

# **ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA EN EL ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS EN MANZANA “GRANNY SMITH” COMO MÉTODO DE CONTROL EN LÍNEA NO DESTRUCTIVO.**

Ripoll-Seguer, Eva; Chenoll, Creu; Castro-Giráldez, Marta; Fito, Pedro J.

## **RESUMEN**

Los procesos fisiológicos que intervienen en la maduración de la fruta, controlados y/o modificados en los procesos de confección en línea postcosecha, marcan la calidad sensorial y la vida comercial del fruto. Durante la maduración se produce una serie de transformaciones químicas y bioquímicas que afectan fundamentalmente a la composición de azúcares, ácidos orgánicos, pectinas y otros componentes relevantes. Actualmente, para el control de calidad en la industria se emplean métodos de muestreo destructivos que no pueden asegurar el cumplimiento de los estándares de calidad que hoy exige el mercado. En este contexto, la espectroscopia dieléctrica se presenta como una técnica interesante para controlar de manera no destructiva y en la propia línea del proceso aspectos básicos de calidad del fruto.

A partir de lo expuesto anteriormente, el presente estudio trata de discriminar el efecto de los componentes mayoritarios de la manzana *Granny Smith* y su estructura sobre los espectros dieléctricos entre 500 MHz y 20 GHz. Para ello se realizaron medidas de espectros dieléctricos, así como determinaciones físico-químicas en disoluciones patrón, que simulaban la fase líquida de la manzana, en licuado y en tejido parenquimático de manzana. En estas experiencias se observó un efecto del ácido málico sobre el espectro dieléctrico a bajas frecuencias, y de los azúcares a altas, pudiéndose determinar la concentración de estos componentes en disoluciones patrón. Se observó la influencia de la estructura de la manzana sobre las medidas dieléctricas, pudiéndose determinar los cambios estructurales que marcan la maduración del fruto o posibles deterioros internos. Como conclusión, la utilización de equipos de medida de propiedades dieléctricas en línea de confección o de transformación, en el espectro citado, permitiría controlar la calidad del fruto.

Palabras claves: espectro dieléctrico, manzana, maduración

## **RESUM**

Els processos fisiològics que intervenen en la maduració de la fruita, controlats i/o modificats en els processos de confecció en línia postcollita, marquen la qualitat sensorial i la vida comercial del fruit. Durant la maduració es produeixen una sèrie de transformacions químiques i bioquímiques que afecten, fonamentalment, a la composició de sucres, àcids orgànics,

pectines i altres components rellevants. Actualment, per al control de qualitat en la indústria s'empren mètodes de mostreig destructius que no poden assegurar el compliment dels estàndards de qualitat que avui exigeix el mercat. En aquest context, l'espectroscòpia dielèctrica es presenta com a una tècnica interessant per controlar de manera no destructiva, i en la pròpia línia del procés, aspectes bàsics de qualitat del fruit.

A partir d'allò exposat anteriorment, el present estudi tracta de discriminar l'efecte dels components majoritaris de la poma *Granny Smith* i la seva estructura sobre els espectres dielèctrics entre 500 MHz i 20 GHz. Per aconseguir-ho, es van realitzar mesures d'espectres dielèctrics, així com determinacions físico-químiques en dissolucions patró, que simulaven la fase líquida de la poma, en líquid i en teixit parenquimàtic de poma. En aquestes experiències es va observar un efecte de l'àcid màlic sobre l'espectre dielèctric a baixes freqüències, i dels sucres a altes, podent determinar la concentració d'aquests components en les dissolucions patró. A més, es va observar la influència de l'estructura de la poma sobre les mesures dielèctriques, i es van poder determinar els canvis estructurals que marquen la maduració del fruit o possibles deterioraments interns. Es va concloure que la utilització d'equips de mesura de propietats dielèctriques en línia de confecció o transformació, sota l'espectre citat, permet controlar la qualitat del fruit.

## **ABSTRACT**

The physiological pathways that take part in the ripening of the fruit, which are controlled and/or modified in the confection processes in postharvesting line, mark the sensorial quality and the shelf life of the fruit. During the ripening, a series of chemical and biochemical changes occur, and mainly affect sugar, organics acids and pectines composition, among others. Nowadays, destructive sampling methods are used for quality control in the industry which can not ensure the quality standards that currently is demanded by the market. In this context, the dielectric spectroscopy is presented as an interesting technique for controlling the basic aspects of fruit quality in a non destructive way and in the process line.

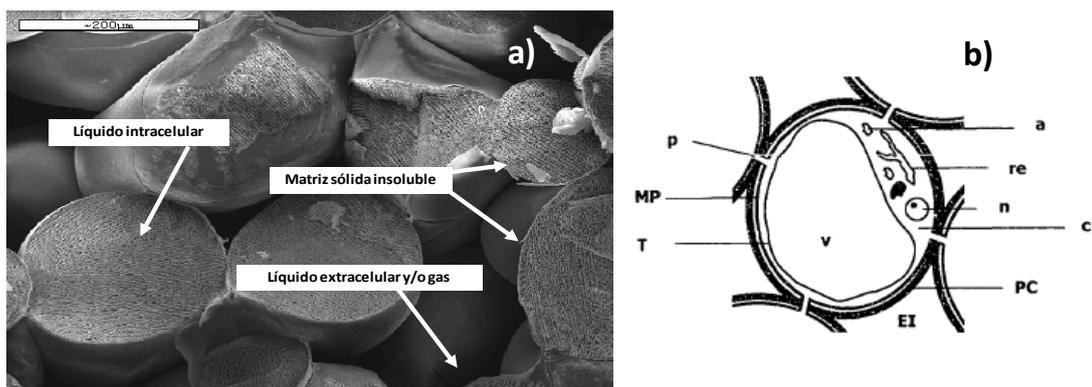
The current research tries to discriminate the effect of the main components of *Granny Smith* apple and its structure on the dielectric spectra in the frequency range from 500 MHz to 20 GHz. Some dielectric spectra measurements and physical-chemical determinations were made in standard solutions, which tried to simulate apple liquid phase, in real liquefied apple and in parenchymatic apple tissue. It was observed a malic acid effect on the dielectric spectra at low frequencies, and also a sugar effect at high frequencies, which allow determining the concentration of these components in standard solutions. The influence of apple structure on the dielectric measurements was also observed, being possible to determine the structural changes that mark the fruit ripening or possible internal deteriorations. It can be concluded that the use of dielectric properties equipment in the confection and transformation line, in the cited frequency range, can be used to control fruit quality.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las transformaciones químicas y bioquímicas que sufre la manzana durante el proceso de maduración determinan la calidad sensorial y la vida comercial de ésta. La unidad estructural que constituye el tejido parenquimático de manzana es la célula, y su estado determina principalmente estas transformaciones.

La célula vegetal parenquimática (figura 1a y b) está constituida principalmente por una pared celular (PC) porosa y delgada que rodea a un citoplasma (c). Esta matriz se encuentra delimitada por una membrana (plasmalema) (MP) y una gran vacuola (V) que ocupa casi todo el volumen celular (hasta el 90%) (Yamaki, 1984), dejando el resto del citoplasma restringido a una delgada capa parietal (Ferrer, 1997). La vacuola en la célula madura, es una disolución acuosa con múltiples solutos entre los que se encuentran metabolitos como los aminoácidos, ácidos orgánicos (ácido málico) y diversos sacáridos (fructosa), e iones inorgánicos (potasio). La membrana que delimita a la vacuola es el tonoplasto (T), y se caracteriza por ser selectivamente permeable e intervenir en el mantenimiento de la turgencia vegetal y en el crecimiento celular (Salisbury y Ross, 1991).

La pared celular, gracias a su característica composición y estructura, proporciona a la célula vegetal fuerza mecánica y flexibilidad frente a una posible distensión de la membrana plasmática. Esta pared está formada por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz amorfa altamente hidratada. Entre las paredes de las células adyacentes se encuentra una fina capa de material llamada lámina media, formada por pectatos de calcio y magnesio y otros componentes con propiedades cementantes que colaboran con la adhesión entre células (Taiz y Zeiger, 2006a). La pared y la membrana se encuentran unidas mediante los canales simplásticos (plasmodesmos) y las microfibrillas estructurales de los protoplastos que se anclan en la pared.



**FIGURA 1.** a) Tejido parenquimático de manzana “Granny Smith” observada con Cryo-SEM (Fito *et al.*, 2008). b) Esquema de una célula vegetal típica del tejido parenquimático (adaptada de Alzamora *et al.*, 1996)

La composición química de las manzanas es muy variada. En la Tabla 1 se presenta una composición aproximada.

**TABLA 1.** Composición media de la manzana *Granny Smith* (Ansorena, 2003)

<b>Composición química de 100g manzana</b>	
<b>Contenido energético (kcal)</b>	58
<b>Contenido en agua (g)</b>	84
<b>Proteínas (g)</b>	0.3
<b>Lípidos (g)</b>	0.6
<b>Hidratos de Carbono (g)</b>	15

**TABLA 2.** Composición media de zumo de manzana obtenido para 175 variedades (Eisele y Drake, 2005)

<b>Composición química del zumo de manzana</b>					
<b>Hidratos de Carbono ( g / 100mL)</b>					
<b>Ratio fructosa/ glucosa</b>			<b>3.05</b>		
<b>Sacarosa</b>			<b>Glucosa</b>	<b>Fructosa</b>	
2,16			2.01	5,69	
<b>Minerales (ppm)</b>					
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>P</b>	<b>Na</b>	<b>Cl</b>
1511	41.9	64.9	252.1	11.8	1,4
<b>Ácidos orgánicos (mg/100mL)</b>					
<b>Málico</b>		<b>Cítrico</b>		<b>Quínico</b>	
847.7		11.9		41.8	

Los azúcares son, por detrás del agua, el componente mayoritario de la parte comestible de las frutas. Entre los principales azúcares presentes se encuentran la sacarosa, glucosa y la fructosa. En menor cantidad, pero muy importantes por su función estructural en la lamina media y en la pared celular, se encuentran las pectinas. Estos carbohidratos complejos son hidrolizados por la acción enzimática (pectinesterasa y poligalacturonasa) dando lugar a la formación del ácido galacturónico (Taiz y Zeiger, 2006a).

Por otra parte, cabe destacar la presencia de los ácidos orgánicos, siendo el mayoritario el ácido málico. En la fracción inorgánica el principal mineral es el potasio (Eisele y Drake, 2005). Este compuesto está presente tanto en el citoplasma (en forma iónica y formando estructuras complejas) como en la vacuola en forma salina, excepto cuando las concentraciones extracelulares de potasio alcanzan niveles muy bajos en cuyo caso este compuesto se libera en forma iónica al medio (Taiz y Zeiger, 2006b). Por otra parte, Yamaski (1992) demostró que la concentración de solutos celulares (azúcares y ácidos) en el interior de la vacuola es generalmente mucho mayor que en el citoplasma.

También es importante destacar la importancia de la actividad enzimática de la polifenoloxidasasa (PPO) EC 1.14.18.1 en la calidad de las frutas, ya que es la causante del pardeamiento enzimático de la fruta debido a la biosíntesis de compuestos fenólicos. Por otra parte, son importantes las reacciones de oxidación no enzimáticas (las reacciones Maillard) catalizadas por los ácidos orgánicos de la manzana.

El interés por conocer la composición en ácidos orgánicos de la manzana, así como el contenido en azúcares de la misma, ha ido en aumento debido a la posibilidad de emplear estas medidas para una posterior predicción del índice de madurez de la fruta (Índice Thiault). Numerosas técnicas instrumentales se están aplicando en la industria para medir estos componentes, pero estas metodologías son en su mayor parte destructivas e implican una cantidad considerable de trabajo manual y no pueden ser aplicables a sistemas en continuo (Liu *et al.*, 2007).

En los últimos años, la investigación se ha centrado en el desarrollo de técnicas no-destructivas para medir diversos atributos de calidad en el control del procesado de algunos alimentos. En este sentido han aparecido multitud de equipos basados en la radiación de señal, como podría ser el NIR (Infrarrojo cercano) (Lammertyn *et al.*, 1998; Lu *et al.*, 2002; Glone *et al.*, 2002), con la peculiaridad de que tienen poca penetración y por ende poca fiabilidad. La utilización de microondas y radio frecuencia de señal, radiaciones con mayor índice de penetración, están siendo usadas en otros sectores industriales, disminuyendo de esta manera los costes de adquisición de los magnetrones, pudiendo representar una mejora sustancial para su aplicación en la industria (Martínez, 2008).

La permitividad compleja es la propiedad dieléctrica que describe el comportamiento de la materia bajo la influencia de un campo electromagnético (Metaxas y Meredith, 1993) y depende, no sólo de su composición química y naturaleza molecular, sino también de otros parámetros como son la frecuencia, temperatura, humedad y la composición del material (Nelson, 1991). La correlación de propiedades físicas de alimentos con valores de la permitividad compleja puede ser útil a la hora de predecir y controlar en línea estas propiedades del alimento (Castro-Giráldez *et al.*, 2007). Por tanto, se definió como objetivo principal del presente estudio tratar de discriminar el efecto de los componentes mayoritarios de la manzana *Granny Smith* y su estructura sobre los espectros dieléctricos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### MATERIA PRIMA

Se utilizaron manzanas de la variedad *Granny Smith* adquiridas en una superficie comercial local. Se trató de que las muestras no tuvieran defectos superficiales.

Para la preparación de las disoluciones patrón se emplearon aditivos (ácido málico DL cod: 202051.0914; D gluconato potásico cod: 60245) calidad *aditio* (Vidrafoc, S.A.).

### PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

La actividad de agua se determinó mediante un higrómetro de punto de rocío Decagon modelo Aqualab Serie 3TE a 30°C con una precisión de  $\pm$

0.3%. Para la determinación de la  $a_w$  en manzana se utilizaron muestras que no habían sido desestructuradas previamente.

El contenido de azúcar se midió por refractometría (ABBE, ATAGO Modelo 3-T, Japón) a 20°C. La acidez valorable se determinó por el procedimiento especificado en la norma UNE-34-211-81. La humedad se determinó mediante secado a vacío en estufa a 63°C hasta peso constante (AOAC, 1980).

## ÍNDICE THIAULT

Para el cálculo del índice de Thiault (IT) se utilizó la ecuación 1.

$$IT = z_s + 10 \times Ac \quad (1)$$

donde:  $z_s$  representa los sólidos solubles (g/L) obtenidos por refractometría y  $Ac$  representa la acidez valorada con NaOH (UNE-34-211-81) (expresada en g ácido málico/100mL). La transformación de la fracción másica de azúcares a g/L se utilizó la expresión de la densidad en disoluciones azucaradas publicada por Lewis (1993).

## MEDIDA DE PROPIEDADES DIELECTRICAS

Los espectros dieléctricos se midieron mediante la sonda coaxial Agilent 85070E conectada a un analizador de redes Agilent E8362B, ubicada en el Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IUIAD).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se realizó en dos etapas que se detallan a continuación.

La primera etapa se realizó sobre disoluciones patrón que simulaban la fase líquida de manzana (Tablas 2 y 3). La composición de dichas disoluciones se basó en distintas fuentes bibliográficas (Eisele *et al.*, 2005; Ansorena, 2003). Además, la composición de los distintos azúcares se obtuvo teniendo en cuenta que la relación entre los azúcares mayoritarios de la manzana (sacarosa, glucosa y fructosa) es de 1:1:3, respectivamente (Eisele *et al.*, 2005).

En la segunda etapa el estudio consistió en la realización de determinaciones físico-químicas (Tabla 3) y dieléctricas sobre licuado y tejido parenquimático de manzana. Para las experiencias se utilizaron cuatro manzanas Granny Smith. Cada una de ellas se dividió en dos partes, una de las cuales se utilizó para extraer el licuado, y la otra parte para la determinación sobre tejido parenquimático de manzana fresca. Para cada una de las ocho muestras obtenidas (cuatro muestras de manzana con sus correspondientes licuados) se determinó la  $a_w$ , °Brix, propiedades dieléctricas. Además a las muestras de manzana se les determinó la

humedad, y a los licuados extraídos de éstas la acidez valorable expresada como g ácido málico/100 mL de licuado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

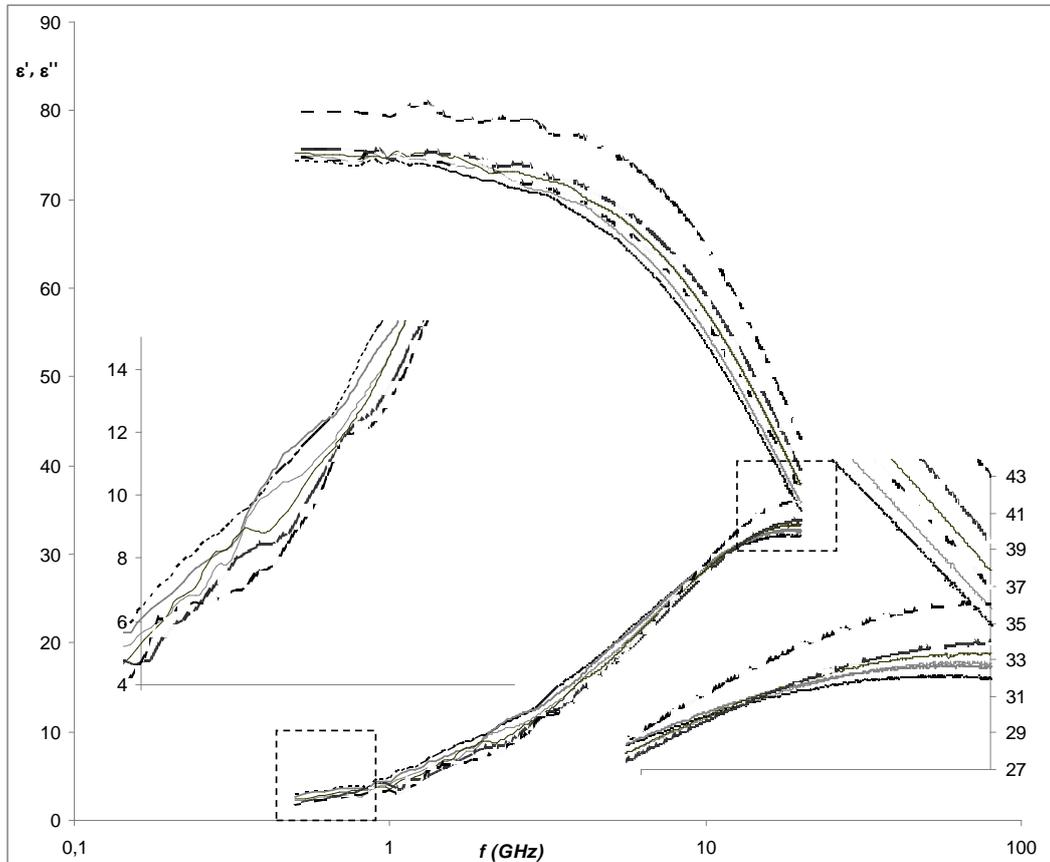
Los patrones desarrollados siguieron rangos de concentración de azúcares, malato y de ión potasio del orden de los que se encuentran en el tejido de manzana fresca (ver tabla 2). La tabla 3, muestra las distintas concentraciones desarrolladas para determinar el efecto del ácido málico en los espectros dieléctricos. Para poder segregar el efecto dipolar sobre las pérdidas iónicas se analizo la  $a_w$  de todos los patrones.

**TABLA 3.** Composición de las disoluciones experimentales de ácido málico y azúcares. El error de la medida de  $a_w$  fue de  $\pm 0.003$ .

Identificador	zs (°Brix)	malato (g/100mL)	$a_w$
B7m0	7	0	0,994
B7m5	7	0,5006	0,995
B7m6	7	0,5999	0,995
B7m7	7	0,6999	0,994
B7m8	7	0,8001	0,993
B7m9	7	0,8996	0,994
B7m10	7	1,0001	0,995
B9m0	9	0	0,994
B9m5	9	0,4999	0,992
B9m6	9	0,5998	0,993
B9m7	9	0,7	0,991
B9m8	9	0,7992	0,993
B9m9	9	0,9003	0,99
B9m10	9	1,0002	0,991
B11m0	11	0	0,991
B11m5	11	0,5001	0,99
B11m6	11	0,6002	0,991
B11m7	11	0,7	0,992
B11m8	11	0,8001	0,989
B11m9	11	0,8998	0,987
B11m10	11	1,0001	0,987
B13m0	13	0	0,989
B13m5	13	0,5003	0,99
B13m6	13	0,5997	0,989
B13m7	13	0,6999	0,987
B13m8	13	0,7996	0,985
B13m9	13	0,8998	0,985
B13m10	13	1,0001	0,986
B15m0	15	0	0,986
B15m5	15	0,4996	0,984
B15m6	15	0,5999	0,988
B15m7	15	0,7002	0,987
B15m8	15	0,8002	0,984
B15m9	15	0,8997	0,986
B15m10	15	0,9998	0,984

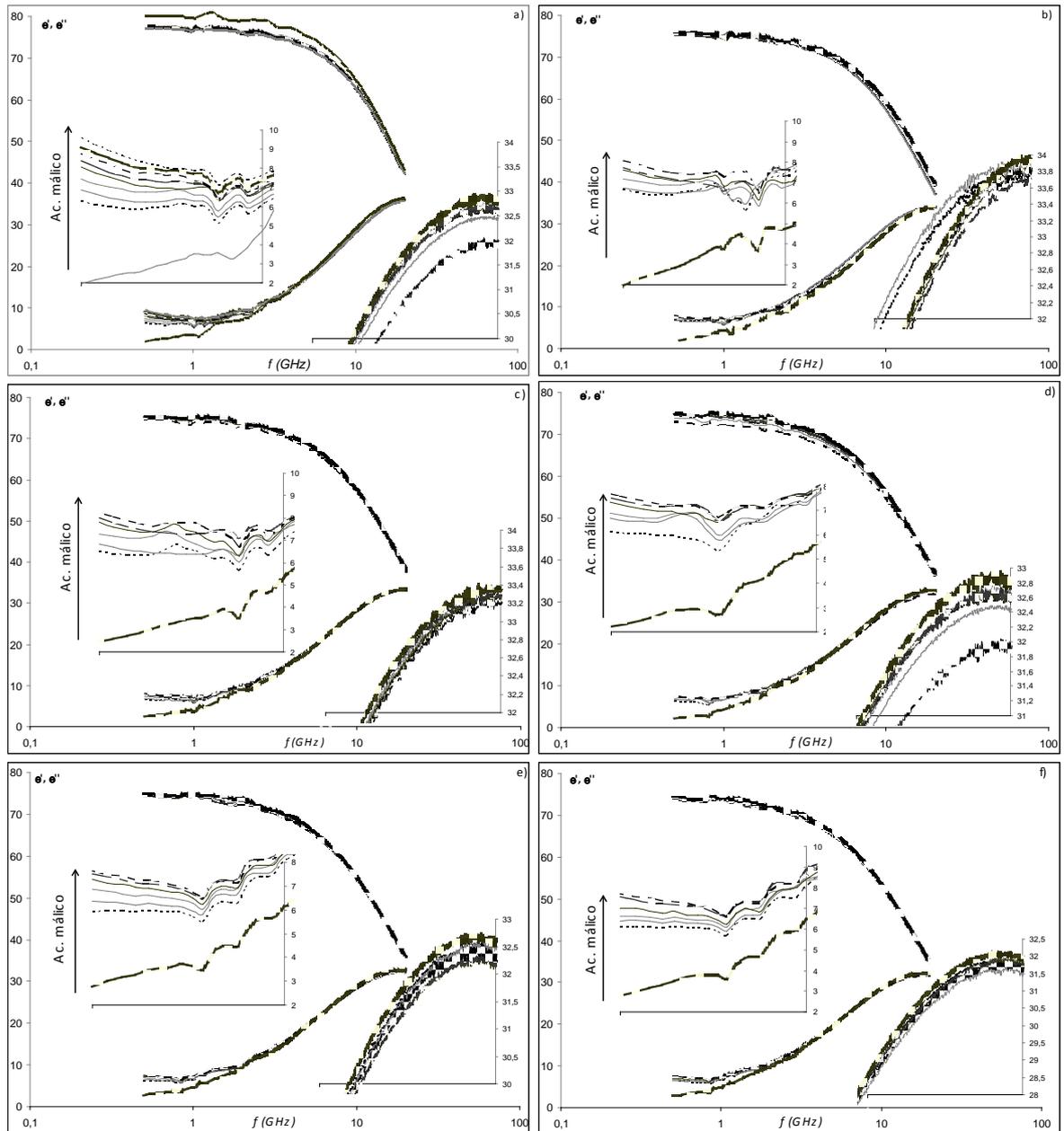
En la figura 2 se representa el comportamiento de la constante dieléctrica y el factor de pérdidas en función de la frecuencia (500 MHz-20

GHz) en escala logarítmica, para disoluciones de agua y azúcar a distintas concentraciones.



**Figura 2.** Espectros dieléctricos de disoluciones de agua y azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa en proporción 1:1:3) con concentraciones crecientes desde, 7°Brix ( $\epsilon'$ ---,  $\epsilon''$ ---), 9°Brix ( $\epsilon'$ \_\_,  $\epsilon''$ \_\_), 11 °Brix ( $\epsilon'$ \_\_,  $\epsilon''$ \_\_), 13 °Brix ( $\epsilon'$  ---,  $\epsilon''$ ----), 15 °Brix ( $\epsilon'$  ---,  $\epsilon''$ ---) y agua ( $\epsilon'$ ...,  $\epsilon''$ ...). A la derecha se muestra un detalle de las variaciones del factor de pérdidas en torno a la frecuencia de relajación dipolar. En el lateral izquierdo se muestra a frecuencias bajas un detalle para observar las pérdidas iónicas.

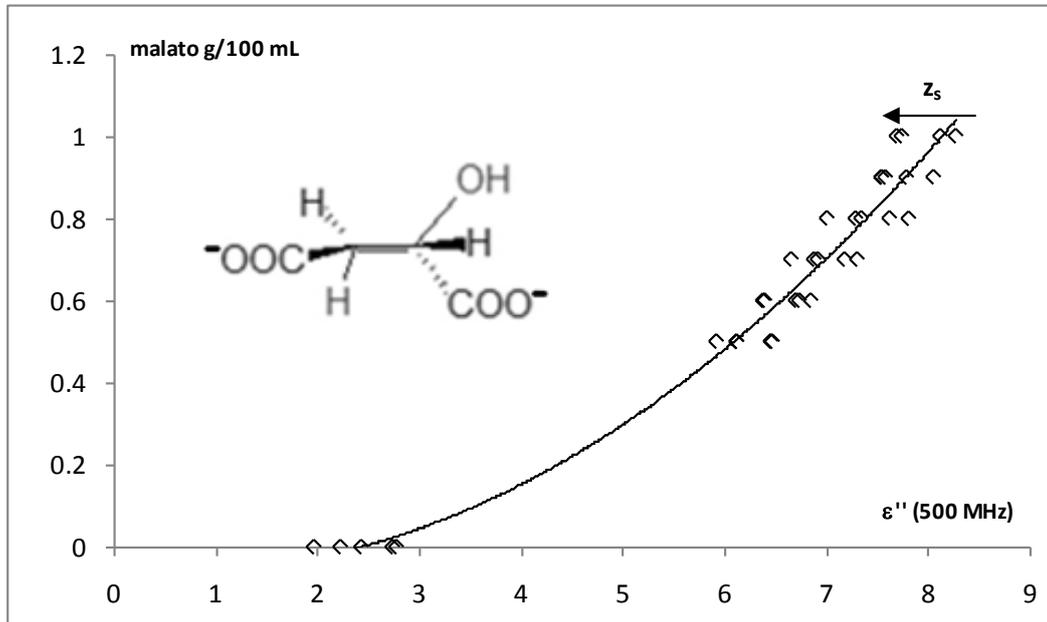
La variación del factor de pérdidas ( $\epsilon''$ ) con la concentración de azúcares se muestra en la figura 2, donde se observa una fuerte dispersión a 20 GHz aproximadamente, la cual indica las pérdidas generadas por fenómenos de orientación dipolar, explicado en la introducción. En esta figura se observa que a altas frecuencias un incremento de la concentración de azúcares reduce la frecuencia de relajación con respecto al agua pura. Esto se debe a que los azúcares limitan la movilidad de las moléculas de agua debido a la formación de puentes de hidrógeno, reduciendo la capacidad de polarizarse de las moléculas de agua.



**FIGURA 3.** Espectros dieléctricos de disoluciones experimentales a distintas concentraciones de málico (g/100mL) (donde: 0,5 ( $\epsilon'$ --,  $\epsilon''$ --), 0,6 ( $\epsilon'$ \_\_,  $\epsilon''$ \_\_ ), 0,7 ( $\epsilon'$ \_\_,  $\epsilon''$ \_\_ ), 0,8 ( $\epsilon'$ '\_\_,  $\epsilon''$ '\_\_ ), 0,9 ( $\epsilon'$ '... ,  $\epsilon''$ '...), 1 ( $\epsilon'$ '... ,  $\epsilon''$ '...)) para a) disolución de agua destilada y ácido málico b) disolución de 7°Brix y ácido málico, c) disolución de 9°Brix y ácido málico, d) disolución de 11°Brix y ácido málico, e) disolución de 13°Brix y ácido málico, f) disolución de 15°Brix y ácido málico. En todas las gráficas se observa: a la derecha, un detalle de las variaciones del factor de pérdidas en torno a la frecuencia de relajación dipolar; en el lateral izquierdo se muestra a bajas frecuencias (0,5 GHz) el comportamiento iónico de las disoluciones.

Como se observa en la figura 3, a mayor contenido en ácido málico se producen mayores pérdidas a bajas frecuencias. A estas frecuencias del espectro, se aprecian fundamentalmente fenómenos de conductividad

iónica, por lo tanto se puede afirmar que esta molécula se encontrará en forma de malato, molécula fuertemente aniónica.



**FIGURA 4.** Efecto del malato (g/100mL) y del contenido en azúcares (°Brix), sobre el factor de pérdidas a 500MHz.

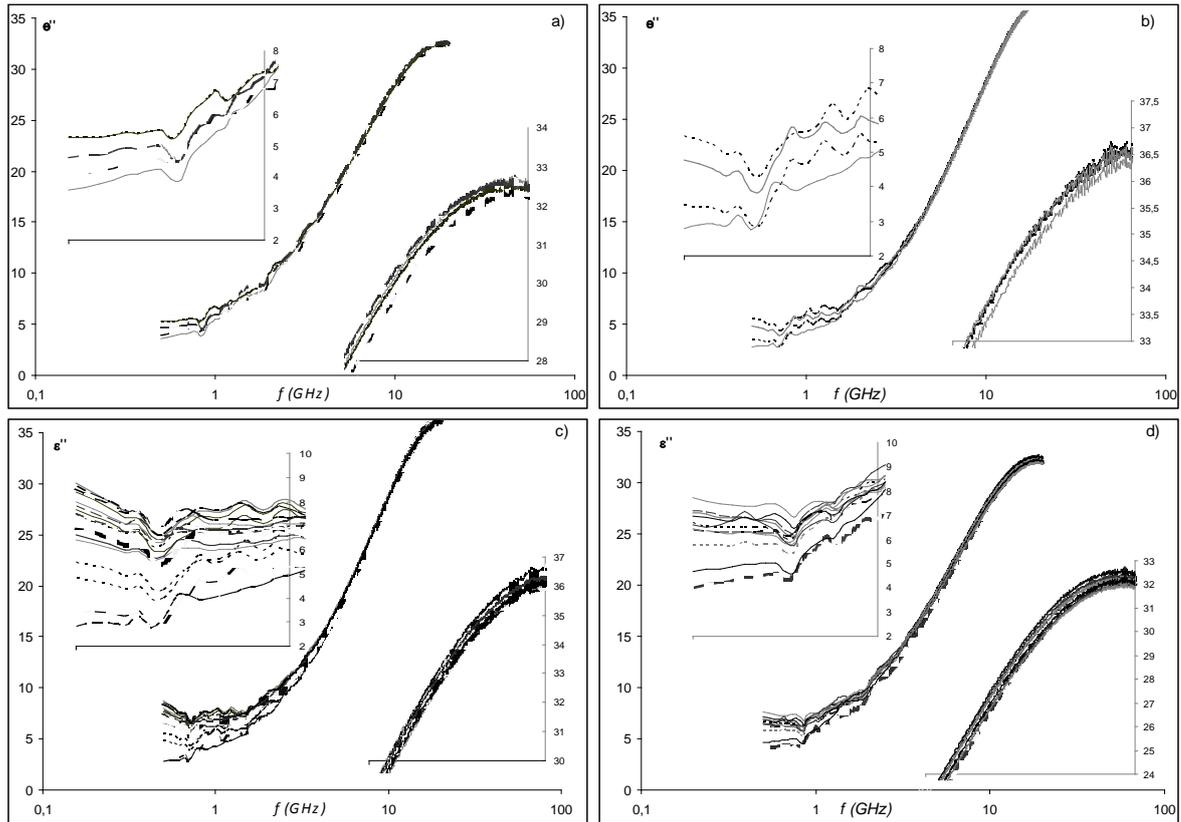
En la figura 4 se observa que la molécula de malato posee en su estructura química dos cargas negativas que le generan un fuerte comportamiento iónico al ser sometido a la radiación electromagnética, aumentando el factor de pérdidas a 500MHz al aumentar la concentración de malato en la disolución. Por otra parte, en dicha figura se observa, además, el efecto del contenido en azúcares sobre el valor del factor de pérdidas a esa frecuencia, de tal modo que, para un mismo contenido de malato, la señal generada es menor al aumentar el contenido en azúcares de la disolución. Este fenómeno se debe a la reducción de la movilidad del malato debido al aumento de azúcares en disolución.

La tabla 3 muestra los patrones desarrollados para describir el efecto del ión potasio sobre los espectros dieléctricos, una vez segregados el efecto del malato y del contenido en azúcares.

**TABLA 3.** Disoluciones patrón para el estudio del efecto del potasio. El error de la medida de  $a_w$  fue de  $\pm 0.003$  y el de pH de  $\pm 0.05$ .

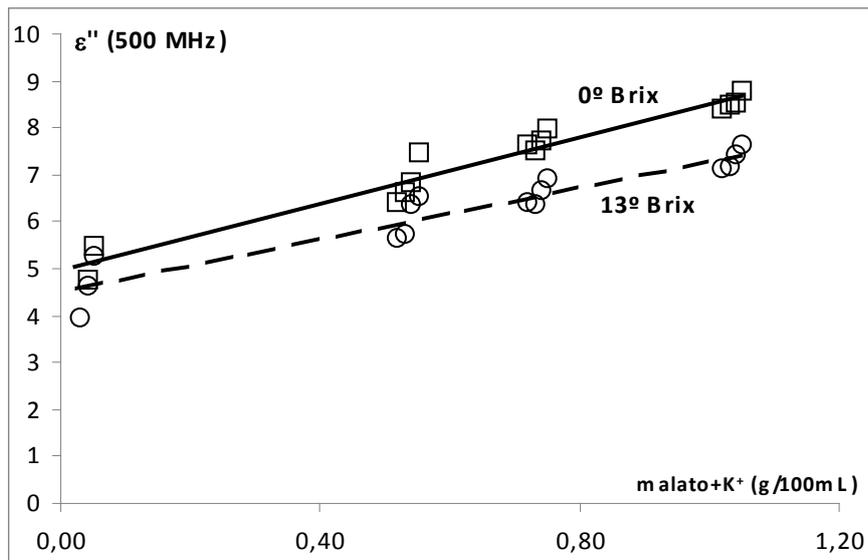
Identificador	$z_s$ °Brix	gluconato potásico g/100mL	malato g/100mL	K+ g/100mL	$a_w^*$	pH**
B0m0K10	0	0,1	0	0,02	0,995	6,43
B0m5K10	0	0,1	0,5	0,02	0,991	2,74
B0m7K10	0	0,1	0,7	0,02	0,995	2,58
B0m10K10	0	0,1	1	0,02	0,994	2,51
B0m0K15	0	0,15	0	0,03	0,998	6,8
B0m5K15	0	0,15	0,5	0,03	0,997	2,84
B0m7K15	0	0,15	0,7	0,03	0,997	2,72
B0m10K15	0	0,15	1	0,03	0,997	2,61
B0m0K20	0	0,2	0	0,03	0,994	6,25
B0m5K20	0	0,2	0,5	0,03	1,000	2,93
B0m7K20	0	0,2	0,7	0,03	0,996	2,8
B0m10K20	0	0,2	1	0,03	0,994	2,66
B0m0K25	0	0,25	0	0,04	0,999	6,39
B0m5K25	0	0,25	0,5	0,04	0,996	3,01
B0m7K25	0	0,25	0,7	0,04	0,998	2,86
B0m10K25	0	0,25	1	0,04	1,000	2,73
B13m0K10	13	0,1	0	0,02	0,991	5,84
B13m5K10	13	0,1	0,5	0,02	0,989	2,78
B13m7K10	13	0,1	0,7	0,02	0,987	2,6
B13m10K10	13	0,1	1	0,02	0,989	2,5
B13m0K15	13	0,15	0	0,03	0,990	5,78
B13m5K15	13	0,15	0,5	0,03	0,989	2,81
B13m7K15	13	0,15	0,7	0,03	0,989	2,69
B13m10K15	13	0,15	1	0,03	0,987	2,56
B13m0K20	13	0,2	0	0,03	0,990	6,28
B13m5K20	13	0,2	0,5	0,03	0,987	2,96
B13m7K20	13	0,2	0,7	0,03	0,990	2,76
B13m10K20	13	0,2	1	0,03	0,990	2,63
B13m0K25	13	0,25	0	0,04	0,990	6,17
B13m5K25	13	0,25	0,5	0,04	0,987	3
B13m7K25	13	0,25	0,7	0,04	0,987	2,84
B13m10K25	13	0,25	1	0,04	0,989	2,7

La figura 5a y b muestra el efecto del ión potasio sobre el espectro dieléctrico. Dicho ión genera un aumento del factor de pérdidas a bajas frecuencias (Fig. 5a) observándose menores pérdidas al agregar al medio azúcares (Fig.5b). El efecto de la adición de malato al medio se muestra en la figura 5c y d, donde se denota a bajas frecuencias un incremento del factor de pérdidas, a causa de la actividad iónica del malato, que aporta pérdidas al sistema de forma aditiva a las pérdidas ocasionadas por el ión potasio.



**FIGURA 5.** Espectros dieléctricos de disoluciones experimentales a distintas concentraciones de malato (g/100mL), potasio (g/100mL) y azúcar ( $^{\circ}$ Brix), donde: a) disolución de agua destilada y  $K^+$  a distintas concentraciones (0.02, 0.03, 0.04 y 0.05) para 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.04 ( $\epsilon''$ ) y 0.05 ( $\epsilon''$ ---). b) 13  $^{\circ}$ Brix y potasio a diferentes concentraciones 0.02 ( $\epsilon''$ —), 0.03 ( $\epsilon''$ ....), 0.04 ( $\epsilon''$ ----) y 0.05 ( $\epsilon''$ ---). c) concentraciones crecientes de malato (0, 0.5, 0.7 y 1) y  $K^+$  (0.02, 0.03, 0.04 y 0.05) en agua, para 0 malato y 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ ...), 0.5 malato y 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.7 malato y 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 1 malato y 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.5 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.7 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ ....), 1 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.5 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.7 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 1 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.5 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0.7 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 1 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---). d) disoluciones a 13 $^{\circ}$ Brix y disoluciones crecientes de malato (0, 0.5, 0.7 y 1) y  $K^+$  (0.02, 0.03, 0.04 y 0.05) donde 0.7 malato y 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 1 malato y 0.02  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.5 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0.7 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ ....), 1 malato y 0.03  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0.5 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ —), 0.7 malato y 0.04  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0.5 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 0.7 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---), 1 malato y 0.05  $K^+$  ( $\epsilon''$ ---).

En la figura 6 se presenta el efecto aditivo del malato y del potasio sobre el factor de pérdidas a 500MHz para disoluciones de agua y disoluciones de 13 $^{\circ}$ Brix.



**FIGURA 6.** Estudio del efecto aditivo del malato y del  $K^+$  (g/100mL) sobre el factor de pérdidas a 500MHz para disoluciones de agua y azúcar a dos niveles (0°Brix y 13°Brix).

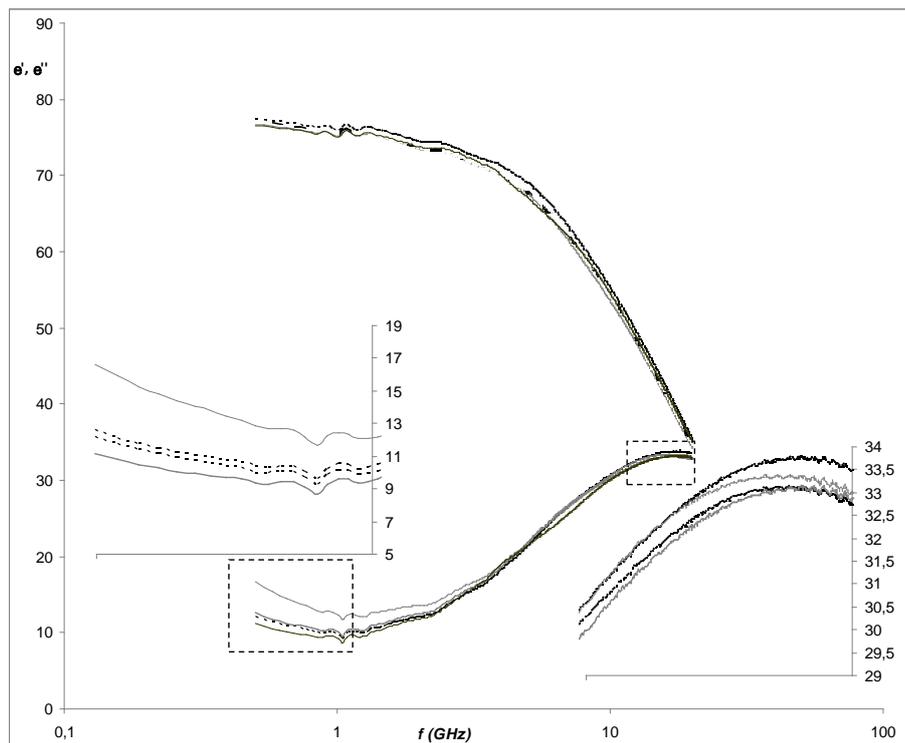
En esta gráfica se observa que los efectos del malato y del potasio sobre el factor de pérdidas a 500MHz son aditivos, observándose un aumento de dicho factor de pérdidas al aumentar el contenido en malato y potasio. Además en dicha figura se observa el efecto del contenido en azúcares sobre el factor de pérdidas en la zona correspondiente a las pérdidas iónicas, provocando una disminución de la señal debido a la disminución en la movilidad del malato provocado por las macromoléculas de azúcares.

A continuación se presentan las características fisicoquímicas del tejido parenquimático de manzana y del correspondiente extracto líquido (Tabla 4).

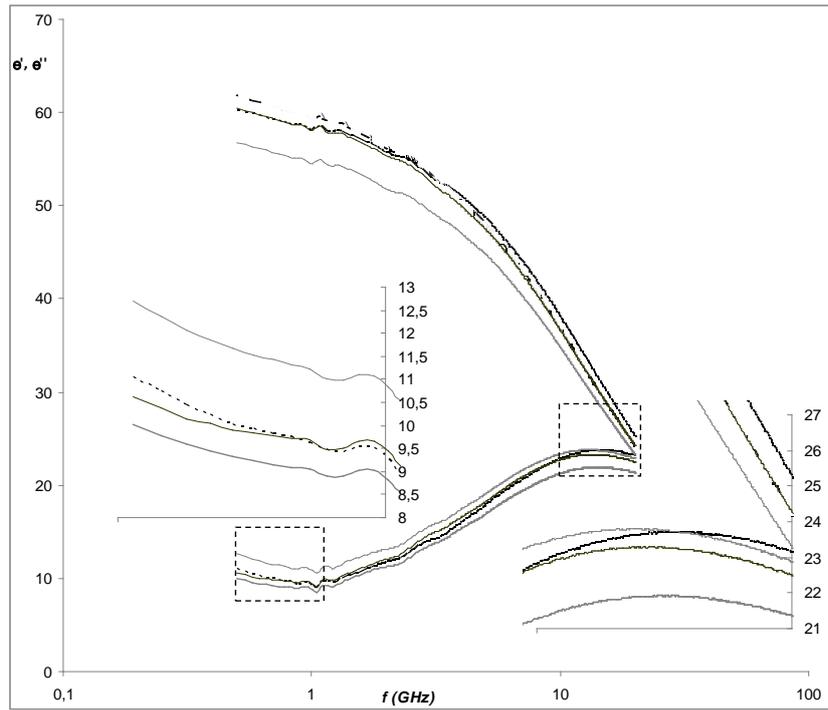
**TABLA 4.** Caracterización fisicoquímica de las muestras de manzana fresca y licuada, incluyendo el Índice de Thiault; donde  $x_w$  representa la humedad en el tejido parenquimático (kgw/kgT),  $z_s$  representa el contenido medio de solutos en fase líquida (kgs/kgFL),  $x_s$  representa los solutos obtenidos a partir de  $x_w$  (kgs/kgT) y  $z_s$  (°Brix). # $a_w$  representa la  $a_w$  extracelular en manzana entera y media en licuado, \* representan las medidas hechas en el licuado, \*\* representan las medidas hechas en tejido parenquimático de manzana.

Muestras	# $a_w$	$z_s^*$	$x_w^{**}$	$x_{ss}^*$	Ac *	IT**
L1	0,986 ± 0,003	12,0 ± 0,5	-	0,120	0,603	
L2	0,986 ± 0,003	14,0 ± 0,5	-	0,140	0,737	
L3	0,984 ± 0,003	13,0 ± 0,5	-	0,130	1,059	
L4	0,987 ± 0,003	13,5 ± 0,5	-	0,135	0,563	
M1	0,987 ± 0,003	-	0,858 ± 0,018			179
M2	0,986 ± 0,003	-	0,8369 ± 0,0005			211
M3	0,966 ± 0,003	-	0,84 ± 0,16			233
M4	0,985 ± 0,003	-	0,834 ± 0,003			187

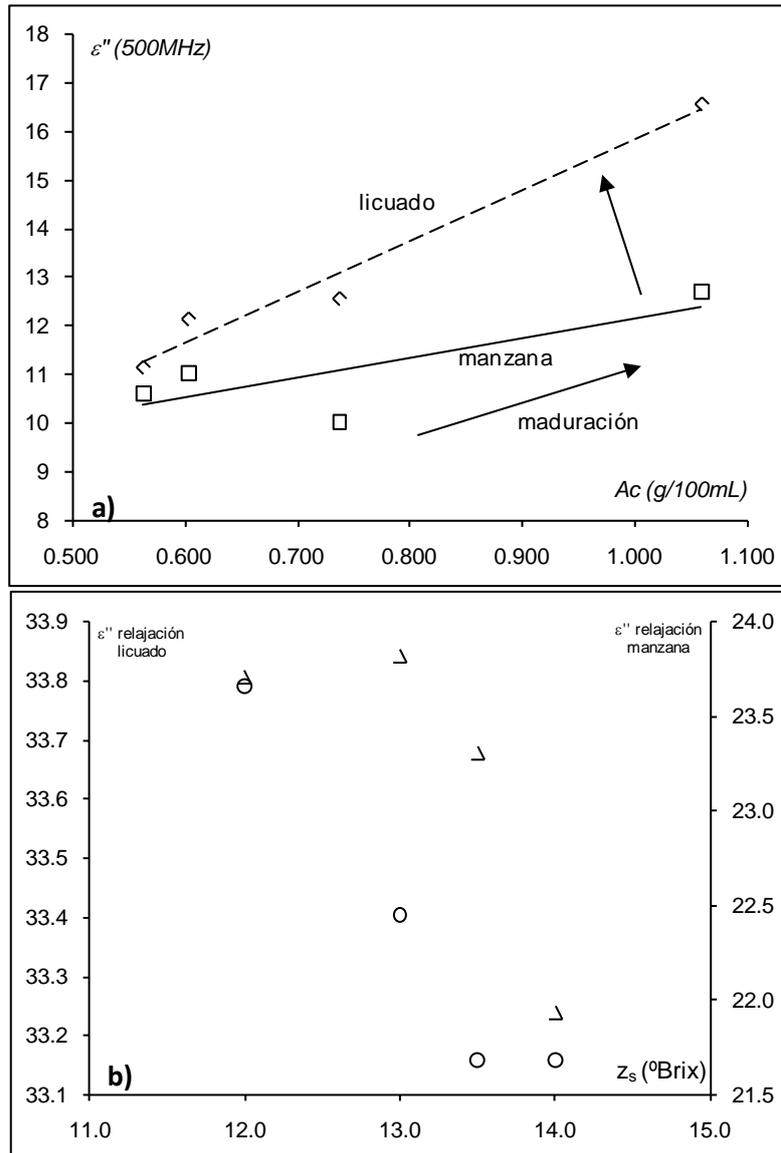
Se puede observar en la figura 6 el espectro dieléctrico del licuado de manzana y en la figura 7 el correspondiente espectro de tejido de manzana. Se muestran mayores valores del factor de pérdidas a bajas y altas frecuencias para el licuado. Estas pérdidas pueden estar asociadas a cambios composicionales por la descompartimentación del tejido y a la aparición de reacciones bioquímicas. La comparativa del licuado con el tejido se hace necesaria ya que los métodos utilizados actualmente en la industria para valorar el índice de Thiault se realizan, de manera destructiva, respecto al licuado de manzana. La utilización de sistemas de control en línea pretenden realizar las mismas medidas pero de manera no destructiva, haciéndose necesario la comparativa entre ambos sistemas.



**FIGURA 6.** Espectros dieléctricos de licuado de manzana. A la derecha de la figura se observa un detalle de las pérdidas dipolares. A la izquierda se muestra un detalle de las pérdidas iónicas.



**FIGURA 7.** Espectros dieléctricos en muestras de manzana. A la derecha de la figura se observa un detalle de las pérdidas dipolares. A la izquierda se muestra un detalle de las pérdidas iónicas.

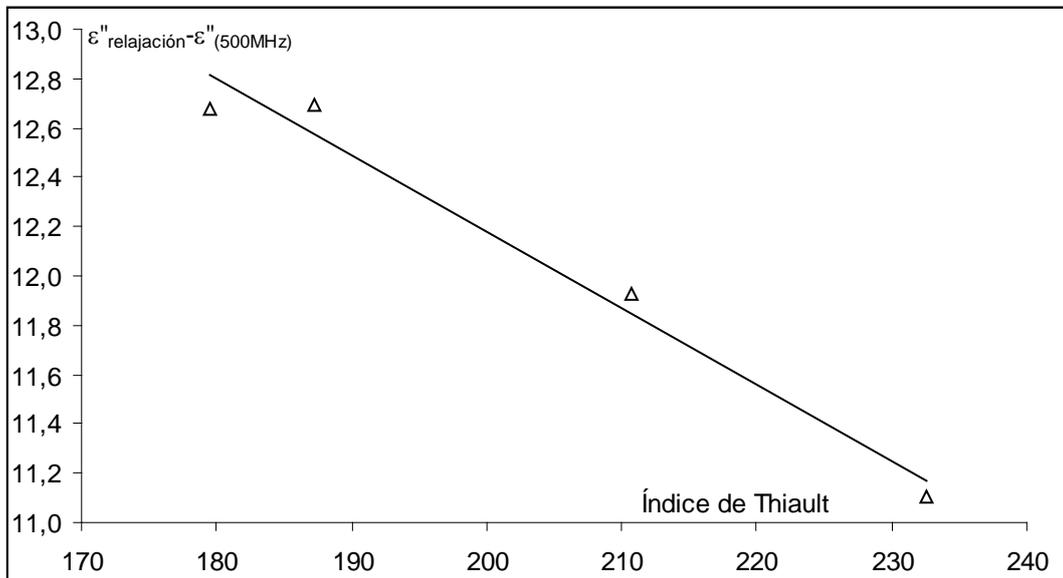


**FIGURA 8.** a) Efecto de la acidez valorada expresada como contenido en malato (g/100mL) sobre el factor de pérdidas a 500MHz en tejido de manzana y en su correspondiente licuado. b) Efecto del contenido en azúcares sobre la frecuencia de relajación de tejido de manzana ( $\blacktriangle$ ) y de su correspondiente licuado (O).

En la figura 8a, se observa que las manzanas con un estadio de madurez mayor poseen mayor acidez y, por ello, mayor factor de pérdidas a 500MHz. En la misma figura se ha representado además el factor de pérdidas del correspondiente licuado, observándose que al aumentar el grado de madurez de la manzana, la señal correspondiente al licuado se aleja de la correspondiente señal de la manzana, para el mismo contenido en malato. Este efecto puede ser debido a que al aumentar la madurez de las manzanas, éstas poseen mayor contenido de sales en sus vacuolas (Taiz y Zeiger, 2006b). Al licuar dichas manzanas, la descompartimentación provoca una homogeneización del pH del medio, así como un mezclado de los componentes intracelulares y extracelulares. Esa disminución del pH del

medio provoca una liberación de los iones que formaban parte de las sales del interior de la vacuola y que eran más abundantes en las manzanas más maduras, aumentando, por tanto, la señal del factor de pérdidas a 500MHz. A todos los efectos comentados, habría que adicionar el hecho de que al licuar la manzana se desencadenan reacciones enzimáticas (PPO) que generan oxidación y, por ende aparición de radicales libres que pueden afectar a la señal dieléctrica. En la figura 8b, se observa que un aumento en el contenido en azúcares disminuye la frecuencia de relajación, debido a la limitación en la movilidad ocasionada por las macromoléculas de azúcares. Como se observa en la figura, las frecuencias de relajación correspondientes al licuado son mayores que las correspondientes al tejido de manzana; esto es lógico, ya que la movilidad de las moléculas dipolares siempre será mayor en líquidos (licuado de manzana) que en tejido estructurado.

Para analizar ambos efectos conjuntamente, es decir, el efecto iónico y el efecto dipolar, se ha representado en la figura 9 la diferencia entre el factor de pérdidas a la frecuencia de relajación y el factor de pérdidas a 500MHz con respecto al Índice de Thiault. Se ha representado esta diferencia debido a que la manzana al madurar reduce su contenido en azúcares (disminuye la frecuencia de relajación) y aumenta el contenido en malato (aumenta el factor de pérdidas a 500MHz). Por tanto, al aumentar la madurez del fruto, esta diferencia será cada vez menor, tal y como se observa en la figura. Al relacionar esta diferencia con el Índice de Thiault, se aprecia una relación lineal, pudiéndose determinar, a partir de medidas dieléctricas, el Índice de Thiault, con un coeficiente de correlación de 0.9735.



**FIGURA 9.** Representación de la diferencia entre el factor de pérdidas a la frecuencia de relajación y el factor de pérdidas a 500MHz en muestras de manzana con respecto al Índice de Thiault.

#### 4. CONCLUSIONES

Se muestra que los patrones desarrollados para simular las interacciones de la radiación con el tejido de manzana, no sólo describen correctamente los componentes que intervienen en dichas relaciones, sino que permiten segregar en el espectro dieléctrico las incorporaciones a los efectos de las distintas especies químicas.

Se ha determinado la correlación entre la concentración de azúcares del medio y las variaciones del factor de pérdidas a la frecuencia de relajación dipolar, pudiéndose determinar el contenido de los mismos mediante medidas dieléctricas.

Se ha determinado una relación directa entre el factor de pérdidas a baja frecuencia y el contenido en malato en el medio, denotándose una estructura química en forma de malato y no de ácido málico. Dicho efecto sobre las pérdidas se reduce al aumentar la concentración de azúcares en el medio y disminuir la movilidad de las especies químicas que componen el medio líquido.

Se ha demostrado el efecto aditivo del ión potasio al malato en el factor de pérdidas a bajas frecuencias causadas por conductividad iónica. Reduciéndose las pérdidas al agregar al medio azúcares que reducen la movilidad molecular.

Ha sido posible detectar las variaciones en la fase líquida de manzana al descompartimentar el tejido estudiando el espectro dieléctrico de ambos sistemas. mostrándose mayores valores del factor de pérdidas a bajas y altas frecuencias para el licuado. Estas pérdidas pueden estar asociadas a cambios composicionales por la descompartimentación del tejido y a la aparición de reacciones bioquímicas, fundamentalmente reacciones de oxidación.

Ha sido posible desarrollar un sistema de predicción del índice de Thiault para manzanas en este estadio de madurez mediante la utilización de medidas dieléctricas a dos frecuencias, la frecuencia de relajación dipolar y a 500 MHz. Dicho sistema de predicción utiliza la diferencia entre el factor de pérdidas a la frecuencia de relajación y el factor de pérdidas a 500MHz y lo ajusta al Índice de Thiault. Se ha utilizado esta diferencia debido a que la manzana al madurar reduce su contenido en azúcares (disminuye las pérdidas a la frecuencia de relajación) y aumenta el contenido en malato (aumenta el factor de pérdidas a 500MHz).

## 5. REFERENCIAS

- Ansorena, D. 2003. Frutas y Frutos Secos. Alimentos. Composición y Propiedades. Editores: I. Astiasarán, J.A. Martínez. Ed. McGraw-Hill. Interamericana. pp 191-211. ISBN: 84-486-0305-2.
- Albors, A. 2002. Estudio de Perfiles Composicionales y Estructura en Tejido Parenquimático (var *Granny Smith*) Deshidratada. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Andrés, A.; Salvador, D.; Albors, A.; Chiralt, A.; Fito, P. 2001. Vacuum impregnation viability of some fruits and vegetables. En: Osmotic Dehydration and Vacuum impregnation: Food Preservation Technology Series. Editores: Fito, P.; Chiralt, A.; Barat, JM.; Spies, W.E.I. y Behnsillian D. Technomic Publishing Co. Lancaster, Pennsylvania, U.S.A, pp. 53-59.
- Castro-Giráldez, M.; Fito, P.J.; Chenoll, C.; Fito, P. 2007. "Analysis of osmodehydration kinetics by dielectric spectroscopy throughout the candying process of apple". Tipo de participación: Resumen de comunicación oral o póster, FOOD - NEW OPTIONS FOR THE INDUSTRY (EFFOST 2007), Lisboa, Portugal.
- Contreras, C. (2006) Influencia del Método de Secado De Calidad Relacionados con la Estructura y el Color de la Manzana y Fresa Deshidratada. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Eisele T. A., Drake S.R., 2005 The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties *Journal of Food Composition and Analysis* pp 213-221
- Ferrer Amorós, J.R. 1997 Permeabilidad de las membranas. Plasmalema y Tonoplasto. Las células de guarda estomáticas. En *Las Células de los Tejidos Vegetales* pp 185-196. Ediciones Vedral S.L., Barcelona
- Fito, P., Le Maguer, M., Betoret, N. y Fito, P.J., 2008 Advanced Food Products and Process Engineering (SAFES) I: Concepts and Methodology, en: Food Engineering. Integrate Approaches Ed. Gustavo Guiterrez Lopez, Gustavo Barbosa Cánovas, Jorge Welti-Charines, Efrén Parada-Arias. Ediciones Springer pp117-137 Washinton, U.S.A.
- Gómez D. 2007 Análisis de la Cinética de Escarchado de Manzana *Granny Smith* Mediante la Utilización de Espectros Dieléctricos. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia
- Lammertyn, J., Nicolay, B., Ooms, K., Semedt, V. De., & Baerdemaker, J. De 1998. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Jonagold apples using NIR-spectroscopy. *Transactions of the ASAE*, 41(4), 1089–1094.
- Lewis, M.J., 1993. Propiedades Físicas de los Alimentos. Ed Acribia.
- Liu, Y.d., Yin-bin Y., Xiaping F., Huisan L., 2007 Experiments on predicting sugar content in apples by FT-NIR Technique *Journal of Food Engineering*. 80:986-989.
- Lu, R., & Ariana, D. A. 2002. Near-infrared sensing technique for measuring internal quality of apple fruit. *Transactions of the ASAE*, 18(5), 585–590.
- Martinez. R. 2008 Análisis de la Relación Agua-Sacarosa-Matriz en Escarchado de Manzana "*Granny Smith*" mediante el Estudio de Espectros Dieléctricos. Trabajo final de carrera. Universidad Politécnica de Valencia
- McGlone, A. V., Jordan, B., & Paul, J. 2002. Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post-storage quality indices for 'Royal Gala' apple. *Postharvest Biology and Technology*, 25, 135–144.
- Metaxas, A.C., Meredith, R.J. 1993. "Industrial Microwave Heating". IEE Power Engineering series 4, Peter Peregrinus LTD, London, UK.
- Seguí. L. 2003 Estudio de los Fenómenos de Transporte en Deshidratación Osmótica de Protoplastos de Manzana. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Taiz, L., Zeiger, E. 2006a. "cell walls: Structure, Biogenesis, and Expansion". En *Plant Physiology*, 3ª edición, pp.283-308.
- Taiz, L., Zeiger, E. 2006b. "Solute transport". En *Plant Physiology*, 3ª edición, pp.87-108.
- Yamaki, S., Ino, M. 1992 Alteration of cellular compartmentation and membrane permeability to sugars in immature and mature apple fruit. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 117(6): 951-954.