-35 min y posteriormente analizaron los compuestos volátiles de la carne de pollo. Identificaron Dodecano tras los tratamientos [268].

En cuanto al análisis de Dodecano en este estudio, si se observa la Figura 5.100, fue compuesto volátil más representativo del grupo de compuestos seleccionados tanto en el envase de PET como en los aceites. En el caso del envase de PET, tras los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C ocupó el 51,89 %, 58,41 % y 40,75 %, respectivamente sobre el total de estos compuestos. En el caso de los aceites siguiendo el orden de tratamientos, COL fue el aceite que más identificó Dodecano en todos los casos con 62,79 %, 60,06 % y 44,33 %, respectivamente. En esta ocasión es necesario mencionar el porcentaje de Dodecano en AZ y AVE, puesto que en ambos aceites fue el segundo más liberado detrás de Nonanal con 16,20 %, 30,32 %, 23,79 % para AZ y 21,76 %, 37,34 %, 18,50 % para AVE, respectivamente en el orden de tratamientos mencionado anteriormente. No se identificó Dodecano en la muestra control de ninguno de los aceites analizados. Si se hace una evaluación de tendencias, en la Figura 5.101, los tratamientos a 40 °C y 60 °C mostraron un mayor incremento de Dodecano en todas las muestras analizadas. AZ y AVE presentaron un incremento lineal a medida que los tratamientos fueron más severos. AVE incrementó su concentración sin llegar a superar el 1 % del total de compuestos detectados en el aceite y de ahí que muestre la misma tonalidad en el mapa de calor. El envase de PET y el aceite COL se intercambiaron intensidades máximas a 40 °C y 60 °C.

b) Tetradecano

Se trata de un hidrocarburo saturado perteneciente a la familia de los alcanos utilizado en la industria química como estabilizador de calor, lubricante, aditivo lubricante o pesticida [269].

Es importante indicar que este compuesto volátil identificado en el presente estudio no fue identificado en ninguno de los autores estudiados que analizaron compuestos volátiles en aceites, en cambio, sí lo fue en autores que estudiaron materiales plásticos (Tabla 5.33). Del mismo modo, fue identificado por los autores citados en el apartado Dodecano que estudiaron leche envasada en PET [127]; que estudiaron la migración de otros envases plásticos [267] o que estudiaron la migración de embalajes PET a simulantes

[260], también identificaron Tetradecano entre los compuestos volátiles analizados tras la aplicación de tratamientos.

Además de los autores citados en la Tabla 5.33 que identificaron Tetradecano en PET, también se trata de un compuesto ampliamente estudiado por otros autores especializados en materiales plásticos. Concretamente, autores han estudiado la identificación de NIAS en otros materiales plásticos de la familia del PET como el poliestireno expandido (EPS) virgen y reciclado. En este caso, sometieron al material a tratamientos de 100 °C durante 15 min, dando como resultado la identificación de Tetradecano en todas las muestras sometidas a tratamientos [270]. Asimismo, autores que han estudiado el desarrollo de envases destinados a conservar embutidos, desarrollaron nanofibras enriquecidas con Tetradecano para mejorar las propiedades térmicas del envase, puesto que este compuesto tiene capacidad de almacenamiento de energía reduciendo así las fluctuaciones térmicas del alimento contenido [271]. Si bien, esta última referencia bibliográfica no se consideró como justificación de la presencia de Tetradecano como compuesto liberado por migración del envase, ya que fue utilizado como una mejora en la fabricación y sólo se tuvo en cuenta para demostrar su identificación en estudios relacionados con el plástico.

No obstante, también se encontraron evidencias bibliográficas relacionadas con la presencia y/o liberación de Tetradecano en envases destinados a entrar en contacto con alimentos y de su posible migración. En este caso, autores que estudiaron botellas PET vírgenes destinadas al consumo de líquidos que fueron sometidas a diferentes tratamientos de lavado identificaron Tetradecano tras la aplicación de estos tratamientos [272]. Del mismo modo, autores que estudiaron bolsas PET para cocinar alimentos tales como carnes o pescados fueron sometidas a tratamientos térmicos de 200 °C durante 25-35 min de exposición. En este caso, se produjo la identificación de Tetradecano en el análisis de compuestos volátiles de la carne de pollo [268].

En cuanto al análisis de Tetradecano en este estudio, si se observa la Figura 5.100 fue el segundo compuesto volátil más representativo del grupo de compuestos seleccionados del envase de PET. En este caso, tras los tratamientos al envase de PET a 20 °C, 40 °C y 60 °C ocupó el 24,89 %, 28,32 % y 49,18 %, respectivamente sobre el total de estos compuestos, llegando a superar a Dodecano a 60 °C. En el caso de los aceites, siguiendo el orden de tratamientos, a 20 °C sólo se identificó en AZ con 3,79 %. A 40 °C y 60 °C se identificó en los tres aceites, predominando COL sobre AZ y AVE. En este caso, los porcentajes fueron 10,99 %, 10,18 % para COL, 5,60 %, 5,03 % para AZ y 6,52 %, 4,01 % para AVE, respectivamente. No se identificó Tetradecano en la muestra control de ninguno de los aceites analizados. Si se hace una evaluación de tendencias, en la Figura 5.101, los tratamientos a 40 °C y 60 °C mostraron nuevamente un mayor incremento de Tetradecano en todas las muestras analizadas. El envase de PET presentó un incremento lineal a medida que los tratamientos fueron más severos, mientras que los tres aceites

mostraron valores más elevados después del tratamiento a 40 °C. Del mismo modo, parece que hay una tendencia a ser mayores los valores a 40 °C, esto podría ser debido a que a partir de esta temperatura los compuestos seleccionados empezaron a degradarse en otros compuestos y de ahí un posible descenso posterior, o bien, podría ser que a 60 °C hay una mayor liberación de compuestos volátiles y la fibra SPME se colmata de diferentes compuestos disminuyendo la concentración de todo el conjunto.

c) Decano

Se trata de un hidrocarburo saturado perteneciente a la familia de los alcanos utilizado en la industria química como componente de gasolina o componente de otros productos relacionados con el petróleo [273].

Es importante indicar que este compuesto volátil identificado en el presente estudio (sólo en COL en el caso de los aceites) no fue identificado en ninguno de los autores estudiados que analizaron compuestos volátiles en aceites, en cambio, sí lo fue en autores que estudiaron materiales plásticos (Tabla 5.33). Aunque se trata de uno de los compuestos seleccionados en este estudio que menos información se ha encontrado en cuando a su identificación en estudios de migración, Decano fue identificado en autores citados en compuestos anteriores que estudiaron leche envasada en PET [127] o que estudiaron la migración de otros envases plásticos [267]. Además, se encontraron otros autores en la bibliografía que basaron sus estudios en materiales plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos (de la misma familia del PET), como es el caso del granulado de polietileno de baja densidad (LDPE). En este caso, sometieron al LDPE a oxidación térmica de 250 °C durante 30 min, dando como resultado la identificación de Decano tras la aplicación de este tratamiento [274].

En cuanto al análisis de Decano en este estudio, si se observa la Figura 5.100, fue el tercer compuesto volátil más representativo del grupo de compuestos seleccionados del envase de PET. En el caso del envase de PET, tras los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C ocupó el 9,15 %, 5,75 % y 2,62 %, respectivamente sobre el total de estos compuestos. En el caso de los aceites, siguiendo el orden de tratamientos, sólo se identificó en COL en los tratamientos a 40 °C y 60 °C con 17,37 % y 25,49 %, respectivamente. No se identificó Decano en COL ni en la muestra control ni en el tratamiento 20 °C. Si se hace una evaluación de tendencias, en la Figura 5.101, Decano fue perdiendo intensidad a medida que los tratamientos se fueron haciendo más severos en el caso del envase de PET y ocurrió lo contrario en el caso del aceite COL, el cual incrementó su presencia a medida que la temperatura aumentó. Como se puede observar, en el caso de la muestra control, Decano no se identificó.

d) Undecano

Se trata de un hidrocarburo saturado perteneciente a la familia de los alcanos utilizado en la industria química como atrayente de insectos, lubricante, aditivo o agente lubricante [275].

En este caso, Undecano fue identificado en este estudio en el envase de PET y en todos los aceites, pero no fue identificado en ninguno de los autores estudiados que analizaron compuestos volátiles en aceites. Con respecto a los autores citados anteriormente, este compuesto fue identificado en estudios del perfil volátil de aceite de oliva virgen extra, asociado a “un ligero olor” en aceite de oliva desde el punto de vista del análisis sensorial [131]; autores que estudiaron la migración de embalajes PET a simulantes [260] o autores que estudiaron la oxidación térmica del LDPE [274].

En cuanto a bibliografía dedicada a materiales plásticos (además de los autores incluidos en la Tabla 5.33), autores que estudiaron diferentes materiales plásticos encontraron Undecano en polietileno de alta densidad (HDPE) tras someter a la muestra a 60 °C durante 24 horas [30]. Desde el punto de vista de materiales plásticos en contacto con alimentos y migración, por un lado, autores que estudiaron botellas PET comerciales sometieron a las muestras a tratamientos de 6 meses a temperatura ambiente, dando como resultado Undecano en las muestras analizadas posteriormente [276]. Por otro lado, autores estudiaron la influencia del envase en el perfil volátil del queso blanco turco (especificando marca comercial del envase y no tipo de plástico, pudiendo ser polipropileno o PET). En este caso, sometieron al queso a tratamientos de 4 °C de refrigeración durante 90 días, muestreando los días 1, 30 y 60. En todos los muestreos se identificó Undecano en el queso [277].

Si se observa la Figura 5.100, Undecano pertenece al siguiente subgrupo de compuestos volátiles más representativos dentro de este grupo de compuestos seleccionados del envase de PET (junto con Decano y después de Dodecano y Tetradecano). En el caso del envase de PET, tras los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C ocupó el 8,78 %, 4,09 % y 3,99 %, respectivamente sobre el total de estos compuestos. En el caso de los aceites, siguiendo el orden de tratamientos, sólo se identificó en AZ a 20 °C con 8,95 %. A 40 °C, se detectó en COL y AZ con 4,31 % y 6,56 %, respectivamente, y a 60 °C se identificó en los tres aceites COL, AZ y AVE con 3,90 %, 3,25 % y 1,62 %, respectivamente. No se identificó Undecano en la muestra control de ninguno de los aceites. En cuanto a la evaluación de tendencias, en la Figura 5.101, Undecano fue perdiendo intensidad a medida que los tratamientos se fueron haciendo más severos en el caso del envase de PET (como ocurrió con Decano). En el caso de los aceites, en COL se identificó por primera vez a 40 °C con mayor intensidad en todos los tratamientos, en AZ fue perdiendo intensidad a medida que aumentaron los tratamientos y en AVE se identificó por primera vez a 60 °C.

e) 2-Metil-decano

Se trata de un hidrocarburo saturado ramificado acíclico perteneciente a la familia de los alcanos. Sólo se han encontrado usos en la industria química como ingrediente de fragancias, como combustible renovable hidrotratado y se ha identificado (pero no cuantificado) en hierbas y especias [278–280].

En este caso, 2-Metil-decano fue identificado en este estudio en el envase de PET y en los aceites COL y AZ, pero no fue descrito en ninguno de los autores estudiados que analizaron compuestos volátiles en aceites. Igualmente, fue un compuesto volátil poco identificado y estudiado por la literatura, del que se tienen pocas referencias. Tampoco ha sido un compuesto descrito en los autores citados en los anteriores compuestos volátiles y sólo se ha identificado en los autores citados en la Tabla 5.33 referente al envase de PET. 2-Metil-decano se ha podido identificar en otras disciplinas relacionadas con el petróleo, que son totalmente diferentes a las estudiadas. En este caso, autores analizaron suelos mineros contaminados por hidrocarburos, en el que este compuesto volátil fue inicialmente identificado tras la toma de muestras [281] o el caso de los autores que estudiaron en combustibles renovables hidrotratados procedentes de aceites vegetales usados en combinación con petróleo diésel al 50/50 %, en el que 2-Metil-decano fue analizado como materia prima individual [280].

Si se analizan los resultados, 2-Metil-decano pese a ser un compuesto poco identificado por la literatura, a 20 °C, 40 °C y 60 °C representó el 1,74 %, 1,16 % y 0,95 %, respectivamente del total de estos compuestos seleccionados en el envase de PET (Figura 5.100). En el caso de los aceites, sólo fue identificado a 60 °C en COL y AZ con 2,04 % y 3,33 %, respectivamente. No fue identificado en la muestra control en ninguno de los aceites analizados. Si se evalúa la tendencia de este compuesto mirando la Figura 5.101, 2-Metil-decano experimentó una tendencia similar a Undecano, el cual fue perdiendo intensidad a medida que los tratamientos se fueron haciendo más severos en el caso del envase de PET y se identificó por primera vez a 60 °C en COL y AZ. De nuevo, fue en tratamientos más severos donde surgieron nuevos compuestos volátiles como es el caso del 2-Metil-decano.

f) Tridecano

Se trata de un hidrocarburo saturado perteneciente a la familia de los alcanos. Se han encontrado usos en la industria química como componente de disolventes, lubricante y aditivo lubricante y también como componente de aceites esenciales aislado de diferentes plantas [131,282].

Tridecano fue identificado en este estudio en el envase de PET y en el aceite COL, pero no fue identificado en ninguno de los autores estudiados que analizaron compuestos volátiles en este aceite. No obstante, este compuesto fue ampliamente identificado en los

autores que se analizaron en compuestos volátiles anteriores. En este caso, lo describieron autores que estudiaron el perfil volátil de aceite de oliva virgen extra, asociando a “un olor infectado de ácaros o trigo almacenado en contenedores” la presencia de Tridecano en aceite de oliva desde a través del análisis sensorial [131]; autores que estudiaron leche envasada en PET [127]; autores que estudiaron bolsas PET para cocinar alimentos [268]; autores que estudiaron la presencia de NIAS en EPS [270]; autores que estudiaron la oxidación térmica del LDPE [274] o autores que estudiaron botellas PET comerciales [276]. En cuanto a bibliografía dedicada a materiales plásticos (además de los autores incluidos en la Tabla 5.33), autores identificaron Tridecano en diferentes materiales plásticos en polietileno de alta densidad (HDPE) tras someter a las muestras a 60 °C durante 20 min horas [283].

Analizando los resultados, Tridecano a 20 °C, 40 °C y 60 °C representó el 0,95 %, 1,21 % y 1,59 %, respectivamente del total de estos compuestos seleccionados en el envase de PET (Figura 5.100). En el caso de los aceites, sólo fue identificado a 60 °C en COL con 0,69 % y no fue identificado en la muestra control. Si se evalúa la tendencia de este compuesto mirando la Figura 5.101, Tridecano fue uno de los compuestos menos relevantes del grupo de seleccionados en cuanto a intensidad tras la aplicación de los tratamientos e identificación en las diferentes muestras de aceite. Si bien, lo más destacado por un lado fue el incremento en el envase de PET a medida que los tratamientos se fueron haciendo más severos y por otro la aparición a 60 °C en COL.

g) Nonanal

Se trata de un aldehído saturado de cadena lineal. Se han encontrado usos en la industria química como fragancia o agente aromatizante y está incluido en aceites esenciales como rosa, cítrico o pino. También se encuentra de forma natural en especies como *Teucrium montanum* (zamarrilla de hojas de espliego) o *Eupatorium cannabinum* (cannabina) [284].

Además de ser uno de los compuestos representativos que se identificaron en los aceites analizados, Nonanal es un compuesto que se ha caracterizado en este estudio por evidenciar la controversia que hay en la literatura respecto al origen, presencia e identificación en los diferentes estudios de autores analizados. En primer lugar, es conveniente indicar que en este estudio Nonanal fue identificado en el envase de PET y en todos los aceites analizados tanto en la muestra control como en los tratamientos. Del mismo modo, la bibliografía consultada para la identificación de compuestos tanto del envase como de los aceites (Tablas 5.33 a 5.36) describió Nonanal en sus correspondientes estudios, unos identificando este compuesto en análisis de PET y otros identificándolo en los correspondientes análisis de aceites. Centrando esta identificación de Nonanal en los autores que estudiaron aceites (Tablas 5.33, 5.34 y 5.36), cabe destacar algunas afirmaciones reportadas sobre el origen de este compuesto en los aceites. En este sentido, autores consultados para aceite colza caracterizaron Nonanal como “cítrico”, “dulce”,

“parecido al limón” y “sensación grasa” [117] y otros autores lo describieron como “rancio”, producto de la oxidación de hidroperóxidos [130]. Autores consultados para el aceite de oliva y aceite de oliva virgen extra caracterizaron Nonanal como defecto producido por la oxidación tras almacenamiento prolongado [119,132]. Como característica común de los autores que analizaron aceites (sobre todo los que proceden de una etapa de refinación como son aceite de colza y aceite de oliva, los cuales son aceites de menor calidad con respecto al aceite de oliva virgen extra), se encuentra que en muchos casos no indican el envase en el que estaba contenida la muestra y gran parte de ellos indican adquirieron las muestras en comercios locales. Hay que tener que estos aceites suelen encontrarse envasados en PET en los lineales de los comercios. En cuanto a la presencia de Nonanal en los autores consultados en el envase de PET (Tabla 5.33), no se encontró caracterizado sensorialmente este compuesto, pero se determinaron algunas características interesantes como que fue el compuesto más destacado en el estudio de caracterización de botellas PET de agua [31] y también se incrementó linealmente tras la aplicación de tratamientos en el estudio de cambios en el perfil volátil de leche envasada en PET [127].

Seguidamente, se citan aquellos autores adicionales que se han detallado en la descripción de los compuestos volátiles anteriores y que también identificaron Nonanal en sus estudios. En este caso, autores que estudiaron el perfil volátil de aceite de oliva virgen extra identificaron y describieron Nonanal como aroma de “cítricos”, “pepino”, “melón”, “patata” y “corteza” [131]. En relación al envase, autores que estudiaron la migración de embalajes PET a simulantes (siendo Nonanal el compuesto volátil predominante) [260]; autores que estudiaron bolsas PET para cocinar alimentos [268]; autores que estudiaron la presencia de NIAS en EPS [270]; autores que estudiaron botellas PET vírgenes destinadas al consumo de líquidos, identificaron y describieron Nonanal como “líquido aceitoso con olor a fruta y sabor químico” [272]; autores que estudiaron la oxidación térmica del LDPE [274] o autores que estudiaron botellas PET comerciales [276]. Como se ha podido comprobar Nonanal es ampliamente identificado tanto en estudios de aceites como en estudios de plásticos.

Si se analizan los resultados del presente estudio, Nonanal a 20 °C, 40 °C y 60 °C representó el 1,76 %, 0,73 % y 0,68 %, respectivamente del total de estos compuestos seleccionados en el envase de PET (Figura 5.100). En el caso de los aceites COL, AZ y AVE, la muestra control y los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C, representaron un porcentaje de 82,36 %, 37,21 %, 7,27 %, 13,38 % para COL; 100,00 %, 63,44 %, 52,52 %, 63,01 % para AZ y 86,07 %, 78,24 %, 56,15 %, 74,67 % para AVE, respectivamente. Si se evalúa la tendencia de este compuesto mirando la Figura 5.101, Nonanal fue uno de los compuestos más relevantes del grupo de seleccionados en cuanto a intensidad tras la aplicación de los tratamientos e identificación en las diferentes muestras de aceite. Si bien, lo más destacado fue el descenso en el envase de PET a medida que los tratamientos se fueron haciendo más severos y el caso contrario en los aceites, que se produjo un incremento con los tratamientos a 40 °C y 60 °C.

h) D-Limoneno

Se trata de una de las dos formas isoméricas de Limoneno. Es una sustancia natural perteneciente al grupo de los terpenos que proviene del aceite extraído de cáscaras de cítricos y da lugar a aromas que provienen de éstos. Se han encontrado usos en la industria química como aromatizante de fragancias y cosméticos, disolvente, agente humectante, para fabricación de resinas, insecticidas, repelentes de insectos y otros animales [285].

Junto con Nonanal, son los dos compuestos que más fueron estudiados en relación a la asignación de aromas y sabores a través del análisis sensorial. De la misma forma, vuelve a existir controversia en la literatura en cuanto a la caracterización de este compuesto en los diferentes estudios de autores analizados. En primer lugar, es conveniente indicar que en este estudio D-Limoneno fue identificado en el envase de PET y en los aceites AZ y AVE. Del mismo modo, D-Limoneno fue descrito en la bibliografía consultada tanto en la identificación de compuestos del envase de PET, como en la bibliografía de los aceites AZ y AVE (Tablas 5.33, 5.35 y 5.36).

Seguidamente, se citan aquellos autores adicionales que se han detallado en la descripción de los compuestos volátiles anteriores y que también identificaron D-Limoneno en sus estudios. En este caso, autores que estudiaron botellas PET vírgenes destinadas al consumo de líquidos, identificaron y describieron D-Limoneno como “componente principal del sabor cítrico de refrescos” y que tiene efecto como detergente en productos de limpieza y desengrasante de máquinas. Estos autores también afirmaron que D-Limoneno podría ser una “sustancia modelo” para identificar PET reciclado, puesto que es común encontrarlo en PET posconsumo de refrescos y zumos por su aroma desagradable en alimentos. De esta forma, puede utilizarse para garantizar que el PET reciclado está libre de contaminantes. Finalmente, indicaron D-Limoneno podría afectar a las propiedades del envase y facilitar la liberación de otros compuestos volátiles de mayor relevancia para la vida útil del producto por su efecto plastificante sobre la estructura de la pared del paquete [272]. Además, D-Limoneno también fue identificado por autores que estudiaron botellas PET comerciales [276] y autores que identificaron la migración de este compuesto procedente de envases de PP a isoctano usado como simulante, tras aplicar los tratamientos de 60 °C durante 10 días [286].

Si se analizan los resultados del presente estudio, D-Limoneno a 20 °C y 40 °C representó el 0,56 % y 0,18 %, respectivamente del total de estos compuestos seleccionados en el envase de PET, no siendo identificado a 60 °C. En el caso del aceite AZ, no se identificó en la muestra control y en los tratamientos a 20 °C, 40 °C y 60 °C los porcentajes fueron 7,62 %, 4,80 % y 1,58 %, respectivamente. Para AVE, D-Limoneno sólo se identificó en la muestra control y en el tratamiento a 60 °C, con 13,93 % y 1,20 %, respectivamente. En el caso del aceite COL, D-Limoneno no se identificó (Figura 5.100). Si se evalúa la tendencia de este compuesto mirando la Figura 5.101, D-Limoneno fue uno de los compuestos menos representativos junto con 2-Metil-decano, Tridecano y Decanal en

cuanto a intensidad tras la aplicación de los tratamientos e identificación en las diferentes muestras de aceite. Si bien, no se encontró una tendencia positiva o negativa tras la aplicación de tratamientos, destacando solamente el descenso de este compuesto en AZ a medida que los tratamientos fueron más severos.

i) Decanal

Se trata de un aldehído saturado de cadena lineal, siendo el más simple de los aldehídos de 10 carbonos. Se han encontrado usos en la industria química como fragancia, aromatizante o agente antifúngico. También se encuentra de forma natural en especies como *Solanum acaule* (papa silvestre) o *Eupatorium cannabinum* (cannabina) [287].

Decanal fue identificado en este estudio en el envase de PET y en el aceite COL. Si bien, los autores que identificaron este compuesto en el aceite de colza, no aportaron información del posible origen del mismo. En este estudio, las muestras de aceite fueron adquiridas en un comercio local y fueron sometidas a tratamientos de 160 °C durante 20 min [121]. Decanal si fue ampliamente descrito por los autores analizados que estudiaron el PET (Tabla 5.33). Igualmente, fue identificado en los autores que se analizaron en compuestos volátiles anteriores. En este caso, lo describieron autores que estudiaron bolsas PET para cocinar alimentos [268]; autores que estudiaron la presencia de NIAS en EPS [270]; autores que estudiaron la oxidación térmica del LDPE [274] o autores que estudiaron botellas PET comerciales [276].

Si se analizan los resultados del presente estudio, Decanal a 20 °C, 40 °C y 60 °C representó el 0,28 %, 0,15 % y 0,22 %, respectivamente del total de estos compuestos seleccionados en el envase de PET (Figura 5.100). En el caso de los aceites, Decanal sólo se identificó en la muestra control del aceite COL con 17,64 %. Si se evalúa la tendencia de este compuesto mirando la Figura 5.101, Decanal fue uno de los compuestos muy poco relevante en el grupo de compuestos seleccionados en cuanto a intensidad tras la aplicación de los tratamientos e identificación en las diferentes muestras de aceite. Si bien, lo más destacable se pudo observar en el envase de PET, puesto que se identificó aproximadamente con la misma intensidad tras la aplicación de los tratamientos.

Observando las Figuras 5.100 y 5.101, se pudieron extraer una serie de evidencias generales tras la realización del estudio y la aplicación de los tratamientos, tanto en el envase de PET como en los diferentes aceites. A continuación, se citan las observaciones más destacadas:

- Todos los compuestos volátiles seleccionados del envase de PET aparecieron en todos los tratamientos de estas muestras de PET a 20 °C, 40 °C y 60 °C a excepción de D-Limoneno a 60 °C.

- Estos mismos compuestos volátiles identificados en el envase de PET perdieron intensidad a medida que los tratamientos fueron más severos a excepción de Tetradecano y Tridecano.
- Varios de estos compuestos volátiles que perdieron intensidad en el envase de PET tras los tratamientos severos se incrementaron o se identificaron por primera vez con estos tratamientos severos en los aceites, como es el caso de Undecano, 2-Metil-decano o Tridecano.
- Relación Dodecano/Nonanal. Ambos compuestos se identificaron como mayoritarios en el envase de PET y COL, en el caso de Dodecano y en AZ y AVE, en el caso de Nonanal. Que Dodecano apareciera como compuesto predominante en COL podría ser otro indicativo más de la procedencia migrante del envase, puesto que se trata de un aceite más “plano” en el que se identificaron muy pocos compuestos volátiles. En este caso, el Nonanal haría de nexo de unión pudiendo confirmar que es un compuesto volátil asociado a la degradación de lípidos y por eso está presente en los tres aceites, siendo mayoritario en AZ y AVE, que fueron aceites con un perfil volátil más complejo.
- En este sentido, otra confirmación más de que COL tuvo un perfil volátil más simple y pudo identificar mejor los compuestos que pudieron proceder del envase de PET fue que se identificaron 8 de los 9 compuestos seleccionados del envase en este aceite. Siguiendo esta línea, en AZ se identificaron 6 y en AVE 5. Por lo tanto, cuanto más complejo fue el perfil volátil de los aceites, más difícil fue identificar compuestos volátiles posiblemente procedentes del envase de PET.
- Otra posible causa del menor porcentaje de algunos compuestos en aceites con perfil volátil más complejo puede ser la saturación de la fibra SPME, es decir, cuanto más complejidad volátil presentó el aceite, más difícil les resultó a los receptores de la fibra captar volátiles.
- En el tratamiento a 40 °C se identificaron los porcentajes más elevados en muchos de los compuestos volátiles. Esto podría indicar que, a esta temperatura, muchos de los compuestos comenzaron a degradarse transformándose en otros compuestos diferentes, disminuyendo así la concentración de los compuestos volátiles principales a 60 °C.

Finalmente, como se ha podido comprobar en el proceso de identificación de compuestos volátiles, muchos autores asignaron (a través del análisis sensorial con paneles de catadores) sensaciones olfativas y bucotáctiles a los compuestos encontrados en los diferentes aceites, sobre todo en aceites de oliva. No obstante, estas asignaciones presentan limitaciones. Es posible que estos estudios no tengan en cuenta completamente las complejidades de la percepción humana. Además, varias investigaciones que establecieron los umbrales de diferentes compuestos volátiles, incluidos los paneles sensoriales de catadores entrenados, determinaron que un sólo compuesto volátil puede provocar diversos atributos dependiendo de la concentración (por ejemplo, de verde a dulce para algunos compuestos). Esta ambigüedad resalta la posibilidad de que las

correlaciones aparentemente positivas reportadas para ciertos compuestos, como en el caso de Dodecano, puedan no ser del todo precisas.

Dodecano en particular, presenta un caso que requiere una mayor investigación. La literatura lo describe como poseedor de atributos de olor tanto positivos (agradables) como negativos (“rancio”), pero faltan estudios que investiguen específicamente su umbral sensorial (al igual que el resto de compuestos identificados). Además, las preocupaciones emergentes con respecto a la migración del plástico en diferentes alimentos líquidos y grasos como los aceites estudiados u otras matrices alimentarias, implican al Dodecano como un contaminante potencial. Esto plantea dudas sobre el origen y el verdadero impacto sensorial de Dodecano en algunas muestras de aceites, como los aceites de oliva. Por lo tanto, una investigación sólida que explore el umbral sensorial de Dodecano y su posible contribución al aroma de los aceites de oliva, considerando al mismo tiempo las posibles fuentes de contaminación, es crucial para comprender definitivamente su papel en la percepción sensorial.

De todo lo anterior, se puede concluir que existen compuestos volátiles que proceden del envase de PET y de su degradación y cuya presencia se han detectado en los aceites. No obstante, el contenido de los mismos depende de la naturaleza del aceite y otras variables como la temperatura y el tiempo de contacto.

5.3.9 Influencia del envase de PET alimentario de laboratorio en las propiedades de los aceites de semillas y oliva

En los apartados anteriores se ha constatado que los diferentes tratamientos ejercieron influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y organolépticas de los aceites analizados. Además, los análisis mediante FT-IR y DSC revelaron que los envases de PET utilizados en la contención de los aceites experimentaron deterioro como resultado de la exposición térmica y los períodos de almacenamiento.

En este apartado, se muestran algunas evidencias de la influencia del PET y su degradación en la modificación de las propiedades de los aceites. Para ello, se representan los resultados obtenidos en el Estudio C para los aceites de colza (COL), oliva (AZ) y oliva virgen extra (AVE) de los índices de carbonilo, como indicadores de la degradación de los plásticos, y del análisis sensorial, como indicadores de la alteración de los aceites (Figura 5.102).

En esta figura se aprecia un mismo patrón para los tres aceites, en el que los índices de carbonilo sufren un descenso a 40 °C/6 semanas con respecto a la muestra control y después aumentan con los tratamientos más severos a 60 °C/6 semanas. Esto podría explicar que, en tratamientos térmicos más severos, compuestos que incluyen el grupo funcional carbonilo (C=O) citados anteriormente podrían transferirse a los aceites analizados, llegando a provocar un sabores y aromas indeseables. Sin embargo, en esta

ocasión, los resultados tras los tratamientos más severos a 60 °C/6 semanas no llegaron a superar a los obtenidos en la muestra control. Esto podría indicar que hay menos grupos carbonilo en el material y, por lo tanto, que el material plástico muestra menores signos de degradación y migración a los aceites. No obstante, del análisis sensorial se pudo extraer la disminución de la intensidad de “frutado” en AVE, mientras que en COL y AZ no se produjeron cambios significativos. En cuanto a posibles defectos como consecuencia de la degradación, se produjo un incremento del “rancio” durante los tratamientos, en el caso de AZ; aparición de “quemado” en COL en tratamientos más severos y aparición de “plástico” en COL y AZ en el tratamiento más severo a 60 °C/6 semanas. En relación a la al defecto “quemado” aunque se ha detectado en numerosas ocasiones asociado a la degradación propia de los aceites, no se puede obviar que este olor y sabor se atribuye también a algunos aldehídos insaturados como es el propenal o acroleína. Este compuesto es un subproducto común de la descomposición térmica de muchos polímeros orgánicos, incluido el PET, cuando se exponen a altas temperaturas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la cantidad de acroleína y otros productos químicos liberados puede variar dependiendo de temperatura, humedad o condiciones de almacenamiento [201,202].

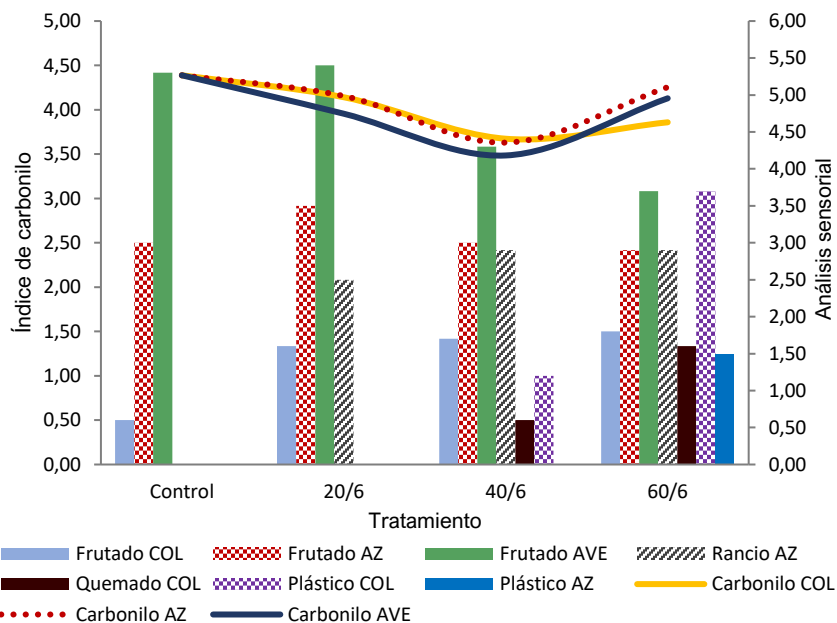


Figura 5.102. Superposición del índice de carbonilo y descriptores sensoriales del aceite de colza, oliva y oliva virgen extra.

Como se comentó anteriormente, el incremento observado de las bandas de absorción de carbonilo en el espectro infrarrojo puede estar particularmente relacionado con la presencia de compuestos que contienen grupos funcionales carbonilo, como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres. Estos compuestos, cuando están presentes en cantidades significativas, pueden trasladar características sensoriales desagradables [201,202].

Por otro lado, se ha estudiado la relación existente entre el índice de carbonilo y el porcentaje de cristalinidad (W_c) con la aparición de hidrocarburos alifáticos en forma de compuestos volátiles en los diferentes aceites. Si bien es cierto, tanto el índice de carbonilo como el porcentaje de cristalinidad (W_c) están relacionados de manera indirecta, ya que ambos pueden proporcionar información sobre el grado de degradación del material plástico, pero representan aspectos diferentes de esta degradación. Es decir, no necesariamente van a tener una relación directa y proporcional entre ellos, pero sí pueden ofrecer información útil de la degradación del PET que ha sido sometido a diferentes tratamientos. En las Figuras 5.103 a 5.105, se muestran los índices de carbonilo, los porcentajes de cristalinidad y los cuatro compuestos volátiles más abundantes en los tres aceites seleccionados debido a su posible origen del envase: Dodecano, Tetradecano, Decano y Undecano.

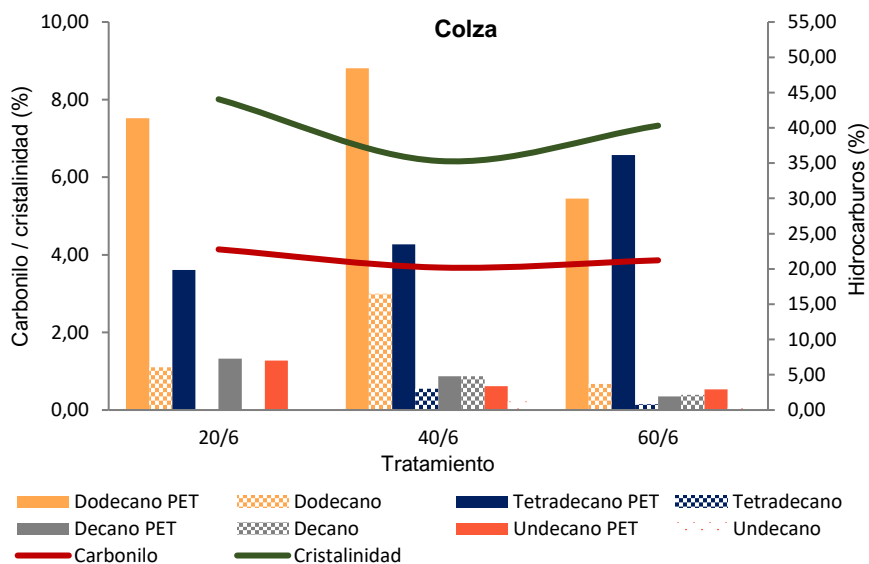


Figura 5.103. Superposición del índice de carbonilo, porcentaje de cristalinidad y compuestos volátiles identificados en el aceite de colza.

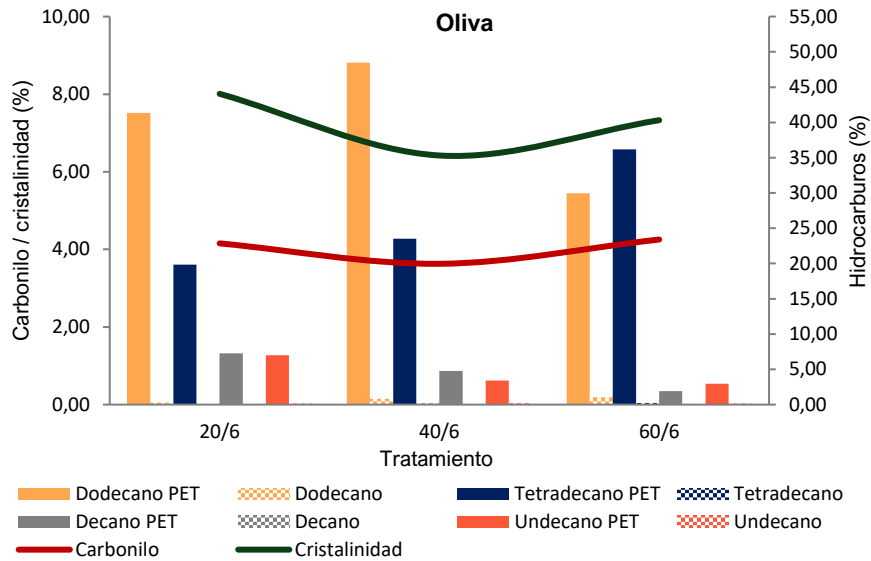


Figura 5.104. Superposición del índice de carbonilo, porcentaje de cristalinidad y compuestos volátiles identificados en el aceite de oliva.

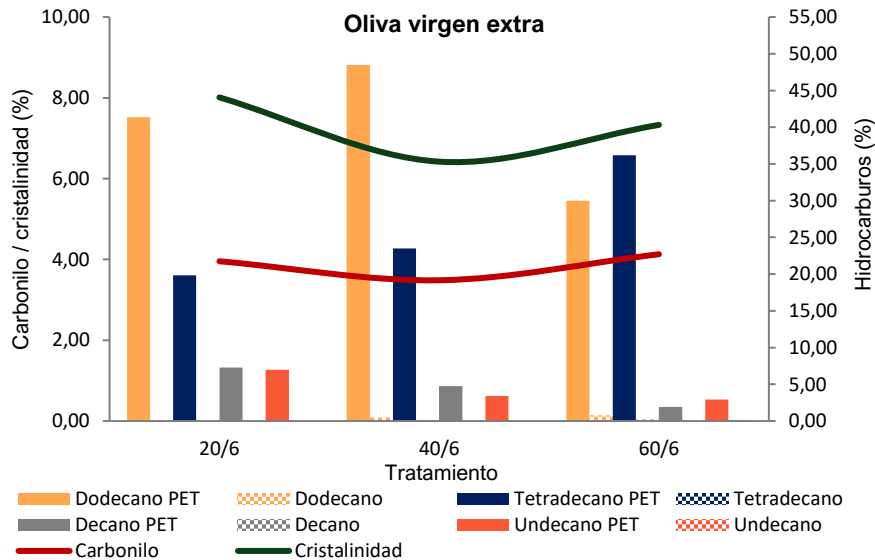


Figura 5.105. Superposición del índice de carbonilo, porcentaje de cristalinidad y compuestos volátiles identificados en el aceite de oliva virgen extra.

Si se observan estas figuras, puede apreciarse una tendencia muy similar en los índices de carbonilo y W_c en los tres aceites. En el tratamiento a 40 °C/6 semanas ambos parámetros sufrieron un descenso que, en el caso del índice de carbonilo no justificó una mayor degradación del PET, pero que en W_c pudo inducir a una reducción de la cristalinidad del envase y, por lo tanto, a un aumento de la amorfización en la estructura del PET tal y como se comentó anteriormente. En este sentido, al examinar las figuras, se puede observar con mayor claridad el incremento de Dodecano, Tetradecano, Decano y Undecano en este tratamiento tanto en el envase de PET como en COL, AZ y AVE, siendo este aumento más evidente en COL. Además, el momento en el que el envase mostró una menor cristalinidad podría haber facilitado la liberación de estos hidrocarburos alifáticos hacia los aceites. Tomando como referencia este punto y como consecuencia del aumento del índice de carbonilo a medida que los tratamientos se volvieron más severos hasta alcanzar los 60 °C/6 semanas, es posible que estos compuestos continuaran liberándose en estos tratamientos.

Otro aspecto fundamental que se puede extraer de esta comparativa relacionado con lo mencionado anteriormente es que, en este caso, la disminución del índice de carbonilo en el tratamiento a 40 °C/6 semanas en los tres aceites no fue indicativo para justificar la mayor liberación de compuestos volátiles debido a la degradación estructural del PET como sí lo pudo ser W_c . Es decir, en conjunto, el índice de carbonilo bajo y W_c también bajo podrían indicar que el PET está en buen estado en este punto, con poca degradación, pero que tiene una estructura menos ordenada y una menor capacidad de retención de compuestos. Esto podría aumentar ligeramente el riesgo de migración de sustancias desde el envase de PET hacia los aceites, especialmente en tratamientos más severos.

El índice de carbonilo y el grado de cristalinidad (W_c) pueden correlacionarse con otros parámetros relevantes, como la permeación y el tiempo de retardo, en el contexto de los envases PET estudiados. El primero de estos parámetros considera la migración y difusión de compuestos desde el envase hacia el contenido a lo largo del tiempo, mientras que el segundo representa el lapso temporal hasta que dicha migración alcanza un nivel significativo, actuando como indicador de la efectividad de la barrera de envasado para contener compuestos no deseados [288]. Ambos conceptos se ven directamente afectados por las exposiciones térmicas y los periodos de almacenamiento a los que se someten los aceites en este estudio.

Si se observan las Figuras 5.103 a 5.105, el índice de carbonilo comenzó a aumentar en el tratamiento más severo a 60 °C/6 semanas, al igual que el grado de cristalinidad, aunque este último permaneció por debajo de la muestra control (Tabla 5.32). Por consiguiente, en este tratamiento donde se registró un índice de carbonilo más elevado y un grado de cristalinidad más bajo en comparación con el PET control, que no fue sometido a tratamientos, podría sugerir una mayor permeación de compuestos desde el envase de PET hacia los aceites. Esto, a su vez, podría reducir el tiempo de retardo antes

de que la migración alcance niveles significativos, indicando una mayor susceptibilidad a la permeación y, por ende, un tiempo de retardo más corto antes de la migración de compuestos. Estas observaciones coinciden con investigaciones realizadas por otros autores, en las cuales se analizó la permeación de varios compuestos desde envases PET hacia el vino. En estos estudios, se observó un aumento en la permeación de estos compuestos a medida que se prolongó el período de almacenamiento. Además, se observó que la propia naturaleza del compuesto tuvo un papel relevante en el aumento de la penetración en el contenido del envase [289].

Es importante destacar que los hidrocarburos específicos identificados en los aceites analizados, como el Dodecano, Tetradecano, Decano y Undecano, podrían ser catalogados como sustancias añadidas no intencionalmente (NIAs) en los aceites. Esto se debe a que las cantidades detectadas no son típicas ni esperadas en el producto final, lo que sugiere que posiblemente no fueron añadidas deliberadamente durante el proceso de fabricación o envasado del PET.

6. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Después de una investigación exhaustiva sobre el efecto de la exposición térmica y el almacenamiento a largo plazo en los aceites vegetales comestibles almacenados en envases PET, se han obtenido una serie de hallazgos significativos que merecen ser destacados y analizados en detalle. En este contexto, las conclusiones obtenidas de este estudio ofrecen una visión integral y rigurosa de la degradación tanto de los envases PET como de los aceites vegetales comestibles, aportando claridad sobre aspectos cruciales que pueden impactar en la comprensión y el progreso de este campo. A continuación, se presentan de forma estructurada y organizada las conclusiones de esta investigación, las cuales se han categorizado en tres áreas principales para facilitar su análisis y comprensión.

1. Aceites de semillas envasados en PET comercial

- a) Después de analizar los parámetros fisicoquímicos de los aceites de semillas en el Estudio A, no se observaron cambios significativos en el grado de acidez ni en los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} bajo exposición térmica. Además, no se identificó una tendencia clara en el índice de peróxidos para indicar la transformación de hidroperóxidos en compuestos secundarios de oxidación. Sin embargo, en el Estudio B, se registró un aumento en la acidez y K_{268} después de tratamientos térmicos más severos, junto con un deterioro sensorial evidenciado por la disminución del atributo "frutado" y el aumento de defectos como "rancio" y "plástico". Es relevante resaltar que todos los resultados permanecieron dentro de los límites establecidos por la normativa correspondiente en cada categoría.
- b) Después de analizar la degradación del envase de PET en el Estudio A, se observaron fluctuaciones en las vibraciones espectrales mediante la técnica FT-IR. En particular, el envase que contenía aceite de girasol mostró una mayor estabilidad y resistencia. Estas fluctuaciones podrían indicar la aparición de compuestos secundarios en una etapa inicial de degradación, como se evidenció en el índice de carbonilo. Por otro lado, en el Estudio B, la técnica FT-IR reveló una mayor linealidad creciente en el índice de carbonilo, indicando una etapa más avanzada de propagación de la degradación. Se observó un significativo aumento en el envase de aceite de girasol después de la exposición a 60 °C y el almacenamiento durante 12 meses, sugiriendo una resistencia inicial seguida de una degradación acelerada posteriormente.

Además, la técnica DSC demostró una disminución en el porcentaje de cristalinidad (W_c) de los envases que contenían aceites de girasol y maíz, lo que conlleva a una mayor amorfización de la estructura del PET y un posible aumento en la migración de compuestos hacia los aceites. Estos hallazgos afectan las temperaturas de transición vítrea (T_g), fusión (T_m) y cristalización (T_c), así como su reordenamiento cristalográfico. Ambas técnicas confirmaron la degradación del envase de PET bajo estas condiciones de exposición, sugiriendo una posible desestructuración química y cristalina del

polímero, lo que podría contribuir al aumento en la migración de compuestos hacia los aceites.

- c) Después de analizar la presencia de metales pesados en los aceites vegetales, se destacó la relevancia de cadmio, cobre, plomo y hierro según la bibliografía consultada. Aunque algunos de estos metales no están estrictamente regulados en los aceites comestibles, se encontró que las concentraciones de cobre superaron las recomendaciones del Codex Alimentarius ($< 0,1$ mg/kg) en varios casos, tanto en muestras control como en muestras tratadas. Además, se observó un aumento en la concentración de antimonio, utilizado en la fabricación del PET, especialmente en los aceites de girasol y maíz después de los tratamientos térmicos. Aunque los niveles de metales pesados estaban dentro de los límites legales, con la excepción mencionada, el incremento en las muestras tratadas sugiere una posible migración desde el envase de PET, como lo respaldan los cambios estructurales detectados en el polímero.

2. Aceites de oliva envasados en PET comercial

- a) Después de analizar los parámetros fisicoquímicos de los aceites de oliva en el Estudio A, se observó que la exposición térmica no provocó cambios significativos en el grado de acidez. Además, no se identificó una tendencia clara en la transformación de hidroperóxidos en compuestos secundarios de oxidación, y se registraron fluctuaciones en los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} en ambos aceites analizados. En el Estudio B, aunque no se observaron cambios significativos en el grado de acidez, se percibió un incremento en el índice de peróxidos en algunas fases de los tratamientos. Sin embargo, ambos aceites mostraron un aumento en el coeficiente K_{268} , indicando una mayor presencia de compuestos secundarios de oxidación durante el periodo de almacenamiento. Además, se detectó una reducción en los pigmentos fotosintéticos y se observó una disminución en la intensidad del "frutado" y un aumento en el defecto "rancio" a medida que los tratamientos se volvieron más severos. Todos los resultados se mantuvieron dentro de los límites establecidos por la normativa correspondiente.
- b) Después de analizar la degradación del envase de PET en el Estudio A, se observaron fluctuaciones en las vibraciones espectrales mediante la técnica FT-IR, sugiriendo la aparición de compuestos secundarios en una etapa inicial de degradación. Además, se registraron diferentes etapas de estabilización del índice de carbonilo en tratamientos menos severos. En el Estudio B, la técnica FT-IR mostró una mayor linealidad creciente en el índice de carbonilo, indicando una etapa más avanzada de propagación de la degradación. Se observó un aumento en el envase de aceite de oliva 1° en fases iniciales y del envase de aceite de oliva 0,4° en fases finales, sugiriendo una mayor resistencia de este último.

Por otro lado, la técnica DSC reveló una disminución en el porcentaje de cristalinidad (W_c) de los envases, lo que conlleva a una mayor amorfización de la

estructura del PET y afectando a las temperaturas de transición vítrea (T_g), fusión (T_m) y cristalización (T_c). Ambas técnicas confirmaron la degradación del envase de PET bajo estas condiciones de exposición, sugiriendo una posible desestructuración química y cristalina del polímero, lo que podría influir en la migración de compuestos hacia los aceites y tener implicaciones en la seguridad alimentaria y la estabilidad del producto final.

- c) Después de analizar la presencia de metales pesados en los aceites de oliva en los Estudios A y B, se constató que los niveles de cadmio, plomo, hierro y antimonio se mantuvieron dentro de los límites legales establecidos. No obstante, se observó que el cobre superó las recomendaciones del Codex Alimentarius en algunas muestras. Se identificó que el cobre, empleado como catalizador en los procesos de reciclado del PET, podría justificar este hallazgo tras el aumento del índice de carbonilo y la disminución del porcentaje de cristalinidad (W_c).

En cuanto al antimonio, se encontró una concentración mayor en algunas muestras tratadas, aunque siempre dentro de los límites legales. Estos resultados apuntan a una posible relación entre el incremento de metales pesados y la degradación del envase de PET durante los tratamientos térmicos y el almacenamiento prolongado, como se indicó mediante cambios en el índice de carbonilo y el porcentaje de cristalinidad (W_c), lo que facilitaría la migración de compuestos desde el envase hacia el contenido.

3. Aceites de semillas y oliva almacenados en PET alimentario de laboratorio

- a) Después de analizar los parámetros fisicoquímicos, el grado de acidez aumentó en los tratamientos más severos, especialmente en el aceite de colza, superando los límites establecidos por la normativa. Además, se registró un incremento en el índice de peróxidos y en los coeficientes de extinción K_{232} y K_{268} , especialmente a 40 °C y 60 °C, afectando la categoría del aceite de oliva virgen extra en el caso del K_{268} . La actividad antioxidante disminuyó, afectando la capacidad de los aceites para neutralizar radicales libres y la concentración de fenoles. Aunque algunas limitaciones metodológicas podrían haber influido en ciertos resultados, tanto los componentes fenólicos como los antioxidantes redujeron su actividad e intensidad con tratamientos más severos.

La estabilidad oxidativa medida por el método Rancimat también disminuyó después de los tratamientos, impactando en las características organolépticas de los aceites. Se notó una disminución en la intensidad del sabor "frutado" en todos los aceites, con la aparición de defectos más notables, especialmente en el aceite de colza. Además, se percibió un cambio en el sabor, con la presencia de una sensación a "plástico" atribuible a compuestos del PET.

Las herramientas de apoyo utilizadas, como la nariz electrónica y la lengua electrónica, mostraron una alta sensibilidad y capacidad de discriminación en todos los aceites, especialmente después de seis semanas de exposición a diferentes

temperaturas. La nariz electrónica demostró una alta sensibilidad en todas las temperaturas y periodos de exposición, mientras que la lengua electrónica alcanzó un porcentaje de discriminación entre el 87 % y 96 %. Estos resultados respaldan la evidencia de la degradación de los aceites tras la exposición a los tratamientos térmicos.

- b) Después de analizar la degradación del envase de PET, se observaron fluctuaciones en las vibraciones espectrales mediante la técnica FT-IR. En el análisis de los aceites, se enfocó en los picos más referenciados en la literatura, lo que permitió detectar patrones de alteraciones asociadas a los tratamientos y cambios vinculados a las condiciones térmicas. En el envase de PET que contenía los aceites, se registró una disminución inicial del índice de carbonilo, indicando una mejor estabilidad, pero aumentó en fases más severas, especialmente a 60 °C/6 semanas.

El análisis por DSC reveló una reducción generalizada en el porcentaje de cristalinidad (W_c), indicando una amorfización de la estructura del PET que afecta su capacidad como barrera protectora. Estos hallazgos sugieren una mayor degradación del envase de PET, comprometiendo su eficacia para mantener la integridad de los aceites almacenados y aumentando el riesgo de migración de compuestos no deseados hacia estos aceites.

- c) Después del análisis de los compuestos volátiles en los aceites de colza, oliva y oliva virgen extra, así como en el envase de PET, se identificaron 9 compuestos comunes: Decanal, Nonanal, D-Limoneno, Decano, 2-Metil-Decano, Undecano, Dodecano, Tridecano y Tetradecano. Los compuestos mayoritarios en el envase de PET fueron Dodecano y Tetradecano, mientras que en los aceites predominaron Dodecano y Nonanal.

Durante los tratamientos térmicos a 40 °C, se observó un aumento en la presencia de estos compuestos, pero su concentración disminuyó en tratamientos más severos, posiblemente debido a la degradación de los mismos. Aunque la mayoría de estos compuestos no se han descrito previamente en aceites vegetales comestibles, han sido ampliamente estudiados en la literatura relacionada con los plásticos. La presencia de Nonanal y D-Limoneno ha sido controvertida debido a sus diferentes connotaciones aromáticas y su uso como simulantes en estudios de migración. El Nonanal, por ejemplo, ha sido investigado en estudios de oxidación térmica de materiales plásticos, mientras que el D-Limoneno se ha empleado como una sustancia modelo para detectar adulteraciones con PET reciclado.

Además, el hidrocarburo Dodecano requiere una mayor investigación debido a su impacto potencial en los aceites, especialmente considerando la posible migración desde el envase de PET, lo que podría respaldarse por su identificación en aceite de oliva virgen extra envasado en Bag in Box, sin contacto previo con plástico.

CONCLUSIONS

After conducting thorough research on the effect of thermal exposure and long-term storage on edible vegetable oils stored in PET containers, several significant findings have been obtained, which deserve to be highlighted and analyzed in detail. In this context, the conclusions derived from this study provide a comprehensive and rigorous insight into the degradation of both PET containers and edible vegetable oils, shedding light on crucial aspects that may impact the understanding and progress of this field. Below are the conclusions of this research, structured and organized into three main areas for ease of analysis and comprehension.

1. Commercial PET-packaged seed oils

- a) After analyzing the physicochemical parameters of seed oils in Study A, no significant changes were observed in the acidity level or extinction coefficients K_{232} and K_{268} under thermal exposure. Additionally, there was no clear trend in the peroxide index to indicate the transformation of hydroperoxides into secondary oxidation compounds. However, in Study B, an increase in acidity and K_{268} was recorded after more severe thermal treatments, along with sensory deterioration evidenced by decreased "fruity" attributes and increased defects such as "rancid" and "plastic" notes. It is noteworthy that all results remained within the limits established by the corresponding regulations in each category.
- b) Analysis of PET container degradation in Study A revealed fluctuations in spectral vibrations using FT-IR technique. Particularly, containers containing sunflower oil exhibited greater stability and resistance. These fluctuations may indicate the appearance of secondary compounds in an initial stage of degradation, as evidenced by the carbonyl index. On the other hand, in Study B, FT-IR technique showed a more pronounced linear increase in the carbonyl index, indicating a more advanced stage of degradation propagation. A significant increase was observed in the sunflower oil container after exposure to 60 °C and 12 months of storage, suggesting initial resistance followed by accelerated degradation subsequently.

Additionally, DSC analysis demonstrated a widespread reduction in the crystallinity percentage (W_c) of containers containing sunflower and corn oils, leading to greater amorphization of PET structure and a potential increase in compound migration towards oils. These findings affect glass transition (T_g), melting (T_m), and crystallization (T_c) temperatures, as well as their crystallographic rearrangement. Both techniques confirmed PET container degradation under these exposure conditions, suggesting possible chemical and crystalline polymer structure breakdown, which could influence compound migration towards oils.

- c) Analysis of heavy metal presence in vegetable oils highlighted the relevance of cadmium, copper, lead, and iron according to the consulted literature. Although some of these metals are not strictly regulated in edible oils, copper concentrations exceeded Codex Alimentarius recommendations (<0.1 mg/kg) in several cases, both in control and treated samples. Furthermore, an increase in antimony concentration, used in PET manufacturing, was observed, especially in sunflower and corn oils after thermal treatments. Although heavy metal levels were within legal limits, with the mentioned exception, the increase in treated samples suggests possible migration from PET containers, supported by detected structural changes in the polymer.

2. Commercial PET-packaged olive oils

- a) After analyzing the physicochemical parameters of olive oils in Study A, no significant changes in acidity were observed due to thermal exposure. Additionally, no clear trend in the transformation of hydroperoxides into secondary oxidation compounds was identified, and fluctuations were recorded in extinction coefficients K_{232} and K_{268} in both analyzed oils. In Study B, although no significant changes in acidity were observed, an increase in peroxide index was perceived in some treatment phases. However, both oils showed an increase in coefficient K_{268} , indicating a higher presence of secondary oxidation compounds during the storage period. Additionally, a reduction in photosynthetic pigments was detected, along with decreased "fruity" intensity and increased "rancid" defect as treatments became more severe. All results remained within the established limits by the corresponding regulations.
- b) Analysis of PET container degradation in Study A revealed fluctuations in spectral vibrations using FT-IR technique, suggesting the appearance of secondary compounds in an initial degradation stage. Additionally, different stages of carbonyl index stabilization were observed in less severe treatments. In Study B, FT-IR technique showed a more pronounced linear increase in the carbonyl index, indicating a more advanced stage of degradation propagation. A significant increase was observed in the 1st-grade olive oil container in initial phases and the 0.4th-grade olive oil container in final phases, suggesting greater resistance of the latter.

Moreover, DSC analysis revealed a decrease in the containers' crystallinity percentage (W_c), leading to greater PET structure amorphization and affecting glass transition (T_g), melting (T_m), and crystallization (T_c) temperatures. Both techniques confirmed PET container degradation under these exposure conditions, suggesting possible chemical and crystalline polymer structure breakdown, which could influence compound migration towards oils and have implications for food safety and final product stability.

- c) After analyzing heavy metal presence in olive oils in Studies A and B, it was found that cadmium, lead, iron, and antimony levels remained within established legal limits. However, copper concentrations exceeded Codex Alimentarius recommendations in some samples. Copper, used as a catalyst in PET recycling processes, could justify this finding after carbonyl index increase and crystallinity percentage (Wc) decrease.

Regarding antimony, a higher concentration was found in some treated samples, although always within legal limits. These results suggest a possible relationship between heavy metal increase and PET container degradation during thermal treatments and prolonged storage, as indicated by changes in carbonyl index and crystallinity percentage (Wc), facilitating compound migration from containers to contents.

3. Laboratory-grade PET-packaged seed and olive oils

- a) After analyzing physicochemical parameters, acidity increased in more severe treatments, especially in rapeseed oil, exceeding established regulatory limits. Additionally, an increase in peroxide index and extinction coefficients K_{232} and K_{268} was recorded, especially at 40 °C and 60 °C, affecting the extra virgin olive oil category due to K_{268} . Antioxidant activity decreased, affecting oils' ability to neutralize free radicals and phenol concentration. Although certain methodological limitations could have influenced some results, both phenolic components and antioxidants reduced their activity and intensity with more severe treatments.

Oxidative stability measured by the Rancimat method also decreased after treatments, impacting oils' organoleptic characteristics. A decrease in "fruity" flavor intensity was observed in all oils, with more notable defects appearance, especially in rapeseed oil. Additionally, a flavor change was perceived, with a "plastic" sensation attributed to PET compounds.

Supportive tools used, such as electronic nose and tongue, showed high sensitivity and discrimination capacity in all oils, especially after six weeks of exposure to different temperatures. The electronic nose demonstrated high sensitivity at all temperatures and exposure periods, while the electronic tongue achieved discrimination percentages between 87 % and 96 %. These results support evidence of oil degradation after exposure to thermal treatments.

- b) Analysis of PET container degradation revealed fluctuations in spectral vibrations using FT-IR technique. In oil analysis, focus was placed on peaks most referenced in the literature, allowing detection of alteration patterns associated with treatments and changes linked to thermal conditions. In PET containers containing oils, an initial decrease in carbonyl index was observed, indicating better stability, but it increased in more severe phases, especially at 60°C/6 weeks.

DSC analysis revealed a widespread reduction in crystallinity percentage (Wc), indicating PET structure amorphization, affecting its effectiveness as a protective barrier.

These findings suggest greater PET container degradation, compromising its effectiveness to maintain stored oil integrity and increasing the risk of undesired compound migration towards these oils.

- c) After volatile compound analysis in rapeseed, olive, and extra virgin olive oils, as well as PET containers, 9 common compounds were identified: Decanal, Nonanal, D-Limonene, Decane, 2-Methyl-Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, and Tetradecane. The predominant compounds in PET containers were Dodecane and Tetradecane, while in oils, Dodecane and Nonanal prevailed. During thermal treatments at 40 °C, an increase in the presence of these compounds was observed, but their concentration decreased in more severe treatments, possibly due to their degradation.

Although most of these compounds have not been previously described in edible vegetable oils, they have been widely studied in plastics-related literature. The presence of Nonanal and D-Limonene has been controversial due to their different aromatic connotations and their use as simulators in migration studies. Nonanal, for example, has been investigated in thermal oxidation studies of plastic materials, while D-Limonene has been used as a model substance to detect adulterations with recycled PET.

Additionally, the hydrocarbon Dodecane, requires further investigation due to its potential impact on oils, especially considering possible migration from PET containers, supported by its identification in extra virgin olive oil packaged in Bag in Box, without previous contact with plastic.

7. PERSPECTIVAS DE FUTURO

Con el fin de seguir avanzando en el conocimiento sobre la calidad y seguridad de los alimentos envasados en PET, es crucial mirar hacia el futuro y establecer nuevas líneas de investigación y desarrollo. Las conclusiones obtenidas en este estudio proporcionan una base sólida para identificar áreas clave que requieren una atención adicional y para formular posibles vías para futuras investigaciones. En este contexto, se presentan a continuación una serie de perspectivas que podrían guiar la dirección de futuros estudios, enfocándose en mejorar la comprensión de la degradación del PET, explorar nuevas tecnologías de envasado y evaluar estrategias innovadoras para garantizar la calidad y seguridad de los alimentos envasados en este material.

1. Investigación sobre la estabilidad de los envases PET

Dada la creciente migración de compuestos desde el envase de PET hacia los aceites, las investigaciones futuras podrían enfocarse en el desarrollo de envases más robustos y menos susceptibles a la degradación durante el almacenamiento y la exposición térmica. Además, la utilización de envases reciclados, incluyendo el PET, es un área de investigación emergente. Es crucial evaluar la seguridad de estos materiales reciclados, especialmente considerando la degradación que experimentan a altas temperaturas durante el reciclaje.

2. Desarrollo de métodos analíticos mejorados

Algunas de las técnicas empleadas mostraron limitaciones en cuanto a su sensibilidad y precisión, además de la falta de criterios estandarizados en la literatura para establecer correlaciones entre los resultados de diferentes análisis. Es crucial avanzar en el desarrollo de métodos analíticos más precisos y sensibles para una evaluación más sólida de la degradación, tanto en los aceites vegetales como en los envases PET. Además, mejorar la identificación de compuestos, especialmente los volátiles, requiere la creación de bases de datos específicas y fiables para cada compuesto. Este enfoque garantizará una evaluación más confiable y detallada de la seguridad alimentaria.

3. Exploración y mejora de los tratamientos térmicos y de almacenamiento

Algunos tratamientos aplicados demostraron ser insuficientes para generar efectos significativos en las muestras analizadas. Es fundamental realizar investigaciones detalladas sobre los efectos de diversos tratamientos térmicos en la calidad y estabilidad de los aceites vegetales comestibles, así como en la degradación de los envases PET. Esto implica la evaluación de nuevas combinaciones de temperaturas y tiempos de exposición para reducir al mínimo la degradación tanto de los aceites como de los envases.

4. Mejora de la legislación sobre metales pesados en aceites vegetales comestibles

La regulación actual de ciertos metales pesados en aceites vegetales comestibles es insuficiente, lo que resalta la necesidad de estudios más precisos de evaluación de riesgos. Es fundamental investigar en profundidad la migración de estos metales desde

los envases PET hacia los aceites, particularmente bajo condiciones de tratamiento térmico. Este esfuerzo podría implicar la identificación de nuevas fuentes de contaminación y el diseño de estrategias efectivas para mitigar este riesgo emergente.

5. Avances en el desarrollo de herramientas para evaluar la vida útil del producto
Se plantea la creación de un índice de calidad del producto que brinde una evaluación integral del estado del mismo, abarcando tanto el alimento como el envase en el que se encuentra contenido. Este índice se basaría en parámetros fisicoquímicos, sensoriales y aspectos visuales y táctiles del envase, lo que permitiría obtener información precisa sobre el estado de degradación in situ del envase. Además, se propone mejorar el etiquetado para proporcionar información detallada sobre la vida útil tanto del alimento como del envase, lo que facilitaría una gestión y conservación más efectivas de los productos alimenticios envasados en PET.
6. Evaluación del impacto en la salud y el medio ambiente.
Futuros estudios deberían investigar los posibles impactos en la salud humana y el medio ambiente asociados con la migración de compuestos desde los envases PET hacia los alimentos. Esto puede requerir estudios epidemiológicos y evaluaciones de riesgos ambientales.

Estas perspectivas futuras ofrecen un punto de partida para futuras investigaciones en el ámbito de la calidad y seguridad de los aceites vegetales comestibles y otros alimentos envasados en PET.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Una Introducción a Los Conceptos Básicos de La Seguridad Alimentaria. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), **2011**. Disponible online:
<https://www.fao.org/3/al936s/al936s00.pdf> (consultado el 4 de abril de 2024).
2. La Seguridad Alimentaria En La Educación Secundaria Obligatoria. Agencia Española de Seguridad Alimentaria. Ministerio de Sanidad y Consumo (AECOSAN), **2003**. Disponible online:
https://www.aesan.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/publicaciones/seguridad_alimentaria/seguridad_edu_secundaria.pdf (consultado el 4 de abril de 2024).
3. Sustainable Development Goals Helpdesk. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), **2024**. Disponible online:
<https://www.fao.org/sustainable-development-goals-helpdesk/en> (consultado el 4 de abril de 2024).
4. Un Nuevo Informe de Las Naciones Unidas Centrado En La Seguridad Alimentaria y La Nutrición En Europa y Asia Central Se Señala El Camino Hacia Dietas Más Asequibles y Sostenibles. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), **2023**. Disponible online:
<https://www.fao.org/newsroom/detail/new-un-report-focuses-on-food-security-and-nutrition-in-europe-and-central-asia-points-way-towards-more-affordable-and-sustainable-diets/es> (consultado el 4 de abril de 2024).
5. Moreno, G.M.; Alarcón, A. Food Safety for the Prevention of the Infectious and Toxine of the Foodborne Diseases. Higiene Alimentaria Para La Prevención de Trastornos Digestivos Infecciosos y Por Toxinas. *Revista Médica Clínica Las Condes*, **2010**; *21*, 749–755.
DOI:10.1016/S0716-8640(10)70596-4.
6. Intoxicación Alimentaria. Mayo Clinic, **2024**. Disponible online:
<https://www.mayoclinic.org/es/diseases-conditions/food-poisoning/symptoms-causes/syc-20356230> (consultado el 4 de abril de 2024).
7. Intoxicación Alimentaria. MedlinePlus, **2024**. Disponible online:
<https://www.medlineplus.gov/spanish/ency/article/001652.htm> (consultado el 4 de abril de 2024).
8. Mariné, A.; Vidal, M. Seguridad y Riesgo de Toxicidad de Los Alimentos: Un Debate Actual. *Arbor*, **2001**; *168*, 43–63.
DOI:10.3989/arbor.2001.i661.822.
9. Los Peligros de Consumir Alimentos Crudos. *Consumer*, **2011**. Disponible online:
<https://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/los-peligros-de-consumir-alimentos-crudos.html> (consultado el 4 de abril de 2024).

10. La Asamblea General Adopta La Agenda 2030 Para El Desarrollo Sostenible. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), **2015**. Disponible online:
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2015/09/la-asamblea-general-adopta-la-agenda-2030-para-el-desarrollo-sostenible/> (consultado el 4 de abril de 2024).
11. Vásquez, G. La Contaminación de Los Alimentos, Un Problema Por Resolver. Salud UIS, **2003**; 35, 48–57.
12. Rosas, R. Contaminaciones Alimentarias. Cuadros Principales, Tratamiento y Prevención. In Offarm; **2007**; Vol. 26 (6).
13. Tipos de Contaminación Alimentaria. ELIKA, Fundación Vasca para la Seguridad Agroalimentaria, **2017**. Disponible online:
<https://alimentos.elika.eus/wp-content/uploads/sites/2/2017/10/6.Tipos-de-contaminaci%C3%B3n-alimentaria.pdf> (consultado el 4 de abril de 2024).
14. Reglamento (CEE) Núm. 315/93 Del Consejo, de 8 de Febrero de 1993, Por El Que Se Establecen Procedimientos Comunitarios En Relación Con Los Contaminantes Presentes En Los Productos Alimenticios. Unión Europea (UE), **1993**.
15. Reglamento (CE) nº 596/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de Junio de 2009 Por El Que Se Adaptan a La Decisión 1999/468/CE Del Consejo Determinados Actos Sujetos al Procedimiento Establecido En El Artículo 251 Del Tratado En Lo Que Se Refiere al Procedimiento de Reglamentación Con Control. Unión Europea (UE), **2009**.
16. Reglamento (CE) nº 1881/2006 de la Comisión de 19 de Diciembre de 2006 Por El Que Se Fija El Contenido Máximo de Determinados Contaminantes En Los Productos Alimenticios. Unión Europea (UE), **2006**.
17. Contaminantes Químicos En Alimentos y Piensos. Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), **2023**. Disponible online:
<https://www.efsa.europa.eu/es/topics/topic/chemical-contaminants-food-feed> (consultado el 4 de abril de 2024).
18. Garcinuño, R. Contaminación de Los Alimentos Durante Los Procesos de Origen y Almacenamiento. Facultad de Ciencias, UNED, **2013**.
19. Sustainable Food Value Chains Knowledge Platform. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), **2024**. Disponible online:
<https://www.fao.org/sustainable-food-value-chains/home/en/> (consultado el 4 de abril de 2024).
20. Navia, D.; Ayala, A.; Villada, H. Interacciones empaque-alimento: migración. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, **2014**; 13, 99–113.

21. González, M. Determinación de La Migración de Monómeros y Aditivos Plásticos de Envases Alimentarios. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, **2006**.
22. Torre, A. Migración de Diferentes Simulantes Alimentarios de Productos de Degradación de Poli(Ácido Láctico) Reciclado. Trabajo Fin de Grado. Universidad Politécnica de Madrid, **2017**.
23. Cobos, R. El Polietilén Tereftalato (PET) Como Envase de Aguas Minerales. Boletín Sociedad Española Hidrología Medica, **2016**; 31, 179–190.
DOI:10.23853/bsehm.2017.0212.
24. Reglamento (UE) 2023/1442 de la Comisión de 11 de Julio de 2023 Por El Que Se Modifica El Anexo I Del Reglamento (UE) nº 10/2011, Sobre Materiales y Objetos Plásticos Destinados a Entrar En Contacto Con Alimentos, En Lo Que Respecta a Los Cambios En Las Autorizaciones de Sustancias y a La Adición de Nuevas Sustancias. Unión Europea (EU), **2023**.
25. Cooper, I. 10-Plastics and Chemical Migration into Food. In Chemical Migration and Food Contact Materials; Barnes, K.A., Sinclair, C.R., Watson, D.H., Eds.; Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition; Woodhead Publishing, **2007**; pp. 228–250 ISBN 978-1-84569-029-8.
26. Plásticos. Situación En 2022. Plastics Europe, **2022**. Disponible online: <https://plasticseurope.org/es/wp-content/uploads/sites/4/2023/02/PLASTICOS-SITUACION-2022-esp.pdf> (consultado el 4 de abril de 2024).
27. Definición de Antimonio. Real Academia Española (RAE), **2024**. Disponible online: <https://dle.rae.es/antimonio> (consultado el 4 de abril de 2024).
28. Hoja Informativa Sobre Sustancias Peligrosas. Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores de New Jersey, **1998**. Disponible online: <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0149sp.pdf> (consultado el 4 de abril de 2024).
29. Compuestos Orgánicos Volátiles. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (Gobierno de España), **2024**. Disponible online: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.html (consultado el 4 de abril de 2024).
30. An Investigation into the Reaction and Breakdown Products from Starting Substances Used to Produce Food Contact Plastics. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), **2007**. Disponible online: <https://www.nal.usda.gov/research-tools/food-safety-research-projects/investigation-reaction-and-breakdown-products-starting> (consultado el 4 de abril de 2024).

31. Dattilo, S.; Gugliuzzo, C.; Mirabella, E.F.; Puglisi, C.; Scamporrino, A.A.; Zampino, D.C.; Samperi, F. Characterization of VOCs and Additives in Italian PET Bottles and Studies on Potential Functional Aldehydes Scavengers. *European Food Research and Technology*, **2022**; 248, 1407–1420.
DOI:10.1007/s00217-022-03973-5.
32. Dutra, C.; Pezo, D.; Freire, M.T.D.A.; Nerín, C.; Reyes, F.G.R. Determination of Volatile Organic Compounds in Recycled Polyethylene Terephthalate and High-Density Polyethylene by Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography Mass Spectrometry to Evaluate the Efficiency of Recycling Processes. *Journal of Chromatography A*, **2011**; 1218, 1319–1330.
DOI:10.1016/j.chroma.2010.12.099.
33. Sánchez, A.H.; de Castro, A.; López-López, A.; Cortés-Delgado, A.; Beato, V.M.; Montaña, A. Retention of Color and Volatile Compounds of Spanish-Style Green Table Olives Pasteurized and Stored in Plastic Containers under Conditions of Constant Temperature. *LWT-Food Science and Technology*, **2017**; 75, 685–691.
DOI:10.1016/j.lwt.2016.10.027.
34. Bach, C.; Dauchy, X.; Chagnon, M.-C.; Etienne, S. Chemical Compounds and Toxicological Assessments of Drinking Water Stored in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles: A Source of Controversy Reviewed. *Water Research*, **2012**; 46, 571–583.
DOI:10.1016/j.watres.2011.11.062.
35. Estadísticas Sobre Semillas Oleaginosas y Proteaginosas. Comisión Europea (CE), **2023**. Disponible online:
https://agriculture.ec.europa.eu/data-and-analysis/markets/overviews/market-observatories/crops/oilseeds-and-protein-crops_es (consultado el 4 de abril de 2024).
36. Aceite de Oliva. Comisión Europea (CE), **2020**. Disponible online:
https://agriculture.ec.europa.eu/farming/crop-productions-and-plant-based-products/olive-oil_es (consultado el 4 de abril de 2024).
37. Avances. Superficies y Producciones de Cultivos. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (Gobierno de España), **2023**. Disponible online:
https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/cuaderno_noviembre2023_tcm30-673708.pdf (consultado el 4 de abril de 2024).
38. Consumo de Aceites En España. Asociación Nacional de Industriales Envasadores y Refinadores de Aceites Comestibles (ANIERAC), **2022**. Disponible online:
<https://anierac.org/consumo-en-espana/?lang=es> (consultado el 4 de abril de 2024).

39. Desarrollo de Aplicaciones Comerciales. Asociación Nacional del Envase de PET (ANEP), **2020**. Disponible online:
<https://www.anep-pet.com/aplicaciones/#> (consultado el 4 de abril de 2024).
40. Piloto, R.; Sotolongo, J.; Díaz, Y.; Suárez, J. Extracción de Aceite Vegetal. Universidad Tecnológica de La Habana (Cujae), **2021**.
41. Trituración de Semillas Oleaginosas. Extracción de Aceite Vegetal. DE SMET Engineers and Contractors, **2024**. Disponible online:
<https://www.dsengineers.com/es/soluciones-para-industrias/aceites-vegetales-y-derivados/trituracion-de-semillas-oleaginosas-extraccion-de-aceite-vegetal/> (consultado el 4 de abril de 2024).
42. Reglamento Delegado (UE) 2022/2104 de La Comisión de 29 de Julio de 2022 Por El Que Se Completa El Reglamento (UE) N° 1308/2013 Del Parlamento Europeo y El Consejo, En Lo Que Respecta a Las Normas de Comercialización Del Aceite de Oliva, y Por El Que Se Derogan El Reglamento (CEE) N° 2568/91 de La Comisión y El Reglamento de Ejecución (UE) N° 29/2012 de La Comisión. Unión Europea (UE), **2022**. Disponible online:
<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2022-81606> (consultado el 4 de abril de 2024).
43. Escudero, A. Estudios de Migración en Aceites de Oliva Vírgenes Extra Envasados en PET. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén, **2019**.
44. Cinquanta, L.; Esti, M.; Di Matteo, M. Oxidative Stability of Virgin Olive Oils. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2001**; 78, 1197–1202.
DOI:10.1007/s11745-001-0413-x.
45. Okogeri, O.; Tasioula-Margari, M. Changes Occurring in Phenolic Compounds and α -Tocopherol of Virgin Olive Oil during Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**; 50, 1077–1080.
DOI:10.1021/jf010895e.
46. Di Giovacchino, L.; Sestili, S.; Di Vincenzo, D. Influence of Olive Processing on Virgin Olive Oil Quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2002**; 104, 587–601.
DOI:10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M.
47. Angerosa, F.; Servili, M.; Selvaggini, R.; Taticchi, A.; Esposto, S.; Montedoro, G. Volatile Compounds in Virgin Olive Oil: Occurrence and Their Relationship with the Quality. *Journal of Chromatography A*, **2004**; 1054, 17–31.
DOI:10.1016/j.chroma.2004.07.093.

48. Gómez-Alonso, S.; Mancebo-Campos, V.; Salvador, M.D.; Fregapane, G. Evolution of Major and Minor Components and Oxidation Indices of Virgin Olive Oil during 21 Months Storage at Room Temperature. *Food Chemistry* **2007**, 100, 36–42.
DOI:10.1016/j.foodchem.2005.09.006.
49. Morelló, J.-R.; Motilva, M.-J.; Tovar, M.-J.; Romero, M.-P. Changes in Commercial Virgin Olive Oil (Cv Arbequina) during Storage, with Special Emphasis on the Phenolic Fraction. *Food Chemistry*, **2004**; 85, 357–364.
DOI:10.1016/j.foodchem.2003.07.012.
50. Fadda, C.; Del Caro, A.; Sanguinetti, A.M.; Urgeghe, P.P.; Vacca, V.; Arca, P.P.; Piga, A. Changes during Storage of Quality Parameters and in Vitro Antioxidant Activity of Extra Virgin Monovarietal Oils Obtained with Two Extraction Technologies. *Food Chemistry*, **2012**; 134, 1542–1548.
DOI:10.1016/j.foodchem.2012.03.076.
51. Krichene, D.; Haddada, F.M.; Fernandez, X.; Cuvelier, L.L.; Zarrouk, M. Volatile Compounds Characterising Tunisian Virgin Olive Oils: The Influence of Cultivar. *Journal of Food Science and Technology*, **2010**; 45, 944–950.
DOI:10.1111/j.1365-2621.2010.02225.x.
52. Mulinacci, N.; Ieri, F.; Ignesti, G.; Romani, A.; Michelozzi, M.; Creti, D.; Innocenti, M.; Calamai, L. The Freezing Process Helps to Preserve the Quality of Extra Virgin Olive Oil over Time: A Case Study up to 18months. *Food Research International*, **2013**; 54, 2008–2015.
DOI:10.1016/j.foodres.2013.03.052.
53. El Yamani, M.; Sakar, E.H.; Boussakouran, A.; Rharrabti, Y. Effect of Storage Time and Conditions on the Quality Characteristics of 'Moroccan Picholine' Olive Oil. *Biocatalysis in Agricultural Biotechnology*, **2022**; 39.
DOI:10.1016/j.bcab.2021.102244.
54. Caipo, L.; Sandoval, A.; Sepúlveda, B.; Fuentes, E.; Valenzuela, R.; Metherel, A.H.; Romero, N. Effect of Storage Conditions on the Quality of Arbequina Extra Virgin Olive Oil and the Impact on the Composition of Flavor-Related Compounds (Phenols and Volatiles). *Foods*, **2021**; 10.
DOI:10.3390/foods10092161.
55. Lolis, A.; Badeka, A. V; Kontominas, M.G. Quality Retention of Extra Virgin Olive Oil, Koroneiki Cv. Packaged in Bag-in-Box Containers under Long Term Storage: A Comparison to Packaging in Dark Glass Bottles. *Food Packaging and Shelf Life*, **2020**; 26, 100549.
DOI:10.1016/j.fpsl.2020.100549.

56. Breschi, C.; Guerrini, L.; Zanoni, B.; Masella, P.; Lunetti, L.; Parenti, A. Simulation of Transport under Different Temperature Conditions: Effects on Extra Virgin Olive Oil Quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2022**; 124.
DOI:10.1002/ejlt.202100242.
57. Gagour, J.; Oubannin, S.; Bouzid, H.; Bijla, L.; El Moudden, H.; Sakar, E.H.; Koubachi, J.; Laknifli, A.; Gharby, S. Physicochemical Characterization, Kinetic Parameters, Shelf Life and Its Prediction Models of Virgin Olive Oil from Two Cultivars (“Arbequina” and “Moroccan Picholine”) Grown in Morocco. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*, **2022**; 29.
DOI:10.1051/ocl/2022033.
58. Iqdam, B.M.; Welt, B.A.; Goodrich-Schneider, R.; Sims, C.A.; Baker, G.L.; Marshall, M.R. Influence of Headspace Oxygen on Quality and Shelf Life of Extra Virgin Olive Oil during Storage. *Food Packaging and Shelf Life*, **2020**; 23.
DOI:10.1016/j.fpsl.2019.100433.
59. Casal, S.; Malheiro, R.; Sendas, A.; Oliveira, B.P.P.; Pereira, J.A. Olive Oil Stability under Deep-Frying Conditions. *Food and Chemical Toxicology*, **2010**; 48, 2972–2979.
DOI:10.1016/j.fct.2010.07.036.
60. Boukandoul, S.; Zaidi, F.; Santos, C.S.P.; Casal, S. Moringa Oleifera Oil Nutritional and Safety Impact on Deep-Fried Potatoes. *Foods*, **2023**; 12(24), 4416.
DOI:10.3390/foods12244416.
61. Yu, K.S.; Cho, H.; Hwang, K.T. Physicochemical Properties and Oxidative Stability of Frying Oils during Repeated Frying of Potato Chips. *Food Science and Biotechnology*, **2018**; 27, 651–659.
62. Wang, D.; Fan, W.; Guan, Y.; Huang, H.; Yi, T.; Ji, J. Oxidative Stability of Sunflower Oil Flavored by Essential Oil from *Coriandrum Sativum* L. during Accelerated Storage. *LWT-Food Science and Technology*, **2018**; 98, 268–275.
DOI:10.1016/j.lwt.2018.08.055.
63. El-Beltagi, H.S.; Hussein, Y.; Hendawy, E.A.A.; El-Masry, R.; Al-Gaby, A.; Osman, A. Improving Oxidative Stability of Corn Oil by Curcumin and Beta-Carotene under Accelerated Oxidation Conditions. *Polish Journal Environmental Studies*, **2024**; 33, 117–124.
DOI:10.15244/pjoes/171572.
64. Ramírez, G.; Hough, G.; Contarini, A. Influence of Temperature and Light Exposure on Sensory Shelf-Life of a Commercial Sunflower Oil. *Journal of Food Quality*, **2001**; 24, 195–204.
DOI:10.1111/j.1745-4557.2001.tb00602.x.

65. Iqbal, S.; Bhangar, M.I. Stabilization of Sunflower Oil by Garlic Extract during Accelerated Storage. *Food Chemistry*, **2007**; 100, 246–254.
DOI:10.1016/j.foodchem.2005.09.049.
66. Guiotto, E.N.; Ixtaina, V.Y.; Nolasco, S.M.; Tomás, M.C. Effect of Storage Conditions and Antioxidants on the Oxidative Stability of Sunflower-Chia Oil Blends. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2014**; 91, 767–776.
DOI:10.1007/s11746-014-2410-9.
67. Lužaić, T.Z.; Grahovac, N.L.; Hladni, N.T.; Romanić, R.S. Evaluation of Oxidative Stability of New Cold-Pressed Sunflower Oils during Accelerate thermal Stability Tests. *Food Science and Technology (Brazil)*, **2022**; 42.
DOI:10.1590/fst.67320.
68. Lužaić, T.; Kravić, S.; Stojanović, Z.; Grahovac, N.; Jocić, S.; Cvejić, S.; Pezo, L.; Romanić, R. Investigation of Oxidative Characteristics, Fatty Acid Composition and Bioactive Compounds Content in Cold Pressed Oils of Sunflower Grown in Serbia and Argentina. *Heliyon*, **2023**; 9.
DOI:10.1016/j.heliyon.2023.e18201.
69. Maszewska, M.; Florowska, A.; Matysiak, K.; Marciniak-Łukasiak, K.; Dłuzewska, E. The Study of Palm and Rapeseed Oil Stability during Frying. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, **2018**; 91, 103–108.
DOI:10.5073/JABFQ.2018.091.014.
70. Maszewska, M.; Florowska, A.; Dłuzewska, E.; Wroniak, M.; Marciniak-Lukasiak, K.; Zbikowska, A. Oxidative Stability of Selected Edible Oils. *Molecules*, **2018**; 23(7), 1746.
DOI:10.3390/molecules23071746.
71. Chen, C.; Ye, P.-P.; Cui, F.-J.; Tan, M.; Zhang, H.-B.; Zhou, T.-L.; Shi, J.-C.; Shu, X.-Q.; Chen, Z.-W. Overall Quality Changes and Deterioration Mechanism of Fragrant Rapeseed Oils during 6-Month Storage. *Food Chemistry*, **2024**; 439.
DOI:10.1016/j.foodchem.2023.138116.
72. Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Liu, Z.S.; Perez, J.M. Oxidation Kinetic Studies of Oils Derived from Unmodified and Genetically Modified Vegetables Using Pressurized Differential Scanning Calorimetry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Thermochimica Acta*, **2000**; 364, 87–97.
DOI:10.1016/S0040-6031(00)00626-2.
73. Baştürk, A.; Ceylan, M.M.; Çavuş, M.; Boran, G.; Javidipour, I. Effects of Some Herbal Extracts on Oxidative Stability of Corn Oil under Accelerated Oxidation Conditions in Comparison with Some Commonly Used Antioxidants. *LWT-Food Science and Technology*, **2018**; 89, 358–364.
DOI:10.1016/j.lwt.2017.11.005.

74. Ahmed, Z.A.; Mohammed, N.K. Influence of Multiple Deep-Frying Cycles on the Characteristics of Corn Oil and Acrylamide Content in French Fries. In Proceedings of the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, **2023**; Vol. 1262.
75. Macaluso, M.; Sanmartin, C.; Taglieri, I.; Flamini, G.; Pistelli, L.; Bianchi, A.; Bernardi, M.; Sgherri, C.; Mencarelli, F.; Zinnai, A. The Effects of Temperature and Capping System on the Quality of Tuscan Monovarietal Extra Virgin Olive Oils. *Agrochimica*, **2019**; 63, 379–393.
DOI:10.12871/00021857201946.
76. Ghanbari, E.; Sivri, D.; Ozkaya, M.; Ustunel, N. Determination of Chemical Parameters and Storage Stability of Extra Virgin Olive Oil Extracted by Mobile Olive Oil Processing Unit. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*, **2020**; 27.
DOI:10.1051/ocl/2020002.
77. Zaroual, H.; Chèné, C.; Mestafa El Hadrami, E.; Karoui, R. Comparison of Four Classification Statistical Methods for Characterising Virgin Olive Oil Quality during Storage up to 18 Months. *Food Chemistry*, **2022**; 370.
DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131009.
78. Klisović, D.; Novoselić, A.; Lukić, I.; Brkić Bubola, K. Extra Virgin Olive Oil under Simulated Consumption Conditions: Evaluation of Quality, Health, and Flavour Properties. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2022**; 110.
DOI:10.1016/j.jfca.2022.104570.
79. Morsy, M.K.; Sami, R.; Algarni, E.; Al-Mushhin, A.A.M.; Benajiba, N.; A., A.; Almasoudi, A.G.; Mekawi, E. Phytochemical Profile and Antioxidant Activity of Sesame Seed (*Sesamum Indicum*) By-Products for Stability and Shelf Life Improvement of Refined Olive Oil. *Antioxidants*, **2022**; 11(2), 338.
DOI:10.3390/antiox11020338.
80. Cicero, N.; Albergamo, A.; Salvo, A.; Bua, G.D.; Bartolomeo, G.; Mangano, V.; Rotondo, A.; Di Stefano, V.; Di Bella, G.; Dugo, G. Chemical Characterization of a Variety of Cold-Pressed Gourmet Oils Available on the Brazilian Market. *Food Research International*, **2018**; 109, 517–525.
DOI:10.1016/j.foodres.2018.04.064.
81. Almeida, J.S.; Anunciação, T.A.; Brandão, G.C.; Dantas, A.F.; Lemos, V.A.; Teixeira, L.S.G. Ultrasound-Assisted Single-Drop Microextraction for the Determination of Cadmium in Vegetable Oils Using High-Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2015**; 107, 159–163.
DOI:10.1016/j.sab.2015.03.002.

82. Tokay, F.; Bałdat, S. Extraction of Nickel from Edible Oils with a Complexing Agent Prior to Determination by FAAS. *Food Chemistry*, **2016**; 197, 445–449.
DOI:10.1016/j.foodchem.2015.11.001.
83. Karimi, M.; Dadfarnia, S.; Shabani, A.M.H.; Tamaddon, F.; Azadi, D. Deep Eutectic Liquid Organic Salt as a New Solvent for Liquid-Phase Microextraction and Its Application in Ligandless Extraction and Preconcentration of Lead and Cadmium in Edible Oils. *Talanta*, **2015**; 144, 648–654.
DOI:10.1016/j.talanta.2015.07.021.
84. González-Torres, P.; Puentes, J.G.; Moya, A.J.; La Rubia, M.D. Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils. *Applied Sciences (Switzerland)*, **2023**; 13.
DOI:10.3390/app13053020.
85. Yang, Q.; Li, Z.; Lu, X.; Duan, Q.; Huang, L.; Bi, J. A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Industrial and Agricultural Regions in China: Pollution and Risk Assessment. *Science of the Total Environment*, **2018**; 642, 690–700.
DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.06.068.
86. Cruz, A.R.; Vique, C.C.; Tovar, M.L.L.; Martínez, M.C.L. Lead and Cadmium Content in Sunflower Oil. *Grasas y Aceites*, **2001**; 52, 229–234.
87. Ostrovska, S.; Myasoid, Y.; Kovtunenکو, R.; Myakushko, V.; Chernenko, G.; Pismenetska, I.; Baklunov, V. Effect of Cadmium on Children's Health in Prenatal and Postnatal Periods of Development. *Journal of Molecular Biology and Biotechnology*, **2021**; 6, 414–422.
DOI:10.26693/jmbs06.05.414.
88. McLaughlin, M.; Singh, B. *Cadmium in Soils and Plants*. Springer, **1999**; ISBN 978-94-010-5916-9.
89. Taghizadeh, S.F.; Rezaee, R.; Boskabady, M.; Mashayekhi Sardoo, H.; Karimi, G. Exploring the Carcinogenic and Non-Carcinogenic Risk of Chemicals Present in Vegetable Oils. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2022**; 102, 5756–5784.
DOI:10.1080/03067319.2020.1803848.
90. Luka, M.F.; Akun, E. Investigation of Trace Metals in Different Varieties of Olive Oils from Northern Cyprus and Their Variation in Accumulation Using ICP-MS and Multivariate Techniques. *Environmental Earth Sciences*, **2019**; 78.
DOI:10.1007/s12665-019-8581-9.
91. Yang, Y.; Li, H.; Peng, L.; Chen, Z.; Zeng, Q. Assessment of Pb and Cd in Seed Oils and Meals and Methodology of Their Extraction. *Food Chem* **2016**, 197, 482–488.
DOI:10.1016/j.foodchem.2015.10.143.

92. Ziarati, P.; Mirmohammad Makki, F.; Vambol, S.; Vambol, V. Determination of Toxic Metals Content Iranian and Italian Flavoured Olive Oil. *Acta Technologica Agriculturae*, **2019**; 22, 64–69.
DOI:10.2478/ata-2019-0012.
93. Karthik, D.; Vijayarekha, K. Chemometric Identification of a Few Heavy Metals, Pesticides and Plasticides in Edible Sunflower Oil for Health Risk Assessment. *International Journal of Food Properties*, **2018**; 21, 1442–1448.
DOI:10.1080/10942912.2018.1494192.
94. Bakota, E.L.; Winkler-Moser, J.K.; Dunn, R.O.; Liu, S.X. Heavy Metals Screening of Rice Bran Oils and Its Relation to Composition. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2015**; 117, 1452–1462.
DOI:10.1002/ejlt.201400443.
95. Mohammed, F.; Guillaume, D.; Abdulwali, N.; Zabara, B.; Bchitou, R. Tin Content Is a Possible Marker to Discriminate Argan Oil Against Olive, Sesame, Mustard, Corn, Peanut, and Sunflower Oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2019**; 121.
DOI:10.1002/ejlt.201800180.
96. Özzeybek, G.; Şahin, İ.; Erarpat, S.; Bakirdere, S. Reverse Phase Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Coupled to Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry as a New Analytical Strategy for Trace Determination of Cadmium in Fish and Olive Oil Samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2020**; 90, 104570.
DOI:10.1016/j.jfca.2020.103486.
97. Öner, M.; Bodur, S.; Demir, C.; Yazıcı, E.; Erarpat, S.; Bakirdere, S. An Effective and Rapid Magnetic Nanoparticle Based Dispersive Solid Phase Extraction Method for the Extraction and Preconcentration of Cadmium from Edible Oil Samples before ICP OES Measurement. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2021**; 101, 103978.
DOI:10.1016/j.jfca.2021.103978.
98. Cerqueira, U.M.; Valasques, G.; Souza, C.; Araújo, S.; Bezerra, M.; Novaes, C. Extraction Induced by Emulsion Breaking for Ca, Fe, Mg, and Zn Determination in Edible Oils Using High-Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Analytical Methods*, **2022**; 15, 1–9.
DOI:10.1007/s12161-021-02216-9.
99. Mabood, F.; Hadi, F.; Jan, A.; Ditta, A.; Islam, Z.; Siddiqui, M.; Ali, H.; El Sabagh, A. Assessment of Pb and Ni and Potential Health Risks Associated with the Consumption of Vegetables Grown on the Roadside Soils in District Swat, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2022**; 194, 906.
DOI:10.1007/s10661-022-10627-2.

100. Vallieres, C.; Holland, S.; Avery, S. Mitochondrial Ferredoxin Determines Vulnerability of Cells to Copper Excess. *Cell Chemical Biology*, **2017**; 24.
DOI:10.1016/j.chembiol.2017.08.005.
101. GB/T23347-2021. Recommended National Standard for Olive and Olive Pomace Oils Exported to the Chinese Market. Spain Export and Investment (ICEX), **2022**.
102. Ampem, G.; Le Gresley, A.; Grootveld, M.; De Mars, S.; Naughton, D.P. The Impact of Partial Oil Substitution and Trace Metal Ions on the Evolution of Peroxidation Products in Thermally Stressed Culinary Oils. *Food Chemistry*, **2022**; 375.
DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131823.
103. Haq, H.; Bibi, R.; Arain, M.; Safi, F.; Ullah, S.; Castro-Muñoz, R.; Boczkaj, G. Deep Eutectic Solvent (DES) with Silver Nanoparticles (Ag-NPs) Based Assay for Analysis of Lead (II) in Edible Oils. *Food Chemistry*, **2022**; 379, 132085.
DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132085.
104. Zhuravlev, A.; Zacharia, A.; Gucer, S.; Chebotarev, A.; Arabadji, M.; Dobrynin, A. Direct Atomic Absorption Spectrometry Determination of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese, Lead and Zinc in Vegetable Oil and Fat Samples with Graphite Filter Furnace Atomizer. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2015**; 38, 62–68.
DOI:10.1016/j.jfca.2014.10.002.
105. Trindade, A.S.N.; Dantas, A.F.; Lima, D.C.; Ferreira, S.L.C.; Teixeira, L.S.G. Multivariate Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction for Determination of Cu, Fe, Ni and Zn in Vegetable Oils by High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, **2015**; 185, 145–150.
DOI:10.1016/j.foodchem.2015.03.118.
106. Szyzewski, P.; Frankowski, M.; Ziola-Frankowska, A.; Siepak, J.; Szyzewski, T.; Piotrowski, P. A Comparative Study of the Content of Heavy Metals in Oils: Linseed Oil, Rapeseed Oil and Soybean Oil in Technological Production Processes. *Archives of Environmental Protection*, **2016**; 42, 37–40.
DOI:10.1515/aep-2016-0029.
107. Das, J.; Chakraborty, D.; Das, S.; Bhattacharjee, S.C.; Das Prabhagshu Kumer Physicochemical Parameters And Heavy Metal Content in Soybean Oil from Bangladesh. *Pakistan Journal of Nutrition*, **2016**; 15, 565–571.
DOI: 10.3923/pjn.2016.565.571.
108. Manjusha, R.; Shekhar, R.; Kumar, S.J. Ultrasound-Assisted Extraction of Pb, Cd, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn from Edible Oils with Tetramethylammonium Hydroxide and EDTA Followed by Determination Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer. *Food Chemistry*, **2019**; 294, 384–389.
DOI:10.1016/j.foodchem.2019.04.104.

109. Gravel', I.; Galenko, M.; Shapovalova, D.; Kornilova, E.; Shapovalov, S. Sample Preparation for Determining Heavy-Metal Contents in Fatty Oils. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2021**; 54, 1–4.
DOI:10.1007/s11094-021-02357-5.
110. Mohammed Alrajhi, I.; Idriss, H. Concentration of Trace Metals in Some Major Edible Oils of Riyadh. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **2020**; 36, 977–984.
DOI:10.20937/RICA.53562.
111. Ni, Z.; Chen, Z.; Yu, Q.; Sun, X.; Tang, F. Microwave-Assisted Digestion for Trace Elements Analysis of Tree Nut Oil: Evaluation of Residual Carbon Content. *Spectroscopy Letters*, **2018**; 51, 518–523.
DOI:10.1080/00387010.2018.1485704.
112. Ghosh, G.C.; Khan, M.J.H.; Chakraborty, T.K.; Zaman, S.; Kabir, A.H.M.E.; Tanaka, H. Human Health Risk Assessment of Elevated and Variable Iron and Manganese Intake with Arsenic-Safe Groundwater in Jashore, Bangladesh. *Scientific Reports*, **2020**; 10.
DOI:10.1038/s41598-020-62187-5.
113. Karasakal, A. Determination of Trace and Major Elements in Vegan Milk and Oils by ICP-OES After Microwave Digestion. *Biological Trace Element Research*, **2020**; 197, 683–693.
DOI:10.1007/s12011-019-02024-7.
114. Astolfi, M.L.; Marconi, E.; Vitiello, G.; Massimi, L. An Optimized Method for Sample Preparation and Elemental Analysis of Extra-Virgin Olive Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, **2021**; 360.
DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130027.
115. Ozaki, A.; Kishi, E.; Ooshima, T.; Kakutani, N.; Abe, Y.; Mutsuga, M.; Yamaguchi, Y.; Yamano, T. Determination of Potential Volatile Compounds in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles and Their Short- and Long-Term Migration into Food Simulants and Soft Drink. *Food Chemistry*, **2022**; 397, 133758.
DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133758.
116. Wu, X.; Tan, Z.; Liu, R.; Liao, Z.; Ou, H. Gaseous Products Generated from Polyethylene and Polyethylene Terephthalate during Ultraviolet Irradiation: Mechanism, Pathway and Toxicological Analyses. *Science of the Total Environment*, **2023**; 876.
DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.162717.
117. Zhang, Y.; Wu, Y.; Chen, S.; Yang, B.; Zhang, H.; Wang, X.; Granvogl, M.; Jin, Q. Flavor of Rapeseed Oil: An Overview of Odorants, Analytical Techniques, and Impact of Treatment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **2021**; 20, 3983–4018.
DOI:10.1111/1541-4337.12780.

118. Liang, Q.; Xiong, W.; Zhou, Q.; Cui, C.; Xu, X.; Zhao, L.; Xuan, P.; Yao, Y. Glucosinolates or Erucic Acid, Which One Contributes More to Volatile Flavor of Fragrant Rapeseed Oil? *Food Chemistry*, **2023**; 412.
DOI:10.1016/j.foodchem.2023.135594.
119. da Costa, J.R.O.; Dal Bosco, S.M.; Ramos, R.C.D.S.; Machado, I.C.K.; Garavaglia, J.; Villasclaras, S.S. Determination of Volatile Compounds Responsible for Sensory Characteristics from Brazilian Extra Virgin Olive Oil Using HS-SPME/GC-MS Direct Method. *Journal of Food Science*, **2020**; 85, 3764–3775.
DOI:10.1111/1750-3841.15467.
120. Athanasiadis, V.; Chatzimitakos, T.; Bozinou, E.; Makris, D.P.; Dourtoglou, V.G.; Lalas, S.I. Olive Oil Produced from Olives Stored under CO₂ Atmosphere: Volatile and Physicochemical Characterization. *Antioxidants*, **2023**; 12.
DOI:10.3390/antiox12010030.
121. Grebenteuch, S.; Kroh, L.W.; Drusch, S.; Rohn, S. Formation of Secondary and Tertiary Volatile Compounds Resulting from the Lipid Oxidation of Rapeseed Oil. *Foods*, **2021**; 10.
DOI:10.3390/foods10102417.
122. Stilo, F.; Liberto, E.; Reichenbach, S.E.; Tao, Q.; Bicchi, C.; Cordero, C. Exploring the Extra-Virgin Olive Oil Volatilome by Adding Extra Dimensions to Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Time-of-Flight Mass Spectrometry Featuring Tandem Ionization: Validation of Ripening Markers in Headspace Linearity Condition. *Journal of AOAC International*, **2023**; 104, 274–287.
DOI:10.1093/jaoacint/qsaa095.
123. Giuffrè, A.M.; Capocasale, M.; Macrì, R.; Caracciolo, M.; Zappia, C.; Poiana, M. Volatile Profiles of Extra Virgin Olive Oil, Olive Pomace Oil, Soybean Oil and Palm Oil in Different Heating Conditions. *LWT-Food Science and Technology*, **2020**; 117.
DOI:10.1016/j.lwt.2019.108631.
124. Trovato, E.; Russo, M.; Cucinotta, L.; Oulad El Majdoub, Y.; Testa Camillo, M.R.; De Grazia, G.; Arigò, A.; Sciarrone, D.; Mondello, L.; Dugo, P. Quality Evaluation of Flavoured Extra-Virgin Olive Oils According to Their Chemical Composition. *Food Analytical Methods*, **2023**; 16, 1313–1335.
DOI:10.1007/s12161-023-02488-3.
125. Ansorena, D.; Ramírez, R.; Lopez de Cerain, A.; Azqueta, A.; Astiasaran, I. Oxidative Stability and Genotoxic Activity of Vegetable Oils Subjected to Accelerated Oxidation and Cooking Conditions. *Foods*, **2023**; 12.
DOI:10.3390/foods12112186.

126. Neugebauer, A.; Granvogl, M.; Schieberle, P. Characterization of the Key Odorants in High-Quality Extra Virgin Olive Oils and Certified Off-Flavor Oils to Elucidate Aroma Compounds Causing a Rancid Off-Flavor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2020**; 68, 5927–5937.
DOI:10.1021/acs.jafc.0c01674.
127. Solano-Lopez, C.E.; Ji, T.; Alvarez, V.B. Volatile Compounds and Chemical Changes in Ultrapasteurized Milk Packaged in Polyethylene Terephthalate Containers. *Journal of Food Science*, **2005**; 70, c407–c412.
DOI:10.1111/j.1365-2621.2005.tb11438.x.
128. Mikrou, T.; Litsa, M.; Papantoni, A.; Kapsokefalou, M.; Gardeli, C.; Mallouchos, A. Effect of Cultivar and Geographical Origin on the Volatile Composition of Greek Monovarietal Extra Virgin Olive Oils. *Chemosensors*, **2023**; 11.
DOI:10.3390/chemosensors11020080.
129. Li, H.; Wu, X.; Wu, S.; Chen, L.; Kou, X.; Zeng, Y.; Li, D.; Lin, Q.; Zhong, H.; Hao, T.; et al. Machine Learning Directed Discrimination of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Based on Non-Targeted Analysis of Volatile Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**; 436, 129116.
DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.129116.
130. Kraljić, K.; Stjepanović, T.; Obranović, M.; Pospišil, M.; Balbino, S.; Škevin, D. Influence of Conditioning Temperature on the Quality, Nutritional Properties and Volatile Profile of Virgin Rapeseed Oil. *Food Technology and Biotechnology*, **2018**; 56, 562–572.
DOI:10.17113/ftb.56.04.18.5738.
131. Mariotti, R.; Núñez-Carmona, E.; Genzardi, D.; Pandolfi, S.; Sberveglieri, V.; Mousavi, S. Volatile Olfactory Profiles of Umbrian Extra Virgin Olive Oils and Their Discrimination through MOX Chemical Sensors. *Sensors*, **2022**; 22.
DOI:10.3390/s22197164.
132. Martín-Tornero, E.; Barea-Ramos, J.D.; Lozano, J.; Durán-Merás, I.; Martín-Vertedor, D. E-Nose Quality Evaluation of Extra Virgin Olive Oil Stored in Different Containers. *Chemosensors*, **2023**; 11.
DOI:10.3390/chemosensors11020085.
133. Coughlan, R.; Kilcawley, K.; Skibinska, I.; Moane, S.; Larkin, T. Analysis of Volatile Organic Compounds in Irish Rapeseed Oils. *Current Research in Food Science*, **2023**; 6.
DOI:10.1016/j.crfs.2022.100417.

134. Yan, J.; Alewijn, M.; van Ruth, S.M. From Extra Virgin Olive Oil to Refined Products: Intensity and Balance Shifts of the Volatile Compounds versus Odor. *Molecules*, **2020**; 25.
DOI:10.3390/molecules25112469.
135. Valli, E.; Ayyad, Z.; Garcia-Salas, P.; Cevoli, C.; Afaneh, I.A.; Bendini, A.; Gallina Toschi, T. Influence of an Innovative and Promising Gas Clarification Process on the Quality of Stored Extra Virgin Olive Oils. *Food Research International*, **2019**; 116, 30–36.
DOI:10.1016/j.foodres.2018.12.050.
136. Cabanes, A.; Valdés, F.J.; Fullana, A. A Review on VOCs from Recycled Plastics. *Sustainable Materials and Technologies*, **2020**; 25.
DOI:10.1016/j.susmat.2020.e00179.
137. Wu, S.; Wu, X.; Li, H.; Li, D.; Zheng, J.; Lin, Q.; Nerín, C.; Zhong, H.; Dong, B. The Characterization and Influence Factors of Semi-Volatile Compounds from Mechanically Recycled Polyethylene Terephthalate (RPET) by Combining GC×GC-TOFMS and Chemometrics. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**; 439, 129583.
DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.129583.
138. Vera, P.; Canellas, E.; Su, Q.-Z.; Mercado, D.; Nerín, C. Migration of Volatile Substances from Recycled High Density Polyethylene to Milk Products. *Food Packaging and Shelf Life*, **2023**; 35.
DOI:10.1016/j.fpsl.2022.101020.
139. Report on State Laws. Plastic Containter 1990. The Society of the Plastics Industry, Inc., **1990**. Disponible online:
<https://p2infohouse.org/ref/30/29418.pdf> (consultado el 4 de abril de 2024).
140. Norma Del Codex Para Aceites Vegetales Especificados. CODEX STAN 210-1999. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), **2017**.
141. Puentes, J.G. Estudio del Deterioro de Envases de PET y su Relación con la Calidad de Aceites de Oliva Vírgenes. Universidad de Jaén, **2021**.
142. Martín-Vertedor, D.; Rodrigues, N.; Marx, Í.M.G.; Veloso, A.C.A.; Peres, A.M.; Pereira, J.A. Impact of Thermal Sterilization on the Physicochemical-Sensory Characteristics of Californian-Style Black Olives and Its Assessment Using an Electronic Tongue. *Food Control*, **2020**; 117.
DOI:10.1016/j.foodcont.2020.107369.

143. Ballesteros, L.F.; Cerqueira, M.A.; Teixeira, J.A.; Mussatto, S.I. Characterization of Polysaccharides Extracted from Spent Coffee Grounds by Alkali Pretreatment. *Carbohydrate Polymers*, **2015**; 127, 347 – 354.
DOI:10.1016/j.carbpol.2015.03.047.
144. Ratnavathi, C. V; Komala, V. V Sorghum Grain Quality, **2016**;
DOI:10.1016/B978-0-12-803157-5.00001-0.
145. Zhong, Y.; Shahidi, F. Methods for the Assessment of Antioxidant Activity in Foods, **2015**.
DOI:10.1016/B978-1-78242-089-7.00012-9.
146. Benzie, I.F.F.; Strain, J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, **1996**; 239, 70 – 76.
DOI:10.1006/abio.1996.0292.
147. UNE-EN ISO 6886:2016. Aceites y Grasas de Origen Animal y Vegetal. Determinación de Estabilidad Oxidativa.; Asociación Española de Normalización (UNE), **2016**.
148. Rodrigues, N.; Dias, L.G.; Veloso, A.C.A.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. Monitoring Olive Oils Quality and Oxidative Resistance during Storage Using an Electronic Tongue. *LWT-Food Science and Technology*, **2016**; 73, 683 – 692.
DOI:10.1016/j.lwt.2016.07.002.
149. Abid, U.; Sun, G.; Soong, Y.-H.V.; Williams, A.; Chang, A.C.; Ayafor, C.; Patel, A.; Wong, H.-W.; Sobkowicz, M.J.; Xie, D. Evaluation of Enzymatic Depolymerization of PET, PTT, and PBT Polyesters. *Biochemical Engineering Journal*, **2023**; 199.
DOI:10.1016/j.bej.2023.109074.
150. Teixeira, G.G.; Dias, L.G.; Rodrigues, N.; Marx, Í.M.G.; Veloso, A.C.A.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. Application of a Lab-Made Electronic Nose for Extra Virgin Olive Oils Commercial Classification According to the Perceived Fruitiness Intensity. *Talanta*, **2021**; 226.
DOI:10.1016/j.talanta.2021.122122.
151. Malheiro, R.; Casal, S.; Rodrigues, N.; Renard, C.M.G.C.; Pereira, J.A. Volatile Changes in Cv. Verdeal Transmontana Olive Oil: From the Drupe to the Table, Including Storage. *Food Research International*, **2018**; 106, 374 – 382.
DOI:10.1016/j.foodres.2018.01.005.
152. Xu, W.; Yao, J.; Yi, Y.; Wang, H.-X.; Wang, L.-M. Effects of Storage Condition on the Physicochemical Characteristics of Sunflower Seed Oil. *Royal Society of Chemistry Advances*, **2019**; 9, 42262–42271.
DOI:10.1039/c9ra09215c.

153. Ong, A.S.H.; Goh, S.H. Palm Oil: A Healthful and Cost-Effective Dietary Component. *Food and Nutrition Bulletin*, **2002**; 23, 11–22.
DOI:10.1177/156482650202300102.
154. Papadopoulou, D.; Roussis, I.G. Inhibition of Corn Oil Oxidation by N-Acetyl-Cysteine and Glutathione. *Food Chemistry*, **2008**; 109, 624–629.
DOI:10.1016/j.foodchem.2007.12.082.
155. Shahidi, F.; Zhong, Y. Measurement of Antioxidant Activity. *Journal of Functional Foods*, **2015**; 18, 757–781.
DOI:10.1016/j.jff.2015.01.047.
156. Kanavouras, A. Alterations of PET Material Physical Properties during Storage of Olive Oil. *Food Packaging and Shelf Life*, **2019**; 21.
DOI:10.1016/j.fpsl.2019.100336.
157. Marx, Í.M.G.; Rodrigues, N.; Veloso, A.C.A.; Casal, S.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. Effect of Malaxation Temperature on the Physicochemical and Sensory Quality of Cv. Cobrançosa Olive Oil and Its Evaluation Using an Electronic Tongue. *LWT-Food Science and Technology*, **2021**; 137.
DOI:10.1016/j.lwt.2020.110426.
158. Kucuk, M.; Caner, C. Effect of Packaging Materials and Storage Conditions on Sunflower Oil Quality. *Journal of Food Lipids*, **2005**; 12, 222 – 231.
DOI:10.1111/j.1745-4522.2005.00019.x.
159. Khaneghah, A.M.; Shoeibi, S.; Ameri, M. Effects of Storage Conditions and PET Packaging on Quality of Edible Oils in Iran. *Advances in Environmental Biology*, **2012**; 6, 694 – 701.
160. Chen, Y.; Wang, Z.; Chen, G.; Wang, Q.; Sun, T.; Zhang, M.; Du, Z.; Wu, M.; Guo, S.; Lei, T.; et al. Synergistic Effects and Products Yield Analyses Based on Co-Pyrolysis of Poplar Tree and Rape Stalks with Polyethylene Terephthalate and Polypropylene. *Journal of the Energy Institute*, **2024**; 112.
DOI:10.1016/j.joei.2023.101461.
161. Xu, Z.; Cheng, C.; Zhong, J.; Gao, W.; Li, J.; Liu, J. Co-Pyrolytic Interactions and Products of Brominated Epoxy Resin and Polyethylene Terephthalate: TG-FTIR Analysis and Machine Learning Prediction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2023**; 175.
DOI:10.1016/j.jaap.2023.106223.

162. Ibor, O.R.; Mpama, N.-O.L.; Okoli, C.P.; Ogarekpe, D.M.; Edet, U.O.; Ajang, R.O.; Onyezobi, C.E.; Anyanti, J.; Idogho, O.; Aizobu, D. Occurrence, Identification and Characterization of Plastic Pollution from an Open Solid Waste Dumpsite in Calabar, Southern Nigeria. *Environmental Advances*, **2023**; 11.
DOI:10.1016/j.envadv.2022.100338.
163. Nayak, S.; Jena, P. K.; Samal, P.; Sahoo, S.; Khuntia, S. K.; Behera, J. Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) Composite Reinforced with Chemically Treated Ladies Finger Natural Fiber. *Journal of Natural Fibers*, **2022**; 19, 6841–6852.
DOI:10.1080/15440478.2021.1932680.
164. Singh, R.K.; Ruj, B.; Sadhukhan, A.K.; Gupta, P. A TG-FTIR Investigation on the Co-Pyrolysis of the Waste HDPE, PP, PS and PET under High Heating Conditions. *Journal of the Energy Institute*, **2020**; 93, 1020–1035.
DOI:10.1016/j.joei.2019.09.003.
165. Vilakati, B.; Sivasankar, V.; Mamba, B.B.; Omine, K.; Msagati, T.A.M. Characterization of Plastic Micro Particles in the Atlantic Ocean Seashore of Cape Town, South Africa and Mass Spectrometry Analysis of Pyrolyzate Products. *Environmental Pollution*, **2020**; 265.
DOI:10.1016/j.envpol.2020.114859.
166. Zheng, Y.; Wu, Y.; Zhang, B.; Wang, Z. Preparation and Characterization of CO₂-Selective Pebax/NaY Mixed Matrix Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, **2020**; 137.
DOI:10.1002/app.48398.
167. Baskaran, S.; Sathiavelu, M. Application of Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Characterize the Degradation of Littered Multilayer Food Packaging Plastics. *Vibrational Spectroscopy*, **2020**; 109.
DOI:10.1016/j.vibspec.2020.103105.
168. Pulido, B.A.; Habboub, O.S.; Aristizabal, S.L.; Szekely, G.; Nunes, S.P. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) for High Temperature Solvent Resistant Membranes. *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**; 1, 2379–2387.
DOI:10.1021/acsapm.9b00493.
169. Eti, S.A.; Islam, M.S.; Shourove, J.H.; Saha, B.; Ray, S.K.; Sultana, S.; Ali Shaikh, M.A.; Rahman, M.M. Assessment of Heavy Metals Migrated from Food Contact Plastic Packaging: Bangladesh Perspective. *Heliyon*, **2023**; 9.
DOI:10.1016/j.heliyon.2023.e19667.

170. Chércoles A.R.; San Andrés, M.; De La Roja, J.M.; Gómez, M. Analytical Characterization of Polymers Used in Conservation and Restoration by ATR-FTIR Spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2009**; 395, 2081–2096.
DOI:10.1007/s00216-009-3201-2.
171. Feng, X.; Hu, X.; Yu, J.; Zhao, M.; Yang, F.; Wang, X.; Zhang, C.; Weng, Y.; Han, J. A Hydrotalcite-Based PET Composites with Enhanced Properties for Liquid Milk Packaging Applications. *Materials*, **2023**; 16.
DOI:10.3390/ma16051857.
172. Wang, K.; Zhang, Y.; Zhong, Y.; Luo, M.; Du, Y.; Wang, L.; Wang, H. Flotation Separation of Polyethylene Terephthalate from Waste Packaging Plastics through Ethylene Glycol Pretreatment Assisted by Sonication. *Waste Management*, **2020**; 105, 309–316.
DOI:10.1016/j.wasman.2020.02.021.
173. Sandro M Silva, J.; Medeiros, E.S.; Galvão, L.S.; Santos, A.S.F. Characterization of Adhesive Content in Post-Consumer Poly(Ethylene Terephthalate) Bottles and Assessment of Its Impact on Poly(Ethylene Terephthalate) Recyclability. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **2023**; 39, 250–263.
DOI:10.1177/14777606231152507.
174. Pal, S.K.; Prabhudesai, V.S.; Vinu, R. Catalytic Upcycling of Post-Consumer Multilayered Plastic Packaging Wastes for the Selective Production of Monoaromatic Hydrocarbons. *Journal of Environmental Management*, **2024**; 351.
DOI:10.1016/j.jenvman.2023.119630.
175. Zafiu, C.; Binner, E.; Höck, L.; Świechowski, K.; Huber-Humer, M. Study on the Degradability of Plastics with Prodegradant Additives during Anaerobic and Aerobic Biological Waste Treatment Processes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2023**; 25, 3545–3556.
DOI:10.1007/s10163-023-01777-7.
176. Zhang, C.; Dong, Z.; Chen, Q.; Lin, Y.; Zhou, Y.; Xu, Q. Determination of Key Factors Affecting Biofilm Formation on the Aged Poly(Ethylene Terephthalate) during Anaerobic Digestion. *Chemosphere*, **2023**; 344, 140435.
DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.140435.
177. Rongpaisan, N.; Srisawat, N.; Rungruangkitkrai, N.; Chartvivatpornchai, N.; Boonyarit, J.; Kittikorn, T.; Chollakup, R. Melt Spinning Process Optimization of Polyethylene Terephthalate Fiber Structure and Properties from Tetron Cotton Knitted Fabric. *Polymers (Basel)*, **2023**; 15.
DOI:10.3390/polym15224364.

178. Ioakeimidis, C.; Fotopoulou, K.N.; Karapanagioti, H.K.; Geraga, M.; Zeri, C.; Papathanassiou, E.; Galgani, F.; Papatheodorou, G. The Degradation Potential of PET Bottles in the Marine Environment: An ATR-FTIR Based Approach. *Scientific Reports*, **2016**; *6*.
DOI:10.1038/srep23501.
179. Saxena, D.; Rana, D.; Bhoje Gowd, E.; Maiti, P. Improvement in Mechanical and Structural Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Nanohybrid. *SN Applied Sciences*, **2019**; *1*, 1363.
DOI:10.1007/s42452-019-1406-3.
180. Romão, W.; Spinacé, M.A.S.; Paoli, M.-A. De Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre Os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e Sua Reciclagem. *Polímeros*, **2009**; *19*, 121–132.
DOI:10.1590/S0104-14282009000200009.
181. Liu, J.; Bian, S.G.; Xiao, M.; Wang, S.J.; Meng, Y.Z. Thermal Degradation and Isothermal Crystalline Behavior of Poly(Trimethylene Terephthalate). *Chinese Chemical Letters*, **2009**; *20*, 487–491.
DOI:10.1016/j.ccllet.2008.11.035.
182. McNeill, I.C.; Bounekhel, M. Thermal Degradation Studies of Terephthalate Polyesters: 1. Poly(Alkylene Terephthalates). *Polymer Degradation and Stability*, **1991**; *34*, 187–204.
DOI:10.1016/0141-3910(91)90119-C.
183. Carlsson, D.J.; Clark, F.R.S.; Wiles, D.M. Photo-Oxidation of Polypropylene Monofilaments. I. Chemical Changes and Mechanical Deterioration. *Textile Research Journal*, **1976**.
184. Ashwinder, C.; Malini, S.; Gupta, R.; Gupta, A. Evaluation on the Thermo-Oxidative Degradation of PET Using Prodegradant Additives. Informatics Publishing Limited, **2017**.
DOI:10.17485/ijst/2017/v10i6/111212.
185. Morlat, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D.; Gardette, J.-L. Photo-Oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent. *Chemistry of Materials*, **2004**; *16*, 377–383.
DOI:10.1021/cm031079k.
186. Bayo, J.; Rojo, D.; Olmos, S. Weathering Indices of Microplastics along Marine and Coastal Sediments from the Harbor of Cartagena (Spain) and Its Adjoining Urban Beach. *Marine Pollution Bulletin*, **2022**; *178*, 113647.
DOI:10.1016/j.marpolbul.2022.113647.

187. Xiaoyan, Q.; Li, X.; Yue, W.; Yin, C.; Xu, Y.; Hui, N.; Zhou, N.-Y. Composting-Based Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate) Microplastics and Its Enhancement with Exogenous PET Hydrolase Supplementation. *Environmental Technology & Innovation*, **2023**; 32, 103347.
DOI:10.1016/j.eti.2023.103347.
188. Azeem, M.; Fournet, M.B.; Attallah, O.A. Ultrafast 99% Polyethylene Terephthalate Depolymerization into Value Added Monomers Using Sequential Glycolysis-Hydrolysis under Microwave Irradiation. *Arabian Journal of Chemistry*, **2022**; 15.
DOI:10.1016/j.arabjc.2022.103903.
189. Dilara Hatinoglu, M.; Dilek Sanin, F. Fate and Effects of Polyethylene Terephthalate (PET) Microplastics during Anaerobic Digestion of Alkaline-Thermal Pretreated Sludge. *Waste Management*, **2022**; 153, 376–385.
DOI:10.1016/j.wasman.2022.09.016.
190. Pires, H.M.; Mendes, L.C.; Cestari, S.P.; Pita, V.J.R.R. Effect of Weathering and Accelerated Photoaging on PET/PC (80/20 Wt/Wt%) Melt Extruded Blend. *Materials Research*, **2015**; 18, 763–768.
DOI:10.1590/1516-1439.010115.
191. Payán, L.; Poyatos, M.T.; Muñoz, L.; La Rubia, M.D.; Pacheco, R.; Ramos, N. Study of the Influence of Storage Conditions on the Quality and Migration Levels of Antimony in Polyethylene Terephthalate-Bottled Water. *Food Science and Technology International*, **2017**; 23, 318–327.
DOI:10.1177/1082013217690300.
192. Wang, Z.-C.; Yin, Y.-X.; Ao, H.-P.; Yin, H.; Ren, D.-F.; Lu, J. The Shelf-Life of Chestnut Rose Beverage Packaged in PEN/PET Bottles under Long Term Storage: A Comparison to Packaging in Ordinary PET Bottles. *Food Chemistry*, **2022**; 370.
DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131044.
193. Hoseini, M.; Stead, J.; Bond, T. Ranking the Accelerated Weathering of Plastic Polymers. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **2023**; 25, 2081–2091.
DOI:10.1039/d3em00295k.
194. Viora, L.; Combeau, M.; Pucci, M.F.; Perrin, D.; Liotier, P.-J.; Bouvard, J.-L.; Combeaud, C. A Comparative Study on Crystallisation for Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET): Multiscale Effects on Physico-Mechanical Properties. *Polymers (Basel)*, **2023**; 15.
DOI:10.3390/polym15234613.

195. Celik, Y.; Shamsuyeva, M.; Endres, H.J. Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET-Part I. *Polymers (Basel)*, **2022**; 14.
DOI:10.3390/polym14071326.
196. Saabome, S.M.; Lee, J.E.; Hong, J.-S.; Kim, D.H.; Ahn, K.H. Mechanical Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) and Its Structural Modification by Chain Extender. *Korea-Australia Rheology Journal*, **2023**; 35, 203–212.
DOI:10.1007/s13367-023-00059-w.
197. Escudero, A.; Pacheco, R.; La Rubia, M.D.; Ramos, N. Influencia de Las Condiciones de Almacenamiento Sobre El Contenido de Arsénico y Plomo En Aceites de Oliva Virgen Extra de Distintas Variedades. *Universidad de Jaén*, **2017**.
198. Sánchez, M.; Rosales, A.; Maldonado, H. Estudio de Catalizadores En La Degradación de PET Reciclado. *Ciencia UANL*, **2011**; XIV, 39–45.
199. Isci, G.; Dagdemir, E. Human health risk assessment of phthalate esters and antimony levels in beverages packaged in polyethylene terephthalate under different storage conditions. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2024**; Volume 126, 105922.
DOI:10.1016/j.jfca.2023.105922.
200. Elschenbroich, C. *Organometallics*, 3rd, Completely Revised and Extended Edition, **2006**; ISBN 978-3-527-29390-2.
201. Venkatachalam, S.; Nayak, S.G.; Labde, J. V; Gharal, P.R.; Rao, K.; Kelkar, A.K. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). In *Polyester*; Saleh, H.E.-D.M., Ed.; IntechOpen: Rijeka, **2012**.
202. Khemani, K.C. Novel Approach for Studying the Thermal Degradation, and for Estimating the Rate of Acetaldehyde Generation by the Chain Scission Mechanism in Ethylene Glycol Based Polyesters and Copolyesters. *Polymer Degradation and Stability*, **2000**; 67, 91–99.
DOI:10.1016/S0141-3910(99)00097-X.
203. Ayton, J.; Mailer, R.; Grahamn, K. The Effect of Storage Conditions on Extra Virgin Olive Oil Quality. *Rural Industries Research and Development Corporation (Australian Government)*, **2017**. Disponible online:
<https://1.oliveoiltimes.com/library/Olive-Oil-Storage-Conditions.pdf> (consultado el 9 de abril de 2024).
204. Albi, T.; Lanzón, A.; Guinda, A.; Pérez-Camino, M.C.; León, M. Microwave and Conventional Heating Effects on Some Chemical Parameters of Edible Fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1997**; 45, 3000–3003.
DOI:10.1021/jf970168c.

205. Cossignani, L.; Simonetti, M.S.; Neri, A.; Damiani, P. Changes in Olive Oil Composition Due to Microwave Heating. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1998**; 75, 931–937.
DOI:10.1007/s11746-998-0269-3.
206. Malheiro, R.; Oliveira, I.; Vilas-Boas, M.; Falcão, S.; Bento, A.; Pereira, J.A. Effect of Microwave Heating with Different Exposure Times on Physical and Chemical Parameters of Olive Oil. *Food and Chemical Toxicology*, **2009**; 47, 92 – 97.
DOI:10.1016/j.fct.2008.10.014.
207. Adrover-Obrador S.; Comas F; Dalmau M.E.; González-Centeno M.R.; Rosselló C.; Garau M.C.; Femenia A. Influencia de Los Tratamientos Térmicos Sobre Las Propiedades Fisicoquímicas Del Aceite de Oliva Virgen Extra. In Libro de Actas del VII Congreso Español de Ingeniería de Alimentos (CESIA), **2012**; Vol. 84.
208. Esposto, S.; Taticchi, A.; Servili, M.; Urbani, S.; Sordini, B.; Veneziani, G.; Daidone, L.; Selvaggini, R. Overall Quality Evolution of Extra Virgin Olive Oil Exposed to Light for 10 Months in Different Containers. *Food Chemistry*, **2021**; 351.
DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129297.
209. Pastrana, L. Análisis de La Calidad Del Aceite de Oliva Virgen: Relación Entre La Estabilidad Oxidativa y La Composición Fenólica. Universidad de Sevilla (Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Instituto de la Grasa), **2016**. Disponible online:
<https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/56330/MEMORIA%20DE%20LUCIA%20PASTRANA%20MONCAYO.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (consultado el 9 de abril de 2024).
210. Stivala, S.S.; Reich, L. Structure vs Stability in Polymer Degradation. *Polymer Engineering & Science*, **1980**; 20, 654–661.
DOI:10.1002/pen.760201003.
211. Zimmerman, H.; Kim, N.T. Investigations on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, **1980**; 20, 680–683.
DOI:10.1002/pen.760201008.
212. Yahya, M.; Dutta, A.; Bouri, E.; Wadström, C.; Uddin, G.S. Dependence Structure between the International Crude Oil Market and the European Markets of Biodiesel and Rapeseed Oil. *Renewable Energy*, **2022**; 197, 594–605.
DOI:10.1016/j.renene.2022.07.112.
213. Zheng, C.; Yang, M.; Zhou, Q.; Liu, C.-S.; Huang, F.-H. Changes in the Content of Canolol and Total Phenolics, Oxidative Stability of Rapeseed Oil during Accelerated Storage. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2014**; 116, 1675–1684.
DOI:10.1002/ejlt.201300229.

214. Rabiej-Koziół, D.; Momot-Ruppert, M.; Stawicka, B.; Szydłowska-Czerniak, A. Health Benefits, Antioxidant Activity, and Sensory Attributes of Selected Cold-Pressed Oils. *Molecules*, **2023**; 28.
DOI:10.3390/molecules28145484.
215. Szydłowska-Czerniak, A.; Rabiej, D.; Kyselka, J.; Dragoun, M.; Filip, V. Antioxidative Effect of Phenolic Acids Octyl Esters on Rapeseed Oil Stability. *LWT-Food Science and Technology*, **2018**; 96, 193–198.
DOI:10.1016/j.lwt.2018.05.033.
216. Rumpf, J.; Burger, R.; Schulze, M. Statistical Evaluation of DPPH, ABTS, FRAP, and Folin-Ciocalteu Assays to Assess the Antioxidant Capacity of Lignins. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**; 233.
DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.123470.
217. Munteanu, I.G.; Apetrei, C. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, **2021**; 22.
DOI:10.3390/ijms22073380.
218. Xie, J.; Schaich, K.M. Re-Evaluation of the 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl Free Radical (DPPH) Assay for Antioxidant Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2014**; 62, 4251–4260.
DOI:10.1021/jf500180u.
219. Szydłowska-Czerniak, A.; Łaszewska, A. Effect of Refining Process on Antioxidant Capacity, Total Phenolics and Prooxidants Contents in Rapeseed Oils. *LWT-Food Science and Technology*, **2015**; 64, 853–859.
DOI:10.1016/j.lwt.2015.06.069.
220. Marcinkowski, D.; Bochniak, M.; Wереńska, M.; Czwartkowski, K. The Influence of Storage Conditions of Cold-Pressed Rapeseed Oil on Its Quality Parameters. *Applied Sciences*, **2023**; 13.
DOI:10.3390/app132111746.
221. Córdoba, R.P.; Quesada-Granados, J.J.; Ramírez-Anaya, J.D.P.; Peña-Díaz, J.; Blanca-Herrera, R.; Samaniego-Sánchez, C. Bioactive Compounds in Spanish Extra Virgin Olive Oils: Migration and Stability According to the Culinary Technique Used. *Food Research International*, **2023**; 172.
DOI:10.1016/j.foodres.2023.113191.
222. Szydłowska-Czerniak, A.; Rabiej, D. Effect of New Antioxidants: Phenolipids on Quality of Fried French Fries and Rapeseed Oil. *Journal of Food Science and Technology*, **2021**; 58, 2589–2598.
DOI:10.1007/s13197-020-04765-z.

223. Etilenglicol (Ethylene Glycol). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades (ATSDR), **2024**. Disponible online: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts96.html (consultado el 9 de abril de 2024).
224. Farhoodi, M.; Emam-Djomeh, Z.; Ehsani, M.R.; Oromiehie, A. Migration of Model Contaminants (Ethylene Glycol, DEHA and DEHP) from PET Bottles into Iranian Yogurt Drink. *e-Polymers*, **2008**; *8*.
DOI:10.1515/epoly.2008.8.1.418.
225. Farhoodi, M.; Mohammadifar, M.A.; Mousavi, M.; Sotudeh-Gharebagh, R.; Emam-Djomeh, Z. Migration Kinetics of Ethylene Glycol Monomer from Pet Bottles into Acidic Food Simulant: Effects of Nanoparticle Presence and Matrix Morphology. *Journal of Food Process Engineering*, **2017**; *40*.
DOI:10.1111/jfpe.12383.
226. Tena, N.; Aparicio, R.; García-González, D.L. Virgin Olive Oil Stability Study by Mesh Cell-FTIR Spectroscopy. *Talanta*, **2017**; *167*, 453–461.
DOI:10.1016/j.talanta.2017.02.042.
227. Soh, C.G.; Zhu, Y.; Toh, T.L. A Regularised Logistic Regression Model with Structured Features for Classification of Geographical Origin in Olive Oils. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2023**; *237*.
DOI:10.1016/j.chemolab.2023.104819.
228. Lu, Y.; Du, C.; Shao, Y.; Zhou, J. Characterization of Rapeseed Oil Using FTIR-ATR Spectroscopy. *Journal of Food Science and Engineering*, **2014**.
229. Lamas, S.; Rodrigues, N.; Fernandes, I.P.; Barreiro, M.F.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Chemometric Approach as a Non-Destructive Olive Cultivar Tool for Discriminating Portuguese Monovarietal Olive Oils. *European Food Research and Technology*, **2021**; *247*, 2473–2484.
DOI:10.1007/s00217-021-03809-8.
230. Mitrea, L.; Teleky, B.-E.; Leopold, L.-F.; Nemes, S.-A.; Plamada, D.; Dulf, F.V.; Pop, I.-D.; Vodnar, D.C. The Physicochemical Properties of Five Vegetable Oils Exposed at High Temperature for a Short-Time-Interval. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2022**; *106*.
DOI:10.1016/j.jfca.2021.104305.
231. Ye, Q.; Meng, X. Highly Efficient Authentication of Edible Oils by FTIR Spectroscopy Coupled with Chemometrics. *Food Chemistry*, **2022**; *385*.
DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132661.

232. Nogueira-de-Almeida, C.A.; de Castro, G.A. Effects of Heat Treatment by Immersion in Household Conditions on Olive Oil as Compared to Other Culinary Oils: A Descriptive Study. *International Journal of Food Studies*, **2018**; 7, 89–99.
DOI:10.7455/ijfs/7.1.2018.a8.
233. Platzer, M.; Kiese, S.; Herfellner, T.; Schweiggert-Weisz, U.; Eisner, P. How Does the Phenol Structure Influence the Results of the Folin-Ciocalteu Assay? *Antioxidants*, **2021**; 10.
DOI:10.3390/antiox10050811.
234. Redondo-Cuevas, L.; Castellano, G.; Raikos, V. Natural Antioxidants from Herbs and Spices Improve the Oxidative Stability and Frying Performance of Vegetable Oils. *International Journal of Food Science and Technology*, **2017**; 52, 2422–2428.
DOI:10.1111/ijfs.13526.
235. Habibi-Nodeh, F.; Farhoosh, R.; Sharif, A. Frying Stability Time of Olive Oils Estimated from the Oxidative Stability Index. *Journal of Food Measurement and Characterization* **2019**, 13, 1831–1838.
DOI:10.1007/s11694-019-00101-y.
236. Maraulo, G.E.; Alderete, J.M. Estudio de La Calidad Sensorial En Aceites de Oliva Argentinos Para Evaluar Su Posible Posicionamiento Comercial. *Innova Untref, Revista Argentina de Ciencia y Tecnología*, **2021**; 5^a ed., ISSN 2618-1894.
237. Caciotta, M.; Giarnetti, S.; Leccese, F.; Orioni, B.; Oreggia, M.; Pucci, C.; Rametta, S. Flavors Mapping by Kohonen Network Classification of Panel Tests of Extra Virgin Olive Oil. *Measurement (Lond)*, **2016**; 78, 366–372.
DOI:10.1016/j.measurement.2015.09.051.
238. Allmuça, F.; Dulja, X.; Veizi, A. Organoleptic characterization of mono cultivar extra-virgin olive oils in albania. *Journal of Hygienic Engineering*, **2013**; 5.
239. Conte, L.; Milani, A.; Calligaris, S.; Rovellini, P.; Lucci, P.; Nicoli, M.C. Temperature Dependence of Oxidation Kinetics of Extra Virgin Olive Oil (EVOO) and Shelf-Life Prediction. *Foods*, **2020**; 9.
DOI:10.3390/foods9030295.
240. Custureri, I.M.G.; Sicari, V.; Loizzo, M.R.; Tundis, R.; Soria, A.C.; Giuffrè, A.M. Evaluation of Quality Parameters and Functional Activity of Ottobratica Extra Virgin Olive Oil Enriched with Zingiber Officinale (Ginger) by Two Different Enrichment Processes during One-Year Storage. *Foods*, **2023**; 12.
DOI:10.3390/foods12203822.

241. Ioannou, E.T.; Gliatis, K.S.; Zoidis, E.; Georgiou, C.A. Olive Oil Benefits from Sesame Oil Blending While Extra Virgin Olive Oil Resists Oxidation during Deep Frying. *Molecules*, **2023**; 28.
DOI:10.3390/molecules28114290.
242. Amarillo, M.; Gámbaro, A.; Ellis, A.C.; Irigaray, B.; Lázaro, J.; Tamborrino, A.; Romaniello, R.; Leone, A.; Juliano, P. Shelf Life of Extra Virgin Olive Oil Manufactured with Combined Microwaves and Megasonic Waves at Industrial Scale. *LWT-Food Science and Technology*, **2021**; 146.
DOI:10.1016/j.lwt.2021.111345.
243. Farris, S.; Buratti, S.; Benedetti, S.; Rovera, C.; Casiraghi, E.; Alamprese, C. Influence of Two Innovative Packaging Materials on Quality Parameters and Aromatic Fingerprint of Extra-Virgin Olive Oils. *Foods*, **2021**; 10.
DOI:10.3390/foods10050929.
244. MacCiola, V.; De Leonardis, A. Exceptional Long-Term Durability of Coratina Monovarietal Extra Virgin Olive Oil Evaluated through Chemical Parameters and Oxidative Stability Test. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, **2022**; 29.
DOI:10.1051/ocl/2022014.
245. De Leonardis, A.; Macciola, V.; Spadanuda, P.; Cuomo, F. Effects of Bag-in-Box Packaging on Long-Term Shelf Life of Extra Virgin Olive Oil. *European Food Research and Technology*, **2021**; 247, 839–850.
DOI:10.1007/s00217-020-03667-w.
246. Kacalova, T.; Jarosova, A. How Storage Time Affects Sensory, Chemical, and Physical Characteristics of Flavored Olive Oil. *Food Science & Nutrition*, **2023**; 11, 6648–6659.
DOI:10.1002/fsn3.3613.
247. Ghanbari Shendi, E.; Sivri Ozay, D.; Ozkaya, M.T.; Ustunel, N.F. Effects of Filtration and Storage on Chemical Composition and Sensory Properties of Olive Oil Extracted from Beylik Cultivar. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods*, **2019**; 11, 31–41.
DOI:10.3920/QAS2018.1272.
248. Di Serio, M.G.; Giansante, L.; Di Loreto, G.; Di Giacinto, L. Shelf Life of Extra-Virgin Olive Oils: First Efforts toward a Prediction Model. *J Food Process Preserv* **2018**, 42.
DOI:10.1111/jfpp.13663.
249. Piochi, M.; Cabrino, G.; Torri, L. Check-All-That-Apply (CATA) Test to Investigate the Consumers' Perception of Olive Oil Sensory Properties: Effect of Storage Time and Packaging Material. *Foods*, **2021**; 10.
DOI:10.3390/foods10071551.

250. Rodrigues, N.; Silva, K.; Veloso, A.C.A.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. The Use of Electronic Nose as Alternative Non-Destructive Technique to Discriminate Flavored and Unflavored Olive Oils. *Foods*, **2021**; 10.
DOI:10.3390/foods10112886.
251. Sun, H.; Hua, Z.; Yin, C.; Li, F.; Shi, Y. Geographical Traceability of Soybean: An Electronic Nose Coupled with an Effective Deep Learning Method. *Food Chemistry*, **2024**; 440.
DOI:10.1016/j.foodchem.2023.138207.
252. Kim, J.Y.; Haque, F.; Lee, J.H.; Park, Y.J.; Seo, J.H.; Mativenga, M.; Walker, B. Practical Organic Electronic Noses Using Semi-Permeable Polymer Membranes. *Applied Materials Today*, **2024**; 37.
DOI:10.1016/j.apmt.2024.102137.
253. Zhai, S.; Li, Z.; Zhang, H.; Wang, L.; Duan, S.; Yan, J. A Multilevel Interleaved Group Attention-Based Convolutional Network for Gas Detection via an Electronic Nose System. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, **2024**; 133.
DOI:10.1016/j.engappai.2024.108038.
254. Rodrigues, N.; Marx, Í.M.G.; Casal, S.; Dias, L.G.; Veloso, A.C.A.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. Application of an Electronic Tongue as a Single-Run Tool for Olive Oils' Physicochemical and Sensory Simultaneous Assessment. *Talanta*, **2019**; 197, 363–373.
DOI:10.1016/j.talanta.2019.01.055.
255. Dias, L.G.; Fernandes, A.; Veloso, A.C.A.; Machado, A.A.S.C.; Pereira, J.A.; Peres, A.M. Single-Cultivar Extra Virgin Olive Oil Classification Using a Potentiometric Electronic Tongue. *Food Chemistry*, **2014**; 160, 321–329.
DOI:10.1016/j.foodchem.2014.03.072.
256. Borges, T.H.; Peres, A.M.; Dias, L.G.; Seiquer, I.; Pereira, J.A. Application of a Potentiometric Electronic Tongue for Assessing Phenolic and Volatile Profiles of Arbequina Extra Virgin Olive Oils. *LWT-Food Science and Technology*, **2018**; 93, 150–157.
DOI:10.1016/j.lwt.2018.03.025.
257. Rifna, E.J.; Pandiselvam, R.; Kothakota, A.; Subba Rao, K.V.; Dwivedi, M.; Kumar, M.; Thirumdas, R.; Ramesh, S.V. Advanced Process Analytical Tools for Identification of Adulterants in Edible Oils – A Review. *Food Chemistry*, **2022**; 369.
DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130898.
258. Lvova, L. *Electronic Tongue Principles and Applications in the Food Industry*. Academic Press, **2016**; 15, 151-160, ISBN 9780128004029.

259. Hidrocarburos de Aceites Minerales. Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), **2023**; Disponible online: <https://www.efsa.europa.eu/es/topics/topic/mineral-oil-hydrocarbons> (consultado el 10 de abril de 2024).
260. García Ibarra, V.; Rodríguez Bernaldo de Quirós, A.; Paseiro Losada, P.; Sendón, R. Non-Target Analysis of Intentionally and Non Intentionally Added Substances from Plastic Packaging Materials and Their Migration into Food Simulants. *Food Packaging and Shelf Life*, **2019**; 21.
DOI:10.1016/j.fpsl.2019.100325.
261. Reglamento (UE) n° 10/2011 de la Comisión de 14 de Enero de 2011 sobre Materiales y Objetos Plásticos Destinados a Entrar en Contacto con Alimentos. Unión Europea (UE), **2011**.
262. Lin, J.; Wu, W.-L.; Zhong, A.-H.; Xian, Y.-P.; Zhong, H.-N.; Dong, B.; Liang, M.; Hu, J.-P.; Wu, Y.-N.; Yang, X.-F.; et al. Non-Targeted Analysis and Risk Assessment of Intentionally and Non-Intentionally Added Substances Migrating from the Emerging Biodegradable Food Contact Material Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Modified Starch Blend Film. *Food Packaging and Shelf Life*, **2023**; 40, 101190.
DOI:10.1016/j.fpsl.2023.101190.
263. Yikai, L.; Zhang, J.; Yujun, L.; Zhang, D.; Cui, N.; Kun, W.U.; Zhang, T.; Fan, X. Experimental and Kinetic Study of High Pressure Pyrolysis of N-Dodecane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2023**; 170.
DOI:10.1016/j.jaap.2023.105908.
264. Dodecane. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8182> (consultado el 10 de abril de 2024).
265. Giraudet, C.; Croccolo, F.; Galliero, G.; Pijaudier-Cabot, G.; Van Vaerenbergh, S.; Ziad Saghir, M.; Montel, F.; Bataller, H. Thermodiffusion of the Tetrahydronaphthalene and Dodecane Mixture under High Pressure and in Porous Medium. *Comptes Rendus – Mecanique*, **2013**; 341, 340–347.
DOI:10.1016/j.crme.2013.01.007.
266. Yang, J.; Wu, J. Surface Tension Measurements and Modelling of N-Hexadecane + n-Dodecane, n-Hexadecane + 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane, n-Hexadecane + n-Octacosane and n-Hexadecane + Squalane Binary Mixtures between (303 and 573) K by Pendant Drop Method. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2022**; 170, 106782.
DOI:10.1016/j.jct.2022.106782.

267. Nerín, C.; Acosta, D.; Rubio, C. Potential Migration Release of Volatile Compounds from Plastic Containers Destined for Food Use in Microwave Ovens. *Food Additives & Contaminants*, **2002**; 19, 594–601.
DOI:10.1080/02652030210123887.
268. Aznar, M.; Domeño, C.; Osorio, J.; Nerin, C. Release of Volatile Compounds from Cooking Plastic Bags under Different Heating Sources. *Food Packaging and Shelf Life*, **2020**; 26.
DOI:10.1016/j.fpsl.2020.100552.
269. Tetradecane. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetradecane> (consultado el 11 de abril de 2024).
270. Song, X.-C.; Wrona, M.; Nerin, C.; Lin, Q.-B.; Zhong, H.-N. Volatile Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Identified in Recycled Expanded Polystyrene Containers and Their Migration into Food Simulants. *Food Packaging and Shelf Life*, **2019**; 20, 100318.
DOI:10.1016/j.fpsl.2019.100318.
271. Karim, M.; Fathi, M.; Soleimani-Zad, S.; Spigno, G. Development of Sausage Packaging with Zein Nanofibers Containing Tetradecane Produced via Needle-Less Electrospinning Method. *Food Packaging and Shelf Life*, **2022**; 33.
DOI:10.1016/j.fpsl.2022.100911.
272. Fabris, S.; de Alvarenga Freire, M.T.; Wagner, R.; Reyes, F. A Method to Determine Volatile Contaminants in Polyethylene Terephthalate (PET) Packages by HDC-GC-FID and Its Application to Post-Consumer Materials. *Food Science and Technology (Campinas)*, **2010**; 30, 1046–1055.
DOI:10.1590/S0101-20612010000400033.
273. Decane. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Decane> (consultado el 11 de abril de 2024).
274. Wolf, N.; Säger, S.; Lommatzsch, M.; Simat, T.J. Analysis of Volatile Oxidized Oligomers from Polyolefins by Off-Line Normal Phase High Performance Liquid Chromatography and One-Dimensional and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, **2021**; 185.
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109490.

275. Undecane. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Undecane#section=Industry-Uses> (consultado el 11 de abril de 2024).
276. Cincotta, F.; Verzera, A.; Tripodi, G.; Conduro, C. Non-Intentionally Added Substances in PET Bottled Mineral Water during the Shelf-Life. *European Food Research and Technology*, **2018**; 244, 433–439. DOI:10.1007/s00217-017-2971-6.
277. Akalin, A.S.; Karaman, A.D. Influence of Packaging Systems on the Biochemical Characteristics and Volatile Compounds of Industrially Produced Turkish White Cheese*. *Journal of Food Biochemistry*, **2011**; 35, 663–680. DOI:10.1111/j.1745-4514.2010.00409.x.
278. 2-Methyldecane. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Methyldecane> (consultado el 11 de abril de 2024).
279. Showing Compound 2-Methyldecane (FDB018491). TMIC Wishart Node, **2024**. Disponible online: <https://foodb.ca/compounds/FDB018491> (consultado el 11 de abril de 2024).
280. Luning Prak, D.J.; Brown, E.K.; Trulove, P.C. Density, Viscosity, Speed of Sound, and Bulk Modulus of Methyl Alkanes, Dimethyl Alkanes, and Hydrotreated Renewable Fuels. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2013**; 58, 2065–2075. DOI:10.1021/je400274f.
281. López-Miranda, J.; Cisneros-de la Cueva, S.; Páez-Lerma, J.B.; Rojas-Contreras, J.A.; Soto-Cruz, N.O. Changes in Hydrocarbon Composition and Autochthonous Microorganism Growth of Contaminated Mining Soil During Bioremediation. *Water, Air, and Soil Pollution*, **2018**; 229. DOI:10.1007/s11270-018-3798-x.
282. Tridecane. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tridecane> (consultado el 11 de abril de 2024).
283. Han, X.; Wu, Y.; Chen, G.; Wang, X.; Yuan, W.; Lv, Z. Optimization of a Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography–Mass Spectrometry Procedure for Odor Compounds from Polyolefin Resin Used in Plastic Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, **2020**; 33, 515–529. DOI:10.1002/pts.2532.

284. Nonanal. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nonanal> (consultado el 11 de abril de 2024).
285. Limonene, (+)-. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online:
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4R_-1-methyl-4-prop-1-en-2-ylcyclohexene (consultado el 11 de abril de 2024).
286. Kirchkeszner, C.; Petrovics, N.; Nyiri, Z.; Sámuel Szabó, B.; Eke, Z. Role of Gas Chromatography–Single Quadrupole Mass Spectrometry in the Identification of Compounds Migrating from Polypropylene-Based Food Contact Plastics. *Microchemical Journal*, **2022**; 181.
DOI:10.1016/j.microc.2022.107772.
287. Decanal. Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (NIH-NLM), **2024**. Disponible online:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Decanal> (consultado el 11 de abril de 2024).
288. Ewender, J.; Welle, F. Determination and Prediction of the Lag Times of Hydrocarbons through a Polyethylene Terephthalate Film. *Packaging Technology and Science*, **2014**; 27, 963–974.
DOI:10.1002/pts.2085.
289. Dombre, C.; Chalier, P. Evaluation of Transfer of Wine Aroma Compounds through PET Bottles. *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**; 132.
DOI:10.1002/app.41784.

9. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

9.1 ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO

González-Torres, P.; Puentes, J.G.; Moya, A.J.; La Rubia, M.D. Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils. *Appl. Sci.* 2023, 13, 3020. DOI:10.3390/app13053020.

Review

Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils

Pablo González-Torres ¹, Juan G. Puentes ², Alberto J. Moya ^{1,2} and M. Dolores La Rubia ^{1,2,*}

¹ Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Faculty of Experimental Sciences, Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

² University Institute of Research on Olive Groves and Olive Oils, GEOLIT Science and Technology Park, University of Jaén, 23620 Mengibar, Spain

* Correspondence: mdrubia@ujaen.es

Abstract: Currently, the processes of obtaining and producing food as well as consumption habits give rise to new challenges for food safety. The presence of heavy metals in edible vegetable oils has harmful effects for humans. In this study, the scientific literature which reports the presence of heavy metals in different types of vegetable oils was analysed. More than 25 heavy metals are evaluated in 35 different oils from 24 countries. The widely studied metals are Cd, Pb, Cu, and Fe in olive oil, sunflower oil, rapeseed oil, and corn oils, mainly in Brazil, Turkey, China, Iran, and India. Likewise, the presence of Antimony (Sb) as a product of migration from PET containers to edible vegetable oils is a topic of great interest in recent years. Additionally, the different analytical techniques used for this purpose and the standards are analysed. This study highlights the main findings and challenges in this research field.

Keywords: heavy metals; olive oil; sunflower oil; rapeseed oil; corn oil; cadmium; lead; copper; iron; antimony; analytical techniques



Citation: González-Torres, P.; Puentes, J.G.; Moya, A.J.; La Rubia, M.D. Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 3020. <https://doi.org/10.3390/app13053020>

Academic Editor: Antony C. Calokerinos

Received: 30 January 2023

Revised: 19 February 2023

Accepted: 23 February 2023

Published: 26 February 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The concept of food safety (FS) has evolved over time, having to adapt to the consumption needs of human beings. This evolutionary process has led to the emergence of new challenges to be solved within the process of obtaining, preparing, and consuming food.

Currently, enough food is produced for the entire population; however, there are more than 820 million people who continue to suffer from chronic malnutrition. Added to this, is malnutrition, obesity, being overweight, and delayed growth in developing and developed countries. This entails serious consequences for the health of the population, the wealth of nations, and the quality of life of human beings and communities [1].

This problem is accompanied by the current trend towards less land availability, soil degradation and erosion, loss of biodiversity, and the frequent occurrence of extreme weather phenomena. This situation, exacerbated by climate change, has a devastating impact on agriculture and, consequently, on food [2].

Taking into account the general aspects that directly affect FS, it is worth mentioning its influence on food. In this sense, an exhaustive control must be a priority in all the stages of production, transformation, storage, transport, conservation, and domestic preparation of food, so the healthiness is guaranteed [3].

At present, foodborne diseases are being recognized as a real problem for public health due to the burden of mortality and morbidity to which they contribute and the serious economic problems that they are causing to society in general. Food plays a crucial role in the transmission of diseases, and the factors that influence the contamination of food are the soil, water, air, animals, human beings, and the tools they use, as well as the process of production carried out in obtaining them: collection, transport, conservation, storage, processing, and distribution; therefore, food contamination could be defined as

the abnormal presence of any extrinsic agent in food that may compromise the safety and health of humans. This presence can occur throughout the entire food chain or as a result of environmental contamination, but always under the premise that it has never been intentionally added to food [4].

At this point, the concept of food intoxication, or food disease, arises. This occurs when there is an incidental, accidental, or intentional ingestion of water and poorly prepared, or prepared food improperly preserved, due to physical, biological, and/or chemical contamination, i.e., toxins generated by bacteria or chemical products that can be found in food naturally. One type of chemical contamination is the contamination by the presence of heavy metals. These are a group of chemical elements that are not biodegradable and are highly toxic to humans, especially when the exposure is prolonged over time. Some of the most harmful are: cadmium, present in the environment due to erosion or industrial and mining activity; mercury, as a consequence of natural volcanic activity, mining activity, or paper industries; lead, a natural contaminant used in fuels, paints, varnishes, or pipes for water; or arsenic, used in pesticides, medicines, or ceramic objects [5].

Traces of heavy metals, such as arsenic, mercury, lead, zinc, nickel, or cadmium, were found in vegetables, meat, fish, or milk, due to mobility and bioaccumulation in water points. Similarly, heavy metals, such as cadmium, were found in molluscs, crustaceans, and shellfish. Depending on the type of heavy metal or the chemical and biochemical reactions in which it is involved, the health conditions are different, ranging from vital organ damage to different types of cancer [5].

In addition, continued exposure to low doses of heavy metals cause accumulation in the skeleton, nervous system, digestive system, cardiovascular system, or kidneys, forming stable metal complexes with proteins, vitamins, nucleic acids, and hormones, leading to pathological changes and a high health risk [6].

In a complementary way, human beings are also exposed to chemical contamination through migration from food packaging. In general, the migration term describes the diffusion process which is influenced by the interaction of the package material and the components of the food [7].

The selected packaging material can affect the nutritional quality and the safety of the food itself. This is why the packaging has to comply with legislation to guarantee safety and avoid possible contamination by transfer or migration of different compounds to food. An example can be the additives and non-polymerized monomers in plastic containers that can migrate to food products [8].

Currently, the polymers used are highly inert and it is very difficult for them to transfer mass to food; however, there are a number of minority components which comprise chemical molecules below 1000 Daltons and which are transferred quite easily to the product already packaged [9].

One of the heavy metals intrinsically related to the migration phenomenon is antimony (Sb). It is a catalyst used in the polymerization reaction for the formation of containers that tends to decompose during this process. Although it appears as a degradation product, it tends to be volatile and is generally found at very low levels [10]. However, more recent studies agree that Sb is the element that most easily migrates among all substances, from polyethylene terephthalate (PET) to water, through leaching [11].

Sb can be found in two oxidation forms: organic, which is the least toxic; and inorganic, which is the most toxic. As previously mentioned, antimony is used as a catalyst in PET synthesis or polymerization processes, as antimony trioxide (Sb_2O_3). In the chemical reaction, it is in charge of increasing the speed and, at the end of it, the excesses of Sb are coupled to the polymer chain forming antimony-glycan complexes, leaving free traces of Sb_2O_3 and with no links [12].

Additional to the physical-chemical properties of the container, there are other factors that influence the migration of chemical components to food. These are: the characteristics and nature of the food, i.e., liquids or fatty foods when in contact with the container are most likely to be affected by migration due to their greater solubility power; the temperature,

increasing the migration process as it increases; and the contact time, the container–food exposure time is proportional to the migration process [13].

Edible vegetable oils, which are the aims of this review, are a growing sector worldwide, with palm and palm kernel oil leading the consumptions with 36.3 and 4.2%, respectively. They are followed by soybean oil with 27.7%, rapeseed oil with 13.5%, and sunflower oil with 9.5% according to the U.S. Department of Agriculture (USDA, Washington, DC, USA) report of June 2019. The above-mentioned oils account for almost 91% of the total production and consumption of vegetable oils. The remaining 9% are olive, corn, or peanut oils, among others, all of them increasing [14].

This review examines the current status of the presence of heavy metals in edible vegetable oils and analyzes the status of current legislation, from 2015 to 2022, in order to improve the quality of oils and consumer protection. The most studied regions, vegetable oils, heavy metals, analytical techniques, and chemical extracting agents for analytes are also investigated, and the most relevant results of the predominant heavy metals are analyzed (Section 2). Finally, the challenges faced by this line of research are exposed (Section 3) and we present the most outstanding conclusions of this work (Section 4).

Oils from other matrices were not taken into account, such as: oil from algae [15], crude or virgin vegetable oils unfit for consumption [16–20], fish oil [21], or oils from other edible vegetables [22].

2. Analysis of Publications and Trend of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils

This section shows a preliminary compilation of relevant data extracted from the different studies analyzed in this research:

Geographical location of the regions with the most studies on the presence of heavy metals in edible vegetable oils.

For this, the sampling point with which the analysis will be carried out is taken as a reference, taking into account that, in most cases, the oils have been acquired in the place of origin or in local markets. Likewise, the countries that carry out the most studies are located in the northern hemisphere, except for Brazil and Argentina. This distribution is not random as there is a direct correlation between said distribution and those countries that consume the most of this type of oil.

Figure 1 shows the percentage of studies in each country. Brazil is the country with the highest percentage with 17.19%, followed by Turkey, China, Iran, and India, with 15.63, 10.94, 9.38, and 6.25%, respectively. Among them are the studies of metals in edible oils in Brazil [23], Turkey [24], China [25], Iran [26], and India [27].

Domestic consumption of vegetable oils expressed in millions of metric tons is also represented, Mill. M.T., in which China is leading with 40.79 Mill. M.T., followed by the European Union, India, Indonesia, and the United States, with 25.13, 23.08, 22.22, and 18.10 Mill. M.T., respectively. In this way, it can be verified that those countries with the most consumers carry out a greater number of studies, as China, India, the United States, or Brazil.

It is necessary to mention some countries in which the consumption of vegetable oils and the percentage of studies have no direct relationship, as is the case of Turkey where consumption is low, with a value of 2.65 Mill. M.T. and the percentage of studies is high (second place), with a value of 15.63% [28–30]. In the opposite case, the United States is the fifth most consuming region with 18.10 Mill. M.T. and the percentage of studies is low, with a value of 3.13% [31,32].

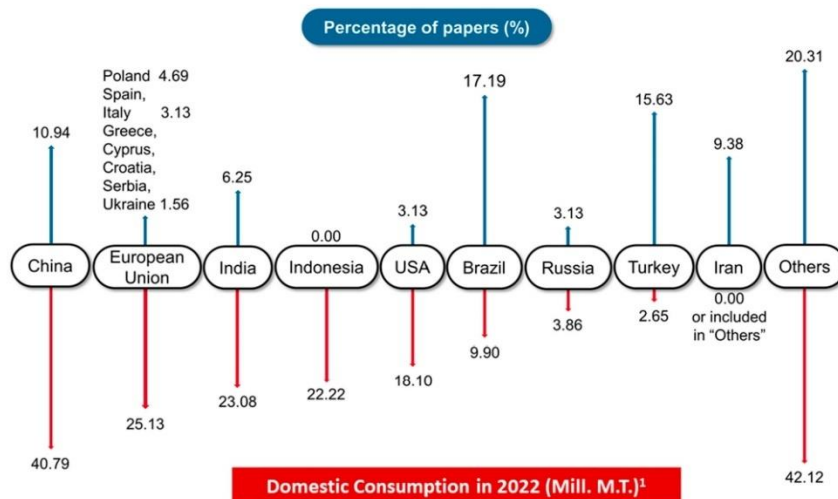


Figure 1. Percentage of studies per country related to the presence of heavy metals in edible vegetable oils and global domestic consumption in December 2022. ¹ Data expressed in million metric tons.

Edible vegetable oils studied.

A total of 35 oils were considered, being the most studied olive oil with 14.36%, followed by sunflower oil with 13.81%, and rapeseed oil and corn oil, with 9.94%. In these four oils the majority of the investigations on metals are focused on: iron (Fe), copper (Cu), cadmium (Cd) and lead (Pb). Also, manganese (Mn) in olive oil [33], cadmium (Cd) in sunflower oil [34], nickel (Ni) in rapeseed oil [35], or lead (Pb) in corn oil [36] are important. There are other oils in a lower percentage such as: avocado oil [37], argan oil [38], linseed oil [30], or peach oil [39].

Heavy metals in edible vegetable oils.

The most analysed heavy metal is Cd, with 14.60% of studies. This is followed by Pb, Cu, and Fe with 12.41, 12.04, and 9.49%, respectively. There are other heavy metals in lower percentage such as: cobalt (Co) in camellia oil (walnut variety) [40], mercury (Hg) in olive oil [41], or titanium (Ti) in coconut oil [42].

Analytical techniques used for determination and quantification.

The most used analytical technique is Induction Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES/ICP-AES) with 25% of the studies, followed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Mass Spectrometry with Inductive Coupling (ICP-MS), and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) with 17.65, 16.18, and 14.71%, respectively. There are other analytical techniques to a lesser extent such as: High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GFAAS) [43,44], Ion Exchange Chromatography Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (AEC-ICP MS) [45], or Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) [37].

Chemical reagent used for the analytes extraction.

In this regard, the research focuses on studies of heavy metals in olive oils, since they are the most analyzed vegetable oils. At this point, there is a predominant tendency to extract these analytes by acid digestion, using nitric acid (HNO₃) as extracting agent, specifically in 37.50% of the studies. Some studies that have used this extracting agent

are [46–49]. There are other types of chemical agents used in lower percentages such as: Dispersive Solid Phase Extraction (DSPE) [50], and Deep Eutectic Solvents (DES) in combination with Tetrahydrofuran [51] or Triethylamine (TEA) [30].

Mainly HNO_3 , together with other chemical reagents such as hydrochloric acid (HCl) or sulfuric acid (H_2SO_4), is used regularly for the preparation of emulsions. Its use is due to the fact that the main application of these inorganic acids in emulsification procedures helps prevent the hydrolysis of metal ions and converts the organometallic analytes present in the oils into their inorganic forms [28].

2.1. Comparison between the Most Studied Oils and Metals

Olive, sunflower, rapeseed, and corn oils are the most studied edible vegetable oils. Likewise, Cd, Pb, Cu, and Fe are the most studied heavy metals. Taking these oils and heavy metals as a reference, it was possible to analyse the frequency of study of each metal in these oils (Figure 2).

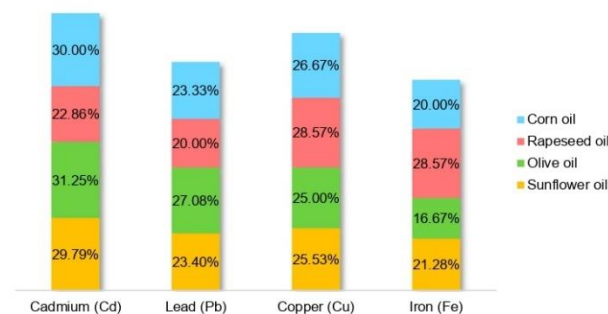


Figure 2. Study frequency of each heavy metal in each type of oil.

Cd and Pb are the most studied heavy metals in olive oil, with 31.25 and 27.08%, respectively, while Cu and Fe predominate in rapeseed oil, at 28.57% (Figure 2). In this sense, Cd is once again the predominant metal analyzed for the oils mentioned above, with the exception of rapeseed oil and, in addition, it is the one with the highest percentage of studies.

2.2. Comparison between the Oils and the Most Used Techniques

According to the above, ICP-OES, FAAS, ICP-MS, and GF-AAS are the most used analytical techniques; furthermore, these techniques are the most used in olive oil, sunflower oil, rapeseed oil, and corn oil. Table 1 shows the values of the detection limits (LD), the techniques for the determination of heavy metals, and the most studied vegetable oils.

For the elaboration of Table 1, in addition to the filters initially established with vegetable oils and heavy metals most analysed, those articles that do not refer to the LD of the equipment used were eliminated and the most sensitive techniques of each most analysed heavy metal were selected (Cd, Pb, Cu, and Fe).

In this sense, it is also complex to establish criteria that allow comparing the sensitivities of the techniques used due to the multiple factors that must be taken into account, such as: sample preparation, selection of the analyte extraction agent, choice of coupling of the technique in question, etc. However, from this research it has been extracted that the greatest sensitivity to Cd has been obtained using GF-AAS, with an LD of 2.00×10^{-6} mg/kg in corn, olive, and sunflower oils [52]; for Pb, with an LD of 2.00×10^{-5} mg/kg in olive, sunflower, and corn oils [25,52,53], and for Cu, with an LD of 5.00×10^{-4} mg/kg in olive [54]. However, for Fe, the highest sensitivity found is in ICP-OES, with an LD of 9.00×10^{-4} mg/kg in rapeseed oil [25]. However, although the predominant technique for

Fe analysis is ICP-OES, the sensitivity values found are lower than GF-AAS for any of the other predominant heavy metals analysed.

Table 1. Detection limits (LD) of the most widely used techniques for the determination of heavy metals and most studied vegetable oils, expressed in mg/kg.

Types of Oils	Heavy Metal	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD)	Reference
Rapeseed oil	Cd	ICP-OES	6.00×10^{-5}	[53]
Olive oil	Cd	GF-AAS	2.00×10^{-6}	[52]
Sunflower oil	Cd	GF-AAS	2.00×10^{-6}	[52]
Corn oil	Cd	GF-AAS	2.00×10^{-6}	[52]
Rapeseed oil	Pb	FAAS	3.06×10^{-4}	[25]
Olive oil	Pb	GF-AAS	2.00×10^{-5}	[53]
Sunflower oil	Pb	GF-AAS	2.00×10^{-5}	[25]
Corn oil	Pb	GF-AAS	2.00×10^{-5}	[52]
Rapeseed oil	Cu	ICP-OES	1.20×10^{-4}	[53]
Sunflower oil	Cu	FAAS	3.50×10^{-4}	[55]
Corn oil	Cu	GF-AAS	4.34×10^{-4}	[56]
Olive oil	Cu	GF-AAS	5.00×10^{-4}	[54]
Olive oil	Fe	ICP-OES	1.00×10^{-3}	[52]
Sunflower oil	Fe	ICP-OES	1.00×10^{-3}	[52]
Corn oil	Fe	ICP-OES	1.00×10^{-3}	[52]
Rapeseed oil	Fe	ICP-OES	9.00×10^{-4}	[25]

The ICP-OES technique is the most used, although is not the most sensitive as Table 1 shows. Therefore, Atomic Absorption Spectrometry (AAS) technique in combination with other chromatographic techniques—such as the Graphite Furnace (GF-AAS)—is more sensitive than Mass Spectrometry (MS)—combined with other techniques, such as Induction Coupled Plasma (ICP-OES)—for the determination of heavy metals in edible vegetable oils.

There are no clear criteria among the literature for the use of AAS or EM. Although it seems that there is a predominance in the use of ICP-OES/ICP-AES in the years 2017 and 2020, with a percentage of 17.65 and 29.41%, respectively. The ICP-OES/ICP-AES technique is surpassed in the year 2021 by ICP-MS with 5.88 compared to 17.65%. In addition, the use of the FAAS technique is equal to ICP-OES/ICP-AES with 11.76% and the use of the GF-AAS technique exceeds ICP-OES/ICP-AES with 17.65% in 2018 (Figure 3).



Figure 3. Frequency of use of the predominant techniques.

On the one hand, the use of AAS in combination with another chromatographic technique, such as GF-AAS, is considered an adequate analytical technique for the quan-

tification of metals due to its low sensitivity; however, the quantification of some metal is a challenge due to its low concentration in this type of matrices [57]. In this sense, the FAAS technique is one of the most widely used for the detection of heavy metals due to its low cost and easy handling, although it presents low nebulization efficiency and short residence time of the excited atoms in the region of the flame [58]. Another drawback of the use of AAS techniques is its expensive calibration due to the high price of organometallic standards [59].

On the other hand, the use of EM in combination with another chromatographic technique, such as ICP-OES, presents a high performance with a low flow rate of solvent in mobile phase and with the ability to suppress the problem that AAS has for matrices dense matrices and their difficulty in extracting analytes from such matrices [59]; also, ICP-MS is the most powerful technique for the determination of trace metals in different matrices, including olive oils, with the advantages of its high sensitivity, its good linearity, and precision, and as disadvantages its high cost and reduced availability in laboratories [60].

2.3. Results of the Analysis of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils

To find out how the presence of heavy metals in edible vegetable oils is currently being managed, the following criteria were selected.

Elimination of the virgin, crude seed oils, and no edible oils before refining;

Review of current national and international legislation to compare with the results of heavy metals in edible vegetable oils (Table 2);

Selection of the studies whose results are close to or higher than the current regulatory limit. Values lower and which comply with the regulations are not considered, such as: rice oil from India, Italy, and Thailand [61], pumpkin seed oil from Serbia [62], edible oils from Iran [63], or hazelnut oil, sunflower oil, olive oil, and corn oil from Turkey [64].

Table 2. Toxicity thresholds established in current national and international legislation for heavy metals, expressed in mg/kg.

Heavy Metals	CX-A ¹	WHO ²	EFSA ³	Commission Regulation (EU) 2021/1317 ⁴	Commission Regulation (EU) 2021/1323 ⁵	GB/T23347-2021 (China) ⁶	RD 308/1983 (Spain) ⁷
Cd	NC ⁸	NC/R ^{9,10}	NC/R ¹¹	NA ¹²	NC ¹³	NC	NC
Pb	0.1 ¹⁴	NC/R ¹⁵	NC/R ¹⁶	0.10	NA	NC	0.1
Cu	NC ¹⁷	NC	NC/R ¹⁸	NA	NA	≤0.1	0.4
Fe	NC ¹⁹	NC	NC	NA	NA	≤3.0	10

¹ CX-A, is Codex Alimentarius. ² WHO, is World Health Organization. ³ EFSA, is European Food Safety Authority. ⁴ Commission Regulation (EU) 2021/1317 of 9 August 2021 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of lead in certain foodstuffs [65]. ⁵ Commission Regulation (EU) 2021/1323 of 10 August 2021 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in certain foodstuffs [66]. ⁶ GB/T23347-2021 (China). Recommended national standard for olive and olive pomace oils exported to the Chinese market [67]. ⁷ Royal Decree (RD) 308/1983 (Spain), the Technical-Sanitary Regulation of edible vegetable oils is approved [68]. ⁸ NC, not considered in the regulations. ⁹ NC/R, not considered in the regulations but shows recommendations. ¹⁰ Provisional tolerable monthly intake (TMTI) of 25 µg/kg body weight [69]. ¹¹ Tolerable weekly intake of cadmium of 2.5 µg/kg body weight [70]. ¹² NA, regulation not applicable for this heavy metal. ¹³ Rapeseed 0.15 mg/kg and sunflower seeds 0.50 mg/kg, however the maximum levels do not apply to tree nuts or oilseeds for crushing and oil refining [66]. ¹⁴ [71]. ¹⁵ No defined maximum thresholds [72]. ¹⁶ Benchmark Dose Lower Level (BMDL01) of lead at 0.5 µg/kg of body weight per day [73]. ¹⁷ A product quality criterion is established with a maximum dose of 0.1 mg/kg for refined oils and 0.4 mg/kg for virgin oils [74]. ¹⁸ An adequate intake (AI) is established ranging from 0.4 mg/day for infants to 1.6 mg/day for the adult population of the male gender [75]. ¹⁹ A product quality criterion is established with a maximum dose of 1.5 for refined oils and 5.0 mg/kg for virgin oils [74].

2.3.1. Cadmium (Cd)

Cd is one of the most toxic heavy metals along with Pb and Hg. Although it is associated with different minerals distributed in nature, the human being has contributed to its

dispersal through mining and metallurgical activities [76]. In the edible vegetable oil production and processing sector, its presence may have originated from the organic solvents used in the oil extraction process, which must meet a series of requirements to ensure safety. With this, it is intended to avoid transferring traces to the oil, controlling the presence of Cd in the final product and avoid exposure of this heavy metal to the consumer [77]. In addition to its high toxicity, its problem lies in its long half-life and its ability to accumulate in living beings. Some of the possible health effects from prolonged exposure may be kidney, lung, bone, stomach, and prostate toxicity problems, also developing metabolic syndrome and cancer [78]. More illustratively, Figure 4 represents the mobility of Cd in the soil and plants, and its incorporation through plant consumption [79].

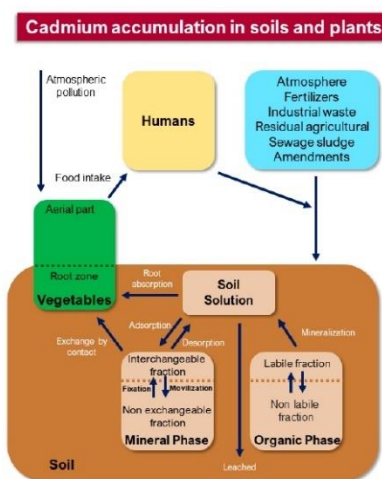


Figure 4. Flow of cadmium in soils and plants and ingestion by humans through plants.

Figure 2 show that Cd is the most analysed heavy metal in the edible vegetable oils collected in this literature review. However, and despite its importance due to the high toxicity it presents, there is no specific legislation for oils regarding the maximum limit allowed for consumption through the ingestion of edible vegetable oils.

In this sense, Commission Regulation (EU) 2020/1245 [66] established limit values of Cd in different foods such: as cereals, 0.10 mg/kg; bran, germ, wheat, and rice, 0.20; vegetables and fruits, 0.05; or leafy vegetables 0.10 mg/kg, among other foods. Furthermore, in 2010 the joint FAO/WHO expert committee on Food Additives [69] proposed a maximum tolerable monthly intake of 25 µg/kg of Cd with respect to weight. A year earlier, the EFSA established a tolerable weekly intake of 2.5 µg/kg, a figure significantly lower than that proposed by JECFA [70].

Therefore, in the absence of specific regulations for the presence of Cd in edible vegetable oils, the selected comparative criterion was the most restrictive normative value for the rest of the heavy metals analysed in this review, 0.10 mg/kg (Table 2). In this regard, it is possible to put into perspective those results that deserve mention due to their high concentration in these oils.

Table 3 shows both the results that are close to 0.10 mg/kg and the results that significantly exceed it. Due to its proximity, we find, among others, olive oils from Iran and Cyprus with values between 0.094 and 0.097, and 0.09 mg/kg, respectively [53,60], and rapeseed and sesame oils from Iran with values between 0.098 and 0.099, and between

0.090 and 0.097 mg/kg [53]. Likewise, among the results that significantly exceed this limit, China rapeseed oil stands out with a value of 0.88 mg/kg [80]; olive oil from Iran and Italy with a value of 4.181 mg/kg [81]; and sunflower oil from India with a value of 0.54 mg/kg [82]. The lack of evidence of toxicity thresholds by international organizations for Cd in oils—being the most analysed heavy metal—shows that oils with high values, such as those mentioned above, are being consumed without any type of restrictions with the aforementioned health risks associated with the prolonged intake of this heavy metal.

Table 3. Cadmium (Cd) content in edible vegetable oils, expressed in mg/kg.

Types of Oils	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD) ¹	Limit of Quantification (LQ) ¹	Results (Range or Average Value) ¹	Region	Reference
Rice oil	ICP-MS	0.50	-	<LD-0.891	USA (Peoria, Illinois)	[31]
Rapeseed oil	ICP-OES	-	-	0.88	China (Shizhuyuan, Chenzhou)	[80]
Sunflower oil	GC-MS-AAS	-	-	<LD-0.54	India (Tamil Nadu)	[82]
Corn oil	ICP-OES	1.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	0.02–0.14	Morocco, Algeria, Jordan	[83]
Olive oil	ICP-OES	1.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	<LQ-0.10	Morocco, Algeria, Jordan	[83]
Olive oil	ICP-MS	-	-	0.02–0.09	Cyprus	[60]
Olive oil flavoured ²	ICP-OES	-	-	<LD-1.004	Iran, Italy	[81]
Olive oil	ICP-OES	-	-	0.396–4.181	Iran, Italy	[81]
Olive oil	FAAS	7.40×10^{-5}	2.48×10^{-3}	0.026–0.097	Turkey (Istanbul)	[58]
Rapeseed oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.098–0.099	Iran	[53]
Corn oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.098–0.100	Iran	[53]
Olive oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.094–0.097	Iran	[53]
Sesame oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.090–0.097	Iran	[53]
Sunflower oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.091–0.100	Iran	[53]
Olive oil	ICP-OES	3.80×10^{-4}	1.28×10^{-3}	2.24×10^{-3} –0.1052	Turkey (Istanbul)	[50]

¹ The values present the decimal places provided by the authors or, failing that, approximated to three decimal places. ² Different seasonings added to flavour the oil, such as pepper, truffle, and vegetable.

2.3.2. Lead (Pb)

Pb can be found in edible vegetable oils as a consequence of environmental contamination, refining processes, transfer during transport, or the packaging process [80]. Furthermore, Pb is a heavy metal that accumulates in the body altering cell metabolism and being a precursor of different harmful effects on human health [20], such as the decrease in the number of erythrocytes necessary for the synthesis of red blood cells and haemoglobin, due to the inhibition of enzymes because of exposure to this heavy metal [84].

Table 2 shows that there are several regulations that establish the maximum limit for the presence of lead in edible vegetable oils at 0.10 mg/kg. These are: WHO (*Codex Alimentarius*) at the international level, *Commission Regulation (EU) 2021/1317* at the European level, and *Royal Decree 308/1983* at the Spanish level. Table 4 shows both the results that are close to 0.10 mg/kg and the results that significantly exceed it. The results for sesame oil from Iran are close to the limit with values between 0.092 and 0.099 mg/kg [53]. Most of the results obtained equal or exceed the regulatory limit, such as olive oils from Iran, Italy and Pakistan, with values between 8.546 and 18,783, and 1.321 and 7.249 mg/kg, respectively [51,81], sunflower oil from the United Kingdom, with 0.274 mg/kg [42], and rapeseed

oils from China and Pakistan, with values of 1.96 and between 1.301 and 6.765 mg/kg, respectively [42,80].

Table 4. Lead (Pb) content in edible vegetable oils, expressed in mg/kg.

Types of Oils	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD) ¹	Limit of Quantification (LQ) ¹	Results (Range or Average Value) ¹	Region	Reference
Rice oil	ICP-MS	0.10	-	<LD–0.127	USA (Peoria, Illinois)	[31]
Soybean oil	AAS	0.12	-	0.31–2.35	Bangladesh	[85]
Rapeseed oil	ICP-OES	-	-	1.96	China (Shizhuyuan, Chenzhou)	[80]
Rapeseed oil	GF-AAS	-	-	0.012–0.100	Poland (Lubelskie, Mazowieckie, S'laskie, Opolskie, Wielkopolskie)	[86]
Olive oil	ICP-MS	-	-	0.15–1.48	Cyprus	[60]
Olive oil flavoured ²	ICP-OES	-	-	0.984–12.33	Iran, Italy	[81]
Olive oil	ICP-OES	-	-	8.546–18.783	Iran, Italy	[81]
Rapeseed oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.099–0.100	Iran	[53]
Corn oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.099–0.100	Iran	[53]
Olive oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.099–0.100	Iran	[53]
Sesame oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.092–0.099	Iran	[53]
Sunflower oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.098–0.100	Iran	[53]
Coconut oil	ICP-OES	-	-	0.158	United Kingdom (London)	[42]
Olive oil	ICP-OES	-	-	0.143	United Kingdom (London)	[42]
Rapeseed oil	ICP-OES	-	-	0.181	United Kingdom (London)	[42]
Sunflower oil	ICP-OES	-	-	0.274	United Kingdom (London)	[42]
Sesame oil	FAAS	3.04×10^{-4}	1.02×10^{-3}	1.370–6.641	Pakistan (Mardan)	[51]
Olive oil	FAAS	3.06×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.321–7.249	Pakistan (Mardan)	[51]
Rapeseed oil	FAAS	3.06×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.301–6.765	Pakistan (Mardan)	[51]

¹ The values present the decimal places provided by the authors or, failing that, approximated to three decimal places. ² Different seasonings added to flavour the oil, such as pepper, truffle, and vegetable.

2.3.3. Copper (Cu)

Similarly to Cd, Cu has no specific international legislation for edible vegetable oils in its category as a heavy metal. The *Codex Alimentarius* refers to Cu—together with Fe—as a precursor for the catalytic oxidation of edible oils and fats, even at trace levels, and only refers to threshold concentrations in oils as quality criteria. Copper or its alloys—such as brass or bronze—must not be used in storage or transport tanks and circuits that come into contact with oils, such as hoses, pipes, valves, etc. These recommendations are associated with maximum levels that should not be exceeded in the different types of oils [74]:

Refined fats and oils: 0.1 mg/kg;

Virgin fats and oils: 0.4 mg/kg;

Cold-pressed fats and oils: 0.4 mg/kg.

Therefore, there is a view of copper from the point of view of the quality of the oils rather than from the point of view of chemical contamination in regards to the health of consumers. Among other harmful effects on the body, high exposure to Cu can cause neurodegenerative disorders, such as Wilson's disease [87]. In this regard, in 2021, Chinese regulations for the export of olive oils and olive pomace to that country established a maximum tolerance threshold of 0.1 mg/kg [67]; likewise, in 1983, Spanish regulations considered Cu as a heavy metal and established the maximum limit allowed in edible vegetable oils at 0.4 mg/kg [68].

Given the current absence of regulation of toxicity thresholds in the case of Cu, the values issued by Chinese regulations for olive oils and olive pomace (0.1 mg/kg) and the values issued by the Spanish regulations for the rest of the edible vegetable oils (0.4 mg/kg) are considered in order to carry out the analysis of the results of this heavy metal in the present study.

Table 5 shows both the results that are close to 0.10 mg/kg and the results that highly exceed it, in the case of olive oils. Due to its proximity, olive oil from Iran is found with values between 0.091 and 0.098 mg/kg [53]; while among the results that exceed this limit are the oils from Ukraine and Cyprus with values of 0.355 and between 1.02 and 3.81 mg/kg, respectively [54,60]. In the case of the rest of the edible vegetable oils that are close to and exceeding the limit of 0.4 mg/kg established by Spanish regulations, there is coconut oil from India with values between 0.300 and 0.363 mg/kg [55] and rapeseed oil from Brazil with a value exceeded of 0.81 mg/kg, and sunflower oil, also from Brazil, with a value of 0.81 mg/kg [88], among others.

Table 5. Copper (Cu) content in edible vegetable oils, expressed in mg/kg.

Types of Oils	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD) ¹	Limit of Quantification (LQ) ¹	Results (Range or Average Value) ¹	Region	Reference
Olive oil	GF-AAS	5.00×10^{-4}	2.00×10^{-3}	0.355	Ukraine	[54]
Soybean oil	HR-CS ET-AAS	0.041	0.14	0.83	Brazil (Salvador)	[88]
Sunflower oil	HR-CS ET-AAS	0.041	0.14	0.81	Brazil (Salvador)	[88]
Rapeseed oil	HR-CS ET-AAS	0.041	0.14	0.81	Brazil (Salvador)	[88]
Linseed oil	FAAS	-	-	0.10	Poland	[89]
Soybean oil	AAS	0.11	-	9.75–30.50	Bangladesh	[85]
Mustard oil	GF-AAS	0.04	-	0.571–0.582	India (Hyderabad)	[55]

Table 5. Cont.

Types of Oils	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD) ¹	Limit of Quantification (LQ) ¹	Results (Range or Average Value) ¹	Region	Reference
Sunflower oil	GF-AAS	0.04	-	0.436–0.455	India (Hyderabad)	[55]
Sesame oil	GF-AAS	0.04	-	0.150–0.175	India (Hyderabad)	[55]
Coconut oil	GF-AAS	0.04	-	0.300–0.363	India (Hyderabad)	[55]
Oliva	ICP-MS	-	-	1.02–3.81	Chipre	[60]
Olive oil	ICP-OES	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	0.091–0.098	Iran	[53]
Castor oil	AAS	0.003	-	0.158–0.417	Russia	[39]
Sunflower oil	FB-EIEBH	0.0063	0.0209	0.025–0.127	Greece (Thessaloniki)	[90]
Olive oil	FB-EIEBH	0.0063	0.0211	0.033–0.139	Greece (Thessaloniki)	[90]

¹ The values present the decimal places provided by the authors or, failing that, approximated to three decimal places.

2.3.4. Iron (Fe)

Fe currently lacks specific international legislation for edible vegetable oils. It is also considered an accelerator of oxidation processes and, although it refers to consumer protection, the maximum permissible levels for the *Codex Alimentarius* are marked as quality criteria for oils [74]:

Refined fats and oils: 1.5 mg/kg;

Virgin fats and oils: 5.0 mg/kg;

Cold-pressed fats and oils: 5.0 mg/kg

Table 6 shows the value issued by Chinese regulations in the case of olive oils established for Fe at 3.0 mg/kg (Table 2), and olive oil from Saudi Arabia is above this toxicity threshold with a value of 7.861 mg/kg [91]. In the case of Spanish legislation, which establishes 10.0 mg/kg as the maximum permissible limit for Fe in edible vegetable oils (Table 2), Chinese walnut oil is above this limit with a value of 11.2 mg/kg [92].

It is necessary to indicate that overexposure to Fe, even in trace amounts and for prolonged periods of time, makes this heavy metal cause adverse risks to human health, such as risks of Parkinson's, Huntington's, Alzheimer's, cardiovascular diseases, Diabetes Mellitus, hyperkeratosis, pigmentation changes, kidney, liver and respiratory tract disorders, and neurological disorders [93].

Table 6. Results obtained from the presence of iron (Fe) in edible vegetable oils, expressed in mg/kg.

Types of Oils	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD) ¹	Limit of Quantification (LQ) ¹	Results (Range or Average Value) ¹	Region	Reference
Pequi oil ²	ICP-OES	0.02	0.07	1.05–9.64	China (Hangzhou, Zhejiang)	[92]
Walnut oil ²	ICP-OES	0.02	0.07	<LD–11.2	China (Hangzhou, Zhejiang)	[92]
Olive oil	ICP-OES	0.002	-	0.025–7.861	Arabia Saudi (Riad)	[91]

¹ The values present the decimal places provided by the authors or, failing that, approximated to three decimal places. ² Different varieties of walnut studied individually, such as pequi and walnut.

2.4. Presence of Antimony (Sb) Studies

One of the main problems that is currently arising in relation to heavy metals in food is their migration when they are present in plastic materials such as antimony (Sb).

Only two studies report the presence of this heavy metal in oils (Table 7). These studies do not focus on the migratory aspect, but instead focus on the analysis of the determination of different metallic traces present in oils. They only refer to the plastic container and mention that the samples for analysis were packaged in PET.

It is interesting to highlight the results obtained in this research to compare them with the maximum limit of specific migration of Sb established by the European Union at 0.04 mg/kg for plastic materials intended to come into contact with food [94]. Walnut oil, sweet almond oil, soybean oil, bitter almond oil, and coconut oil are above this toxicity threshold with values between 1.16 and 1.66 mg/kg [95]. This explains the need to continue deepening the study of trace metals such as Sb to elucidate, among other issues, whether they are in the food from the plastic packaging.

Table 7. Summary of data obtained from the presence of antimony (Sb) in edible vegetable oils.

Oils	Analytical Techniques	Limit of Detection (LD) ¹	Limit of Quantification (LQ) ¹	Results (Range or Average Value) ¹	Region	References
Walnut oil	ICP-OES	6.01×10^{-3}	0.025	1.26–1.66	Turkey	[95]
Sweet almond oil	ICP-OES	6.01×10^{-3}	0.025	1.06–1.60	Turkey	[95]
Soybean oil	ICP-OES	6.01×10^{-3}	0.025	1.24–1.47	Turkey	[95]
Bitter almond oil	ICP-OES	6.01×10^{-3}	0.025	1.02–1.47	Turkey	[95]
Coconut oil	ICP-OES	6.01×10^{-3}	0.025	1.16–1.42	Turkey	[95]
Extra virgin olive oil	ICP-MS	2.50×10^{-3}	0.500	7.00×10^{-5} – 4.50×10^{-4}	Italy	[96]

¹ The values present the decimal places provided by the authors or, failing that, approximated to three decimal places.

3. Challenges and Future Prospects

As a consequence of this review, different details were extracted to clarify the trend lines of the current studies focused on the presence of heavy metals in edible vegetable oils. Likewise, it was possible to demonstrate which countries are most interested, which metals are the most studied, and which analytical techniques are chosen for the determination and quantification of these metals, even though there is no clear predominance in the latter.

However, this review has also made it possible to show existing deficiencies in the investigation of the presence of these heavy metals in edible vegetable oils. These are considered as new technical challenges and new opportunities to be addressed in future researches:

Choice of a suitable chromatographic standard.

The current bibliography shows the use of different chromatographic techniques of atomic absorption or mass spectrometry, and their different couplings used for the determination of heavy metals. Each one shows advantages and disadvantages regarding its use, but there is no specific criterion regarding sensitivity and detection of these metals. This lack of criteria may be due to the diversity of previous extraction processes as well as anolyte extracting agents that, in combination with the different chromatographic techniques, broaden the range of possibilities for metal determination without a specific standard.

Current legislation is scarce and insufficient in relation to the presence of heavy metals in edible vegetable oils.

Taking Cd as an example, it was observed in this review as the heavy metal most analysed. However, there is currently no specific limit for this heavy metal established in international legislation for edible vegetable oils. In this regard, the most current regulation that deals with Cd is Commission Regulation (EU) 2021/1323 in which the limits established for oil seeds are annulled when they undergo an oil extraction and refining process. As it was possible to analyse in this study, different vegetable oils, whose process prior to commercialization was refining, have exceeded the established limits of toxicity marked for other heavy metals such as Pb. This implies that, despite the high toxicity for humans derived from prolonged intake, vegetable oils with a high Cd content may be being marketed and consumed. It is necessary to mention Pb at this point, whose selected results are matching or greatly exceeding the limit established by current legislation.

Therefore, the study of the presence of these metals in vegetable oils reveals the toxicity values found in the current bibliography, with the possible health conditions that these heavy metals can cause in humans, in order to be able to establish adequate toxicity thresholds.

Absence of migration studies of heavy metals to edible vegetable oils.

The heavy metal Sb, whose toxicity is high and its origin in food could be the result of packaging migration, lacks specific legislation regarding edible vegetable oils. The studies analysed so far are scarce and the existing ones do not take it into account as a migratory contaminant in edible vegetable oils. Taking into account, on the one hand, the ease of diffusion it has towards fatty foods and, on the other, that most of these oils are sold in PET containers, the study of the presence of these oils represents a challenge for future research into toxic traces such as of this heavy metal in vegetable oils for human consumption.

4. Conclusions

The present investigation examined the aspects related to the presence of heavy metals in edible vegetable oils. A global assessment was carried out to check those countries with the most consumers who, in turn, carry out a greater number of studies, these being Brazil, Turkey, China, Iran, and India.

The vegetable oils with the highest number of studies were found to be sunflower, olive, rapeseed, and corn oils and the heavy metals that have predominated are Cd, Pb, Cu, and Fe. In the case of Cd, being one of the most toxic heavy metals, it is the most analysed heavy metal and, despite this, there is currently no international legislation regulating its toxicity threshold in edible vegetable oils.

The predominant chromatographic techniques are ICP-OES/ICP-AES, FAAS, ICP-MS, and GF-AAS. However, the authors present different criteria for choosing the most appropriate technique or set of techniques for the determination of heavy metals.

Finally, the selected bibliography was reviewed to verify which studies contained the heavy metal Sb as a migration product from the packaging of oils. As a result, only two studies considered Sb as a heavy metal but not as a migratory product. In this sense, the current society could be exposed to these toxic contaminants without any restriction, taking into account, on the one hand, the ease of diffusion of these into fatty foods and, on the other hand, most of the oils studied are commercialized in PET containers.

This study has shed light on the new challenges facing research on the presence of contaminants in food and, more specifically, heavy metals in edible vegetable oils. Future prospects should aim at identifying the most effective and sensitive techniques detecting heavy metals in food, in the centralization of studies on migration contamination problems, and in the achievement of regulations limiting the heavy metals as shown in this study.

Author Contributions: Conceptualization, M.D.L.R. and P.G.-T.; methodology, P.G.-T. and M.D.L.R.; software, validation, and formal analysis, P.G.-T., J.G.P. and M.D.L.R.; investigation and data curation, M.D.L.R., P.G.-T. and J.G.P.; resources, P.G.-T. and M.D.L.R.; writing—original draft preparation, P.G.-T.; writing—review and editing, P.G.-T., J.G.P. and A.J.M.; supervision: M.D.L.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Research group “Bioprocesses” (TEP-138) of the Andalusia Regional Government (Spain).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: The authors acknowledge the Andalusia Regional Government (Spain) for its financial support to our research group “Bioprocesses” (TEP-138).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. FAO. Sustainable Development Goals. Available online: <https://www.fao.org/sustainable-development-goals/goals/goal-2/en/> (accessed on 14 January 2023).
2. FAO. New FAO Report Reveals Food Insecurity, Nutrition Problems in Europe and Central Asia. Available online: <https://www.fao.org/news/story/en/item/1070746/icode/> (accessed on 14 January 2023).
3. Ministerio de Salud; República de Chile. Reglamento Sanitario de Los Alimentos (D.T.O. 977/96). Available online: [https://www.minsal.cl/sites/default/files/files/DECRETO_977_96%20actualizado%20a%20Enero%202015\(1\).pdf](https://www.minsal.cl/sites/default/files/files/DECRETO_977_96%20actualizado%20a%20Enero%202015(1).pdf) (accessed on 17 January 2023).
4. Rosas, M.R. Contaminaciones Alimentarias. *Offarm* **2007**, *26*, 95–100.
5. Reyes, Y.C.; Vergara, I.; Torres, O.E.; Díaz, M.; González, E.E. Heavy Metals Contamination: Implications for Health and Food Safety. *Ing. Investig. Desarro.* **2016**, *16*, 66–77.
6. Du, C.; Li, Z. Contamination and Health Risks of Heavy Metals in the Soil of a Historical Landfill in Northern China. *Chemosphere* **2022**, *313*, 137349. [CrossRef] [PubMed]
7. Navia, D.P.; Ayala, A.A.; Villada, H.S. Interacciones Empaque-Alimento: Migración. *Rev. Ing. Univ. Medellín* **2014**, *13*, 99–113. [CrossRef]
8. Garcinuño, R. Contaminación de Los Alimentos Durante Los Procesos de Origen y Almacenamiento. *Aldaba* **2017**, *36*, 51–54. [CrossRef]
9. González Castro, M.I. Determinación de La Migración de Monómeros y Aditivos Plásticos de Envases Alimentarios. Ph.D. Thesis, Universidad de Granada, Granada, Spain, 2006.
10. Cooper, I. Plastics and Chemical Migration into Food. In *Chemical Migration and Food Contact Materials*; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, UK, 2007; pp. 228–250, ISBN 9781845690298.
11. Payán, L.; Poyatos, M.; Muñoz, L.; la Rubia García, M.D.; Pacheco, R.; Ramos, N. Study of the Influence of Storage Conditions on the Quality and Migration Levels of Antimony in Polyethylene Terephthalate-Bottled Water. *Food Sci. Technol. Int.* **2017**, *23*, 108201321769030. [CrossRef]
12. Cobos, R. El Polietilén Tereftalato (PET) Como Envase de Aguas Minerales. *Boletín Soc. Española Hidrol. Médica* **2016**, *31*, 179–190. [CrossRef]
13. Barnes, K.; Sinclair, R.; Watson, D. *Chemical Migration and Food Contact Materials*; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, UK, 2007.
14. Maluenda García, M.J. Perspectivas Favorables Para El Sector de Aceites Vegetales. Available online: <https://www.agrodigital.com/wp-content/uploads/2019/07/Aceitesvegetales19c.pdf> (accessed on 14 January 2023).
15. Wang, C.; Scott Buchanan, J.; Kliewer, W.R.; Qian, K. Water-Washing to Reduce Metals in Oils Extracted from Nannochloropsis Algae for Potential FCC Feedstock. *Fuel* **2015**, *155*, 63–67. [CrossRef]
16. Eshishan, N.; Sapawe, N. Performance Studies Removal of Chromium (Cr⁶⁺) and Lead (Pb²⁺) by Oil Palm Frond (OPF) Adsorbent in Aqueous Solution. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 21897–21904. [CrossRef]
17. Wuyke, H.; Oropeza, T.; Feo, L. Extraction Induced by Emulsion Breaking for the Determination of As, Co, Cr, Mn, Mo and Pb in Heavy and Extra-Heavy Crude Oil Samples by ICP-MS. *Anal. Methods* **2017**, *9*, 1152–1160. [CrossRef]
18. Galuch, M.B.; Piccioli, A.; Neto, E.; Fier, N.C.; Saldan, N.E.; Garcia, E. Microemulsion as Sample Preparation for Direct Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) Determination of Total Iron in Crude and Refined Vegetable Oils. *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, 748–756. [CrossRef]
19. Kamboh, M.A.; Memon, S.; Zardari, L.; Rashidi Nodeh, H.; Sherazi, S.T.; Yilmaz, M. Removal of Toxic Metals from Canola Oil by Newly Synthesized Calixarene-Based Resin. *Türk. J. Chem.* **2018**, *42*, 918–928. [CrossRef]
20. Valasques, G.; dos Santos, A.M.P.; de Souza, V.; Teixeira, L.; Alves, J.; de Jesus Santos, M.; dos Santos, W.; Bezerra, M. Multi-variate Optimization for the Determination of Cadmium and Lead in Crude Palm Oil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Extraction Induced by Emulsion Breaking. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104401. [CrossRef]
21. Narukawa, T.; Iwai, T.; Chiba, K. Simultaneous Speciation Analysis of Inorganic Arsenic and Methylmercury in Edible Oil by High-Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Talanta* **2020**, *210*, 120646. [CrossRef] [PubMed]

22. Seidi, S.; Alavi, L. Novel and Rapid Deep Eutectic Solvent (DES) Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction (HLLME) with Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) Detection for the Determination of Copper in Vegetables. *Anal. Lett.* **2019**, *52*, 2092–2106. [CrossRef]
23. Cerqueira, U.M.; Valasques, G.; Souza, C.; Araújo, S.; Bezerra, M.; Novaes, C. Extraction Induced by Emulsion Breaking for Ca, Fe, Mg, and Zn Determination in Edible Oils Using High-Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Anal. Methods* **2022**, *15*, 1–9. [CrossRef]
24. Soylak, M.; Koksak, M. Deep Eutectic Solvent Microextraction of Lead(II), Cobalt(II), Nickel(II) and Manganese(II) Ions for the Separation and Preconcentration in Some Oil Samples from Turkey Prior to Their Microsampling Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Microchem. J.* **2019**, *147*, 832–837. [CrossRef]
25. Zhao, B.; Zhang, J.; Ma, T.; Qiu, H.; Ma, S. Determination of Heavy Metal Elements in Different Vegetable Edible Oils in China. *Asian J. Chem.* **2017**, *29*, 937–939. [CrossRef]
26. Sorouraddin, S.; Farajzadeh, M.; Okhravi, T. Development of a New Method for Extraction and Preconcentration of Cadmium and Zinc Ions in Edible Oils Based on Heat-Induced Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction. *J. Iran. Chem. Soc.* **2019**, *16*, 1537–1543. [CrossRef]
27. Shariff, R.; Achary, A.; Pacquette, L.; Mittal, A.; Girdhar, R. Analytical Method Validation and Determination of Iron and Phosphorus in Vegetable Oil by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry with Microwave Assisted Digestion. *Anal. Lett.* **2018**, *51*, 1–15. [CrossRef]
28. Bakircioglu, D.; Topraksever, N.; Bakircioglu, Y. Separation/Preconcentration System Based on Emulsion-Induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Anal. Methods* **2015**, *8*, 2178–2184. [CrossRef]
29. Tokay, F.; Bağdat, S. Spectrometric Determination of Iron and Copper in Vegetable Oils after Separation with Schiff Base Impregnated Silica Gel Column: A Simple Approach for Eliminating the High Organic Matrix. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2015**, *50*, 2694–2699. [CrossRef]
30. Hassan, M.; Erbas, Z.; Alshana, U.; Soylak, M. Ligandless Reversed-Phase Switchable-Hydrophilicity Solvent Liquid-Liquid Microextraction Combined with Flame-Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Copper in Oil Samples. *Microchem. J.* **2020**, *156*, 104868. [CrossRef]
31. Bakota, E.L.; Winkler-Moser, J.K.; Dunn, R.O.; Liu, S.X. Heavy Metals Screening of Rice Bran Oils and Its Relation to Composition. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, *117*, 1452–1462. [CrossRef]
32. United States Department of Agriculture (USDA) Oilseeds: World Markets and Trade. Available online: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf> (accessed on 14 January 2023).
33. Albergamo, A.; Salvo, A.; Bua, G.; Bartolomeo, G.; Mangano, V.; Rotondo, A.; di Stefano, V.; di Bella, G.; Dugo, G. Chemical Characterization of a Variety of Cold-Pressed Gourmet Oils Available on the Brazilian Market. *Food Res. Int.* **2018**, *109*, 517–525. [CrossRef]
34. Almeida, J.; Anunciação, T.; Brandão, G.; Dantas, A.; Lemos, V.; Teixeira, L. Ultrasound-Assisted Single Drop Microextraction for the Determination of Cadmium in Vegetable Oils Using High-Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B Spectrosc.* **2015**, *107*, 159–163. [CrossRef]
35. Tokay, F.; Bağdat, S. Extraction of Nickel from Edible Oils with a Complexing Agent Prior to Determination by FAAS. *Food Chem.* **2016**, *197*, 445–449. [CrossRef]
36. Karimi, M.; Dadfarnia, S.; Haji Shabani, A.M.; Tamaddon, F.; Azadi, D. Deep Eutectic Liquid Organic Salt as a New Solvent for Liquid-Phase Microextraction and Its Application in Ligandless Extraction and Preconcentration of Lead and Cadmium in Edible Oils. *Talanta* **2015**, *144*, 648–654. [CrossRef] [PubMed]
37. Carneiro, A.; Carneiro, C.; Pires, L.; Teixeira, L.; Azcarate, S.; Dias, F. D-Optimal Mixture Design for the Optimization of Extraction Induced by Emulsion Breaking for Multielemental Determination in Edible Vegetable Oils by Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry. *Talanta* **2020**, *219*, 121218. [CrossRef]
38. Ennoukh, F.; Bchitou, R.; Mohammed, F.; Guillaume, D.; Hicham, H.; Bouhaouss, A. Study of the Effects of Extraction Methods on Argan Oil Quality through Its Metal Content. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *109*, 182–184. [CrossRef]
39. Gravel, I.; Galenko, M.; Shapovalova, D.; Kornilova, E.; Shapovalov, S. Sample Preparation for Determining Heavy-Metal Contents in Fatty Oils. *Pharm. Chem. J.* **2021**, *54*, 1–4. [CrossRef]
40. Lin, N.; Tang, F.; Liu, Y.; Shen, D.; Mo, R. Multielemental Analysis of Camellia Oil by Microwave Dry Ashing and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Lett.* **2015**, *48*, 150112114037002. [CrossRef]
41. González, N.; Marqués, M.; Nadal, M.; Domingo, J. Temporal Trend of the Dietary Exposure to Metals/Metalloids: A Case Study in Tarragona County, Spain. *Food Res. Int.* **2021**, *147*, 110469. [CrossRef] [PubMed]
42. Ampem, G.; le Gresley, A.; Grootveld, M.; de Mars, S.; Naughton, D.P. The Impact of Partial Oil Substitution and Trace Metal Ions on the Evolution of Peroxidation Products in Thermally Stressed Culinary Oils. *Food Chem.* **2022**, *375*, 131823. [CrossRef]
43. Leal, G.; Adolfo, F.; Maziero, M.; Nascimento, P.; Carvalho, L.; VIANA, C. Emulsion Breaking-Induced Extraction of Cd and Pb from Oily Dietary Supplements Followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Detection. *J. Food Compos. Anal.* **2022**, *112*, 104651. [CrossRef]

44. Almeida, J.; Santos, G.; Brandão, G.; Korn, M.D.G.; Teixeira, L. Multivariate Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction Using Doehlert Matrix for Simultaneous Determination of Fe and Ni in Vegetable Oils by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chem.* **2018**, *273*, 130–135. [CrossRef]
45. Torres, S.; Martínez, L.; Pacheco, P. Determination of Arsenic Species Distribution in Extra Virgin Olive Oils from Arsenic-Endemic Areas by Dimensional Chromatography and Atomic Spectroscopy. *J. Food Compos. Anal.* **2017**, *66*, 121–126. [CrossRef]
46. Baldo, M.; Stortini, A.; Oliveri, P.; Leardi, R.; Moretto, L.M.; Ugo, P. Electrochemical Preconcentration Coupled with Spectroscopic Techniques for Trace Lead Analysis in Olive Oils. *Talanta* **2019**, *210*, 120667. [CrossRef] [PubMed]
47. Lin, N.; Chen, Z.; Cheng, J.; Tang, F. Simultaneous Determination of Arsenic and Lead in Vegetable Oil by Atomic Fluorescence Spectrometry after Vortex-Assisted Extraction. *Anal. Lett.* **2017**, *50*, 2129–2138. [CrossRef]
48. Damak, F.; Asano, M.; Baba, K.; Suda, A.; Araoka, D.; Wali, A.; Isoda, H.; Nakajima, M.; Ksibi, M.; Tamura, K. Interregional Traceability of Tunisian Olive Oils to the Provenance Soil by Multielemental Fingerprinting and Chemometrics. *Food Chem.* **2019**, *283*, 656–664. [CrossRef] [PubMed]
49. Mirón, C.; Sánchez, R.; Prats, S.; Todolí, J. Total Polyphenol Content and Metals Determination in Spanish Virgin Olive Oils by Means of a Dispersive Liquid-Liquid Aerosol Phase Extraction Method and ICP-MS. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1094*, 34–46. [CrossRef]
50. Öner, M.; Bodur, S.; Demir, C.; Yazıcı, E.; Erarpat, S.; Bakirdere, S. An Effective and Rapid Magnetic Nanoparticle Based Dispersive Solid Phase Extraction Method for the Extraction and Preconcentration of Cadmium from Edible Oil Samples before ICP OES Measurement. *J. Food Compos. Anal.* **2021**, *101*, 103978. [CrossRef]
51. Haq, H.; Bibi, R.; Arain, M.; Safi, F.; Ullah, S.; Castro-Muñoz, R.; Boczkaj, G. Deep Eutectic Solvent (DES) with Silver Nanoparticles (Ag-NPs) Based Assay for Analysis of Lead (II) in Edible Oils. *Food Chem.* **2022**, *379*, 132085. [CrossRef] [PubMed]
52. Yao, L.; Liu, H.; Wang, X.; Xu, W.; Zhu, Y.; Wang, H.; Pang, L.; Lin, C. Ultrasound-Assisted Surfactant-Enhanced Emulsification Microextraction Using a Magnetic Ionic Liquid Coupled with Micro-Solid Phase Extraction for the Determination of Cadmium and Lead in Edible Vegetable Oils. *Food Chem.* **2018**, *256*, 212–218. [CrossRef] [PubMed]
53. Taghizadeh, S.F.; Rezaee, R.; Boskabady, M.; Mashayekhi Sardoo, H.; Karimi, G. Exploring the Carcinogenic and Non-Carcinogenic Risk of Chemicals Present in Vegetable Oils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2020**, *102*, 5756–5784. [CrossRef]
54. Zhuravlev, A.; Zacharia, A.; Gucer, S.; Chebotarev, A.; Arabadji, M.; Dobrynin, A. Direct Atomic Absorption Spectrometry Determination of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese, Lead and Zinc in Vegetable Oil and Fat Samples with Graphite Filter Furnace Atomizer. *J. Food Compos. Anal.* **2015**, *38*, 62–68. [CrossRef]
55. Manjusha, R.; Shekhar, R.; Kumar, S.J. Ultrasound-Assisted Extraction of Pb, Cd, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn from Edible Oils with Tetramethylammonium Hydroxide and EDTA Followed by Determination Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer. *Food Chem.* **2019**, *294*, 384–389. [CrossRef]
56. Adhami, K.; Asadolahzadeh, H.; Ghazizadeh, M. Preconcentration and Determination of Nickel (II) and Copper (II) Ions, in Vegetable Oils by [TBP] [PO₄] IL-Based Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Technique, and Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Food Compos. Anal.* **2020**, *89*, 103457. [CrossRef]
57. da Silva, A.F.; Papai, R.; Luz, M.S.; Gaubeur, I. Analytical Extraction Procedure Combined with Atomic and Mass Spectrometry for the Determination of Tin in Edible Oil Samples, and the Potential Application to Other Chemical Elements. *J. Food Compos. Anal.* **2021**, *96*, 103759. [CrossRef]
58. Özzeybek, G.; Şahin, İ.; Erarpat, S.; Bakirdere, S. Reverse Phase Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Coupled to Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry as a New Analytical Strategy for Trace Determination of Cadmium in Fish and Olive Oil Samples. *J. Food Compos. Anal.* **2020**, *90*, 103486. [CrossRef]
59. Olafisoye, O.B.; Fatoki, O.S.; Oguntibeju, O.O.; Osibote, O.A. Accumulation and Risk Assessment of Metals in Palm Oil Cultivated on Contaminated Oil Palm Plantation Soils. *Toxicol. Rep.* **2020**, *7*, 324–334. [CrossRef]
60. Luka, M.F.; Akun, E. Investigation of Trace Metals in Different Varieties of Olive Oils from Northern Cyprus and Their Variation in Accumulation Using ICP-MS and Multivariate Techniques. *Environ. Earth Sci.* **2019**, *78*, 578. [CrossRef]
61. Mohajer, A.; Norouzian Baghani, A.; Sadighara, P.; Ghanati, K.; Nazmara, S. Determination and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Imported Rice Bran Oil in Iran. *J. Food Compos. Anal.* **2019**, *86*, 103384. [CrossRef]
62. Mitić, M.; Pavlović, A.; Tošić, S.; Masković, P.; Kostić, D.; Mitić, S.; Kocić, G.; Mašković, J. Optimization of Simultaneous Determination of Metals in Commercial Pumpkin Seed Oils Using Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometry. *Microchem. J.* **2018**, *141*, 197–203. [CrossRef]
63. Mohebbi, M.; Heydari, R.; Ramezani, M. Determination of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn in Edible Oils Using Reversed-Phase Ultrasonic Assisted Liquid–Liquid Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. Chem.* **2018**, *73*, 30–35. [CrossRef]
64. Gunduz, S.; Akman, S. Investigation of Trace Element Contents in Edible Oils Sold in Turkey Using Microemulsion and Emulsion Procedures by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry. *LWT Food Sci. Technol.* **2015**, *64*, 1329–1333. [CrossRef]
65. European Union (EU). Commission Regulation (EU) 2021/1317 of 9 August 2021 Regulation (EC) No 1881/2006 as Regards Maximum Levels of Lead in Certain Foodstuffs. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R1317&from=EN> (accessed on 18 January 2023).
66. European Union (EU). Commission Regulation (EU) 2021/1323 of 10 August 2021 Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as Regards Maximum Levels of Cadmium in Certain Foodstuffs. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R1323&from=EN> (accessed on 18 January 2023).

67. Spain Export and Investment (ICEX). GB/T23347-2021. Recommended National Standard for Olive and Olive Pomace Oils Exported to the Chinese Market. Available online: https://www.sanidad.gob.es/profesionales/saludPublica/sanidadExterior/docs/China_GB23347-2021_NormaAceitesOlivayOrujo.pdf (accessed on 15 January 2023).
68. Spanish Government. Real Decreto 308/1983, de 25 de Enero, Por El Que Se Aprueba La Reglamentación Técnico-Sanitaria de Aceites Vegetales Comestibles. Available online: <https://www.boe.es/boe/dias/1983/02/21/pdfs/A04853-04858.pdf> (accessed on 18 January 2023).
69. FAO/WHO. 73rd Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) Meeting—Food Additives and Contaminants. Available online: <https://www.fao.org/documents/card/en/c/fb01686-b940-44c2-a077-1052740ad1c6/> (accessed on 15 January 2023).
70. EFSA. Cadmium in Food—Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. Available online: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2009.980> (accessed on 18 January 2023).
71. Codex Alimentarius. General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed. Available online: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B193-1995%252FCXS_193e.pdf (accessed on 15 January 2023).
72. OMS WHO. Guideline for Clinical Management of Exposure to Lead. Available online: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240037045> (accessed on 15 January 2023).
73. EFSA. Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Available online: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2010.1570> (accessed on 15 January 2023).
74. FAO. Standard for Named Vegetable Oils CXS 210-1999. Available online: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B210-1999%252FCXS_210e.pdf (accessed on 15 January 2023).
75. EFSA. Outcome of a Public Consultation on the Draft Scientific Opinion Of the EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) on Dietary Reference Values for Copper. Available online: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/sp.efsa.2015.EN-874> (accessed on 15 January 2023).
76. Yang, Q.; Li, Z.; Lu, X.; Duan, Q.; Huang, L.; Bi, J. A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Industrial and Agricultural Regions in China: Pollution and Risk Assessment. *Sci. Total. Environ.* **2018**, *642*, 690–700. [CrossRef]
77. Cruz, A.; Vique, C.; Tovar, M.; Martínez, M. Contenido de Plomo y Cadmio En Aceites de Girasol. *Grasas Aceites* **2001**, *52*, 229–234.
78. Ostrovska, S.; Myasoid, Y.; Kovtunenko, R.; Myakushko, V.; Chernenko, G.; Pismenetska, I.; Baklanov, V. Effect of Cadmium on Children's Health in Prenatal and Postnatal Periods of Development. *Ukrain's'kij Zhurnal Med. Biologii Sport.* **2021**, *6*, 414–422. [CrossRef]
79. McLaughlin, M.; Singh, B. *Cadmium in Soils and Plants*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1999; ISBN 978-94-010-5916-9.
80. Yang, Y.; Li, H.; Peng, L.; Chen, Z.; Zeng, Q. Assessment of Pb and Cd in Seed Oils and Meals and Methodology of Their Extraction. *Food Chem.* **2016**, *197*, 482–488. [CrossRef]
81. Ziarati, P.; Mirmohammad Makki, F.; Vambol, S.; Vambol, V. Determination of Toxic Metals Content Iranian and Italian Flavoured Olive Oil. *Acta Technol. Agric.* **2019**, *22*, 64–69. [CrossRef]
82. Karthik, D.; Vijayarekha, K. Chemometric Identification of a Few Heavy Metals, Pesticides and Plasticides in Edible Sunflower Oil for Health Risk Assessment. *Int. J. Food Prop.* **2018**, *21*, 1442–1448. [CrossRef]
83. Mohammed, F.; Guillaume, D.; Abdulwali, N.; Zabara, B.; Bchitou, R. Tin Content Is a Possible Marker to Discriminate Argan Oil Against Olive, Sesame, Mustard, Corn, Peanut, and Sunflower Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2019**, *121*, 1800180. [CrossRef]
84. Mabood, F.; Hadi, F.; Jan, A.; Ditta, A.; Islam, Z.; Siddiqui, M.; Ali, H.; el Sabagh, A. Assessment of Pb and Ni and Potential Health Risks Associated with the Consumption of Vegetables Grown on the Roadside Soils in District Swat, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Environ. Monit. Assess* **2022**, *194*, 906. [CrossRef] [PubMed]
85. Das, J.; Chakraborty, D.; Das, S.; Bhattacharjee, S.C.; Das, P.K. Physicochemical Parameters and Heavy Metal Content in Soybean Oil from Bangladesh. *Pak. J. Nut.* **2016**, *15*, 565–571. [CrossRef]
86. Wroniak, M.; Rekas, A. A Preliminary Study of PCBs, PAHs, Pesticides and Trace Metals Contamination in Cold-Pressed Rapeseed Oils from Conventional and Ecological Cultivations. *J. Food Sci. Technol.* **2017**, *54*, 1350–1356. [CrossRef]
87. Vallieres, C.; Holland, S.; Avery, S. Mitochondrial Ferredoxin Determines Vulnerability of Cells to Copper Excess. *Cell Chem. Biol.* **2017**, *24*, 1228–1237.e3. [CrossRef]
88. Trindade, A.S.N.; Dantas, A.F.; Lima, D.C.; Ferreira, S.L.C.; Teixeira, L.S.G. Multivariate Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction for Determination of Cu, Fe, Ni and Zn in Vegetable Oils by High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chem.* **2015**, *185*, 145–150. [CrossRef]
89. Szyzewski, P.; Frankowski, M.; Ziola-Frankowska, A.; Siepak, J.; Szyzewski, T.; Piotrowski, P. A Comparative Study of the Content of Heavy Metals in Oils: Linseed Oil, Rapeseed Oil and Soybean Oil in Technological Production Processes. *Arch. Environ. Prot.* **2016**, *42*, 37–40. [CrossRef]
90. Drosaki, E.; Anthemidis, A.N. A Novel Automatic Flow-Batch Extraction Induced by Emulsion Breaking Platform for on-Line Copper Determination in Edible Oil Samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta* **2022**, *244*, 123423. [CrossRef]
91. Alrajhi, I.M.; Idriss, H. Concentration of Trace Metals in Some Major Edible Oils of Riyadh. *Rev. Int. Contam. Ambient* **2020**, *36*, 977–984. [CrossRef]
92. Ni, Z.; Chen, Z.; Yu, Q.; Sun, X.; Tang, F. Microwave-Assisted Digestion for Trace Elements Analysis of Tree Nut Oil: Evaluation of Residual Carbon Content. *Spectrosc. Lett.* **2018**, *51*, 518–523. [CrossRef]

93. Ghosh, G.C.; Khan, M.J.H.; Chakraborty, T.K.; Zaman, S.; Kabir, A.H.M.E.; Tanaka, H. Human Health Risk Assessment of Elevated and Variable Iron and Manganese Intake with Arsenic-Safe Groundwater in Jashore, Bangladesh. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 5206. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
94. European Union (EU). Commission Regulation (EU) 2020/1245 of 2 September 2020 Amending and Correcting Regulation (EU) No 10/2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R1245&from=en> (accessed on 19 January 2023).
95. Karasakal, A. Determination of Trace and Major Elements in Vegan Milk and Oils by ICP-OES After Microwave Digestion. *Biol. Trace. Elem. Res.* **2020**, *197*, 683–693. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
96. Astolfi, M.L.; Marconi, E.; Vitiello, G.; Massimi, L. An Optimized Method for Sample Preparation and Elemental Analysis of Extra-Virgin Olive Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Food Chem.* **2021**, *360*, 130027. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

9.2 PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- Simposium Científico Técnico Expoliva 2022 (Comunicación)

Estudio sobre la degradación de envases de PET y su relación con las características físico-químicas y sensoriales de dos aceites de oliva vírgenes extra. Aplicación de técnicas FTIR.

Juan G. Puentes Campos^{1*}, Pablo González-Torres¹, Antonio J. Puentes Campos², Francisca M. Morillas-Gutiérrez¹, Sebastián Sánchez Villasclaras¹, Alberto J. Moya López¹, M. Dolores La Rubia García^{1*}.

¹Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén.

²Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y de Montes (ETSIAM), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales s/n, 14080, Córdoba (España).

*Autores correspondientes: jpuentes@ujaen.es y mdrubia@ujaen.es

- Simposium Científico Técnico Expoliva 2023 (Póster)

Estudio de la migración de antimonio en aceites de oliva envasados en PET. Procesos de degradación y su influencia en las características físico-químicas y sensoriales.

Pablo González-Torres^{1*}, Lidia Cruz-Fuentes¹, Juan G. Puentes-Campos², M. Dolores La Rubia^{1*}.

¹Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén.

²Instituto Universitario de Investigación del Olivar y del Aceite de Oliva, Parque Científico y Tecnológico GEOLIT, Universidad de Jaén, 23620, Mengíbar (Jaén).

*Autores correspondientes: pgt00002@red.ujaen.es y mdrubia@ujaen.es

- V Congreso Internacional sobre Aceites de Oliva, Olivar y Salud. Instituto Universitario de Investigación en Olivar y Aceites de Oliva (INUO) 2024 (Póster)

Impacto del envase de PET en la seguridad alimentaria y calidad de los aceites de oliva

Pablo González-Torres^{1*}, Ángeles García-Ruiz¹, M. Dolores La Rubia^{1,2*}.

¹Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén.

²Instituto Universitario de Investigación del Olivar y del Aceite de Oliva, Parque Científico y Tecnológico GEOLIT, Universidad de Jaén, 23620, Mengíbar (Jaén).

*Autores correspondientes: pgt00002@red.ujaen.es y mdrubia@ujaen.es

Estudio sobre la degradación de envases de PET y su relación con las características físico-químicas y sensoriales de dos aceites de oliva vírgenes extra. Aplicación de técnicas FTIR.

Juan G. Puentes Campos¹, Pablo González-Torres¹, Antonio J. Puentes Campos², Francisca M. Morillas-Gutiérrez¹, Sebastián Sánchez Villasclaras¹, Alberto J. Moya López¹, M. Dolores La Rubia García¹.

¹Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén.

²Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y de Montes (ETSIAM), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales s/n, 14080, Córdoba (España).

Autores correspondientes: jpuentes@ujaen.es y mdrubia@ujaen.es

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el concepto de Seguridad Alimentaria ha evolucionado para adaptarse a los desafíos a los que se enfrenta la sociedad del siglo XXI. La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), en la Cumbre Mundial sobre Alimentación en el año 1996, define Seguridad Alimentaria como el momento en que "todas las personas tienen, en todo momento, acceso físico, social y económico a alimentos suficientes, inocuos y nutritivos que satisfacen sus necesidades energéticas diarias y preferencias alimentarias para llevar una vida activa y sana" (FAO, 2011).

En este proceso evolutivo, se ha observado un incremento en la producción y en el uso de plásticos, alcanzándose los 348 millones de toneladas métricas a nivel mundial en el año 2017 (Rein, S. et al., 2020). Sólo en Europa, la producción de plásticos fue de 62 millones de toneladas métricas en el año 2018 (PlasticEurope, 2019). El envase plástico se ha convertido en uno de los materiales más utilizados por la industria alimentaria, ya que ha permitido mejorar el almacenamiento, la manipulación, el transporte y la conservación de los alimentos (Stoica M. et al., 2020).

Uno de los materiales plásticos más utilizados para la fabricación de estos envases es el polietilén tereftalato (PET). Éste se obtiene de la reacción de policondensación que tiene lugar entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. En los últimos años, su producción mundial se estima en los 12 millones de toneladas métricas y ha crecido como material de envase alimentario superando al policloruro de vinilo (PVC) y al vidrio debido a su inocuidad y manejabilidad, respectivamente (Cobos R., 2016).

Dentro de los principales inconvenientes que presentan estos envases, se encuentra la migración. Éste es un proceso químico que está basado en la transferencia de materia entre dos medios de diferentes compuestos (Cobos R., 2016). Los compuestos principales que pueden migrar del envase plástico al alimento son el formaldehído, el acetaldehído y el antimonio, aunque existen otros compuestos tales como los ftalatos, que se utilizan como plastificantes para mejorar la suavidad, flexibilidad, durabilidad, longevidad y trabajabilidad de estos envases (Jayaweera M. et al., 2020).

Concretamente, los aceites vegetales envasados en PET han aumentado exponencialmente hasta la actualidad. Sin embargo, las grasas al igual que el agua, presentan una mayor superficie de contacto con el plástico, por lo que existe una preocupación desde el punto de vista de la salud, al existir un riesgo mayor de contaminación por el fenómeno de migración. Además de los problemas de toxicidad de los compuestos derivados del plástico, los factores de tiempo y temperatura afectan significativamente a los parámetros fisicoquímicos que tienen relación con la estabilidad de los aceites (Mousavi Khaneghah A., et al., 2015).

Entre los aceites vegetales comestibles que cuentan con mayor estabilidad por su alto contenido en antioxidantes, se encuentra el aceite de oliva virgen extra (AOVE). La importancia

del AOVE es conocida porque es uno de los principales componentes de la Dieta Mediterránea. Sus beneficios están relacionados con la protección frente a enfermedades crónicas y degenerativas, diferentes tumores y antienvjecimiento. Las condiciones de conservación del AOVE juega un papel fundamental en la preservación de sus propiedades y su vida útil. Hoy en día, el envase más extendido para la comercialización del AOVE es el vidrio. No obstante, se considera como alternativa al PET por sus características (Rizzo V., *et al.*, 2013).

El presente estudio se ha llevado a cabo con el objetivo de identificar los posibles cambios en las características físico-químicas y sensoriales en muestras de AOVE envasadas en PET, así como degradación de los compuestos que forman el envase, utilizando la técnica FTIR-MIR, tras someterse a determinados tratamientos de tiempo y temperatura.

METODOLOGÍA

Muestra. Las muestras de aceite de oliva virgen extra envasadas en PET, de 1 dm³, se adquirieron en los lineales de dos supermercados nacionales, correspondiendo ambos a sus respectivas marcas blancas. Se han seleccionado las botellas respetando la homogeneidad de lote. Una vez adquiridas, se trasladaron a las dependencias del Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales (Universidad de Jaén), donde fueron etiquetadas de cara a los subsiguientes tratamientos y directamente fueron sometidas a los mismos.

Tratamiento. Para estudiar el fenómeno de deterioro del material de PET, se modificaron dos variables capaces de controlar esta operación: tiempo de almacenamiento y temperatura. Así pues, los ensayos consistieron en aplicar, al alimento envasado, tratamientos térmicos y de tiempo de almacenamiento (en estufa), por duplicado, donde la temperatura se modificó entre 40 y 60 °C, y el tiempo de almacenamiento entre 2 y 3 semanas.

Las muestras se codificaron como M1 y M2. La codificación de los tratamientos fue la siguiente: C: control, T1: tratamiento realizado a 40 °C y 2 semanas de duración, T2: 40 °C durante 3 semanas, T3: 60 °C y 2 semanas T3 y, por último, T4: tratamiento realizado a 60 °C y 3 semanas.

Tras la finalización de los tratamientos, los aceites se vacían y se almacenan en botes de vidrio color topacio y se mantienen al abrigo de la luz y a temperatura controlada de 1 °C hasta su caracterización. Las botellas PET se preparan para su análisis por FTIR, mediante corte de trozos de unos 9 cm², de la misma zona del envase en todos los casos.

Análisis FTIR-MIR. Se ha utilizado un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Vertex 70, de Bruker (Alemania), trabajando en IR medio (MIR). Contiene dos fuentes prealineadas que se controlan automáticamente mediante el software denominado: Cerámica MIR/FIR de muy alta estabilidad y alta intensidad refrigerada por aire, ubicada en un compartimento cerrado e independiente y Tungsteno para NIR/VIS refrigerada por aire. Se ha utilizado un detector DLaTGS con ventana de KBr para MIR, refrigerado por aire. El rango de respuesta se ha fijado entre 4000 a 400 cm⁻¹. El método tiene una resolución de 4 cm⁻¹ con un simple *scan-time* de 64 *scans* en modo absorbancia. Se ha empleado la técnica de muestreo por reflectancia total atenuada o ATR, ATR con cristal de diamante, denominado Platinum ART de Bruker (Alemania), con soporte del cristal de acero inoxidable y control de presión. Se ha marcado el rango espectral barrido entre 4000 a 400 cm⁻¹. Se han analizado dos puntos por muestra de material. Para el procesado de los espectros se ha utilizado el software OPUS viewer 7.

Caracterización de los aceites. Se ha determinado el grado de acidez, índice de peróxidos, absorbancia en el ultravioleta (K_{232} , K_{270}) y análisis sensorial siguiendo las metodologías descritas en el Reglamento (CEE) N 2568/91 en su versión consolidada.

Los pigmentos fotosintéticos se determinaron siguiendo el método propuesto por Minguez *et al.* (1991), que consiste en la medida de la absorbancia de una muestra a la longitud de onda de máxima absorción para el componente deseado, feofitina α (clorofilas) y luteolina (carotenos).

Los compuestos fenólicos totales se analizaron a partir de una modificación del método descrito por Vázquez-Roncero *et al.* (1973), cuyo fundamento reside en aplicar el reactivo de Folin-Ciocalteu.

La estabilidad oxidativa se determinó utilizando un equipo Metrohm, modelo Rancimat 743, que dispone de 8 puestos de ensayo simultáneo. El equipo se controla mediante un ordenador Hewlett-Packard, modelo Cn x 9000, a través de un software denominado Rancimat. Se programó un flujo de aire de $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y una temperatura de ensayo de $98 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tocoferoles. Se determinó el vitámero α -tocoferol. Se utilizó un HPLC Shimadzu equipado con detector de fluorescencia, modelo Shimadzu RF20A, programando a una longitud de onda de excitación de 290 nm y 330 nm de emisión. Dispone de inyector automático, modelo Sil-20 Acht, y cámara de refrigeración donde se inserta un automuestreador en el que se cargan los viales. Se usa como fase móvil propan-2-ol al 0,5% en n-hexano (v/v), con un flujo de $0,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, impulsado a través de una bomba de elución, modelo LC20AD Shimadzu. La columna analítica utilizada es una Supelcosil LC-Si ($250 \times 4,0 \text{ mm}$) de $5 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula. La temperatura del horno se fija en $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El volumen de muestra inyectado fue de $20 \mu\text{l}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación del material. Se analizaron los espectros obtenidos por análisis mediante FTIR-MIR de las muestras de PET procedentes de las botellas de aceite control y de las sometidas a los distintos tratamientos de temperatura y tiempo de almacenamiento. Para la lectura de los espectros se utilizó la biblioteca de bandas del software Opus 7 y la descripción de bandas del espectro FTIR para PET de Chen *et al.*, (2012).

Para la medición del estado de degradación del PET, ciertos autores han empleado el índice de carbonilo, Chelliah *et al.*, (2017). En este estudio, y con el mismo objetivo, se ha optado por medir el área bajo el pico equivalente y correspondiente a la presencia más representativa de enlaces carbonilo (número de onda: 1714 cm^{-1} – zona de estiramiento de los enlaces carbonilo, Chen *et al.*, 2012), Figura 1. En este caso puede verse una tendencia proporcional al aumento de los parámetros de ensayo. Por lo que se puede decir que, para ambas muestras (M1 y M2) aumentos de la temperatura y tiempo de exposición deterioraran el material en mayor medida, efecto también observado por Escudero (2019).

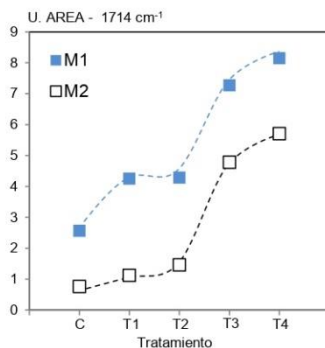


Figura 1. Área de pico correspondiente a un número de onda de 1714 cm^{-1} . C (Control), T1 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$ -2 semanas), T2 ($40 \text{ }^\circ\text{C}$ -3 semanas), T3 ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ -3 semanas), T4 ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ -3 semanas) para las muestras M1 y M2.

Si se observan los espectros de las muestras M2 y M1, Figura 2 y 3 respectivamente, puede verse justificada la alteración estructural del material, observando la misma tendencia comentada anteriormente para los enlaces $\text{C}=\text{O}$ (1714 cm^{-1}), que ahora puede verse

representada gráficamente gracias a la superposición de espectros, Figura 2 (muestra M2), o por apilado, Figura 3 (muestra M1). Otros picos de interés son los correspondientes a números de onda 2960, 2918 y 2857 cm^{-1} , zona de estiramiento de grupos CH_2 , Chen *et al.*, 2012. Tras el pico ya comentado a 1714 cm^{-1} , se encuentran los situados a 1579 y 1504 cm^{-1} , coincidiendo con la zona de estiramiento de anillo aromático. A continuación se encuentran dos picos, 1570 y 1560 cm^{-1} , referidos a la flexión del metilenglicol. El pico de 1409 cm^{-1} , se relaciona con el estiramiento del esqueleto aromático. Los situados a 1372 y 1341 cm^{-1} , coinciden con la zona de vibraciones del metilenglicol y etilenglicol. A 1243 y 1094 cm^{-1} se observa un pico de alta intensidad relacionado con el estiramiento del grupo éster (Strain *et al.*, 2015). Los picos con un número de onda 1175 y 1120 cm^{-1} , indican la presencia de anillos aromáticos sustituidos (1,4). El estiramiento en plano de los enlaces C-H puede observarse en el pico a 1020 cm^{-1} . El estiramiento del enlace C-O se aprecia a 962 cm^{-1} . Tras este aparecen picos relacionados con el balanceo del metilenglicol (848 - 895 cm^{-1}). El último de los picos identificados es el situado a un número de onda de 725 cm^{-1} , donde se aprecia flexión fuera del plano de la unión C-H, Chen *et al.*, 2012.

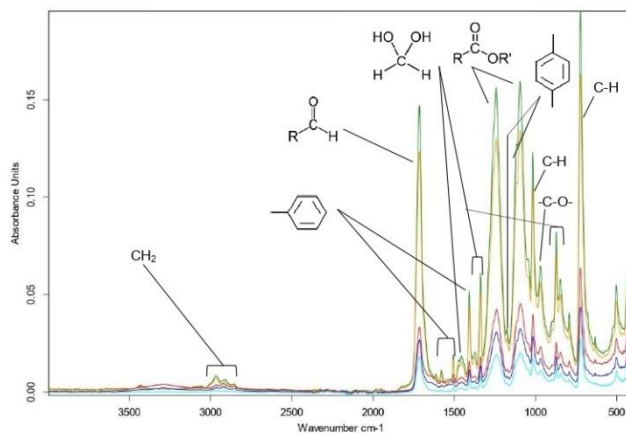


Figura 2. Espectros correspondiente a la muestra M2. Control ●, T1 ●, T2 ●, T3 ● y T4 ●.

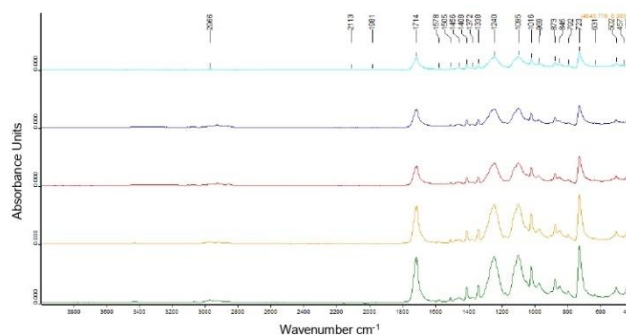


Figura 3. Espectros correspondiente a la muestra M1. Control ●, T1 ●, T2 ●, T3 ● y T4 ●.

Caracterización I. Parámetros físico-químicos. En cuanto al grado de acidez de las muestras, puede verse, Tabla 1, una tendencia positiva a favor del tratamiento realizado a 60 °C durante 3 semanas (T4), es decir, a favor de las condiciones más severas. Aun así, estadísticamente solo se encontraron diferencias significativas en el caso de la muestra M2, aunque M1 está muy cerca del nivel de significancia. Este tipo de tendencia está de acuerdo con las observaciones realizadas por Escudero (2019). En cualquier caso, ambas muestras están dentro de los límites normativos para los aceites de oliva vírgenes extra (Reglamento (CEE) N 2568/91). El índice de peróxidos tiende a aumentar en consonancia con el grado de acidez, aunque de manera muy leve, tanto que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos. Según los valores de este parámetro ambos aceites estarían clasificados como vírgenes extra (Reglamento (CEE) N 2568/91). Los estudios consultados muestran contradicciones en el comportamiento de este parámetro, sobre todo en relación a técnica o equipo utilizado para la aplicación de los tratamientos térmicos, Adrover *et al.*, (2012) y Albi *et al.* (1997). Esta misma tendencia sigue el k_{232} , para el que igualmente, puede afirmarse que no existen diferencias significativas. Ambas muestras se clasificarían como virgen extra, tanto en el caso del control, como en los 4 tratamientos (Reglamento (CEE) N 2568/91). En el caso del K_{270} puede verse como la muestra M2 no podría ser clasificada como virgen extra ($\leq 0,22$), ni virgen ($\leq 0,22$), (Reglamento (CEE) N 2568/91), tampoco el control, lo que indica cierta degradación de este aceite. Se trataría, por tanto, de un aceite que ha sufrido un proceso de degradación intenso. Ahora bien, en ambos casos se trata de un parámetro que se ve afectado significativamente por los tratamientos, mostrando un incremento a medida que las condiciones de los tratamientos se hacen más severas, efecto observado también por Escudero (2019).

Tabla 1. Caracterización físico-química.

Muestra	Tratamiento	G. Acidez, %	I. Peróxidos, mEq O ₂ kg ⁻¹	k_{232}	k_{270}
M1	Control	0,149±0,004	7,414±0,167	1,769±0,036	0,144±0,011
M1	T1	0,157±0,003	7,331±0,280	1,784±0,029	0,177±0,005
M1	T2	0,169±0,006	7,368±0,221	1,797±0,049	0,193±0,018
M1	T3	0,160±0,004	7,823±0,229	1,818±0,008	0,208±0,014
M1	T4	0,178±0,004	8,168±0,161	1,907±0,024	0,233±0,007
p-valor ($\alpha=0,05$)		0,058	1,268	0,134	0,0345
Estadístico t		2,629	0,274	1,877	3,152
M2	Control	0,240±0,005	7,874±0,292	2,202±0,046	0,354±0,012
M2	T1	0,247±0,009	7,602±0,155	2,185±0,013	0,401±0,004
M2	T2	0,258±0,006	7,432±0,152	2,233±0,020	0,423±0,009
M2	T3	0,251±0,005	8,282±0,473	2,250±0,018	0,426±0,007
M2	T4	0,262±0,007	8,748±0,426	2,343±0,029	0,453±0,003
p-valor ($\alpha=0,05$)		0,041	0,477	0,220	0,026
Estadístico t		2,965	0,658	1,454	3,465

Caracterización II. La estabilidad oxidativa de los aceites de oliva vírgenes está directamente relacionada con el perfil de ácidos grasos y el contenido en antioxidantes como pueden ser ciertos compuestos fenólicos, los tocoferoles y los pigmentos fotosintéticos, Pastrana (2016). Los valores obtenidos, Tabla 2, están de acuerdo con la bibliografía, Gómez-Alonso *et al.*, (2007), Nieto *et al.*, (2010), aunque el contenido en α -tocoferol estaría por debajo de los resultados obtenido por Beltrán *et al.*, (2005). Se ha determinado la estabilidad oxidativa utilizando un equipo Metrohm, modelo Rancimat 743, este parámetro puede relacionarse con la vida útil o fecha de consumo preferente de un aceite, Mateos *et al.*, (2006). Puede observarse una tendencia inversa a los tratamientos más intensos para las dos muestras tratadas, aunque estadísticamente existe diferencia entre los tratamiento solo en el caso de M1, si bien M2 está cerca del valor umbral para aceptar diferencias. En las demás determinaciones: compuestos fenólicos totales, α -tocoferol y pigmentos fotosintéticos, se aprecian las mismas tendencias

decrecientes, lo que indica que los tratamientos ensayados tienen un efecto negativo sobre estos parámetros relacionados con la estabilidad oxidativa.

Tabla 2. Caracterización en estabilidad oxidativa, compuestos fenólicos totales, α -Tocoferol y pigmentos clorofílicos.

Muestra	Tratamiento	E.O. Inducción, h	CFT, mg/kg	α -Tocoferol, mg/kg	Clorofilas, mg/kg	Carotenos, mg/kg
M1	Control	69,13±0,52	459,85±13,90	131,39±0,73	33,16±0,28	5,17±0,06
M1	T1	67,87±0,52	476,40±0,51	122,49±18,48	32,69±0,54	5,05±0,12
M1	T2	66,06±0,44	459,12±6,20	123,68±13,70	32,56±0,24	4,97±0,04
M1	T3	66,21±0,18	445,28±7,33	124,13±14,07	29,21±0,09	4,48±0,08
M1	T4	65,73±0,40	415,29±6,76	118,88±18,31	27,75±0,20	4,50±0,04
p-valor ($\alpha=0,05$)		0,0304	0,445	0,0234	0,127	0,225
<i>Estadístico t</i>		-3,285	-0,846	-3,569	-1,919	-1,432
M2	Control	64,41±0,63	433,55±11,51	126,47±13,57	20,11±0,31	3,34±0,18
M2	T1	63,31±0,66	399,94±19,61	114,93±16,48	20,71±0,24	3,43±0,03
M2	T2	57,31±0,42	383,74±6,86	108,82±5,53	19,77±0,20	3,07±0,05
M2	T3	57,30±1,94	372,76±7,29	106,94±0,30	17,95±0,08	2,84±0,00
M2	T4	56,56±0,26	363,50±12,38	104,23±1,61	16,94±0,05	2,62±0,03
p-valor ($\alpha=0,05$)		0,051	0,0253	0,0231	0,0838	0,136
<i>Estadístico t</i>		-2,755	-3,481	-3,584	-2,291	-1,865

E.O. (estabilidad oxidativa), CFT (compuestos fenólicos totales).

Caracterización III. Análisis sensorial. Para la evaluación organoléptica de los dos aceites, se ha seguido la metodología dispuesta en el R. (CEE) n° 2.568/91 consolidado. Es este, se recoge la clasificación de los aceites de oliva, que se distribuyen en las distintas categorías en función de la mediana de los defectos y de la mediana del atributo frutado. En la Tabla 3, se muestran los valores de las medianas para los atributos y defectos considerados en cada tratamiento. Se comprobó cómo sensorialmente todas las muestras pierden su clasificación de "virgen extra" o "virgen", pasando a "virgen" e incluso a "lampante" en los casos de los tratamientos T3 y T4. Cabe destacar como el control del aceite M2 fue caracterizado como virgen, ya que presentó defecto de avinado. Este defecto se define (R. (CEE) n° 2.568/91) como: "flavor característico de algunos aceites que recuerda al vino o vinagre". Es debido fundamentalmente a un proceso fermentativo aerobio de las aceitunas o de los restos de pasta de aceitunas en capachos que no han sido limpiados adecuadamente, lo que da lugar a la formación de ácido acético, acetato de etilo y etanol. Esta definición justifica que a 60 °C haya desaparecido o esté por debajo del umbral de percepción por parte del/de la catador/a. En consonancia, a medida que los tratamientos son más severos, puede verse como aumentan los defectos rancio ("flavor de los aceites que han sufrido un proceso oxidativo intenso", R. (CEE) n° 2.568/91) y basto ("sensación buco-táctil densa y pastosa producida por algunos aceites viejos", R. (CEE) n° 2.568/91), defecto que podría estar relacionado con un aumento de la viscosidad por migración de componentes del PET. Otros defectos percibidos por los catadores, pero no con representatividad suficiente han sido: moho, quemado y lubricante; este último podría estar relacionado con sensación olfativa típica del plástico.

Tabla 3. Análisis Sensorial. Medianas de los atributos y defectos.

Muestra	Tratamiento	Frutado	Amargo	Picante	Avinado	Rancio	Basto	Clasificación
M1	Control	3,10±0,18	2,65±0,18	3,50±0,29	nd	nd	nd	Virgen extra
M1	T1	2,25±0,09	2,45±0,25	3,15±0,26	nd	1,85±0,22	0,80±0,34	Virgen
M1	T2	2,20±0,21	2,30±0,30	3,00±0,42	nd	2,25±0,34	1,10±0,52	Virgen
M1	T3	nd	0,70±0,34	1,15±0,56	nd	3,35±0,31	1,90±0,70	Lampante
M1	T4	nd	nd	nd	nd	3,80±0,25	2,80±1,00	Lampante
p-valor ($\alpha=0,05$)		0,034	0,063	0,060	-	0,028	0,026	-
Estadístico t		-2,497	-1,932	-1,979	-	3,385	2,756	-
M2	Control	2,00±0,09	2,90±0,24	4,25±0,43	2,25±0,29	nd	nd	Virgen
M2	T1	1,20±0,19	2,55±0,37	2,50±0,16	2,55±0,34	1,25±0,17	2,40±1,02	Virgen
M2	T2	1,45±0,16	2,15±0,21	2,55±0,30	2,30±0,24	1,75±0,45	2,15±1,06	Virgen
M2	T3	nd	1,00±0,25	1,50±0,42	nd	2,45±0,38	2,75±1,19	Lampante
M2	T4	nd	nd	0,50±0,41	nd	3,95±0,20	3,25±1,15	Lampante
p-valor ($\alpha=0,05$)		0,028	0,046	0,033	0,114	0,023	0,019	-
Estadístico t		-2,668	-2,202	-3,191	-1,426	2,874	3,775	-

CONCLUSIÓN

El uso de polietilén-tereftalato (PET) en el envasado de alimentos tiene, como los demás materiales existentes para este fin, ventajas e inconvenientes. A este respecto, se ha comprobado como ciertas condiciones térmico-temporales pueden acelerar la degradación de este material. Por consiguiente, debe hacerse hincapié en la necesidad de monitorizar adecuadamente los lotes de producto a lo largo de las redes de distribución y también el producto una vez se ha ubicado en los lineales de los comercios. Puede concluirse, que las condiciones ensayadas afectan no solo a la calidad físico-química y sensorial del producto, sino también a la calidad nutricional en lo que respecta a un detrimento de la potenciación del AOVE como alimento funcional.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los catadores que han colaborado realizando el análisis sensorial de las muestras de este trabajo.

Los autores agradecen la financiación al Máster en Avances en Seguridad de los Alimentos (Universidad de Jaén) y el apoyo técnico de los CICT de la Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER).

REFERENCIAS

- Adrover-Obrador S., Comas F., Dalmau M.E., González-Centeno M.R., Rosselló C. Garau M.C., Femenia A., Influencia de los tratamientos térmicos sobre las propiedades físicoquímicas del aceite de oliva virgen extra. En: S. Adrover-Obrador *et al.*: Libro de Actas del VII Congreso Español de Ingeniería de Alimentos (CESIA). Edita CESIA. Ciudad Real. 84. ISBN: 978-84-695-4196-8 (2012).
- Albi T., Lanzón A., Guinda A., Pérez-Camino M.C., León M., Microwave and conventional heating effects on some physical and chemical parameters of edible fats. *J. Agric. Food Chem.* 45, 8, 3000-3003 (1997).
- Beltrán G., Aguilera M.P., Del Río C., Sánchez S., Martínez L., Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chem.* 89, 207-215 (2005).
- Chelliah A., Subramaniam M., Gupta R., Gupta A. (2017). Evaluation on the thermos-oxidative degradation of PET using prode. *Indian J Sci Technol.* 10, 6, 1-5. ISSN: 0974- 6846 (2017).
- Chen Z., Hay J.N., Jenkins M.J., FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization, *Eur Polym J*, 48, 1586-1610 (2012).

- Cobos R., El polietilén tereftalato (PET) como envase de aguas minerales. *Boletín de la Sociedad Española de Hidrología Médica*. 31(2), 179-190. (2016)
- FAO. Una introducción a los conceptos básicos de la seguridad alimentaria. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). Recuperado de: www.fao.org/3/a/a936s/al936s00.pdf (2011).
- Gómez-Alonso S., Mancebo-Campos V., Salvador M.D., Fregapane G., Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *Food Chem.* 100, 36-42 (2007).
- Jayaweera M., Perera H., Bandara N., Danushika G., Gunawardana B., Somaratne C., Manatunge J., Zoysa K. y Thathsara T., Migration of phthalates from PET water bottle in events of repeated uses and associated risk assessment. *Environ Sci Pollut.* 27, 39149-39163. (2020).
- Minguez M.I., Rejano L., Gandul B., Sánchez A.H., Garrido J., Colour pigment correlation in virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68, 332-336. (1997).
- Mousavi Khaneghah, A., Shoeibi, S., Limbo, S., Hosseini, H. y Akbarirad, H. (2015). Study of the effect of fatty acids profile on overall migration from PET into different types of oil. *Int Food Res J.* 22(5), 1888-1893.
- Nieto L., Hodaifa G., Lozano J.L., Changes in phenolic compounds and Rancimat stability of olive oils from varieties of olives at different stages of ripeness. *J Sci Food Agric*, 90, 2393-2398 (2010).
- Escudero P.A., Estudios de migración en aceites de oliva virgen extra, envasado en PET. Tesis Doctoral. Dpto. Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad de Jaén. (2019).
- Pastrana L., Análisis de la calidad del aceite de oliva virgen: relación entre la estabilidad oxidativa y la composición fenólica. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Sevilla (Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Instituto de la Grasa), Sevilla. (2016).
- PlasticEurope. Plásticos. Situación en 2019. Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/newsroom/neuigkeiten/plasticos-situacion-en-2019> (2019).
- Reglamento (CEE) nº 2568/91, de la Comisión de 11 de julio de 1991, relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis.
- Rhein S. y Schmid M., Consumers awareness of plastic packaging: More than just environmental concerns. *Resour Conserv Recycl.* 162, 105063. (2020).
- Rizzo V., Torri L., Licciardello F., Piergiovanni L. y Muratore G., Quality Changes of Extra Virgin Olive Oil Packaged in Coloured Polyethylene Terephthalate Bottles Stored Under Different Lighting Conditions. *Packaging Technol Sci*. 27, 437-448. (2015).
- Stoica M., Valentin M., Zlati M. y Stoica D., The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers. A smart solution for the food industry. *J Clean Prod.* 277, 124013 (2020).
- Strain I.N., Wu Q., Pourrahimi A.M., Hedemqvist M.S., Olsson R.T., Andersson L., Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. *J Mater Chem A.* 3, 1632-1640 (2015).
- Vázquez-Roncero, A., Janer Del Valle, C., Janer Del Valle M.L., Determinación de los polifenoles totales del aceite de oliva, *Grasas Aceites*, 24, 350-357. (1973).

Estudio de la migración de antimonio en aceites de oliva envasados en PET. Procesos de degradación y su influencia en las características físico-químicas y sensoriales.

Pablo González-Torres^{1*}, Lidia Cruz-Fuentes¹, Juan G. Puentes-Campos², M. Dolores La Rubia^{1*}.

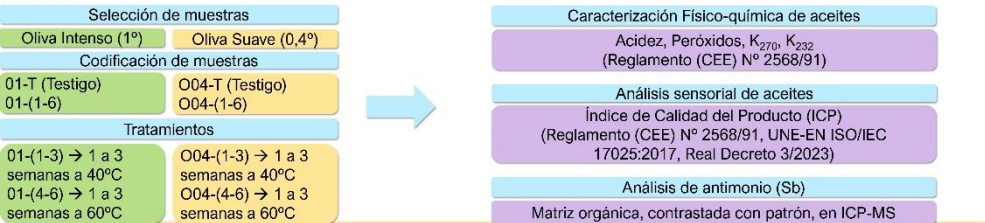
¹Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén.
²Instituto Universitario de Investigación del Olivar y del Aceite de Oliva, Parque Científico y Tecnológico GEOLIT, Universidad de Jaén, 23620, Mengibar (Jaén).
 *Autores correspondientes: pgt00002@red.ujaen.es y mdrubia@ujaen.es



INTRODUCCIÓN

Actualmente, la Seguridad Alimentaria está mejorando las técnicas de producción, transformación y consumo de alimentos. No obstante, el material plástico alimentario se encuentra como inconveniente la migración (1). El antimonio (Sb), en su forma orgánica Sb₂O₃, es utilizado como catalizador de la reacción de polimerización, generando trazas libres no biodegradables y acumulables en el organismo humano (2). Este estudio se centra en la degradación de las propiedades físico-químicas y sensoriales de aceites de oliva suave (0,4°) e intenso (1°) envasados en PET, así como la presencia de metales pesados de origen natural o migratorio tras la exposición a diferentes tratamientos de tiempo y temperatura.

METODOLOGÍA



RESULTADOS

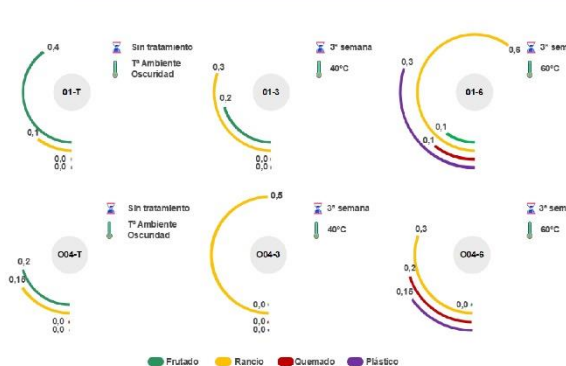


Figura 1. Evolución de los descriptores con los tratamientos.

Tabla 1. Caracterización Físico-química

Muestra	Tratamiento (°C/Semana)	Grado de Acidez (%)	Índice de Peroxidos (mg O ₂ Kg ⁻¹)	Prueba Espectrofotométrica K ₂₇₀	Índice de Calidad del Producto (ICP)
O1-T	Testigo	0,29±0,01	5,92±0,0	0,40±0,00	2,72±0,00
O1-1	40/1	0,29±0,01	7,24±0,3	0,42±0,00	2,58±0,32
O1-2	40/2	0,29±0,01	7,34±0,9	0,39±0,01	2,53±0,43
O1-3	40/3	0,32±0,01	6,21±1,8	0,42±0,03	2,89±0,37
O1-4	60/1	0,29±0,01	7,63±0,8	0,44±0,02	2,88±0,17
O1-5	60/2	0,31±0,01	7,14±1,3	0,42±0,05	2,89±0,44
O1-6	60/3	0,34±0,03	5,94±0,9	0,32±0,03	2,47±0,03
	p-valor (α=0,05)	0,080	0,018	0,181	0,042
	Prueba t de Student	2,307	3,178	1,998	2,959
O04-T	Testigo	0,13±0,00	6,44±0,9	0,64±0,00	2,38±0,00
O04-1	40/1	0,12±0,01	6,21±1,4	0,68±0,01	3,03±0,035
O04-2	40/2	0,13±0,00	5,94±0,8	0,70±0,03	2,52±0,021
O04-3	40/3	0,14±0,00	7,14±0,3	0,61±0,01	2,89±0,152
O04-4	60/1	0,13±0,00	7,82±0,3	0,69±0,05	2,91±0,410
O04-5	60/2	0,14±0,00	7,04±0,2	0,72±0,08	2,89±0,388
O04-6	60/3	0,14±0,00	7,34±0,9	0,75±0,00	3,18±0,502
	p-valor (α=0,05)	0,366	0,153	0,052	0,025
	Prueba t de Student	0,978	1,636	2,414	4,112

Tabla 2. Resultados de antimonio (Sb).

Muestra	Tratamiento (°C/Semana)	[Sb] en muestra O1 (ng/L)	[Sb] en muestra O04 (ng/L)
O1-T	0	1,45E ⁰¹	5,93E ⁰¹
O1-1	40/1	1,29E ⁰¹	5,27E ⁰¹
O1-2	40/2	1,86E ⁰¹	3,16E ⁰¹
O1-3	40/3	2,51E ⁰¹	5,23E ⁰¹
O1-4	60/1	1,53E ⁰¹	8,11E ⁰¹
O1-5	60/2	1,71E ⁰¹	2,37E ⁰¹
O1-6	60/3	1,47E ⁰¹	1,54E ⁰¹
	p-valor (α=0,05)	0,001	0,155
	Prueba t de Student	5,702	1,625

Si se observa la Tabla 1, existe una tendencia positiva relacionada con el aumento de la temperatura y degradación de los parámetros físico-químicos, que resulta de forma significativa para O1 el Grado de Acidez, Índice de Peroxidos e ICP y para O04 K₂₇₀, K₂₃₂ e ICP. Esto puede deberse a la mayor concentración de aceite virgen que presenta O1 con respecto O04 (3). No se observan valores significativos de la presencia de Sb en aceite (Tabla 2), en comparación con estudios anteriores (4). Desde el punto de vista sensorial, con el aumento de los tratamientos se produce una degradación del frutado y un incremento del rancio (Figura 1).

CONCLUSIONES

Los aceites envasados en PET presentaron degradación físico-química y sensorial una vez aplicados los tratamientos. Los valores de Sb encontrados se encuentran dentro del límite establecido por la OMS (0,02 mg/L), no encontrándose una relación entre el fenómeno de migración y los tratamientos. No obstante, descriptores sensoriales de plástico encontrados, sugieren un análisis más exhaustivo de la degradación de este material.

BIBLIOGRAFÍA

- Barral, R. Contaminación de los Alimentos Durante los Procesos de Origen y Almacenamiento. *Alista* 2017, 51, doi:10.5844/aleaiba.38.2017.0530.
- COBIS. B. El Plástico Terciario (PET) Como Envase de Algas Mariscadas. *Boletín Sociedad Española Nutrición Médica* 2016, 31, 178-180, doi:10.23889/bsebm.2017.0212.
- Ahmed, Y., Chaham, T., Kalambay, D., R., Palangy, D., Makylam, L., Buzoni, E., Lata, S. Evaluation of the Efficacy and Synergistic Effect of o- and p-Tocopherol as Natural Antioxidants in the Stabilization of Sunflower Oil and Olive Pomace Oil Using Storage Conditions. *Int J Mol Sci* 2023, 24, 1115, doi:10.3390/ijms24211115.
- Escudero Sánchez, A. Estudios de migración de antimonio en aceites de oliva virgen extra envasados en PET. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén, 2019.

Impacto del envase de PET en la seguridad alimentaria y calidad de los aceites de oliva

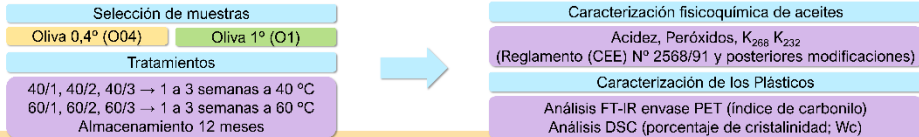
Pablo González-Torres¹, Ángele García-Ruiz¹, M. Dolores La Rubia^{1,2*}.

¹Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén. ²Instituto Universitario de Investigación del Olivar y del Aceite de Oliva, Parque Científico y Tecnológico GEOLIT, Universidad de Jaén, 23620, Mengibar (Jaén).
*Autores correspondientes: pgt00002@red.ujaen.es y mdrubia@ujaen.es

INTRODUCCIÓN

Los avances recientes en el campo de la Seguridad Alimentaria están dirigidos hacia la mejora de las prácticas relacionadas con la producción, transformación y consumo de alimentos. Sin embargo, la migración de compuestos desde materiales plásticos de envases y embalajes hacia los alimentos constituye un desafío significativo para la industria alimentaria (1). Aunque el PET es un material plástico autorizado para el contacto con alimentos, existe la preocupación de que ciertos componentes puedan migrar hacia los productos alimenticios (2). En este estudio, se examina la degradación de las propiedades fisicoquímicas de aceites de oliva 0,4º y 1º envasados en PET, así como la degradación del propio envase PET bajo diversas condiciones de tratamiento térmico y exposición temporal.

METODOLOGÍA



RESULTADOS

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de los aceites y de degradación del PET

Tipo de aceite	Tratamiento (°C/Semanas)	Grado de Acidez (%)	Índice de Peroxidos (meq O ₂ ·kg ⁻¹)	Prueba Espectrofotométrica K ₂₃₂ K ₂₆₈	Índice de carbonilo	Porcentaje de cristalinidad (Wc)
Oliva 0,4º	Control	0,140,01 (0,13-0,14)	0,36±0,08 (0,34-0,40)	0,85±0,01 (0,84-0,85)	2,39±0,01 (2,38-2,40)	6,85 (6,09-7,20)
	40/1	0,210,02 (0,11-0,13)	5,19±0,00 (5,19-5,19)	0,86±0,01 (0,85-0,87)	3,03±0,04 (3,00-3,05)	2,23±0,05 (2,19-2,26)
	40/2	0,310,00 (0,13-0,13)	9,90±0,77 (5,39-6,41)	0,70±0,03 (0,69-0,72)	2,52±0,02 (2,50-2,53)	2,23±0,04 (2,20-2,25)
	40/3	0,410,00 (0,14-0,14)	7,12±0,35 (7,37-6,87)	0,82±0,01 (0,81-0,83)	2,80±0,45 (2,49-3,12)	2,17±0,08 (2,11-2,23)
	p-valor (α=0,05) f de Student	0,477 0,628	0,553 0,161	0,686 1,855	1,996 1,596	
	Control	0,440,01 (0,13-0,14)	6,36±0,06 (6,32-6,40)	0,83±0,01 (0,84-0,85)	2,99±0,01 (2,98-2,40)	2,14±0,08 (2,08-2,20)
	60/1	0,390,00 (0,13-0,13)	7,77±0,27 (7,58-7,98)	0,70±0,05 (0,69-0,73)	2,91±0,41 (2,63-3,20)	2,16±0,06 (2,12-2,20)
	60/2	0,440,00 (0,14-0,14)	7,03±0,19 (6,93-7,18)	0,73±0,09 (0,67-0,76)	2,93±0,39 (2,62-3,17)	2,15±0,05 (2,12-2,19)
	60/3	0,440,00 (0,14-0,15)	7,28±0,52 (6,93-7,63)	0,75±0,08 (0,74-0,78)	2,82±0,50 (2,62-3,03)	2,27±0,15 (2,19-2,37)
	p-valor (α=0,05) f de Student	0,632 2,384	0,185 2,156	0,120 2,171	0,439 0,989	
	Control	0,300,01 (0,29-0,30)	5,93±0,04 (5,90-5,95)	0,41±0,01 (0,40-0,42)	2,69±0,06 (2,63-2,72)	2,14±0,07 (2,09-2,19)
	40/1	0,300,00 (0,29-0,30)	7,21±0,35 (6,96-7,45)	0,42±0,08 (0,40-0,42)	2,98±0,33 (2,56-3,41)	2,16±0,05 (2,13-2,20)
40/2	0,280,01 (0,29-0,30)	7,52±0,89 (6,96-7,95)	0,40±0,01 (0,39-0,40)	2,51±0,13 (2,23-2,81)	2,16±0,07 (2,11-2,21)	
40/3	0,310,01 (0,30-0,31)	7,42±0,19 (7,35-7,49)	0,43±0,04 (0,40-0,45)	2,79±0,37 (2,43-2,96)	2,18±0,03 (2,14-2,18)	
p-valor (α=0,05) f de Student	0,554 0,665	0,068 2,996	0,810 0,282	0,706 0,614	0,684 0,912	
Control	0,30±0,01 (0,29-0,30)	5,93±0,04 (5,90-5,95)	0,41±0,01 (0,40-0,42)	2,69±0,06 (2,63-2,72)	2,14±0,07 (2,09-2,19)	
60/1	0,30±0,01 (0,29-0,30)	7,65±0,24 (7,05-8,25)	0,45±0,02 (0,43-0,45)	2,69±1,11 (2,61-2,76)	2,17±0,06 (2,13-2,22)	
60/2	0,31±0,01 (0,31-0,31)	7,96±0,88 (6,67-9,05)	0,43±0,05 (0,39-0,49)	2,70±0,45 (2,38-3,01)	2,15±0,04 (2,12-2,18)	
60/3	0,31±0,01 (0,30-0,31)	5,97±0,91 (5,33-6,61)	0,82±0,03 (0,80-0,84)	2,47±0,03 (2,45-2,49)	2,20±0,09 (2,13-2,26)	
p-valor (α=0,05) f de Student	0,246 1,438	0,216 1,596	0,259 0,883	0,468 0,827		

Tras la aplicación de tratamientos térmicos y un almacenamiento de 12 meses, se observó una clara degradación en los aceites O04 y O1, destacando el índice de peróxidos y los coeficientes de extinción K₂₃₂ y K₂₆₈ (Tabla 1). Asimismo, se evidenció un aumento en la degradación del PET con tratamientos más severos, manifestado por cambios en los espectros de vibración, aumento del índice de carbonilo y reducción del porcentaje de cristalinidad (Wc) (Figuras 1 a 3). Estos hallazgos concuerdan con los resultados de estudios previos realizados por otros autores (3, 4).

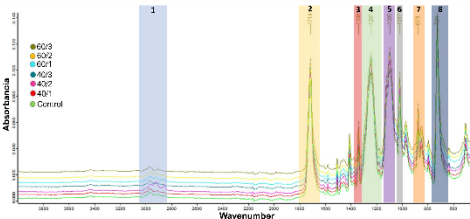


Figura 1. Superposición de espectros FT-IR.

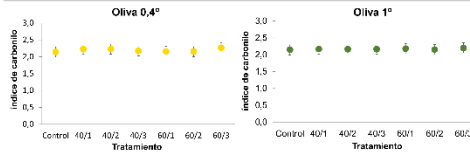


Figura 2. Evolución del índice de carbonilo.

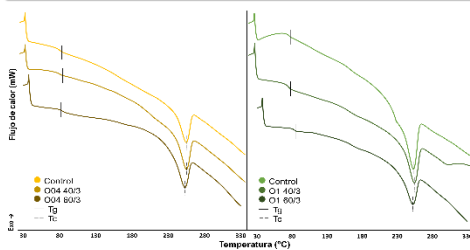


Figura 3. Curvas DSC de los envases PET.

Donde: T_g es temperatura de transición vítrea; T_c es temperatura de cristalinidad.

CONCLUSIONES

Tras los tratamientos térmicos y el almacenamiento, tanto los aceites de oliva envasados en PET como los envases PET experimentaron degradación. Esto afectó negativamente a la calidad de los aceites y a la estructura del envase, comprometiendo su eficacia como barrera protectora. Se observaron cambios en la estructura del envase, lo que aumenta el riesgo de migración de compuestos no deseados hacia los aceites. Estos resultados resaltan la necesidad de realizar un estudio más detallado sobre la presencia de contaminantes en los aceites.

BIBLIOGRAFÍA

- García, R. Contaminación de Los Alimentos Durante Los Procesos de Origen y Almacenamiento. *Alimentos* 2017, 51, doi:10.20944/olga.2017.12.20530.
- COBOS, R. E. *Pesticidas en PET y Otros Envases de Aguas Alkalinas*. Boletín Sociedad Española Higiene y Medicina 2016, 31, 175-180. doi:10.23937/2167-1212.
- Laurencin, C., Fátouros, K. N., Karapargioni, H. K., Garaga, M., Zari, C., Paschothandou, E., Paschothandou, G. The degradation potential of PET bottles in the olive environment. *Anal. & Appl. IR based approach*. *Scientific Reports* 2016, 6(1), doi:10.1038/srep29091.
- Escudero Sánchez A. Estudios de migración de arsénico en aceites de oliva virgen extra envasados en PET. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén. 2019.



10. ESTANCIA INTERNACIONAL

10. INFORMACIÓN RELACIONADA CON LA ESTANCIA

Para obtener la mención internacional, es fundamental contar con datos relevantes sobre la estancia. Estos datos son cruciales para evaluar y garantizar la calidad y el impacto de la experiencia internacional. Algunos de los aspectos más importantes que se deben considerar son:

a) Duración y periodo de estancia

La estancia se desarrolló a lo largo de tres meses, desde el 1 de mayo de 2023 hasta el 31 de julio de 2023.

b) Institución

Centro de Investigaçãõ de Montanha (CIMO). Escola Superior Agrária (ESA). Instituto Politécnico de Bragança (IPB). Bragança (Portugal).

c) Objetivos y actividades realizadas

Durante la estancia internacional, se establecieron objetivos centrados en el aprendizaje de técnicas avanzadas de análisis y de nuevos diseños experimentales. Se llevó a cabo un programa de actividades que incluyó la familiarización con equipos especializados y tecnologías disponibles en la universidad, la optimización de métodos existentes y el intercambio de conocimientos. Se prestó especial atención al estudio de la degradación de aceites y envases PET, así como a la evaluación de la migración asociada a estos materiales. Estas actividades contribuyeron al avance del proyecto de tesis y al desarrollo profesional como investigador.

d) Resultados y logros obtenidos

Durante la estancia internacional, se lograron avances significativos en la evaluación de la degradación fisicoquímica y sensorial de varios aceites sometidos a diferentes tratamientos térmicos. Además, se pudieron identificar ciertos compuestos volátiles que podrían derivarse de la degradación por migración de los envases PET. Este hallazgo es especialmente relevante ya que se ha intentado demostrar su origen a partir del PET, lo que podría tener implicaciones significativas en términos de seguridad alimentaria y regulaciones de envasado.

e) Impacto y Beneficios

Los logros de la estancia internacional tienen un gran impacto en la investigación alimentaria. Al estudiar la degradación de diferentes aceites bajo distintas condiciones, se contribuyó al avance del conocimiento en química de alimentos y seguridad alimentaria. Esto ofrece valiosa información sobre cómo los procesos de degradación afectan la calidad de los aceites, influyendo en prácticas de producción y envasado. Además, al identificar compuestos volátiles que pudieran derivar de la degradación del PET en aceites vegetales, se alcanzó un hito científico con implicaciones significativas para la seguridad alimentaria y regulaciones de envasado. Estos resultados no solo

amplían la comprensión de la degradación de aceites y su impacto en la salud, sino que también impulsan futuras investigaciones y el desarrollo de estrategias para mejorar la calidad y seguridad de los alimentos.

f) Aprendizajes y reflexiones

Los aprendizajes y reflexiones surgidos de esta experiencia internacional han sido fundamentales para el desarrollo profesional y personal. Se adquirieron habilidades avanzadas en análisis y diseño experimental, se fomentó la colaboración interdisciplinaria y se reforzó la importancia del rigor científico y la adaptabilidad. Estos aprendizajes ofrecen una base sólida para futuras investigaciones y colaboraciones en el campo de la química de los alimentos y la seguridad alimentaria.



PARECER

D. Nuno Miguel de Sousa Rodrigues tutor del alumno de doctorado D. Pablo González Torres, informa que se incorporó al Centro de Investigación de Montaña del Instituto Politécnico de Bragança el día 01 de mayo de 2023 para realizar una estancia de investigación de 3 meses, cuya fecha de finalización ha sido el día 31 de julio de 2023.

Bragança, 16 de agosto de 2023.

Doutor Nuno Rodrigues

-Investigador CIMO-

Assinado por: **Nuno Miguel de Sousa Rodrigues**
Num. de Identificação: 13390307
Data: 2023.08.16 16:24:15+01'00'

Los trabajos de investigación que se han presentado en esta Tesis Doctoral han sido posibles gracias al respaldo financiero proporcionado por el proyecto del Grupo de Investigación "Bioprocesos" (TEP-138). Este proyecto, centrado en el estudio de la degradación de aceites vegetales comestibles envasados en PET, ha sido posible gracias al apoyo necesario para llevar a cabo investigaciones significativas y avanzar en el conocimiento en áreas específicas de esta materia. El financiamiento del proyecto ha permitido la realización de experimentos, la adquisición de equipos y materiales, así como la participación en eventos científicos y la publicación de resultados. De esta manera, el Grupo de Investigación "Bioprocesos" ha desempeñado un papel fundamental en el impulso y la realización exitosa de estas investigaciones.

Los avances en investigación relacionados con la estancia internacional han sido posibles gracias al respaldo financiero proporcionado por la Escuela de Doctorado de la Universidad de Jaén. Esta institución ha desempeñado un papel fundamental al financiar la estancia internacional en Portugal, proporcionando la oportunidad de participar en un entorno académico y de investigación diverso y enriquecedor. Este apoyo financiero ha permitido ampliar la experiencia académica y profesional, facilitando la participación en proyectos internacionales y contribuyendo al avance del conocimiento en el campo específico descrito en la presente Tesis Doctoral. A través de esta colaboración, han podido llevar a cabo investigaciones significativas, establecer contactos académicos y desarrollar habilidades clave que han fortalecido la formación como investigador.

