# MANZANA DESHIDRATADA FORTIFICADA CON VITAMINA E UTILIZANDO LA INGENIERÍA DE MATRICES

#### AIR DRIED APPLE FORTIFIED WITH VITAMIN E USING MATRIX ENGINEERING

Misael CORTÉS<sup>1\*</sup>, Alexander OSORIO<sup>1</sup>, Eduard GARCÍA<sup>1</sup>

Recibido: Agosto 30 de 2007 Aceptado: Agosto 30 de 2007

### **RESUMEN**

Se ha evaluado el tiempo de vida de manzana, fortificada con vitamina E, deshidratada por aire a 40°C, en función de la estabilidad de la vitamina E y de los atributos de calidad, color y textura a diferentes condiciones de almacenamiento. La cuantificación de la vitamina E es realizada por cromatografía de gases (CG-FID) sobre extractos de las muestras en hexano. El criterio de fortificación en el producto impregnado es del 100% IDR/200 g manzana fresca. No se encuentra influencia del envasado a vacío sobre la vitamina E en el producto final. A 4 y 20°C la vitamina E es estable, pero con alta variación en la concentración, mientras que a 30°C es significativo el efecto del tiempo. A los 180 días de almacenamiento, los niveles de vitamina E a 4, 20 y 30°C son del orden del 82.7, 75.6 y 50% IDR/200 g manzana fresca. La degradación de la vitamina E es modelizada por una ecuación de primer orden y las constantes cinéticas se ajustan a la ecuación de Arrhenius. El color es la variable determinante del tiempo de vida del producto final; a 4°C éste es aceptable hasta los 180 días, mientras que a 20 y 30°C se produce pardeamiento notable a los 30 días. Los cambios en la textura no son relevantes en la definición de la vida útil.

**Palabras clave:** Alimentos funcionales, ingeniería de matrices, impregnación a vacío, manzana deshidratada por aire, Vitamina E.

## **ABSTRACT**

The shelf life of air-dried apple products for air at 40°C, fortified with vitamin E has been evaluated in function of colour, texture and stability of vitamin E at different storage conditions. The quantification of vitamin E is carried out using gas chromatography (CG-FID) in the hexane extracts of the samples and the criterion of fortification is 100% IDR/200 g fresh apple. In the end product, don't found significant influence of the vacuum packaging with the Vitamin E At 4°C and 20°C, the vitamin E was stable, but with high variations in the vitamin E levels, whereas at 30°C, is significant the effect of time. At the 180 days, the vitamin E levels obtained at 4, 20 and 30°C are 82.7, 75.6 and 50% IDR/200 g fresh apple respectively. The vitamin E degradation is modeled by a first order kinetics, and the kinetic constants are fitted by Arrhenius equation. The colour is the parameter determinant in the shelf life, products stored at 4°C showed acceptable colour characteristics until 180 storage days, while at 20 and 30°C a darkening of the products is observed from 30 days. The change of texture isn't relevant in the shelf life.

**Keywords**: Functional food, matrix engineering, vacuum impregnation, air dried apple, Vitamin E.

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Agropecuarias, Departamento de Ingeniería Agrícola y de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. A.A. 568.

<sup>\*</sup> Autor a quien se debe dirigir la correspondencia: mcortesro@unalmed.edu.co

## INTRODUCCIÓN

La metodología de obtención de alimentos funcionales (1-3) a partir de estructuras porosas, utilizando la técnica de impregnación a vacío (IV) (4, 5) es muy reciente y exige el diseño de métodos de preparación de las muestras para la incorporación de los componentes fisiológicamente activos (CFA), además de métodos de estabilización, tanto de la fruta como de los CFA. El proceso de IV promueve cambios composicionales muy rápidos en estructuras como frutas, vegetales y tubérculos, lo que permite obtener alimentos con características funcionales (6 - 11). La IV es un proceso de transporte de materia promovido por la acción del mecanismo hidrodinámico (HDM), en un sistema sólido poroso-líquido. El sistema, durante la acción del HDM, experimenta cambios estructurales ocasionados por los cambios de presión, lo que indica que conjuntamente se pueden presentar fenómenos de Deformación-Relajación (FDR) en la matriz sólida. Este acoplamiento HDM y FDR está muy afectado por la microestructura y las propiedades mecánicas del sólido, así como por la viscosidad de la solución externa (12, 13), produciendo cambios en el volumen del producto al final de las etapas a vacío y a presión atmosférica (12, 14). El proceso ha sido modelizado (ecuación 1) y establece la relación entre la fracción volumétrica de líquido incorporado a través del mecanismo hidrodinámico (X), las deformaciones volumétricas de la estructura al final de la etapa a vacío y al final del proceso (γ, y γ, respectivamente), la porosidad eficaz (ɛ) del producto y la relación de compresión r =  $P_{atm}/P_{vacío.}$ La determinación experimental de  $\gamma_i$  es compleja; no obstante, cuando se trabaja a presiones muy bajas, r es muy grande y puede aceptarse,  $(X - \gamma)r >> \gamma_1 >> \gamma_1$ (ecuación 2).

$$\varepsilon = \frac{r(X-\gamma) + \gamma_1}{r-1}$$
 (1)  $\varepsilon = \frac{r(X-\gamma)}{(r-1)}$  (2)

Las frutas son productos altamente perecederos. Sufren un proceso de deterioro después de la recolección y durante el periodo de poscosecha, tanto más rápido si son procesadas mediante pelado y cortado, como es el caso en la incorporación de los CFA en el interior de la estructura. Los deterioros microbiológicos, bioquímicos y físicos llegan a ser los procesos dominantes que afectan la seguridad y calidad del producto y determinan su tiempo de vida útil (15). Se han utilizado diferentes métodos

de secado como procesos de conservación de frutas, y cada tipo de secado afecta de forma diferente las propiedades del producto, tales como el color, textura, densidad, porosidad y otros (16 - 19), igualmente la degradación de los CFA puede resultar afectada. La fortificación con cualquier forma de vitamina E puede ser una práctica requerida en la obtención de alimentos funcionales y la velocidad de degradación de este tipo de compuestos depende básicamente del oxígeno disponible, la temperatura, el tiempo de almacenamiento y la actividad de agua; así como también del contenido de grasas y la composición del alimento.

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un producto de manzana deshidratado por aire caliente a 40°C, fortificado con vitamina E, utilizando la técnica de IV como mecanismo de incorporación del CFA en el interior de la matriz alimentaria. El criterio de determinación del tiempo de vida útil se fijará a partir de la estabilidad de la vitamina E en diferentes condiciones de almacenamiento (temperatura, tiempo y empacado) y de la evolución de atributos de calidad como color y textura.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Se emplearon manzanas de la variedad *Granny smith*, de Chile, adquiridas en un supermercado de la ciudad de Valencia y almacenadas a 4°C.

Para el estudio del secado se utilizaron muestras cilíndricas de manzana,  $\phi = 1.5$  cm, altura = 2 cm y peso =  $3.0 \pm 0.1$  g. Para el estudio de vida útil se utilizaron muestras de manzana en forma de rodajas de 10 mm de espesor,  $\phi_{\rm ext} = 66.7$  mm,  $\phi_{\rm int} = 22.4$  mm, con un peso aproximado de 25 g. Se utilizó dl- $\alpha$ -tocoferol acetato (pureza 96.43%, Roche) como componente fortificante con actividad de vitamina E.

La vitamina E en la formulación (0.051%) fue emulsificada en una fase acuosa de disolución de glucosa con 9 °Brix (99.685%), de igual actividad de agua (a<sub>w</sub>) que la manzana. Se emplearon dos tensoactivos no iónicos: Tween 80 (Polioxietilen Sorbitan Monooleato, BHL = 15) en concentración de 0.051% p/p, Span 60 (Monoesterato de sorbitano, BHL 4.7) en concentración 0.049% p/p, y además se utilizó goma arábiga (0.100%). Lotes de emulsión de 250 g fueron preparados en un homogenizador a vacío de velocidad variable (Ultraturrax T 25-Janke & Kunkel IKA – Labortechnik) durante 20 minutos a 24.000 RPM y se le adaptó un recipiente

(250 mL) con recirculación y camisa de enfriamiento. La concentración teórica del dl- $\alpha$  tocoferol acetato añadido en la emulsión se determinó con el criterio de enriquecer el 100% de la ingesta diaria recomendada (IDR) de vitamina E en 200 g de manzana fresca (33 mg dl- $\alpha$ -tocoferol acetato) (20).

El contenido de humedad ( $X_w$ ) fue determinado de acuerdo al método 20.103 (21); la  $a_w$  fue determinada con un higrómetro de punto de rocío (Aqua-Lab Decagon CX-3); los sólidos solubles fueron medidos con un refractómetro ATAGO NAR-3T, termostatizado a 20°C; la densidad de la emulsión ( $\rho_e$ ) fue medida a 25°C con un densímetro digital DA – 110M Mettler Toledo.

El color fue determinado con un espectrocolorímetro Minolta Spectra Magic modelo CM-3600D, con iluminante D65 y un ángulo de observador de 10°. A partir del espectro de reflexión de las muestras, se obtuvieron las coordenadas de color CIE-L\*a\*b\* y las coordenadas psicométrícas tono  $(h_{ab}^{\star})$  y croma  $(C_{ab}^{\star})$ . Las medidas se realizaron con componente especular incluida y con diámetro de ventana (φ = 11 mm). La translucidez se evaluó considerando la teoría de Kubelka-Munk de dispersión de luz múltiple (22, 23, 24) a partir de los espectros de reflexión sobre fondo negro y blanco. En todos los casos se realizaron medidas en 6 muestras por cada condición envasado-temperatura-tiempo; en cada muestra el color se evaluó en 4 puntos de la rodaja (separados 90°), lo que hace un total de 24 lecturas / condición.

La caracterización de las propiedades mecánicas se realizó por ensayos de punción a 25°C con un analizador de textura TA.XT2 de la firma Stable Micro Systems (SMS). Se utilizó una sonda metálica de 4 mm de diámetro a una velocidad de penetración de 2 mm/s, hasta una distancia de 10 mm; en todos los casos se registraron medidas en 6 muestras por cada condición de envasadotemperatura-tiempo; cada muestra se evaluó en 3 puntos de la rodaja (separados 120°), para un total de 18 lecturas / condición. Se determinó la curva de fuerza (F) - distancia (D) y la pendiente inicial (ɛ\*) relacionada con el módulo de elasticidad o coeficiente de Young.

El criterio de fortificación fue asegurar el 100% de la ingesta diaria recomendada (RDI) de vitamina E en 200 g de manzana fresca.

Los experimentos de impregnación se realizaron en dos etapas, una 1ª etapa a una presión de vacío de 50 mbar por 10 min, y una 2ª a presión

atmosférica durante 10 min. La fracción volumétrica de impregnación X ( $m^3$  emulsión /  $m^3$  fruta) y la másica  $X_{HDM}$  (kg emulsion / kg fruta impregnada) fueron evaluadas por controles de masa antes y después del proceso de impregnación. El volumen de las muestras de manzana fresca fue evaluado a partir de la densidad aparente ( $\rho_{apm}=802~kg/m^3$ ) (14).

El proceso de extracción y la cuantificación ha sido descrito en (20). La extracción de la vitamina E es una modificación del método descrito en (25), por incorporación de un tratamiento por ultrasonido en vez de agitación. La cuantificación de la vitamina E se realizó por cromatografía de gases (CG-FID) – Fisons Instrument modelo NPD 800. Condiciones de operación: temperatura del detector e inyector, 320°C y 300°C respectivamente; temperatura inicial de la columna, 120°C; rampa inicial de temperatura, 20°C/min hasta 240°C; rampa final de temperatura, 5°C/min hasta 300°C y finalmente 2 min. a 300°C. Gas portador: Helio 5.0, relación split: 1/11.4, velocidad de flujo: 1.2 mL/min.; presión del gas make-up  $(N_2)$ : 120 kPa. Columna cromatográfica: DB-5, J&W Scientific, 30 m x 0.32 mm I.D.: 0.25 µm. La inyección del gas en el CG-FID fue de 2 µL por muestra. El estándar interno fue escualeno en hexano y los estándar de referencia, dl-α-Tocoferol acetato 99.1% (Supelco) and dl-α-Tocoferol 99.8% (Supelco). Bajo estas condiciones, el escualeno, el dl-α-tocoferol y el dl-α-tocoferol acetato, tuvieron los tiempos de retención de 12.5, 17.9 y 18.5 min respectivamente, y el % de recuperación para el dl-α-tocoferol acetato y el escualeno fue del orden del 91% (20)

Para el estudio de secado y su influencia sobre la vitamina E, las condiciones fueron: temperatura del aire de 40°C, humedad relativa (59  $\pm$  7%) y velocidad del aire en la cámara de 0.7 m/s. La influencia del secado sobre la vitamina E, se evaluó por comparación de muestras recién impregnadas con humedad de 87.4  $\pm$  0.7 y muestras impregnadas y secadas hasta niveles de humedad de 74.5  $\pm$  0.3,  $\pm$  4.0  $\pm$  3.0,  $\pm$  3.0,  $\pm$  3.0%.

Las muestras para el estudio de vida útil fueron deshidratadas en un equipo de secado por aire caliente de bandejas de flujo transversal marca LIZ a una temperatura de  $40^{\circ}$ C; el nivel de humedad alcanzado fue  $14.3 \pm 2.0\%$ , el tiempo de secado fue 24 horas aproximadamente y los valores de  $a_w$  entre 0.50 y 0.55.

Las muestras fueron envasadas en bolsas plásticas de Poliamida / Polietileno (referencia RCA 20-70

de Eurobag) con permeabilidad al oxígeno (O<sub>2</sub>), 40-50 cm³/m²; permeabilidad al vapor de agua, 2.6 g/m²; permeabilidad al nitrógeno (N<sub>2</sub>), 10 cm³/m² y permeabilidad al dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 150 cm³/m². El envasado se realizó en condiciones atmosféricas (SV) y con aplicación de vacío (CV). Los productos envasados fueron almacenados a temperatura controlada de 4, 20 y 30°C y se hicieron controles a 0, 15, 30, 60, 90, y 180 días.

Los resultados fueron analizados a partir de ANOVAS, utilizando el método LSD (mínimas diferencias significativas) como método de comparaciones múltiples, con un nivel de significación del 95% ( $\alpha$ =0.05). El análisis de varianza fue realizado con el paquete estadístico Statgraphics plus versión 5.1.

## **RESULTADOS Y DICUSIÓN**

#### Caracterización de la manzana

En la tabla 1 se presentan los valores medios y las desviaciones estándar de los parámetros característicos de las manzanas de los 2 lotes evaluados. El ANOVA reportó diferencias significativas en el parámetro humedad, mientras que la a<sub>w</sub>, los <sup>o</sup>Brix y la fracción de sólidos solubles (X<sub>ssol</sub>), en las muestras fueron homogéneas. No obstante la diferencia encontrada, ésta puede considerarse como aceptable.

**Tabla 1,** Caracterización fisicoquímica de la manzana *Granny smith*.

Forma	a <sub>w</sub>	X <sub>w</sub> kg <sub>agua</sub> /kg <sub>muestra</sub>	°Brix	X <sub>ssol</sub>
Oª	0.987 ± 0.002	0.867 ± 0.004	12.5 ± 1.3	0.124 ± 0.013
	0.988 ± 0.002	0.857 ± 0.002	12.7 ± 1.0	0.121 ± 0.011

(a): n = 15; (b): n = 93 (n: número de muestras)

En la tabla 2 se presentan los valores medios y desviaciones estándar de la masa inicial de las muestras (M°), de la manzana impregnada (M<sub>IV</sub>), y de los parámetros de impregnación. Los valores de X están afectados por la viscosidad de la disolución que determina la pérdida de carga durante la entrada del líquido en los poros del tejido y las propiedades

mecánicas de la matriz que afectan la deformación volumétrica ocurrida durante el cambio de presión (12). Para la situación actual, la determinación de la ɛ se realizó bajo la consideración de que en el proceso de impregnación la deformación en la etapa de vacío es despreciable y que no hubo deformación en la etapa a presión atmosférica (5).

**Tabla 2**. Respuesta de la impregnación a vacío en manzana *Granny smith*.

Forma	M° g	M <sup>™</sup> g	X m³/m³ <sub>muestra</sub>	x <sub>HDM</sub> kg/kg <sub>muestra</sub>	ε m³/m³ <sub>muestra</sub>
8	2.96 ± 0.14	3.61 ± 0.15	0.174 ± 0.023	0.180 ± 0.023	0.169 ± 0.024
<b>₽</b> b	24.62 ± 1.74	31.00 ± 2.00	0.198 ± 0.028	0.200 ± 0.025	0.208 ± 0.029

(a): n = 15; (b): n = 93 (n: número de muestras)

El ANOVA mostró diferencias significativas en la respuesta a la impregnación al vacío con respecto al tipo de muestra. Las rodajas de manzanas presentaron los mejores niveles de impregnación con la emulsión y la comparación de los valores de X y  $x_{HDM}$  con los obtenidos en cilindros de manzana impregnados con solución isotónica (10, 11) son similares, lo que permite considerar una eficacia de impregnación del 100%; para el caso de las muestras cilíndricas impregnadas con la emulsión, la eficacia representa un 92%. La misma comparación aplicada sobre los valores de la ε, representa un 90%, lo que indica que el volumen de poros se contrae durante el proceso, por el acoplamiento de los fenómenos impregnación-deformación durante los cambios de presión, esto afectado por la estructura y las mismas propiedades mecánicas de la matriz sólida (12).

## Estabilidad de la manzana fortificada deshidratada durante el almacenamiento

Influencia de las condiciones de envasado: La figura 1 presenta los valores medios con intervalos LSD (95%) de la concentración de vitamina E (CVit.E), expresados como mg de dl-α-tocoferol acetato/g manzana seca. Se realizó el ANOVA a los valores de CVit.E obtenidos a cada condición de temperaturatiempo de envasado para las muestras almacenadas con y sin vacío, y así determinar la influencia del tipo de envasado en CVit.E.

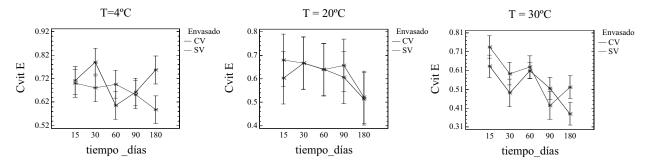


Figura 1. Influencia del envasado (CV y SV) sobre la Vitamina E a 4, 20 y 30°C

En general, no se encontró una influencia significativa de las condiciones de envasado, apareciendo las muestras CV y SV como un grupo homogéneo. No obstante, a 4°C todas las muestras CV mostraron una tendencia a presentar valores promedio de concentración mayores que las SV. La escasa influencia de la presión parcial de oxígeno en el envase sobre la estabilidad del tocoferol podría deberse al buen nivel de protección que ofrece la matriz seca de manzana

frente a la oxidación del compuesto, dificultando la difusión de oxígeno hasta las moléculas de vitamina, ocluidas en los espacios intercelulares de la fruta. Con base en los anteriores resultados, se consideraron sin diferenciar los datos de las muestras CV y SV para el análisis de la influencia de la temperatura y tiempo de almacenamiento. En la tabla 3 se presentan los valores promedio de  $C_{\rm Vit.E}$ , el %IDR y sus desviaciones estándar a los tiempos de 0, 15 , 30, 60, 90 y 180 días.

**Tabla 3**. Valores promedios de las  $C_{Vit,E}$ , %IDR y las desviaciones estándar a los tiempos de 0, 15, 30, 60, 90 y 180 días a las temperaturas de 4, 20 y 30°C.

tiempo días	4°C		20°C		30°C	
	$C_{\it Vit.E}$	%IDR	C <sub>Vit.E</sub>	%IDR	C <sub>Vit.E</sub>	%IDR
0	0.72 ± 0.12	86.0 ± 16.8	0.72 ± 0.12	86.0 ± 16.8	0.72 ± 0.12	86.0 ± 16.8
15	0.71 ± 0.06	85.2 ± 7.0	0.64 ± 0.09	75.0 ± 9.1	0.68 ± 0.09	71.5 ± 11.0
30	0.74 ± 0.10	91.2 ± 28.6	0.67 ± 0.16	83.2 ± 23.0	0.55 ± 0.12	64.2 ± 14.7
60	0.65 ± 0.08	73.6 ± 12.7	0.64 ± 0.08	75.8 ± 11.4	0.60 ± 0.06	67.9 ± 8.5
90	0.66 ± 0.06	80.4 ± 6.6	0.63 ± 0.12	75.6 ± 14.8	0.48 ± 0.09	51.7 ± 9.3
180	0.67 ± 0.10	81.4 ± 9.3	0.52 ± 0.13	63.1 ± 16.9	0.45 ± 0.12	53.6 ± 4.9

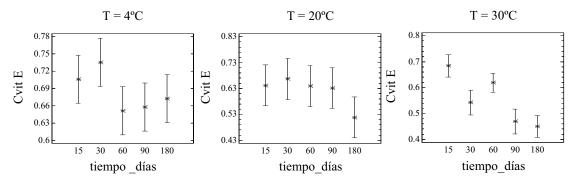
Puede observarse que la variabilidad de los datos de concentración es elevada, siendo el coeficiente de variación medio del 12.7, 18.7 y 18.1% para 4, 20 y 30°C respectivamente. Esta variabilidad viene introducida por diversos factores:

- Las diferencias en los niveles de impregnación de las diferentes muestras que llevan a concentraciones iniciales diferentes en cada una de ellas.
- Los procesos de oxidación pueden presentar también fluctuaciones de unas muestras a otras debido al efecto catalítico de algunos factores como presencia de metales, radicales libres, etc. que pueden presentar variabilidad de unas muestras a otras.
- El proceso de extracción del tocoferol para su análisis representa una fuente de variabilidad, así como la debida al propio análisis.

Influencia del tiempo y la temperatura: En la figura 2 se presentan los valores medios de la  $C_{\rm Vit,E}$ , con intervalos LSD (95%), con respecto al tiempo para cada temperatura de almacenamiento.

Los resultados del ANOVA a 4°C y 20°C no presentaron efecto significativo del tiempo de almacenamiento, debido a la misma variabilidad en los valores de C<sub>Vit.E</sub>. Lo anterior indica una buena estabilidad del tocoferol en estas condiciones de temperatura y a<sub>w</sub> de las muestras. Similares resultados se han encontrado en cereales de desayuno fortificados bajo ensayos de vida útil acelerada (26, 27). Para 30°C el efecto del tiempo fue significativo, lo que sugiere la mayor potenciación del proceso degradativo a esta temperatura. El incremento en los coeficientes de difusión de los reactivos con la temperatura favorecerá las reacciones de deterioro.

VITAE VITAE



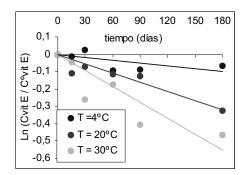
**Figura 2.** Influencia del tiempo sobre la Vitamina E a 4, 20 y 30°C.

La modelización de la cinética es muy útil en el campo del análisis de procesos y calidad de los alimentos, para definir la vida útil de los productos. Los cambios ocurridos como resultado de procesos químicos, bioquímicos y físicos, principalmente durante el almacenamiento, se reflejan en cambios en la calidad (usualmente pérdidas de calidad). La modelización de la cinética presentada describe la degradación de la vitamina E, resultado de diferentes reacciones oxidativas o con radicales libres durante el almacenamiento (28 - 30).

Los datos experimentales se analizaron con ecuaciones de diferentes órdenes de reacción, siendo la ecuación de velocidad de 1er orden la que presentó la mejor descripción de las pérdidas de vitamina E durante las condiciones de almacenamiento con respecto al tiempo (ecuaciones 1 y 2), donde C<sup>t</sup><sub>Vit E</sub>,  $C^{o}_{Vit,E}$  y K' son las concentraciones de dl- $\alpha$ -tocoferol acetato a tiempo t, a tiempo cero y la constante de velocidad de degradación dl-α-tocoferol acetato respectivamente. La figura 3 presenta el ajuste cinético de los datos y las rectas semilogarítmicas ajustadas a cada temperatura 4, 20 y 30°C, donde es importante señalar una baja significación estadística del ajuste a 4°C, por la escasa variación de la concentración con el tiempo, e incluso a 30°C, en el que el efecto del tiempo es más claro, el modelo ajustado presentó un coeficiente de regresión del orden del 70%, debido a la alta variabilidad de la C<sub>Vit E</sub> de las muestras.

$$-\frac{dC_{VitE}}{dt} = K'C_{VitE}$$
 (1)

$$\ln \frac{C^{t} Vit.E}{C^{o} Vit.E} = -K't$$
 (2)



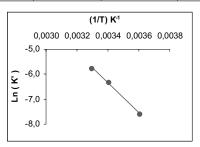
**Figura 3**. Representación semilogarítmica de la degradación del dl-α-tocoferol acetato a 4, 20 y 30°C frente al tiempo.

El efecto de la temperatura sobre K´ se modelizó con la ecuación de Arrhenius (ecuación 3), donde T es la temperatura, R es la constante universal de los gases, E<sub>a</sub> es la energía de activación y A es el factor pre-exponencial (31). La figura 4 representa el gráfico de los valores de K´ frente 1/T y la tabla 4 presenta los parámetros cinéticos ajustados al modelo de Arrhenius para cada temperatura

$$K' = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \tag{3}$$

**Tabla 4**. Valores de los parámetros cinéticos ajustados al modelo de Arrhenius.

Temperatura (K)	K'	E <sub>a</sub> kJ / mol K	А
277,15	0.0005		
293,15	0.0017	49.71	13.97
303,15	0.0031		

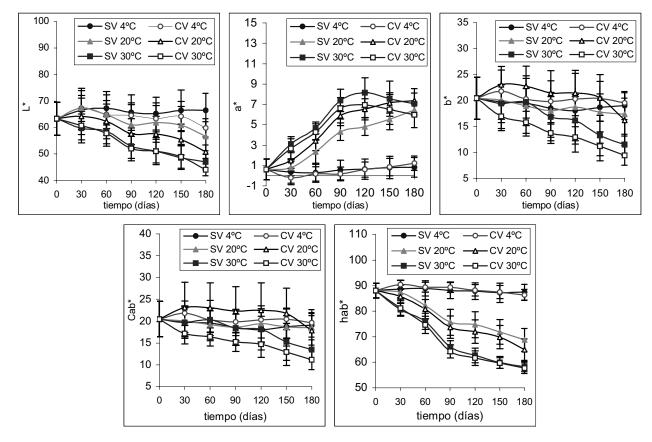


**Figura 4**. Representación semilogarítmica de las K' frente (1/T)

Evolución del color: La figura 5 ilustra la evolución de L\* (luminosidad), a\* (cromaticidad rojo-verde), b\* (cromaticidad amarillo-azul),  $C_{ab*}$  (croma) y  $h_{ab}$ \* (tono) durante los 180 días de almacenamiento. Algunos autores han evaluado los cambios de color causados por efectos del pardeamiento en frutas y vegetales, utilizando la disminución de la luminosidad ( $\Delta L*$ ) (32), cambios en L\* y a\* (33) o cambios en L\* y b\* (34).

A 4°C, el ANOVA de las muestras SV no mostró cambios significativos en L\* durante los 180 días, mientras que las muestras CV presentaron una ligera tendencia a disminuir hasta los 150 días, y a partir de aquí, una tendencia muy significativa a disminuir hasta los 180 días. Este fenómeno podría deberse, en parte, a la extracción del aire de las muestras y a la compactación progresiva de las mismas, lo que aumenta la homogeneidad en el índice de refracción del tejido, potenciando la absorción de luz en la zona superficial, con la consiguiente

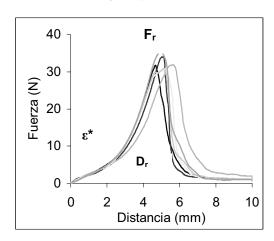
caída de la claridad. El parámetro a\* no presentó diferencias significativas asociadas con el tipo de envasado, pero sí con el tiempo, mostrando un ligero incremento, lo cual puede atribuirse a la degradación de pigmentos de clorofila, responsables de la componente verdosa del color del producto (35). En los parámetros b $\star$  y  $C_{ab}^{\star}$  el tiempo y tipo de envasado fueron significativos, presentando descenso en sus valores con el tiempo (mayores en las muestras CV), lo cual podría atribuirse también a la degradación de clorofilas y al efecto de compactación del tejido del envasado a vacío, más que un pardeamiento del tejido. Para el caso del tono, h<sub>ab</sub>\*, el efecto del envasado no fue significativo y se dio una ligera tendencia a disminuir su valor con el tiempo sin llegar a ser crítico (valor mínimo 87°). En general, el almacenamiento con refrigeración a 4°C, permite obtener un producto con unas características de color muy aceptables a los 180 días de almacenamiento.



**Figura 5**. L\*, a\*, b\*, C<sub>ab\*</sub> y h<sub>ab</sub>\* en función del tiempo de almacenamiento.

El ANOVA en las muestras almacenadas a 20 y 30°C mostró, en la mayoría de parámetros, diferencias altamente significativas, debidas al tiempo y tipo de envasado, excepto en el caso del parámetro C<sub>ab</sub>\* a 20°C, que presentó una ligera tendencia a disminuir no llegando a ser significativa. En L\* a 30°C, el tipo de envasado no tuvo influencia significativa. Se observa que a partir de los 90 días, a 30°C la curva en el parámetro a\* tiende a ser asintótica, alcanzando su máxima saturación en el rojo, mientras que para 20°C ésta sigue todavía creciente.

Evolución de la textura: En la figura 6 se presentan curvas típicas de la fuerza-distancia obtenidas para las muestras de manzana fortificada deshidrata. Se puede observar el punto donde la fuerza es máxima  $(F_r)$ , que coincide con el punto en que la muestra gomosa se rompe a una distancia de ruptura  $(D_r)$ . Para la mayoría de los materiales, la relación esfuerzo-deformación permanece lineal solamente a deformaciones pequeñas en que el material se está comportando elásticamente. Esta linealidad se observa en el primer tramo de la curva, del cual se ha considerado también la pendiente  $(\varepsilon^*)$ , que estará relacionada con el módulo de elasticidad o coeficiente de Young del producto.

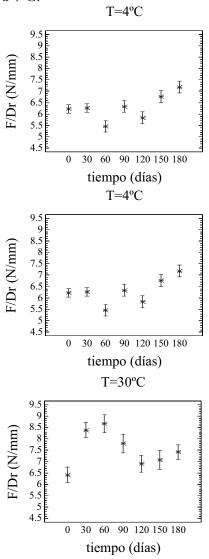


**Figura 6**. Curva típica fuerza-distancia en pruebas de punción en muestras de manzana fortificada recién deshidratada con aire a 40°C.

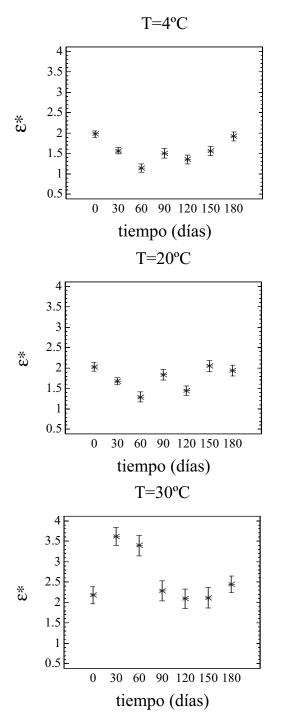
No se encontraron diferencias significativas debidas al tipo de envasado en ninguno de los parámetros. Con base en los resultados encontrados, se consideraron como un grupo homogéneo las muestras SV y CV para el análisis de la influencia del tiempo y temperatura de almacenamiento.

Las figuras 7 y 8 presentan los valores promedios y los intervalos LSD (95%) de la relación  $F_R/D_r$  y

e★ a las temperaturas de 4, 20 y 30°C. El ANOVA a 4°C mostró un efecto significativo del tiempo de almacenamiento en todos los parámetros. No obstante, se observan fluctuaciones a lo largo del tiempo, lo que refleja una disminución de la dureza del producto (posiblemente debido a su ganancia de humedad) hasta los 60 días y de aquí en adelante un aumento (posiblemente debido a la pérdida de humedad del producto). Estas fluctuaciones pueden estar asociadas a cambios en las condiciones de humedad relativa del ambiente donde estuvieron almacenadas las muestras y a la permeabilidad del envase al vapor de agua. La evolución de F/D es coherente con la D<sub>r</sub> ya que cuando la muestra endurece se hace menos deformable. El ANOVA a 20°C, refleja una evolución muy similar a la observada a 4°C.



**Figura 7**. Valores medios e intervalos LSD (95%) de la relación F<sub>r</sub>/D<sub>r</sub> a cada tiempo y temperatura de almacenamiento.



**Figura 8**. Valores medios e intervalos LSD (95%) la pendiente inicial (ε\*) a cada tiempo y temperatura de almacenamiento.

El ANOVA a 30°C presentó diferencias significativas en ambos parámetros. El producto presentó un estado de mayor dureza a los 30 y 60 días y a partir de aquí una disminución hasta valores asintóticos que se presentan luego de 120 días. En general, se produce un mayor endurecimiento de las muestras durante el almacenamiento, deducido por

los mayores valores de  $F_R/D_r$  y  $\epsilon^*$ , y un descenso en la gomosidad o deformabilidad ( $< D_r$ ).

### **CONCLUSIONES**

El proceso IV es una técnica adecuada para la incorporación de vitamina E emulsionada en una fase acuosa, en el interior de la estructura porosa de manzana. La respuesta a la IV de las muestras estuvo afectada por la forma de las muestras.

El efecto del secado a diferentes niveles de humedad sobre el porcentaje de recuperación de la vitamina E no fue significativo, dándose incluso una mayor recuperación en las muestras más secas, lo que indica que el secado no alteró la cantidad de vitamina añadida a la fruta, por lo que es un procedimiento válido para aumentar la vida útil del producto sin perder valor nutricional.

Durante el almacenamiento el envasado a vacío no influyó en la cinética de degradación del dl-α-tocoferol acetato a ninguna temperatura. La degradación siguió una cinética de 1<sup>er</sup> orden, donde las constantes de velocidad se ajustaron al modelo de Arrhenius.

El envasado a vacío no es recomendable, porque implica un esfuerzo mecánico al producto, que colapsa y pierde la porosidad, sobre todo a temperaturas superiores a 4°C, en que la matriz de manzana se encuentra en estado gomoso cuando se dan pequeñas ganancias de humedad. El uso de envases laminados o envasados en atmósferas de  $N_2$  podría prevenir estos cambios y alargar la vida útil del producto.

El almacenamiento a 4°C, permitió obtener unas características de color aceptables durante los 180 días, mientras que se produce pardeamiento notable a los 30 días de almacenamiento a temperaturas de 20 y 30 °C. El envasado a vacío no fue un factor positivo para la estabilidad del color de las muestras. En conclusión, la vida útil de la manzana deshidratada fortificada con vitamina E se ve limitada, más que por la degradación del compuesto, por los cambios de color

Los parámetros característicos de textura estuvieron afectados por las condiciones de temperatura y tiempo de envasado, pudiendo los efectos estar relacionados con ganancias o pérdidas de humedad del producto a través del envase, asociados a cambios en la humedad relativa ambiente. No obstante, no fueron relevantes en la definición de la vida útil.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cortés M, Chiralt A, Puente L. Alimentos funcionales: una historia con mucho presente y futuro. Vitae. 2005; 12(1): 5-14.
- Puente L. Aplication of vacuum impregnation technique in the obtention of probiotic-functional foods from apple. [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia; 2003.
- Betoret N. Aplicación de algunas técnicas de Ingeniería de Alimentos en el desarrollo de alimentos naturales enriquecidos. [Tesis doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia; 2002.
- Fito P. Modelling of vacuum osmotic dehydration of foods. J Food Eng. 1994; 22(1 Pt 4): 313-328.
- Fito P, Pastor R. On some diffusional mechanism occurring Vacuum Osmotic Dehydration (VOD). J Food Eng. 1994; 21(4): 513-519.
- Cortes M, García A, Suárez H. Fortificación de hongos comestibles (*Pleurotus ostreatus*) con calcio, selenio y vitamina C. Vitae. 2006; 13(1): 16-24.
- Cortes M, Guardiola LF, Pacheco R. Aplicación de la ingeniería de matrices en el enriquecimiento de mango (var. *Tommy atkins*) con calcio. DYNA. 2007; 74(1).
- Betoret N, Puentes L, Díaz MJ, Pagán MJ, Garcia MJ, Grass ML, et al. Development of probiotic-enriched dried fruits by vacuum impregnation. J Food Eng. 2003; 56(2 Pt 3):273-277.
- Grass M, Vidal-Brotons D, Betoret N, Chiralt A, Fito P. Calcium fortification of vegetables by vacuum impregnation Interactions with cellular matrix. J Food Eng. 2003; 56(2 Pt 3): 279-284.
- Fito P, Chiralt A, Barat JM, Andrés A, Martínez-Monzo J, et al. Vacuum impregnation for development of new dehydrated products. J Food Eng. 2001; 49(4): 297-302.
- 11. Fito P, Chiralt A, Betoret N, Grass M, Cháfer M, Martinez-Monzo J, et al. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering application in functional fresh food development. J Food Eng. 2001; 49 (2 Pt 3): 175-183.
- Fito P, Andrés A, Chiralt A, Pardo P. Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation-relaxion phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems. J Food Eng. 1996; 27(3): 229-240.
- Chiralt A, Fito P, Andrés A, Barat JM, Martínez-Monzó J, Martínez-Navarrete N. Vacuum impregnation: a tool in minimally processing of foods. En: Processing of Foods: Quality Optimization and Process Assesment. Eds: Oliveira FAR, Oliveira JC. Boca Ratón: CRC Press; 1999: 341-356.
- 14. Martínez-Monzó J. Cambios físico-químicos en manzanas *Granny smith* asociados a la impregnación a vacío. Aplicaciones en congelación. [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia; 1998.
- Taub IA, Sing RP. Food Storage Stability. Boca Ratón: CRC Press LLC; 1997.
- Krokida MK, Karanthanos VT, Maroulis ZB, Marinos-Kouris D. Drying of some vegetables. J Food Eng. 2003; 59(4): 391-403.

- 17. Krokida MK, Maroulis ZB, Saravacos GD. The effect of the method of drying on the colour of dehydrated products. Intern J Food Sci Technol. 2001; 36(1): 53-59.
- 18. Krokida MK, Tsami E, Maroulis ZB. Kinetics on color changes during drying of some fruits and vegetables. Drying Technol. 1998; 16 (1): 667-685.
- Yang CST; Atallah WA. Effect of four drying methods on the quality of intermediate moisture lowbush blueberries. J Food Sci. 1985; 50 (1): 1233-1237.
- Cortés M. Desarrollo de productos de manzana deshidratados enriquecidos con vitamina E. [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia; 2004.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official methods of analysis. Washington: W. Horwitz; 1980.
- 22. Judd DB, Wyszecki G. Color in business, science and industry. New York: John Wiley and Sons.; 1975.
- Hutchings JB. Food and color appearance. 2<sup>nd</sup> ed. Maryland: Chapman and Hall Food Science Book, Aspen Publication; 1999.
- 24. Gilabert EJ. Medida del color. En: Interacción de la radiación con la materia. Universidad Politécnica de Valencia; 2002.
- Kmostak S, Kurtz D. Rapid determination of supplemental vitamin E acetate in feed premixes by capillary gas chromatography. J AOAC International. 1993; 76(4): 735-741.
- 26. Anderson RH, Maxwell DL, Mulley AE, Fristch CW. Effects of processing and storage on micronutrients in breakfast cereal. Food Technol. 1976; 30(1): 110-114.
- 27. Cort WM, Mergens W, Greene A. Stability of  $\alpha$  y  $\gamma$ -Tocopherol: Fe<sup>+3</sup> y Cu<sup>+2</sup> interactions. J Food Sci. 1978; 43 (1): 797-798.
- Bast A, Haenen GRMM. The toxicity of antioxidants and their metabolites. Environmental toxicology and pharmacology. 2002; 11(3): 251-258.
- Ohkatsu Y, Kajiyama T, Arrai Y. Antioxidants activities of tocopherols. Polymer Degradation and Stability. 2001, 72 (2): 303-311.
- 30. Fennema OR. Química de los Alimentos, 2ª edición. España: Acribia S.A.; 2000. 633-734.
- 31. Van Boekel MA. Tijskens LM. Food process modelling. En: Tijs Kens LMM, Hertog ML, Nicolai BM, eds. Kinetic Modelling. Boca Ratón: 2000.
- 32. Burda S. Oleszek W. Lee CY. Phenolic compounds and their changes in apple during maturation and cold storage. J Agric Food Chem. 1990; 38 (1): 945
- 33. Sapers GM, Garzarella L, Pilizota V. Applications of browning inhibitors to cup apples and potato by vacuum and pressure infiltration. J Food Sci. 1990; 55 (1): 1049.
- 34. Mastrocola D, Severini C, Lerici C. Colorimetric control of enzymatic browning in fruit and vegetables. En: Spiess WEI, Schubert H, eds. Engineering and Food. Londres: Elsevier Applied Science; 1998; 1(X): 662.
- 35. García-Martínez E, Ruiz-Díaz G, Martínez-Monzo J, Camacho MM, Martínez-Navarrete N, Chiralt A. Jam manufacture with osmodehydrated fruit. Food Research International. 2002; 35 (2-3): 301-306.