

INVESTIGACIÓN

Niveles de calcio, magnesio, manganeso, zinc, selenio y cromo en aceites de oliva comercializados en Andalucía

Por Amelia Roca, Carmen Cabrera, M.^a Luisa Lorenzo y M.^a Carmen López

Departamento de Nutrición y Bromatología. Facultad de Farmacia.
Universidad de Granada. E-18071 - Granada, Spain.

Tlf.: 958/243863/243864, Fax: 958/243869, e-mail: mluisa@platon.ugr.es

RESUMEN

Niveles de calcio, magnesio, manganeso, zinc, selenio y cromo en aceites de oliva producidos en Andalucía.

En el presente trabajo se ha determinado la presencia de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr en 64 muestras de aceite de oliva virgen, de oliva y de orujo de oliva producidos en Andalucía. La técnica analítica empleada ha sido la espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama para Ca y Mg, y con atomización electrotérmica para Mn, Zn, Se y Cr. Las muestras han sido sometidas previamente a mineralización ácida con HNO₃ y V₂O₅. Se han optimizado las condiciones analíticas que permiten controlar interferencias y obtener factores de exactitud y precisión adecuados. El método propuesto resulta útil en control de calidad de aceites. Los valores obtenidos de Ca oscilan entre 0.055-2.725 mg/kg, de Mg entre 0.300-5.300 mg/kg, de Mn 13.213-296.356 µg/kg, de Zn entre 8.758-36.575 µg/kg, de Se entre no detectable -178.515 µg/kg y de Cr entre no detectable -41.510 µg/kg. No se pueden establecer diferencias estadísticamente significativas entre los 3 tipos de aceite, en base a su contenido en estos elementos. Se ha encontrado correlación estadísticamente significativa entre los niveles de Se-Cr, Mn-Cr, Mg-Zn, Ca-Zn y Ca-Cr. El aceite de oliva, dado su elevado consumo en nuestra región, puede considerarse fuente de elementos esenciales.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de oliva - Aceite de orujo - Andalucía - Espectroscopía de absorción atómica - Metales.

SUMMARY

Levels of calcium, magnesium, manganese, zinc, selenium and chromium in olive oils produced in Andalusia.

We determined the presence of Ca, Mg, Mn, Zn, Se and Cr in 64 samples of olive virgin oil, olive oil and marc oil produced in Andalusia; southern Spain. Flame atomization atomic absorption spectroscopy was used for Ca and Mg, and the electrothermal atomization mode was used for Mn, Zn, Se and Cr. Samples were previously ashed with HNO₃ and V₂O₅. Analytical conditions were optimized to control for interference and to obtain appropriate accuracy and precision factors. The method is potentially useful for quality control of olive oils. The concentrations ranged from 0.055 to 2.725 mg/kg for Ca; 0.300 to 5.300 mg/kg for Mg, 13.213 to 296.356 µg/kg for Mn, 8.758 to 36.575 µg/kg for Zn, undetectable to 178.515 µg/kg for Se, and undetectable to 41.510 µg/kg for Cr. No statistically significant differences were found between the three types of oil in the concentrations of these

elements. There were significant correlations between the concentrations of the pairs Se-Cr, Mn-Cr, Mg-Zn, Ca-Zn and Ca-Cr. Because of the high intake of olive oil in our setting, this food can be considered a major source of essential elemental nutrients.

KEY-WORDS: Andalusia - Atomic absorption spectroscopy - Marc oil - Minerals - Olive oil.

1. INTRODUCCIÓN

La determinación de minerales y oligoelementos ha adquirido una importancia considerable en nutrición humana, tanto desde un punto de vista fisiológico como desde una perspectiva de control de calidad y tecnología de los alimentos. Son numerosos y diversos los estudios realizados sobre su presencia en la mayor parte de los alimentos y bebidas que componen la dieta habitual, y sin embargo son poco frecuentes los trabajos realizados en el aceite de oliva.

El aceite de oliva es un producto básico de nuestra alimentación y constituye la grasa principal empleada en la misma (De la Torre, 1997). Puede ser vehículo de elementos de interés nutricional así como de elementos potencialmente tóxicos (Wong, 1995). Entre los elementos con carácter esencial para el organismo humano, se encuentran Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr, si bien elevados niveles de Se y Cr pueden presentar efectos adversos sobre la salud (Shils *et al.*, 1994).

Además, el Mn, Fe, Cu, Co y en general todos los elementos traza, pueden ejercer un papel negativo sobre la estabilidad del aceite de oliva puesto que actúan como catalizadores en el proceso de autooxidación, afectando a su valor biológico, y provocando olores desagradables, sabores extraños, etc. (Kiritakis, 1992; Gonsel y Lockwood, 1995). La presencia de estos elementos está relacionada con atributos negativos como metálico o rancio, en el análisis sensorial del aceite de oliva virgen, por lo que su determinación podría ser un importante parámetro de calidad (COI, 1996).

En el presente estudio se han determinado los niveles de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr en 64 muestras de aceite de oliva virgen, de oliva y de orujo de oliva producido en Andalucía. La técnica analítica elegida ha sido la espectroscopía de absorción atómica en su modalidad de atomización de llama (Ca y Mg) y atomización electrotérmica (Mn, Zn, Se y Cr). Se han optimizado las condiciones analíticas y el tratamiento previo de las muestras. El estudio quimiométrico de los resultados ha permitido evaluar su distribución así como establecer posibles relaciones interelementales. Por último, se ha estimado la contribución del aceite a la ingesta dietaria de estos elementos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Aparatos

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer mod. 1100B (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT 06856), equipado con corrector de fondo de deuterio.
- Mechero aire-acetileno, Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Corp.) utilizando como combustible acetileno del 99.999% de pureza (Sociedad Española de Oxígeno, SEO, Madrid).
- Horno de grafito mod. HGA-700 con tubos de grafito pirolítico y plataforma de L'vov (Perkin-Elmer).
- Lámparas de cátodo hueco de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr (Perkin-Elmer).
- Bloque de digestión con control de temperatura-tiempo Selecta.

2.2. Reactivos

- Disoluciones estándar de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr de 1000 mg/L (E. Merck, Darmstadt, Alemania).
- Patrones disueltos en aceite de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr (Merck).
- Ácido nítrico del 65% Suprapure, pentóxido de vanadio, molibdato amónico, óxido de lantano (III), nitrato de magnesio, nitrato de níquel (Merck).

2.3. Toma de muestras

Se han analizado un total de 64 muestras de aceite de oliva, de las cuales 38 corresponden a aceite de oliva virgen, 19 de aceite de oliva y 7 de aceite de orujo de oliva. Se trata de aceites producidos en Andalucía, en su mayor parte, en las provincias de Jaén, Córdoba y Granada, y que son ampliamente consumidos en nuestra región. Las muestras han sido adquiridas en centros comerciales y almazaras donde se presentan al consumidor envasadas o bien se exponen «a granel».

Todas las muestras han sido tomadas por triplicado y conservadas a 4°C hasta el momento del análisis, que se ha efectuado en el menor tiempo posible. Para la toma y acondicionamiento de las muestras, se han seguido las pautas marcadas por la reglamentación técnico-sanitaria al respecto (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1993).

2.4. Tratamiento de las muestras

Para efectuar la mineralización ácida de las muestras, se ha utilizado un bloque de digestión. El procedimiento consiste en pesar con exactitud de la milésima de gramo, una cantidad de aceite próxima a 1 g, adicionando a continuación 5.0 mL de HNO₃ y unos microgramos de V₂O₅ como catalizador. La mezcla contenida en los tubos, es introducida en el bloque de digestión y calentada a 70°C durante 1 h. Después se aumenta la temperatura hasta 100° manteniéndola durante 2 h; transcurrido este tiempo se adicionan de nuevo (lentamente con pequeños volúmenes) 5.0 mL de HNO₃, se incrementa la temperatura hasta 120°C y se mantiene durante 1 h. La solución obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente y se diluye hasta un volumen final de 25.0 mL con agua bidestilada desionizada. En esta solución analítica se procede a la determinación de todos los elementos estudiados, por espectroscopía de absorción atómica. Las determinaciones han sido efectuadas por triplicado.

2.5. Determinación de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr por espectroscopía de absorción atómica

Se ha utilizado la espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama para la determinación de Ca y Mg, optimizando las condiciones analíticas e instrumentales que aparecen recogidas en la Tabla I.

Tabla I
Condiciones de medida para la determinación de Ca y Mg en aceites por espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama

Parámetro	Ca	Mg
Longitud de onda	422.7 nm	285.2 nm
Rendija	0.7 nm	0.7 nm
Intensidad de lámpara	25 mA	25 mA
Tipo de llama	aire-acetileno	aire-acetileno
Flujo de gases	8-2.5 L/min	8-2.5 L/min
Tiempo de integración	1 s	1 s
Modificador de matriz	La ₂ O ₃ al 5%	La ₂ O ₃ al 5%
Corrección de fondo	no	no

Para la cuantificación de Mn, Zn, Se y Cr, debido a las concentraciones relativamente bajas que presentan los aceites, resulta necesario recurrir a la modalidad de atomización electrotérmica, seleccionando las temperaturas y tiempos adecuados (rampa y permanencia), para cada etapa del programa térmico del horno de grafito y las condiciones de medida más idóneas que permiten controlar interferencias, mejorar la sensibilidad y el límite de detección de la técnica y obtener elevada precisión y exactitud en las determinaciones. Estas condiciones aparecen recogidas en la Tabla II.

Entre los parámetros que han resultado más críticos en nuestro estudio, cabe resaltar el tipo de tubo utilizado (recubrimiento normal o pirolítico, con o sin plataforma) y el empleo de modificadores de matriz. Los tubos de grafito nuevos han sido sometidos a un tratamiento inicial con molibdato amónico a fin de evitar la formación de carburos estables con el analito (Slavin, 1991). Las muestras han sido inyectadas manualmente en el horno de grafito, efectuando 3 réplicas de cada medida.

Para cada elemento, se ha preparado diariamente la línea de calibrado, en medio acuoso, a partir de la solución estándar de 1000 µg/mL. De igual forma, y a fin de detectar posibles interferencias de matriz, se ha aplicado el método de adición de patrones a las muestras de estudio (Cuadros *et al.*, 1995).

2.6. Tratamiento estadístico

A fin de evaluar estadísticamente la influencia del tipo de aceite sobre el contenido de los distintos ele-

mentos, los resultados se han sometido al análisis de la varianza (ANOVA), previa comprobación de la normalidad de la distribución (test de Kolmogorov-Smirnov) y de la homocedasticidad de las varianzas (test de Bartlett). Si ambos resultan no significativos ($p > 0.05$) se aplica un método paramétrico, ANOVA de una vía, empleando el método de comparaciones múltiples de Bonferroni. Si por el contrario, uno o los dos aportan resultados significativos ($p < 0.05$), se aplica un método no paramétrico como es la prueba de Kruskal-Wallis. En el caso de que se alcance un nivel de confianza del 95%, la prueba correspondiente se repite a niveles del 99% y del 99.9% (Stiel, 1982).

Asimismo, se ha realizado la matriz de correlación entre parejas de elementos, tanto en el total de las muestras analizadas, como en cada uno de los tipos de aceite, por separado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Fiabilidad del método propuesto

Para evaluar la fiabilidad del método propuesto para la determinación de cada uno de los elementos objeto de estudio, se ha calculado el límite de detección según las indicaciones de la IUPAC (Long y Winefordner, 1983) y la sensibilidad de la técnica, expresada como masa o concentración que genera una señal de absorbancia de 0.0044 unidades. La precisión analítica se ha comprobado efectuando 10 determinaciones sucesivas sobre una misma muestra de aceite, en 5 muestras elegidas al azar.

Tabla II
Condiciones de medida para la determinación de Mn, Zn, Se y Cr en aceites por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica

Parámetro	Mn	Zn	Se	Cr
Longitud de onda	279.5 nm	213.9 nm	196.0 nm	357.9 nm
Rendija	0.2 nm	0.7 nm	0.2 nm	0.7 nm
Intensidad de lámpara	35 mA	20 mA	16 mA	18 mA
Corrección fondo	sí (D ₂)	sí (D ₂)	sí (D ₂)	sí (D ₂)
Tipo de tubo	pirolítico	plataforma	pirolítico	plataforma
Tiempo de integración	6 s	5 s	4 s	6 s
Modificador matriz	no	Mg(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂
Lectura pico	altura	área	área	área
Programa Temperatura (°C) - tiempo (s)				
Secado	150/10	130/10	110/30	150/10
Mineralización	1000/10	600/20	1000/30	1650/20
Atomización	1900/5	1800/4	2200/3	2500/5
Limpieza	2650/2	2650/2	2650/2	2650/2

Tabla III
Características analíticas del método propuesto para la determinación de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr por espectroscopía de absorción atómica

	Límite de detección	Sensibilidad analítica	Recuperación media \pm DE, % ^a	Precisión CV, %	Relación ^b pendientes
Ca	0.5 ng/mL	90 ng/mL	99.0 \pm 0.2	3.2	1.00-1.10
Mg	0.1 ng/mL	7.8 ng/mL	98.7 \pm 0.7	3.5	1.00-1.10
Mn	2.0 pg ^c	2.5 pg ^c	98.9 \pm 0.5	4.3	0.98-0.99
Zn	0.7 pg ^d	0.5 pg ^d	98.6 \pm 0.7	5.0	0.99-1.10
Se	30.0 pg ^c	25.0 pg ^c	98.0 \pm 0.8	5.0	0.98-0.99
Cr	1.0 pg ^d	3.0 pg ^d	97.9 \pm 2.0	6.5	0.98-1.10

^a expresado en un intervalo de confianza del 95%.

^b aplicación del método de adición de patrones.

^c volumen de inyección = 20 μ L.

^d volumen de inyección = 10 μ L.

Para comprobar la exactitud del método y puesto que no se dispone de materiales de referencia con contenido certificado en estos elementos, se han efectuado ensayos de recuperación sobre las muestras problema, empleando patrones disueltos en aceite de cada analito; se han efectuado 3 adiciones sobre cada muestra, en cantidades apropiadas al rango de concentraciones de cada analito en las muestras problema, observándose que los valores recuperados son independientes de las cantidades adicionadas. Los ensayos de recuperación se han realizado en 5 muestras aleatorias.

Los valores obtenidos para estos parámetros analíticos aparecen reflejados en la Tabla III; resultan satisfactorios y se ajustan a los límites establecidos por organismos competentes en la materia (Horwitz, 1983; Horwitz *et al.*, 1990; Pomeranz y Meilan, 1994).

En el método de adición de patrones (ver Tabla III), la relación de pendientes entre el calibrado con patrones en medio acuoso y en la matriz de la muestra, en todos los casos ha sido muy próxima a la unidad, lo que indica la ausencia de interferencias de matriz significativas y en consecuencia, la selectividad del método (Cuadros *et al.*, 1995).

3.2. Niveles de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr en aceites de oliva producidos en Andalucía

Una vez optimizado el método analítico para cada uno de los elementos considerados en el presente estudio y comprobada su fiabilidad, se ha determinado su presencia en las muestras de aceite de oliva y aceites de orujo de oliva, anteriormente descritas. Todas las determinaciones se han efectuado en la misma solución analítica, bajo las condiciones de medida recogidas en las Tablas I y II. Esto demuestra que aunque el proceso de mineralización requiere cierto tiempo, ofrece la posibilidad de análisis multielemental en la solución obtenida, lo que justifica su aplicabilidad en análisis de rutina. Los valores obtenidos de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr en aceite de oliva virgen, de oliva y de orujo de oliva, aparecen en la Tabla IV.

La concentración media de Ca obtenida en las muestras de aceite de oliva virgen es ligeramente superior a los valores de aceite de oliva y en aceite de orujo de oliva si bien, hay que resaltar la gran variabilidad observada en todas las muestras analizadas (Tabla IV); posiblemente esto puede ser debido a la influencia del suelo de cultivo y de la variedad de aceituna sobre el contenido del fruto. Este hecho ha sido indicado en bibliografía, con datos dispares, como se recoge en la Tabla V. Además, las diferencias en el contenido de Ca que presentan los aceites de oliva vírgenes, de oliva y de orujo de oliva, puede ser debida a que durante el proceso de refinación se

Tabla IV
Niveles de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr en aceites de oliva producidos en Andalucía

Elemento (unidad)	oliva virgen ^a	aceite de oliva ^b	de orujo de oliva ^c
Ca (mg/kg)	0.055-2.725	0.090-2.601	0.225-0.915
Mg (mg/kg)	0.300-5.300	0.400-2.705	0.540-1.82
Mn (μ g/kg)	13.21-242.46	16.11-174.18	13.90-296.35
Zn (μ g/kg)	8.758-36.575	10.000-36.283	10.232-32.970
Se (μ g/kg)	nd ^d -153.041	nd-153.650	57.930-178.51
Cr (μ g/kg)	nd-41.510	nd-31.380	20.138-26.153

^a n= 38.

^b n= 19.

^c n= 7.

^d no detectable.

eliminan especies que contienen Ca (posiblemente jabones cálcicos), así como a la influencia de la calidad del agua utilizada en el proceso de extracción del aceite e incluso por el propio proceso de extracción (2 ó 3 fases), entre otros factores.

La concentración media de Mg en los aceites de oliva y aceites de orujo de oliva analizados han resultado muy similares, aportando la mayor variabilidad los aceites de oliva virgen (Tabla IV). Los valores obtenidos resultan superiores a los encontrados en bibliografía (Tabla V).

En cuanto a las concentraciones medias de Mn, los valores más elevados aparecen en aceite de orujo de oliva seguido de aceite de oliva virgen y aceite de oliva. La variabilidad puede deberse al contenido del elemento en el suelo de cultivo, observándose diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre los aceites procedentes de distintas provincias (Jaén, Córdoba, Granada, Sevilla). También influyen factores agronómicos; el sulfato de manganeso es muy utilizado como fertilizante en forma de pulverizaciones sobre los olivos. Los datos encontrados concuerdan con los recogidos en bibliografía (Tabla V), si bien resultan escasos los estudios efectuados sobre este elemento. Solinas *et al.* (1984a) detectan ligeras diferencias en el contenido de Mn en aceites de oliva virgen obtenidos por distintos procedimientos mientras que Di Battista *et al.* (1993) encuentran

valores superiores en aceite de oliva virgen obtenido por presión. El contenido de Mn en las muestras analizadas no supera los niveles críticos que pueden producir un efecto catalítico en el proceso de oxidación. Concentraciones de Mn del orden de 0.6 ppm provocan una disminución del 50% en la resistencia de una grasa sometida a un ensayo acelerado de oxidabilidad (Kiritsakis, 1992). Prevot *et al.* (1977) señalan que su actividad catalítica se sitúa entre la de Cu y Fe. Otros autores al estudiar el efecto de los metales sobre la oxidación del oleato de isopropilo, señala el siguiente orden $Co > Mn > Cu > Fe > Ni$, pero indican que cuando se trata de sustratos más insaturados, este orden podría modificarse (Kiritsakis, 1992).

Los niveles de Zn son similares en los 3 tipos de aceite de oliva analizados. Estos datos resultan inferiores a la mayoría de los valores encontrados en bibliografía (Tabla V).

En cuanto a los valores medios de Se en los distintos tipos de aceite de oliva, son muy similares; la mayor variabilidad aparece en los aceites de orujo de oliva, probablemente debido a que se someten a procedimientos más complejos, en los que intervienen disolventes orgánicos que pueden favorecer contaminaciones adicionales. No obstante, es importante señalar la gran influencia del contenido de Se en los suelos sobre la presencia posterior del elemento en los cultivos (Concon, 1988; Shils *et al.*

Tabla V
Niveles de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr en aceite de oliva, según datos aportados por otros autores

Elemento	Tipo de aceite	Origen	Contenido $\mu\text{g}/\text{kg}$	Referencia bibliográfica
Calcio	de oliva	Italia	1260	Fedelli <i>et al.</i> 1973
	oliva virgen	Italia	nd-4300	Solinas <i>et al.</i> 1985
	oliva virgen	España	2370	Álvarez, <i>et al.</i> 1986
	oliva virgen	Italia	180-530	Cichelli <i>et al.</i> 1992
	de oliva	U.S.A.	80	Shils <i>et al.</i> 1994
Magnesio	de oliva	Italia	1080	Fedelli <i>et al.</i> 1973
	de oliva	España	700	Álvarez, <i>et al.</i> 1986
	de oliva	—	n.d.	Shils <i>et al.</i> 1994
Manganeso	oliva virgen	España	13-26	Vioque <i>et al.</i> 1968
	oliva virgen	Italia	3.8-38.2	Solinas <i>et al.</i> 1984
	oliva virgen	Italia	nd-104.6	Di Battista 1983
Cinc	de oliva	España	130	Álvarez, <i>et al.</i> 1986
	oliva virgen	Italia	2.8-13	Cichelli <i>et al.</i> 1992
	de oliva	Italia	2.2-4.9	Cichelli <i>et al.</i> 1992
	de oliva	U.S.A.	600	Shils <i>et al.</i> 1994
Selenio	de oliva	Grecia	2 ± 1	Bratakos <i>et al.</i> 1987
	de oliva	Francia	212 ± 52	Simonoff <i>et al.</i> 1988
	oliva virgen	Italia	91-160	Cichelli <i>et al.</i> 1992
	de oliva	España	127	Díaz <i>et al.</i> 1996
Cromo	oliva virgen	Italia	2-33	Calapaj <i>et al.</i> 1986
	oliva virgen	Francia	$< 1-31$	Lacoste <i>et al.</i> 1993
	oliva virgen	Italia	2.3-40.7	Di Battista <i>et al.</i> 1993
	oliva virgen	España	n.d.	Martin <i>et al.</i> 1994
	de oliva	España	n.d.	Martin <i>et al.</i> 1994

Tabla VI
Resultados del tratamiento estadístico sobre las diferencias entre los distintos tipos de aceite de oliva, en función de su contenido de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr

	Test de Kolmogorov-S.	Test de Bartlett	ANOVA I o Kruskal-Wallis	Estudio significativo
Ca	p= 0.0537	p= 0.138	Fratio= 0.455 p= 0.6364	No p>0.05
Mg	p= 0.0012	p= 0.046	Estadístico= 0.459 p= 0.794	No p>0.05
Mn	p= 0.001	p= 0.005	Estadístico= 0.076 p= 0.963	No p>0.05
Zn	p= 0.096	p= 0.405	Fratio= 1.019 p= 0.367	No p>0.05
Se	p= 0.242	p= 0.723	Fratio= 0.266 p= 0.768	No p>0.05
Cr	p= 0.005	p= 0.001	Estadístico= 1.312 p= 0.519	No p>0.05

1994). De los datos reflejados en la Tabla V, se desprende la disparidad de los mismos, con resultados del orden de 0.09 µg/kg en un estudio efectuado por Cichelli *et al.* (1992) en Italia y valores de 212 ± 52 µg/kg en aceites franceses según Simonoff *et al.* (1988).

Respecto al cromo, los valores medios son muy similares en aceite de oliva virgen y aceite de oliva pero inferiores a los de aceite de orujo de oliva (Tabla IV). Los datos aportados en nuestro estudio concuerdan con los encontrados por otros autores, como se pone de manifiesto en la Tabla V. El cromo es un metal bastante utilizado en la industria oleícola y su uso tiende a incrementarse en las próximas décadas.

En el presente estudio no se ha demostrado la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los distintos tipos de aceite analizados, en función del contenido en estos elementos, como se deduce de los datos recogidos en la Tabla VI.

3.3. Correlaciones interelementales en las muestras analizadas

En el conjunto de muestras, se han encontrado correlaciones estadísticamente significativas entre Se-Cr (p<0.001) y Mn-Cr (p<0.05). En aceite de oliva virgen, aparece correlación entre los niveles de Mg-Zn y Se-Cr (p<0.01) y entre Mn-Cr (p<0.05). En aceite de oliva, las correlaciones aparecen entre Ca-Zn y Se-Cr (p<0.05) y en las muestras de aceite de orujo de oliva entre Ca-Cr (p<0.001). Estas relaciones interelementales han sido descritas en aceites vegetales comestibles por otros autores como Álvarez *et al.*

(1986). También cabe destacar las correlaciones observadas entre elementos esenciales, que pueden afectar a su biodisponibilidad y efectos fisiológicos y/o toxicológicos (Shils *et al.*, 1994).

3.4. Contribución del aceite de oliva a la ingesta dietaria de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr

Por último, se ha estimado la contribución del aceite de oliva a la ingesta dietaria de estos elementos, tomando como referencia los datos disponibles de consumo de aceite en España que son aportados por la Secretaría General de Alimentación del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1995). Estos datos corresponden a un consumo total de aceites vegetales comestibles de 21.8 kg/habitante/año siendo el aceite de oliva el más consumido (11.5 kg/habitante/año). En base a esto, podemos decir que de acuerdo con los resultados del presente estudio, el aporte del aceite de oliva a la ingesta diaria a través de la dieta de estos elementos sería de 20.20 µg para el Ca, 49.00 µg para el Mg, 1.51 µg para el Mn, 0.64 µg para el Zn, 2.5 µg para el Se y 0.56 µg para el Cr.

Considerando que el total de aceite vegetal consumido sea aceite de oliva, hecho que es frecuente en nuestra región y que puede suponer una estimación más precisa, el aporte de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr sería de 38.9, 71.4, 2.9, 1.2, 4.7, 1.06 µg/día, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

La determinación de Ca, Mg, Mn, Zn, Se y Cr resulta de interés en el campo del control de calidad del aceite de oliva y de los aceites vegetales comestibles, en general, tanto bajo un punto de vista nutricional como toxicológico sin olvidar, el papel que algunos de estos elementos, especialmente el Mn, pueden ejercer sobre la calidad del producto, actuando como catalizador en procesos de oxidación. Estas indicaciones se refuerzan por la amplia variabilidad demostrada en el presente estudio, lo que exige trabajos adicionales que permitan establecer los contenidos normales de estos elementos en un producto tanpreciado en Andalucía. Por otra parte, el notable consumo de aceite de oliva en nuestra alimentación condiciona que este alimento sea fuente de minerales esenciales, por lo que debe profundizarse asimismo, en la evaluación de su contribución a la ingesta dietaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, R., Díaz, C., Hardisson, A. y Galindo, L. (1986).—«Niveles de concentración de iones metálicos (Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn y Fe) en aceites

- vegetales comestibles».—*Rev. Agroqim. Tecnol. Alimen.* **26**, 291-295.
- Bratakos, M.S., Zapiropoulos, T.F., Siskos, P.A. e Ioanou, P.V. (1987).—«Selenium in foods produced and consumed in Greece».—*J. Food Sci.* **52**, 817-822.
- Calapaj, R., Chiricosta, S., Sallia, G. y Bruno, E.—«Determinazione di metalli in tracce in oli vegetali. Atti del XII Congresso Nazionale di Merceologia».—Torino, 1986 (pp. 1677-1687).
- Cichelli, A., Oddone, M. y Specchiarello, M. (1992).—«Sul contenuto di metalli in tracce in alcuni oli alimentari».—*Riv. Ital. Sostanze Gras.* **69**, 401-407.
- COI (Consejo Oleícola Internacional). (1996).—«Resolución 3/75-IV/96 de 20 de noviembre de 1996».
- Concon, J.M. (1988).—«Food toxicology: contaminants and additives».—Marcel Dekker, New York.
- Cuadros, L., García, A.M., Ales, F., Jiménez, C. y Román, M. (1995).—«Validation of an analytical instrumental method by standard addition methodology».—*J. AOAC Int.* **78**, 471-476.
- De la Torre, M.C. (1997).—«La alimentación mediterránea y bases científicas».—*Alimentaria* **2**, 101-105.
- Díaz, J.P., Navarro, M., López, H. y López, M.C. (1996).—«Determinación de los niveles de selenio en alimentos mediante espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros: correlación con su aporte en la ingesta diaria».—*Ars Pharmaceutica* **37**, 37-42.
- Di Battista, T., Cichelli, A., Solinas, M. y Angerosa, F. (1993).—«L'analisi statistica multivariata applicata alla determinazione dei metalli in oli vergini di oliva estratti con diversi sistemi».—*Riv. Ital. Sostanze Gras.* **70**, 541-548.
- Fedelli, E., Brillo, A. y Jacini, F. (1973).—«Influenza di metalli sul autossidazione degli oli vegetali».—*Riv. Ital. Sostanze Gras.* **1**, 102-105.
- Gunsel, S. y Lockwood, F.E. (1995).—«The influence of copper-containing additives on oil oxidation and corrosion».—*Tribol. Trans.* **38**, 485-496.
- Horwitz, W. (1983).—«Report of the Committee on interlaboratory studies».—*J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **66**, 455-456.
- Horwitz, W., Albert, R., Deutsch, M.J. y Thomson, J.N. (1990).—«Precision parameters of methods of analysis required for nutrition labeling».—*J. Assoc. Anal. Chem.* **73**, 661-680.
- Kiritsakis, A. (1992).—«El aceite de oliva».—Madrid Vicente, Madrid.
- Lacoste, F., Castera, A. y Lespaigne, J. (1993).—«Dosage de métaux toxiques dans les corps gras: cadmium, plomb, étain, arsenic et chrome (methodes et applications)».—*Rev. Fr. Corps Gras.* **1-2**, 19-31.
- Long, G.L. y Winefordner, J.D. (1983).—«Limit of detection: a closer look at the IUPAC definition».—*Anal. Chem.* **55**, 713.
- Martín-Polillo, M., Albi, T. y Guinda, A. (1994).—«Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic absorption spectrophotometry».—*J. AOCS* **71**, 347-353.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1993).—«Métodos oficiales de análisis de alimentos».—Tomo 1. Dirección General de Política Alimentaria, Madrid.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (1995).—«La alimentación en España».—Secretaría General Técnica de Alimentación. Madrid.
- Pomeranz, Y. y Meloan, C.E. (1994).—«Food analysis: theory and practice».—Chapman and Hall, New York.
- Prevot, A., Gente, M. y Morin, O. (1977).—«Les progrès de l'absorption atomique et les corps gras».—*Rev. Franc. Corps Gras.* **24**, 409-418.
- Shils, M.E., Olson, J.A. y Shike, M. (1994).—«Modern nutrition in the health and disease».—Lea and Febiger, Malvern.
- Simonoff, M., Hamon, C., Moretto, P., Labador, L. y Simonoff, G. (1988).—«Selenium in food on France».—*J. Food Compos. Anal.* **1**, 295-302.
- Slavin, W. (1991).—«Graphite furnace AAS: A source book».—Perkin-Elmer Corporation, Norwalk.
- Solinas, M., Angerosa, F. y Cichelli, A. (1984a).—«Determinazione del contenuto di metalli negli oli vergini di oliva prodotti con diverse tecniche. Nota 2: Dosaggio di cobalto, manganese, rame, piombo, stagno per spettrofotometria di assorbimento atomico con fornace di grafite».—*Amm. Ist. Sper. Elaiot.* **87**, 10.
- Solinas, M., Angerosa, F. y Cichelli, A. (1984b).—«Determinazione del contenuto di metalli negli oli vergini di oliva prodotti con diverse tecniche. Nota 1: Dosaggio di ferro, cromo, nichel per spettrofotometria di assorbimento atomico con fornace di grafite».—*Amm. Ist. Sper. Elaiot.* **87**, 10.
- Solinas, M., Angerosa, F. y Cichelli, A. (1985).—«Utilizzazione della fornace di grafite per la determinazione dei metalli alcaline negli oli di oliva per spettrofotometria di assorbimento atomico».—*Riv. Soc. Ital. Sci. Alim.* **14**, 271-278.
- Stiel, R.G. (1982).—«Principles and procedures of statistics. McGraw-Hill».—London.
- Vioque, A., Albi, T., Albi, A. y Nosti, M. (1968).—«Elementos traza en grasas comestibles. XIV. Aplicación de la desmetalización a aceites de oliva refinables».—*Grasas y Aceites* **19**, 81-88.
- Wong, D.W. (1995).—«Química de los alimentos: mecanismos y teoría».—Acribia, Zaragoza.