

39TCA - RETENCIÓN DE VITAMINA C DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE GELES PÉCTICOS LAMINADOS DE ROSA MOSQUETA (*Rosa rubiginosa* L)

QUINTERO RUIZ, N. A.; GINER, S. A.

Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos, CIDCA (UNLP-CONICET).

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

**Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, Argentina.
naquinterorr@gmail.com**

Resumen

Con el propósito de desarrollar productos al paso, seguros, novedosos y de buena calidad se elaboraron geles pécticos laminados (GPL) a base de rosa mosqueta. Este fruto es considerado por muchos como una fuente de vitamina C, teniendo una concentración media ocho veces mayor que la naranja (16,22 g de AA/kg de rosa mosqueta seca). Dichos laminados contienen pulpa con una concentración de 14°Brix, azúcar, ácido cítrico y sucralosa. Luego del procesamiento térmico para obtener la pulpa y del secado en estufa de vacío a 50 mBar a temperatura de 60°C por un lapso de 5 horas, el producto obtenido (humedad final del 20 kg agua/kg de muestra) tiene 3,42 g de AA/kg de laminado seco. Para evaluar la variación de ácido ascórbico durante el almacenamiento se prepararon formulaciones adicionadas con metabisulfito de potasio en concentraciones de 100, 500 y 1000 ppm, que se almacenaron a dos temperaturas elevadas (30 y 40°C) durante un tiempo de 60 días, y una temperatura baja (20°C) durante un año. La cuantificación se realizó mediante el uso de HPLC. Primero se analizó la relación de la cantidad de metabisulfito añadida y para las cantidades utilizadas no se observó un efecto significativo en la retención al incrementar la concentración del mismo. Por tal razón, los análisis posteriores se realizaron para la formulación control. La retención final fue del 13% para el almacenamiento a 20°C y del 37% y 4% para las temperaturas de 30 y 40°C respectivamente. La retención luego de dos meses a 20°C fue de 57%, demostrando un efecto de la temperatura de almacenamiento en la retención. Las cinéticas de retención se ajustaron a modelos de orden cero y orden uno obteniendo una mejor predicción con el modelo de primer orden. Esta relación puede expresarse mediante la energía de activación (E_a 71,5 kJ/mol) para dicho cambio, la cual se calculó mediante la ecuación de Arrhenius, adicionalmente a esto se calculó el factor Q_{10} para dicho cambio el cual tiene un valor medio de 2,6. La retención de ácido ascórbico en los GPL elaborados bajo vacío permite tener luego de 6 meses a temperatura ambiente un producto que contiene una cantidad 1,7 veces mayor que la de la naranja. Por lo que el potencial consumo de geles pécticos laminados de rosa mosqueta, es una opción práctica y saludable para incorporar vitamina C a la dieta durante todo el año.

1. Introducción

Los geles pécticos laminados (GPL) se fabrican de forma artesanal o casera como una forma de conservación de frutos desde hace décadas (Bell, 1994), su facilidad de elaboración y practicidad de consumo lo hacen un producto ideal para el consumo como

alimento de conveniencia o al paso. De trabajos previos y publicaciones en el tema se resumen como características generales a todos los GPL: un bajo valor de pH (3-3,5), moderada humedad (25-15%) y una actividad acuosa intermedia (0,5-0,7), lo que permite tener un producto flexible (tipo cuero) y estable microbiológicamente a temperatura ambiente ((Azeredo et al., 2006; Huang y Hsieh, 2005; Quintero Ruiz et al., 2014). Considerando que el cuerpo humano no sintetiza la mayoría de las vitaminas y minerales por lo que su ingesta mediante una dieta adecuada y balanceada es una forma de prevención de enfermedades (escorbuto, osteoporosis, glaucoma) (Damodaran et al., 2010), para la producción de GPL se seleccionó la rosa mosqueta por ser un fruto típico de la región andino patagónica de Argentina que tiene en promedio 16,22 g de ácido ascórbico/kg de rosa mosqueta seca, lo que lo posiciona como fuente de este micronutriente (Ercisli, 2007; Márquez y Grau, 2003) y que adicionalmente no puede ser consumido en forma fresca, debido a la presencia de vellosidades internas que son irritantes (Venkatesh et al., 2005).

Por lo tanto, los objetivos del presente trabajo fueron

- Cuantificar el contenido de ácido ascórbico de geles pécticos laminados en función de la temperatura de almacenamiento.
- Analizar la variación del ácido ascórbico en relación a tres cantidades de metabisulfito de potasio adicionado a la formulación durante el almacenamiento.
- Determinar los parámetros cinéticos que describen el cambio de ácido ascórbico en el almacenamiento y calcular el factor Q_{10} .

2. Metodología

Elaboración de los geles pécticos laminados

Para el desarrollo experimental se utilizaron los siguientes materiales: Pulpa de Rosa mosqueta con una concentración de 14°Brix proveniente del Bolsón (AER el Bolsón, Rio Negro, Argentina), sacarosa, ácido cítrico grado analítico y metabisulfito de potasio (MBK). El gel péctico laminado (rollito de fruta o fruit leathers) se elaboró a partir de una formulación con la siguiente proporción (% p/p): pulpa 78, sacarosa 21 y ácido cítrico 1. Los componentes se mezclaron y se obtuvo la formulación control (C). a esta se le adicionó MBK en tres niveles (100, 500 y 1000 ppm) el valor máximo coincide por el establecido por el Código Alimentario Argentino (CAA) y el Codex Alimentarius (FAO-WHO, 2010) para conservantes de la familia de los sulfitos en frutas deshidratadas. Se realizaron un total de 18 secados para obtener triplicados de cada formulación este proceso se llevó a cabo en una estufa de vacío a 60°C y una presión de 50 mBar, el secado se terminó al alcanzar una humedad en la muestra de 0,3 kg agua/ kg materia seca (equivalente a 5 horas de secado). La muestra de laminado se envasó en un empaque multilaminar que evita el paso de la luz además de ser altamente impermeable al vapor de agua.

Almacenamiento

Un primer almacenamiento se realizó de forma convencional en una cámara a 20°C y 57% HR, durante 360 días, el período entre muestreos fue de 30 días (1 mes). En simultáneo se realizaron dos almacenamientos acelerados a 30 y 40°C durante 60 días, el período de muestreo en estos casos fue de 5 días. Una vez alcanzado el período de almacenamiento las muestras se retiraron y se congelaron a -80°C para su posterior análisis. Las muestras nunca permanecieron un período de tiempo mayor a 4 meses congeladas.

Determinación del contenido de humedad.

Muestras de 3 g para cada muestra se dispusieron en un Mettler LP 16 colocado a 105°C hasta alcanzar peso constante. Este procedimiento sigue el método AOAC 984.25 (AOAC, 1998).

Cuantificación del ácido ascórbico por HPLC

Se realizaron extractos de las muestras pesando 0,5 g y añadiendo 2,5 ml de una solución de ácido metafosfórico (HPO₃) 5%(p/v) en un tubo de centrifuga. Se homogeneizaron las muestras para ser centrifugadas a 4°C y 14000-15000 rev/min durante 15 minutos. La curva de calibración se preparó con ácido ascórbico (C₆H₈O₆) grado HPLC disuelto en la fase móvil. Los sobrenadantes y las soluciones con las que se prepara la curva de calibración se filtraron con membranas *Millipore* de 0,45 mm antes de ser inyectadas en el equipo. El método utilizado se elaboró a partir de los descriptos por (Kafkas et al., 2006; Nojavan et al., 2008). Se utilizó una solución isocrática de ácido metafosfórico al 0,5% (p/v) mezclada con acetonitrilo en una proporción de 93:7, respectivamente. Las separaciones se llevaron a cabo con una columna RP C18 de 250 mm-4,6 mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK), acoplada a un guarda columna RP C18 de 20mm-4,6mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) y a un detector UV-Visible programado para leer a una longitud de onda de 245nm. El flujo utilizado fue de 1 ml/min y el volumen de inyección fue de 20 µl. La temperatura de la columna y el sistema se mantuvieron constantes a 25°C. La curva de calibración se obtuvo graficando el área obtenida para cada pico (se hizo uso del software Peakfit) en función de la cantidad de ascórbico presente, y se encontró que el comportamiento era lineal en el rango de 0,5 a 200 mg/l. Las concentraciones de ácido ascórbico en las muestras se determinaron interpolando el área de los picos con aquellas determinadas para el patrón.

Determinación de los parámetros cinéticos

El cambio de un parámetro de calidad en función del tiempo puede expresarse de forma genérica como en la Ecuación. 1. Donde C es el parámetro de calidad evaluado, t el tiempo de ensayo, k_c la constante cinética dependiente de la temperatura y n el orden de la ecuación.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = k_c C^n \quad (1)$$

Al evaluar para n = 0 y n=1, se obtiene una expresión lineal y una expresión exponencial respectivamente (Ec. 2 y Ec. 3), usando el contenido de ácido ascórbico inicial AA_i y el contenido a lo largo del tiempo AA

$$AA = AA_i + k_c t \quad (2)$$

$$AA = AA_i \exp(k_c t) \quad (3)$$

Se ajustaron los datos a los modelos y mediante el programa de análisis Origin (Origin, 2009) se determinó cual era el mejor en cada caso. Se compararon los datos obtenidos para las distintas variaciones de metabisulfito de potasio. Para evaluar la funcionalidad con la

temperatura se utilizó la ecuación de Arrhenius (Ec. 4) de donde se puede obtener la energía de activación (E_a) para la degradación de ascórbico durante el almacenamiento.

$$k_c = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

El factor Q_{10} (Ec. 5), es un valor que relaciona la variación de un cambio al modificar en 10 grados la temperatura del proceso. El mismo se determinó para las temperaturas estudiadas.

$$Q_{10} = \frac{k_{c(T+10)}}{k_{c(T)}} \quad (5)$$

Este valor se utiliza en la mayoría de los casos para estimar el cambio a una menor temperatura sin requerirse los datos para ese almacenamiento.

Análisis estadístico

Para la comparación de los valores en función del contenido de metabisulfito de potasio, se realizó una comparación de los datos mediante el menú “compare data sets” del programa Origin (Origin, 2009).

3. Resultados

Los GPL elaborados se analizaron y los valores de ácido ascórbico para cada tiempo de almacenamiento fueron graficados comparando inicialmente las 4 formulaciones a cada temperatura (FIGURAS 1., 2. y 3.) todos los valores fueron normalizados a su valor inicial. Al realizar un análisis de comparación de las cinéticas no se encontraron diferencias significativas al aplicar un F-test. Por tanto los análisis posteriores se realizaron sobre la formulación control.

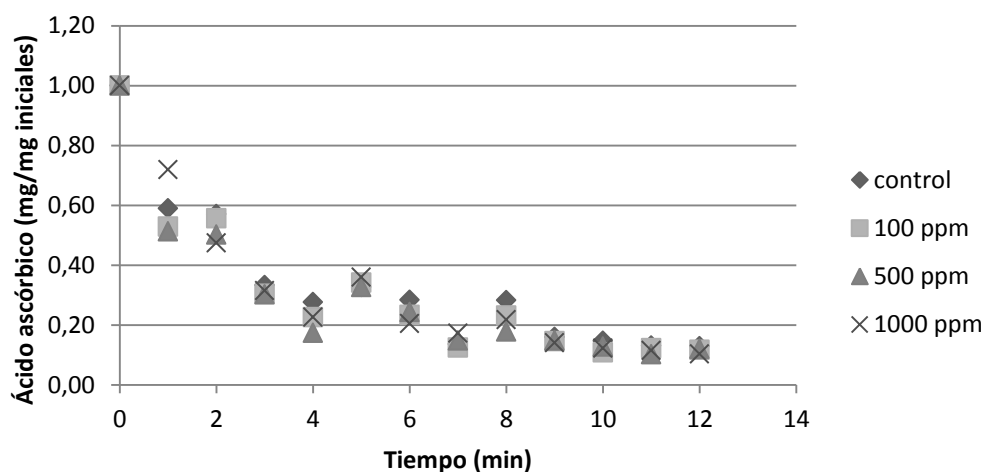


FIGURA 1. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 20°C.

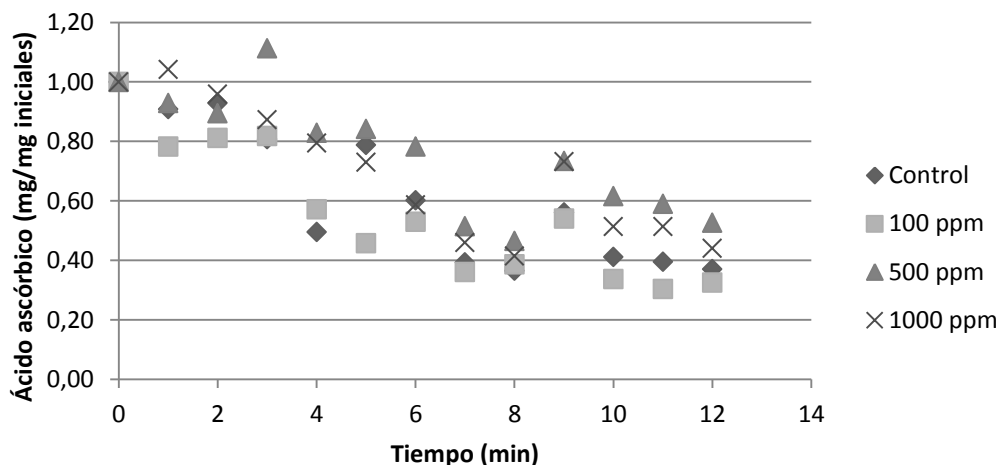


FIGURA 2. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 30°C.

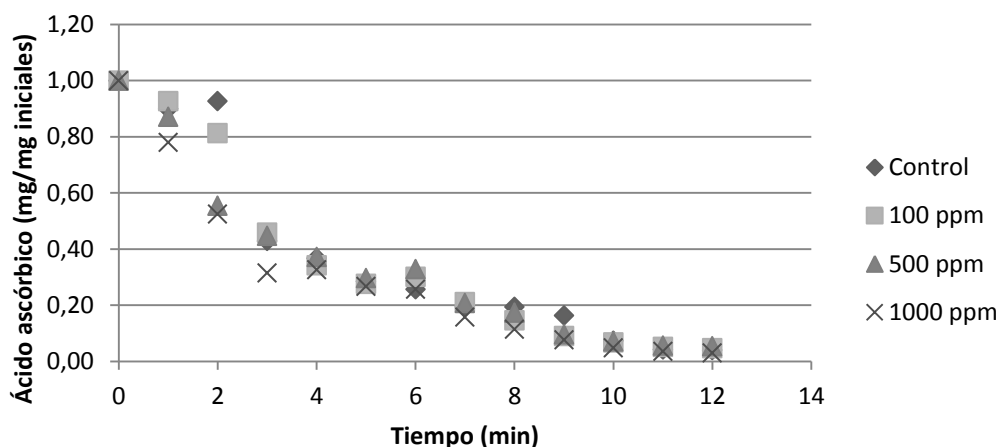


FIGURA 3. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 40°C.

Los valores obtenidos para la formulación control a las tres temperaturas se muestran en la **FIGURA 4**. Se observa un decrecimiento pronunciado en las muestras almacenadas a 30 y 40°C reduciendo el contenido de ascórbico en un 37 y 4% al final del almacenamiento respectivamente; mientras que en las muestras almacenadas a 20°C la retención fue del 57% luego de dos meses de almacenamiento, 28% luego de seis meses y del 13% al final del almacenamiento de un año. Para evaluar si la retención era aceptable se compararon los valores obteniendo un contenido 1,7 veces mayor que el de la misma cantidad de naranja fresca luego de seis meses de almacenamiento y 0,8 veces más luego de un año de almacenamiento.

Se ajustaron los valores a los dos modelos cinéticos descritos y los valores se reportan en la **TABLA 1**. Se observó que la cinética de primer orden fue la que mejor ajusto en los tres casos de almacenamiento evaluados, esto concuerda con los resultados presentados por

Burdurlu et al. (2006) en jugos cítricos almacenados y por Laing et al. (1978) en sistemas modelo.

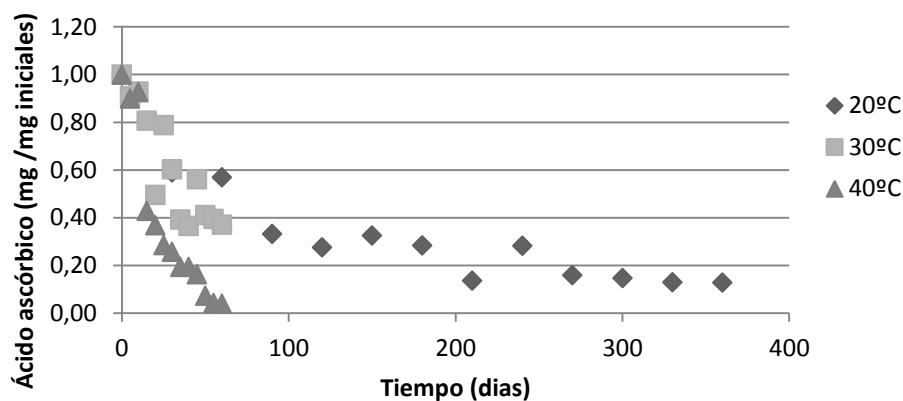


FIGURA 4. Contenido normalizado de ácido ascórbico en la formulación control para tres temperaturas de almacenamiento.

TABLA 4. Valores de los parámetros cinéticos de GPL para el almacenamiento a tres temperaturas.

Temperatura. (°C)	Modelo	AA _i (g/kg masa seca)	k _c (min ⁻¹)	r ²
40	Lineal	2,9063±0,2495	0,055±0,007	0,8425
	Exponencial	3,6682±0,2135	0,047±0,005	0,9481
30	Lineal	2,1157±0,1025	0,024±0,003	0,8622
	Exponencial	2,2645±0,1020	0,018±0,002	0,9085
20	Lineal	2,6177±0,2940	0,007±0,001	0,7031
	Exponencial	3,4211±0,2384	0,007±8,35e-4	0,9087

Con los valores obtenidos se graficaron las constantes cinéticas en función de la inversa de la temperatura absoluta para obtener mediante la ecuación 4 el valor de la energía de activación para la degradación de ácido ascórbico en los GPL, siendo de 71,56 kJ/mol, este valor se encuentra en los rangos reportados por Laing et al. (1978) y Burdurlu et al. (2006) de 53,4-106,3 kJ/mol para almacenamiento de sistemas modelo y jugos cítricos.

Con los valores de las cinéticas de primer orden se calcularon los valores de Q_{10} para las temperaturas estudiadas y se obtuvo un valor de 2,62 para el rango de 20 a 30°C y de 2,58 en el rango de 30 a 40°C.

4. Conclusiones

- Para las concentraciones de metabisulfito de potasio utilizadas, no se encontró una diferencia significativa en la retención del ácido ascórbico durante el almacenamiento convencional y acelerado.
- La cinética de degradación se ajustó a un modelo de primer orden y la energía de activación calculada fue de 71,5 kJ/mol.
- El valor de Q_{10} fue de 2,6 para la retención de ácido ascórbico durante el almacenamiento.

BIBLIOGRAFIA

- AOAC. (1998). *Official methods of analysis* (16th ed.). Gaithersburg, USA: AOAC International.
- Azeredo, H. M. C., Brito, E. S., Moreira, G. E. G., Farias, V. L., & Bruno, L. M. (2006). Effect of drying and storage time on the physico-chemical properties of mango leathers. *International Journal of Food Science and Technology*, 41(6), 635-638.
- Bell, M. (1994). *Mary Bell's complete dehydrator cookbook* (First ed.). USA: William Morrow and Company, Inc.
- Burdurlu, H. S., Koca, N., & Karadeniz, F. (2006). Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *Journal of Food Engineering*, 74(2), 211-216. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.026>
- Damodaran, S., Parkin, K. L., & Fennema, O. R. (2010). *FENNEMA Química de los Alimentos* (Third ed.). Zaragoza: Acribia.
- Ercisli, S. (2007). Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species. [doi: DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.01.053]. *Food Chemistry*, 104(4), 1379-1384.
- FAO-WHO. (2010). Codex Alimentarius Retrieved April 18, 2010, from <http://www.codexalimentarius.net/gsaonline/foods/details.html?id=61>
- Huang, X., & Hsieh, F.-H. (2005). Physical Properties, Sensory Attributes, and Consumer Preference of Pear Fruit Leather. *Journal of Food Science*, 70(3), E177-E186.
- Kafkas, E., Koşar, M., Türemiş, N., & Başer, K. H. C. (2006). Analysis of sugars, organic acids and vitamin C contents of blackberry genotypes from Turkey. *Food Chemistry*, 97(4), 732-736. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.023>
- Laing, B. M., Schlueter, D. L., & Labuza, T. P. (1978). DEGRADATION KINETICS OF ASCORBIC ACID AT HIGH TEMPERATURE AND WATER ACTIVITY. *Journal of Food Science*, 43(5), 1440-1443. doi: 10.1111/j.1365-2621.1978.tb02515.x
- Márquez, C. A., & Grau, A. A. (2003). *Deshidratación de frutos no tradicionales : Rosa Mosqueta (Rose Hips)*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.
- Nojavan, S., Khalilian, F., Kiaie, F. M., Rahimi, A., Arabanian, A., & Chalavi, S. (2008). Extraction and quantitative determination of ascorbic acid during different maturity stages of *Rosa canina* L. fruit. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(4), 300-305. doi: 10.1016/j.jfca.2007.11.007

- Origin. (2009). OriginPro 8.1 (Version 8.1). Northampton,USA: Originlab Corporation.
- Quintero Ruiz, N. A., Demarchi, S. M., & Giner, S. A. (2014). Effect of hot air, vacuum and infrared drying methods on quality of rose hip (*Rosa rubiginosa*) leathers. *International Journal of Food Science & Technology*, 49(8), 1799-1804. doi: 10.1111/ijfs.12486
- Venkatesh, R. P., Ramaesh, K., & Browne, B. (2005). Rose-hip keratitis. *Eye*, 19(5), 595-596. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/sj.eye.6701536>