

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ASCÓRBICO DURANTE EL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE FRUTOS DE LA ROSA MOSQUETA (*Rosa eglantheria* L.).

B.N. PIRONE¹; M.R. OCHOA¹; A. G. KESSELER¹ y A. DE MICHELIS²

RESUMEN

Los frutos de la rosa mosqueta poseen alto contenido de ácido ascórbico. Este nutriente sufre degradación durante los procesos de deshidratación con aire previamente calefaccionado. En este trabajo, se caracterizan químicamente los mencionados frutos y se estudia la degradación del ácido ascórbico en función de la temperatura de deshidratación. Los resultados obtenidos permiten indicar que efectivamente ocurre degradación del nutriente estudiado, que los mecanismos de la degradación siguen diferentes caminos según la temperatura analizada y que el contenido residual final es prácticamente independiente de la temperatura utilizada. Con los resultados obtenidos se calcularon los parámetros de la cinética de

¹ Asentamiento Universitario Villa Regina – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional del Comahue. Los Nogales 129 (8336) Villa Regina – Río Negro. Teléfono: 02941 463200. E mail: cam@vnet.com.ar

² C.O.N.I.C.E.T. Corfo – Chubut. INTA AER El Bolsón. Ap. N° 108 (8430) El Bolsón – Río Negro. Teléfono: 02944 492422. E mail: inta@elbolson.com

degradación. Asimismo, y a pesar de la degradación existente, el contenido residual de ácido ascórbico es relativamente alto si se compara con otras frutas de alto contenido del nutriente.

Palabras clave: *deshidratación; rosa mosqueta; ácido ascórbico; cinética*

SUMMARY

Rose hip fruits have a high content of ascorbic acid. This nutrient suffers degradation during the dehydration process with heated air. In this work, rose hip fruits were chemically characterised and ascorbic acid degradation was quantified as a function of the air drying temperatures.

The obtained results indicate certainly that degradation occurs, and apparently degradation reactions follow different mechanisms in regard to analysed temperature. Final ascorbic acid residual contents, is independent of tested temperatures.

Those results allow evaluating kinetic parameters of the degradation reaction. Also, in spite of degradation, the residual ascorbic acid content is relatively higher than other fruits with high content of it.

Keywords: *drying; rose hip; ascorbic acid; kinetic*

INTRODUCCIÓN

La rosa mosqueta, también conocida como rosa silvestre, se puede encontrar en la región del mediterráneo europeo, de donde es originaria. Introducida por inmigrantes europeos con objetivos ornamentales, se encuentra asilvestrada y muy abundante en la región andina argentina, en las VII y X regiones de Chile, y por último en algunos sectores aislados del Perú, en los departamentos de Arequipa y Cuzco.

Denominación científica y descripción botánica: Se puede consultar en detalle en los trabajos de M.J. Dimitri (1972); M.N. Correa, (1984); W. Rahug y K. Senghas (1968), G. Vobis (2001))

Descripción del fruto: El fruto es de color rojo anaranjado a rojo intenso, según su grado de maduración, de 12 a 15 mm, presenta un utrículo succulento (pulpa) con núculas (semillas) y pelos epidérmicos dentro del mismo.

Posible aprovechamiento del fruto: La utilización de este recurso hoy es escasa. Se reduce a la obtención de pulpas para confituras y a obtener frutos desecados de relativamente baja calidad. En la región de Bariloche y El Bolsón (CREAR, 1997) se producen actualmente unos 400.000 frascos de dulces lo que equivale a unas 300 toneladas de fruto fresco, y si bien no hay datos certeros del aprovechamiento de frutos deshidratados para infusiones, se estima que no se extraen más de 700 toneladas, existiendo al menos unas 10.000 toneladas posibles de ser cosechadas.

Este fruto se puede aprovechar para la obtención de: Infusiones, mermeladas, dulces y jaleas, bases para sopas crema, licores y aguardientes, aceite de semillas de frutos de rosa mosqueta

En la mayoría de las aplicaciones se requiere frutos deshidratados. La deshidratación es uno de los métodos más antiguos para la conservación de los alimentos. Este término se utiliza para designar a todos los métodos de desecación en los que la eliminación de agua se realiza bajo condiciones controladas de temperatura, humedad, velocidad de aire, etc., en equipos que poseen un diseño especial.

El objetivo fundamental de la deshidratación es extender la vida útil de los alimentos a través de una importante reducción de su actividad acuosa, ya que ésta disminuye o inhibe el crecimiento microbiano y la actividad enzimática (Fennema, 1982).

Este proceso consiste en la aplicación de calor bajo condiciones controladas para eliminar, por evaporación, gran parte del agua presente en el alimento. Es decir, es un proceso combinado de transferencia simultánea de calor y materia entre el medio externo de calentamiento y el material a deshidratar. Este método de tratamiento para la conservación, como cualquier otro, produce cambios respecto del producto fresco, tanto en la calidad comestible y organoléptica como en el valor nutritivo de los alimentos.

Los frutos de la rosa mosqueta se caracterizan, entre otros, por su alto contenido en vitamina C o ácido L ascórbico, entre 500 y 2.200

mg por 100 g de fruta fresca, según la fecha de recolección, el grado de maduración, las condiciones climáticas imperantes y la zona de donde se la obtiene (el jugo de naranja contiene de 45 a 55 mg de vitamina C por 100 ml de jugo).

Esta vitamina es muy sensible a diversas formas de degradación. Entre los numerosos factores que pueden influir en los mecanismos degradativos se pueden citar la temperatura, la concentración de sal y azúcar, el pH, el oxígeno, las enzimas, los catalizadores metálicos, la concentración inicial de ácido y la relación ácido ascórbico - ácido dehidroascórbico (su forma oxidada). Todos estos factores están relacionados con las técnicas de proceso y con la composición del producto que se procese. En el caso de los frutos de la rosa mosqueta, por su contenido de azúcares, su pH y la presencia de enzimas, es de esperar la degradación de vitamina C.

Es muy variada y bien conocida la actividad biológica de la vitamina C en el ser humano, y como la mayoría de los nutrientes, debería ser preservada poniendo especial importancia en las operaciones y procesos involucrados en los distintos métodos de conservación. Por ello, la mejor manera de tratar de conservarla en los alimentos procesados es estableciendo las condiciones óptimas en cada uno de los pasos que integran el proceso. En el caso de los procesos de deshidratación sobre frutos que no han sido químicamente modificados previamente, la velocidad de degradación del nutriente está asociada a la velocidad de eliminación de agua. Esta, a su vez, está relacionada con las variables de operación que se puedan controlar y que afecten la velocidad de secado. Según la bibliografía (Ochoa *et al.*, 2002), para los frutos objeto de este trabajo, la única variable de operación que tiene influencia sobre la velocidad de secado es la temperatura.

El objetivo del presente trabajo es efectuar el seguimiento de la evolución de ácido ascórbico durante la deshidratación de frutos de la rosa mosqueta, con aire caliente, bajo condiciones controladas de temperatura, y obtener, además de las características físicas y químicas, los parámetros cinéticos de la reacción de degradación del ácido L ascórbico durante el proceso, que son necesarios para el diseño y optimización de equipos industriales de secado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con frutos de la rosa mosqueta cosechados en la zona de El Bolsón – Río Negro. La fruta se conservó refrigerada a 4 °C hasta el momento de su utilización.

Caracterización de los frutos: Los frutos fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Humedad: La muestra se colocó en estufa de vacío a una temperatura de 60 °C, con un vacío de 750 mm Hg hasta peso constante.

Cenizas: Según el método de la AOAC 940-26. (Ed. 15^a).

Porcentaje de Semillas: Se extrajeron las semillas de una muestra representativa, se limpiaron y se sometieron a deshidratación hasta peso constante en estufa con aire forzado a 102 °C.

Sólidos Solubles Refractométricos: Según el método de la AOAC 932-12 (Ed. 15^{va}), utilizando un refractómetro ABBE, marca ATAGO tipo 1.

pH: Según el método de la AOAC 981-12 (Ed. 15^{va}). Se midió utilizando un Analizador de Iones marca ORION, modelo EA 940 y electrodo combinado de pH ORION N° cat.:91-04.

Glucosa, Fructosa y Sacarosa: Método Enzimático (Boehringer Mannheim GmbH, (1995)). Se utilizó el Kit de Boehringer Mannheim Ref. 716-260. Se empleó un espectrofotómetro UV- Visible marca Metrolab.

Pectinas: Método del Hidroxidifenilo (Blumenkrantz y Asboe-Hansen (1973)). Las pectinas se determinaron espectrofotométricamente, según el método del m-Hidroxifenilo, con la modificación de Kintner y Van Buren (1982). La desesterificación de las sustancias pécticas se realizó según lo recomendado por McComb y McCready (1952). Se midió espectrofotométricamente a 520 nm y los resultados se obtuvieron comparando con una curva de calibrado.

Antocianinas: Método del pH diferencial (Wrolstad, 1976). La preparación de la muestra se realizó según Abers y Wrolstad (1979). La determinación de antocianinas totales se analizó espectrofotométricamente a 510 nm, utilizando la absorptividad molar del Cianidin-3-glucósido: 29600.

Carotenos: La muestra se extrajo varias veces con acetona a -18°C, luego con éter de petróleo y se realizó la lectura espectrofotométrica a 460 nm; se utilizó la absorptividad molar para carotenos rojos y amarillos: 2000 (Davies, 1976).

Acido ascórbico: Método del 2-6 diclorofenol indofenol (Loeffler y Pointing, 1942), utilizado por Ochoa *et al.*, 1999.

Color Triestímulo Hunter: Se midieron los parámetros L, a y b en un colorímetro CR-300 Chroma Meters Minolta. El instrumento fue estandarizado con una placa cerámica blanca (L= 95,55; a= - 0.10 y b= + 2,69). Se realizaron 2 lecturas por fruto en la zona ecuatorial. Los resultados obtenidos son promedio de por lo menos veinte determinaciones (Ochoa *et al.*, 1999).

Deshidratación, medidas de contenidos de humedad y de ácido ascórbico en las muestras parcialmente deshidratadas: La fruta fresca fue seleccionada y deshidratada en estufa de circulación de aire forzado a temperaturas constantes de 50, 60, 70 y 90 °C, hasta una humedad residual en los frutos del 2 %. La muestra se pesaba con balanza analítica digital.

Durante la deshidratación, se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo de secado y posteriormente se les determinó el contenido de humedad y de ácido ascórbico, con los métodos indicados en la caracterización de los frutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos, los valores informados son promedio de tres determinaciones, excepto en el caso del color Hunter, que como se

mencionó son promedios de 20 lecturas. Los resultados fueron sometidos a análisis de varianza (ANOVA) y las conclusiones fueron confirmadas mediante el test $LSD_{0,05}$.

Los resultados obtenidos para la caracterización de los frutos de la rosa mosqueta se presentan en la Tabla 1, con el correspondiente rango de variación.

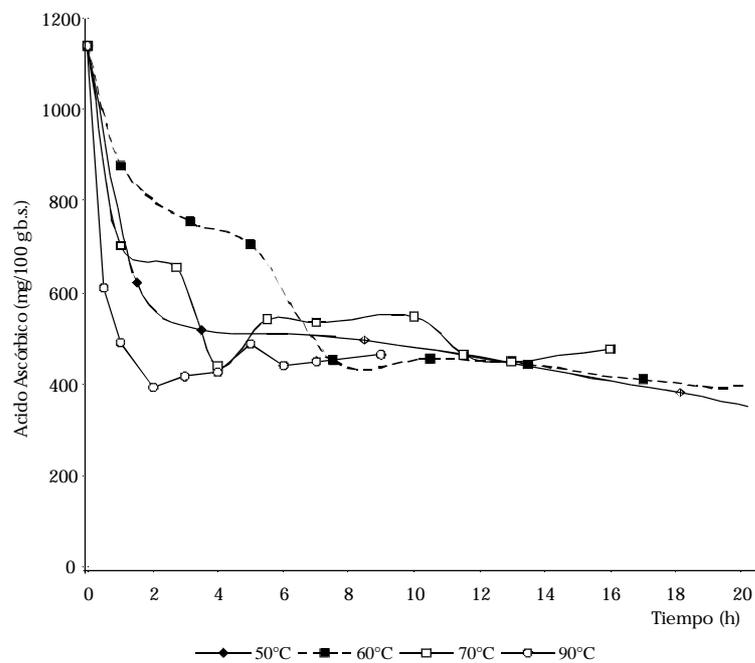
Tabla 1. Resultados obtenidos para la caracterización de los frutos de la rosa mosqueta

Humedad	47,7 % ± 0,7
Semillas	15,2 % ± 0,2 (a)
Cenizas	2,02 % ± 0,03
pH	3,99 ± 0,02
Acidez	3,10 % ± 0,07 (b)
Sólidos Solubles	16,2 °Brix ± 0,3
Acido Ascórbico	0,864 % ± 0,09
Pectinas	4,90 % ± 0,14 (c)
Sacarosa	0,48 % ± 0,07
Glucosa	6,42 % ± 0,11
Fructosa	6,50 % ± 0,18
Antocianinas totales	3,10 mg/100g ± 0,09 (d)
Color espectrofotométrico	1,44 A/100g ± 0,13 (e)
Carotenos	4,26 mg/100g ± 0,33 (f)
Hunter L	34,06 ± 3,69
Hunter a	33,13 ± 4,03
Hunter b	13,53 ± 2,51

- a) Expresado como g semilla seca / 100 g fruta entera
- b) Expresado como Acido Cítrico Anhidro
- c) Expresado como Ac. Galacturónico
- d) Expresado como Cianidin-3-glucósido
- e) Expresado como unidades de Absorbancia a 460 nm
- f) Expresado como β caroteno

Durante la deshidratación se estudió la degradación en el contenido de ácido ascórbico producido por las condiciones de trabajo en función de tiempo; este parámetro muestra una caída importante del nutriente en las primeras horas del proceso para todas las temperaturas estudiadas y luego, según las evaluaciones estadísticas, permanece aproximadamente constante hasta el final de la deshidratación (Fig. 1).

Figura 1. Evolución del contenido de ácido ascórbico en rosa mosqueta parcialmente deshidratada en función del tiempo de secado



Para bajas temperaturas (50 °C) de secado, en gran parte ocurrió degradación enzimática de ácido ascórbico debido al largo tiempo de exposición de la fruta a altos contenidos de humedad. Cuando se deshidrató a altas temperaturas (90 °C) la degradación se consideró

preferentemente oxidativa, mientras que a temperaturas intermedias, la degradación podría deberse a alguna de las siguientes causas: reacciones enzimáticas de degradación y/o reacciones de destrucción química y/o una combinación de ambas; sin embargo y por la forma de las curvas obtenidas podría considerarse como degradación oxidativa.

De acuerdo con los análisis estadísticos es posible afirmar que los valores de ácido ascórbico obtenidos durante la deshidratación son influidos tanto por la temperatura del aire como por el contenido de humedad de la muestra, y que los contenidos del nutriente, en función de la temperatura, son significativamente diferentes solamente entre contenidos de humedad, X/X_0 , de 1 a 0,53 en los frutos parcialmente deshidratados.

En la Fig. 2, se presenta la evolución del ácido ascórbico en función de X/X_0 , y como se puede observar, la evolución del ácido ascórbico muestra la misma tendencia que en el caso de la Fig. 1: a X/X_0 mayores que 0,5, disminuye el contenido en ácido ascórbico, mante-

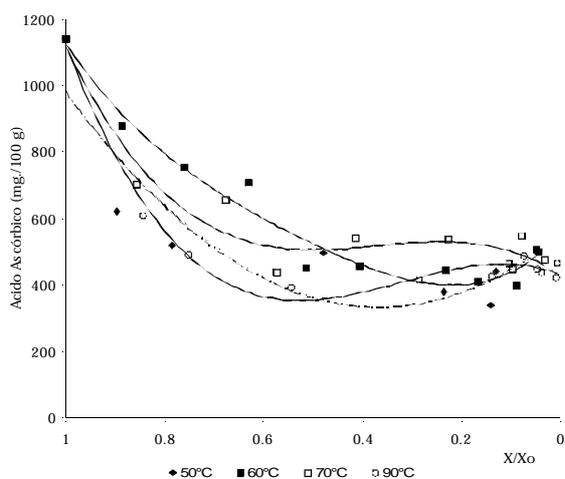


Figura 2: Evolución del contenido de ácido ascórbico en rosa mosqueta parcialmente deshidratada en función del contenido de humedad residual relativo (X , X_0 contenidos de humedad actual e inicial de la muestra respectivamente)

niéndose luego constante, hasta la deshidratación casi completa del producto en todas las temperaturas estudiadas.

Además, tanto para 50 °C como para 90 °C, la disminución es más acentuada ya que, como se mencionó antes, se evalúa la posibilidad de un cambio de mecanismo en la reacción de degradación.

Varios investigadores han estudiado el efecto de la temperatura sobre la degradación del ácido ascórbico (Guerran *et al.*, 1945; Pope, 1972 y Kramer, 1974). Wanninger (1972) observó que la ecuación de Arrhenius es la expresión más aceptable para estimar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de destrucción del ácido ascórbico en sistemas alimentarios. Por otro lado Finholt *et al.* (1963) y Blang y Hajratwala (1972) encontraron que esta es máxima en cercanía de su pK_1 (4,04 a 25 °C) y los frutos de la rosa mosqueta evaluados presentaban un pH de $3,99 \pm 0,2$, es decir que prácticamente con respecto al pH, se está trabajando en valores cercanos a la máxima velocidad de degradación.

Si bien se estudiaron temperaturas del aire de secado de 50, 60, 70 y 90 °C, en la industria normalmente se utilizan temperaturas de 60 °C en todo el proceso y a veces en la primera etapa del secado es más alta.

Al asumir que la reacción de degradación del ácido ascórbico a las temperaturas usuales de la industria, a partir de 60 °C, es de primer orden, (Heldman, 1975; Hoyen y Kvale, 1977; Labuza y Riboh, 1982; Ochoa *et. al.*, 1999), se calcularon las constantes de velocidad de reacción de degradación del ácido ascórbico para 60, 70 y 90 °C, y sus respectivos coeficientes de correlación, como se observan en Tabla 2, junto a la energía de activación de la misma.

Con los valores obtenidos, (Tabla 2) se encontró que la energía de activación para la degradación del ácido ascórbico en las condiciones estudiadas, entre 60 y 90 °C es $E_a = 50$ KJ/mol ($R^2 = 0,994$).

De acuerdo con los resultados de la evaluación estadística, los valores mostrados en la Tabla 2 corresponden a un rango de contenidos de humedad en la fruta, X/X_o (X , contenido de humedad de la muestra; X_o humedad inicial de los frutos), entre 1 y 0.53.

Tabla 2. Constantes de velocidad de reacción y energía de activación, del ácido ascórbico y los correspondientes coeficientes de regresión a distintas temperaturas

T (°C)	k (h ⁻¹)	R ²
60	0,108	0,935
70	0,205	0,877
90	0,490	0,830
Ea = 50 KJ/mol		0,994

CONCLUSIONES

Existe un gran número de procesos en los cuales la humedad, temperatura o ambos afectan la calidad de los productos; tal es el caso de la deshidratación donde el objetivo es la remoción de agua y por lo tanto, el rango de contenidos de humedad más adverso al proceso debe pasarse lo más rápidamente posible.

En el caso de los frutos de la rosa mosqueta, se puede afirmar que con el fin de mejorar las condiciones operativas del proceso, e intentar retener el mayor contenido de ácido ascórbico, es conveniente llegar en forma rápida a valores de humedad residual de alrededor de $X/X_0 = 0.6$ ya que a partir de ese valor el contenido de ácido ascórbico parece ser independiente de la temperatura de secado. Por ello, sería recomendable, comenzar la deshidratación a temperaturas mayores de 60 °C, probablemente 70 °C, hasta alcanzar el contenido de humedad mencionado, para luego continuar la deshidratación a 60 °C.

Cabe aclarar que el contenido final de vitamina C, aún con la degradación encontrada, es comparativamente alto (400 mg/100 g de muestra) frente a otras frutas ricas en dicho nutriente, como los cítricos.

Los parámetros de la cinética de la reacción obtenidos permiten incluir la ecuación de la cinética de degradación del nutriente estu-

diado, en las ecuaciones de balance de calor y materia necesarias para la optimización del proceso, y el diseño de equipos industriales para la deshidratación de los frutos de la rosa mosqueta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este trabajo a la Universidad Nacional del Comahue, Facultad de Ingeniería, Proyecto FAIN I - 089, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Proyecto PICT 09-06427, a la Estación Experimental Agropecuaria San Carlos de Bariloche del INTA y a CORFO Chubut.

BIBLIOGRAFIA

ABERS, J.E. AND WROSLTAD, R.E. (1979) Causative factors of color deterioration in strawberry preserves during processing and storage. J. of Food Science, 44: 75 - 78

AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS) (1990) Edic. 15ta.

BLANG, S.M. AND HAJRATWALA, B. (1972). Kinetics of Aerobic Oxidation of Ascorbic Acid. J. Pharm. Sci. 61(4): 556.

BOEHRINGER MANNHEIM GMBH (1995). Methods of Enzymatic BioAnalysis and Food Analysis. Using Test-Combinations. Germany

BLUMENKRANTZ, N. Y ASBOE-HANSEN, G. (1973) New method for quantitative determination of uronic acids. Anal. Biochem. (54): 484-489.

CORREA, M.N. (1984) Flora Patagónica. Dirigido por Maevia N. Correa, Parte IV b, Dicotyledones dialipétalas (Droseraceae a Leguminosae). Colección Científica del INTA, Bs. As., pp 78-79

CREAR, MINISTERIO DE ECONOMÍA PROVINCIA DE RÍO NEGRO (1997), El Potencial de Desarrollo Económico de la rosa mosqueta

DAVIES, B.H. (1976). Carotenoids in chemistry and biochemistry of plant pigments. Vol. II. Pp 38-165. Ac. Press. London.

DIMITRI, M.J. (1972) Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería. Volumen 1. Descripción de las Plantas cultivadas. Dirigido por Milan J. Dimitri, segunda edición, Ed. ACME saci, Bs. As. pp 447-448

FENNEMA O. R. (1982) Introducción a La Ciencia de los Alimentos Ed. Reverté S.A.

FINHOLT, P.; PAULSEN, R.B. AND HIGUCHI, T. (1963). Rate of Anaerobic Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution. J. Pharm. Sci. 52:948

GUERRANT, NB.; VOVICH, M.G. AND DUTCHER, R.A.(1945) . Nutritive Value of Canned Foods- Influence of Time of Storage on Vitamin Contents. Ind. Eng. Chem. 37:124-26

HELDMAN, D.R. (1975) Food Process Engineering. The AVI Pub. Co., Inc. Connecticut, USA.

HØYEM AND KVÅLE (1977) Physical, Chemical and Biological Changes in Food Caused by Thermal Processing. Ed. Applied Science Publishers

KINTNER, P. Y VAN BUREN, T. (1982) Carbohydrate Interference and its Correction in Pectin Analysis Using the M-Hidroxydiphenyl Method. J. Food Sci. (47):756-759/764.

KRAMER, A. (1974). Storage Retention of Nutrients. Food Technol. 28(1):5028-

LABUZA, T.P. AND RIBOH, D. (1982) Theory and Application of Arrhenius Kinetics to the Prediction of Nutrient losses in Foods. Food Technology 36, 66-73

LOEFFLER, H.J. Y POINTING, J.D. (1942) Ascorbic Acid: Rapid determination in fresh, frozen or dehydrated fruits and vegetables. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14:846.

MCCOMB, E. Y MCCREADY, R. (1952) Colorimetric determination of pectic substances. Anal. Chem. (24), 10:1630-1632.

OCHOA, M.R.; KESSELER, A.G.; VULLIQUOUD, M.B. Y LOZANO, J.E. (1999) Physical and Chemical Characteristics of Raspberry Pulp: Storage Effect on Composition and Color. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 32, 149-153

OCHOA , M.R., KESSELER , A.G., PIRONE, B.N., MÁRQUEZ, C. A. AND DE MICHELIS, A. (2002) Shrinkage During Convective Drying of whole Rose Hip (Rosa Rubiginosa L) Fruits. En prensa, Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, paper N° K36-08-01

POPE, G.G.(1972) Effect of time, temperature and fortification level on the retention of ascorbic acid in fortified tomato juice. Ph.D. Thesis, Ohio State University.

RAHUG W. Y SENGHAS, K. (1968) Flora von Deutschland und seinen angrenzenden Gebieten. Werner Rauch und Karlheinz Senghas. Ed. Quelle and Meyer - Heidelberg. pp 176

SCHWIMMER (1981) Source Book Of Food Enzimology. Ed. AVI.

WANNINGER, L.A. (1972) Mathematical model predicts stability of ascorbic acid in food products. Food Technol. 26:42.

WROLSTAD, R.E. (1976) Color and pigment analyses in fruit products. Bull. 624. Oregon Agric. Exp. Stn., Corvallis, OR.