

**APLICACIÓN DE MÉTODOS COMBINADOS PARA LA
OBTENCIÓN DE PORCIONES DE POMELO
DESHIDRATADO Y ESTUDIO DE SU FUNCIONALIDAD**

MÁSTER UNIVERSITARIO EN GESTIÓN Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

Isabel Pascual Benito

Nuria Martínez Navarrete
Eva García Martínez
Marta Igual Ramo

E.T.S.I.A.M.N.

APLICACIÓN DE MÉTODOS COMBINADOS PARA LA OBTENCIÓN DE PORCIONES DE POMELO DESHIDRATADO Y ESTUDIO DE SU FUNCIONALIDAD.

I. Pascual¹, M. Igual², E. García-Martínez², N. Martínez-Navarrete².

RESUMEN

El consumo de frutas se relaciona con la prevención de enfermedades degenerativas, incluyendo cáncer, enfermedades cerebro-vasculares y la disminución del sistema inmunológico. Estos efectos protectores se consideran en gran parte relacionados con la actividad antioxidante de distintos compuestos bioactivos propios de las frutas. Sin embargo, al tratarse de productos estacionales y altamente perecederos, se requiere de alternativas para su consumo. La liofilización es un método de conservación que permite obtener productos deshidratados de alta calidad, sin embargo conlleva costes elevados y largos tiempos de proceso. Por ello, resulta interesante el uso combinado de esta tecnología junto a otras técnicas de secado que permitan una reducción inicial de la humedad. En este estudio se han obtenido porciones de pomelo deshidratado mediante liofilización y mediante secado parcial por aire caliente, por microondas y/o deshidratación osmótica previo a la liofilización y se han comparado algunas propiedades funcionales de los productos obtenidos. Se ha observado que los productos obtenidos mediante pretratamientos de secado por aire caliente y microondas hasta conseguir un 75% de humedad de la fruta y posterior liofilización mantienen el contenido en vitaminas A y E, carotenoides y fenoles totales, así como la actividad antioxidante respecto al pomelo liofilizado sin pretratamiento. Por otra parte, la mayor aportación a la actividad antioxidante de los productos liofilizados obtenidos mediante métodos combinados la proporcionó el contenido en fenoles totales, siguiéndole la vitamina A y la E.

PALABRAS CLAVE: pomelo, fitoquímicos, liofilización, microondas, deshidratación osmótica, secado por aire caliente.

RESUM

El consum de fruites es relaciona amb la prevenció de malalties degeneratives, incloent càncer, malalties cervellvasculars i la disminució del

¹ Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IU-IAD).

² Grupo de Investigación e Innovación Alimentaria (CUINA), Departamento de Tecnología de Alimentos.

Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n 46022. Valencia. España.

sistema immunològic. Aquests efectes protectors es consideren en gran part relacionats amb l'activitat antioxidant de diferents compostos bioactius propis de les fruites. No obstant això, al tractar-se de productes estacionals i altament peribles, es requereix d'alternatives per al seu consum. La liofilització és un mètode de conservació que permet obtenir productes deshidratats d'alta qualitat, no obstant això comporta costos elevats i llargs temps de procés. Per això, resulta interessant l'ús combinat d'aquesta tecnologia junt amb altres tècniques d'assecat que permeten una reducció inicial de la humitat. En aquest estudi s'han obtingut porcions d'aranja deshidratada mitjançant la liofilització i mitjançant assecat parcial per aire calent, per microones i/o deshidratació osmòtica previ a la liofilització i s'han comparat algunes propietats funcionals dels productes obtinguts. S'ha observat que els productes obtinguts per mitjà de pretractaments d'assecat per aire calent i microones fins a aconseguir un 75% d'humitat de la fruita i posterior liofilització mantenen el contingut en vitamines A i E, carotenòids i fenols totals, així com l'activitat antioxidant respecte l'aranja liofilitzada sense pretractament. D'altra banda, la major aportació a l'activitat antioxidant dels productes liofilitzats obtinguts per mitjà de mètodes combinats la va proporcionar el contingut en fenols totals, seguint-li la vitamina A i la E.

PARAULES CLAU: aranja, fitoquímics, liofilització, microones, deshidratació osmòtica, assecat per aire calent.

ABSTRACT

Fruits consumption is related to the prevention of degenerative diseases including cancer, cerebrovascular disease or immune system depression. These protective effects have been widely related to the antioxidant capacity of several bioactive compounds characteristic of fruits. Nevertheless, as they are highly perishable and seasonal products, other alternatives of consumption are required. Freeze-drying is a conservation method which allows to obtain high quality dehydrated products, however it involves high costs and long process times. Consequently, it is interesting to use this technology combined with other drying techniques that enable an initial reduction of moisture. In this study dehydrated grapefruit portions were obtained by freeze-drying and by partial drying by hot air, microwave and / or osmotic dehydration previous to freeze-drying and some functional properties of the products obtained were compared. Products obtained by pretreatment of hot air drying and microwave until 75% of moisture in the fruit and then freeze-dried maintained the content of vitamins A and E, carotenoids, phenols and antioxidant activity compared to grapefruit freeze-dried without pretreatment. Moreover, the major contribution to the antioxidant activity of the freeze-dried products obtained by the combined methods provided the total phenolic content, followed by vitamin A and E.

KEY WORDS: grapefruit, phytochemicals, freeze-drying, microwave, osmotic dehydration, hot air drying.

INTRODUCCIÓN

El beneficio del consumo de frutas en la salud parece estar relacionado con la presencia de un amplio número de compuestos que pertenecen al grupo de los denominados fitoquímicos o sustancias bioactivas. Estas sustancias, aunque no tienen una función nutricional clásicamente definida, o no se consideran esenciales para la salud humana, pueden tener un impacto significativo en el curso de alguna enfermedad y ser indispensables a largo plazo para nuestra salud (Hannum, 2004; Kaur y Kapoor, 2001; Rui-Hai-Liu, 2003). Sus efectos beneficiosos están en relación con su papel en la prevención del desarrollo de distintos tipos de cáncer y de enfermedades cerebrovasculares y cardiovasculares, e incluso de la enfermedad de Alzheimer (Martínez-Navarrete et al., 2008).

El pomelo es una fuente rica de vitaminas, minerales y compuestos fenólicos los cuales suponen importantes beneficios para la salud (Burgess y Andrade, 2006). La composición de ácidos orgánicos es de interés debido a su importante influencia en las propiedades sensoriales de las frutas, siendo además un indicador útil de la autenticidad de los productos derivados de las mismas. Los principales ácidos orgánicos de los cítricos son los ácidos cítrico, málico y tartárico (Belitz y Grosch, 1997). Los ácidos fenólicos y las flavanonas son los dos principales grupos de compuestos fenólicos en zumos de frutas cítricas (Kelebek, 2010; Rapisarda et al., 1999). Numerosas investigaciones han demostrado que los compuestos fenólicos tienen un efecto positivo sobre la salud con efecto antiinflamatorio (Mamani-Matsuda et al., 2006), anticancerígeno (Knekt et al., 1997) y antimicrobiano (Puupponen-Pimiä et al., 2005).

Las variedades de pomelo, pueden clasificarse en dos grupos dependiendo de la tonalidad de su pulpa. En el primer grupo se incluyen las variedades blancas o comunes que tienen la pulpa de color amarillo; entre ellas podemos distinguir las variedades Duncan y Marsh. El segundo grupo engloba las variedades pigmentadas, con la pulpa de un tono rosa y rojizo debido al pigmento licopeno, entre las que destacamos las variedades Burgundy, Ruby, Star Ruby, Thompson o Pink Marsh (Infoagro, 2011). La variedad Star Ruby es la más conocida por los consumidores y la más comercial. Las variedades pigmentadas de pomelo contienen mayores cantidades de carotenoides. Diferentes estudios epidemiológicos han demostrado una fuerte asociación entre las dietas ricas en carotenoides y una menor incidencia de muchas formas de cáncer (Hughes, 2001; Holick et al., 2002). La estrecha relación entre la vitamina A y los carotenoides se reveló cuando se determinó la forma estructural de ambos (Belitz y Grosch, 1997). La carencia de esta vitamina provoca enfermedades de la visión y las mucosas, inhibiciones del crecimiento y mal funcionamiento del sistema inmunológico. La provitamina A o β -caroteno se transforma en vitamina A en nuestro organismo conforme éste lo necesita. Por otro lado, también se ha demostrado el papel esencial de la vitamina E o tocoferol para el desarrollo normal y el mantenimiento del sistema nervioso central, los nervios periféricos y los músculos (Chun et al., 2006). Ambas vitaminas actúan como

antioxidantes y secuestrantes de radicales en caso de estrés oxidativo (Baltes, 2006).

En cuanto al consumo del pomelo, además de consumido como fruta fresca, refresco y zumos, se puede emplear para elaborar mermeladas, jaleas, almíbares y cócteles. Asimismo, resulta un ingrediente en macedonias y ensaladas, al igual que para acompañar otros platos.

En este sentido, para prolongar su vida útil normalmente se emplean procesos tradicionales de transformación que incluyen tratamientos térmicos que suelen aplicar temperaturas elevadas y tiempos prolongados, provocando pérdidas en su calidad sensorial, nutricional y funcional. Una alternativa para fomentar el consumo de pomelo y evitar su carácter perecedero, es la obtención de un producto con baja humedad que mantenga sus beneficiosas propiedades, como es el caso de los productos liofilizados. La liofilización se basa en la deshidratación por sublimación de un producto congelado. Debido a la ausencia de agua líquida y las bajas temperaturas necesarias para el proceso, la mayoría de las reacciones de deterioro se detienen lo que da un producto final de excelente calidad. El estado sólido del agua durante el secado por congelación protege la estructura primaria y la forma de los productos con una reducción mínima del volumen (Ratti, 2001). En general el empleo de esta técnica conlleva costes elevados (Fellows, 2000) por lo que la reducción parcial de agua del alimento por otros métodos, antes de la liofilización, podría contribuir a la obtención de productos de menor coste. En este contexto resultan interesantes las técnicas de secado por aire caliente, secado por microondas y deshidratación osmótica. En la técnica de secado por aire caliente o convectivo se produce una deshidratación, producida por el paso de una corriente de aire caliente que elimina el agua de la superficie creando un gradiente difusional que provoca la salida del agua del interior (Fellows, 2000). En el secado por microondas se produce una deshidratación debido al efecto de las variaciones de un campo electromagnético sobre el agua del producto. El agua forma un dipolo eléctrico que al aplicar un campo electromagnético externo, se orienta según el campo aplicado, lo que provoca un desprendimiento de calor por fricción. La temperatura de las moléculas de agua aumenta y este calor se transmite a los alrededores mediante conducción y/o convección (Fellows, 2000). El secado por microondas presenta un rendimiento térmico alto, al reducir el tiempo de secado (Igal et al., 2012) en comparación con los métodos tradicionales permitiendo obtener productos con mejor calidad (Giese, 1992). La deshidratación osmótica es una técnica de concentración de aplicación tecnológica simple, que consiste en sumergir la muestra en una disolución de alta presión osmótica a temperaturas que pueden ser moderadas (Fellows, 2000). Esta técnica nos permite obtener productos de frutas con buen sabor, aroma y un contenido nutritivo en minerales y con una mínima pérdida en vitaminas (Igal et al., 2011; Dixon y Jen, 1977; Lenart y Flink, 1984; Ponting, 1973).

El objetivo de este estudio es evaluar las posibles ventajas de la aplicación de métodos combinados para la obtención de porciones de pomelo deshidratado. Se compararán algunas características funcionales de

los productos obtenidos por liofilización convencional con los obtenidos aplicando un secado parcial aire caliente, por microondas y/o deshidratación osmótica previo a la liofilización.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

Se empleó pomelo (*Citrus paradisi*) de la variedad Star Ruby, procedente de Murcia y adquirido siempre en la misma cadena de supermercados de Valencia. Los pomelos se lavaron, a continuación se cortaron en rodajas de 0,5 cm de espesor y finalmente las rodajas se cortaron por la mitad.

Tratamientos

Se llevaron a cabo pretratamientos de deshidratación con el objetivo de reducir el contenido de agua de la muestra fresca. Para ello se establecieron dos niveles de humedad que aproximadamente fueron del 75% (nivel 1) y del 65% (nivel 2). Se utilizó un horno marca Moulinex modelo 5141 AFW2 para llevar a cabo los pretratamientos de secado por aire caliente (40 °C y velocidad del aire 4,5 m/s) y microondas (0,2 w/g producto). De esta manera se obtuvieron las muestras SAC 1 y SAC 2, MW 1 y MW 2, respectivamente. También se empleó como pretratamiento la técnica de deshidratación osmótica utilizando una disolución osmótica de 55 °Brix, a temperatura ambiente y con una relación fruta:disolución 1:10 hasta alcanzar un valor aproximado de humedad del nivel 1 (75%) en las muestras (DO). Parte de estas muestras se sometieron a un secado posterior por microondas (DO-MW) hasta el nivel 2 de humedad (65%).

Finalmente el pomelo fresco y parte de las muestras pretratadas se congelaron a -80 °C (CVF 525/86, Ing.Climas, España) y posteriormente se liofilizaron a 0,026 mBar y -56 °C durante 24 h (L24) ó 48 h (L48) (LioAlfa-6, Testar, España).

Determinaciones

Al pomelo fresco, a las muestras pretratadas y a las liofilizadas con y sin tratamiento de secado previo se les analizaron las siguientes propiedades. Los análisis se realizaron por triplicado, calculándose la media y la desviación estándar.

DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

El contenido en humedad se determinó mediante el método oficial 20.013 (AOAC, 1990) para frutas ricas en azúcar, basado en la determinación de la pérdida de peso de una muestra previamente homogeneizada (Ultraturrax T25, Janke & Kunkel) cuando se coloca en una

estufa de vacío (50 mmHg) a una temperatura constante de 60 °C, hasta alcanzar peso constante. La variación de peso después del secado en la estufa referida al peso inicial de la muestra, proporciona la humedad de la misma (g agua/g muestra).

DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS SOLUBLES

El contenido de sólidos solubles de la muestras previamente homogeneizadas (Ultraturrax T25, Janke & Kunkel), expresado en °Brix, se midió empleando un refractómetro Abbe Atago 89553 de Zeiss, termostatado a 20 °C.

DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL AGUA (a_w)

Las determinaciones se realizaron empleando un higrómetro de punto de rocío (GBX FA-st, Francia) con una sensibilidad de 0,003, el cual se calibraba con disoluciones salinas saturadas con valores de a_w similares a los de las muestras a determinar. Las muestras, previamente a la realización de la lectura, se homogeneizaron con un Ultraturrax T25 (Janke & Kunkel).

DETERMINACIÓN DE VITAMINAS A y E

La vitamina A y E se determinaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Se empleó un equipo HPLC (Jasco, Italia) con una bomba ternaria (Jasco PU-1580 HPLC pump), un generador de gradiente (LG-1580-02 Ternary Gradient Unit) y un detector UV-visible (MD-1510) con un intervalo de medida de longitud de onda de 190 hasta 650 nm. Además el equipo cuenta con un desgasificador incorporado y un inyector automático. Se empleó una columna Zorbax SB-C18 de 5 μ m (4,6 x 25 mm), junto con una precolumna (C18 Teknokroma). Para la extracción y determinación se siguió el método descrito por los autores Munzuroglu et al., 2003. Se utilizaron patrones comerciales (Fluka) para la identificación y cuantificación de los distintos compuestos. Los resultados obtenidos se expresaron en base a 100 g de producto seco.

DETERMINACIÓN CAROTENOIDES TOTALES

La determinación de carotenoides totales presentes en las muestras se llevó a cabo mediante espectrofotometría según el método AOAC (1996). Para la extracción de los carotenoides totales se siguió la metodología descrita por Olives et al., 2006. Para la medida de la absorbancia a 446 nm se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Thermo Electron Corporation, USA). Los resultados se expresaron como mg de β -caroteno/100 g de producto seco.

DETERMINACIÓN DE FENOLES TOTALES

La determinación de los fenoles totales presentes en el pomelo se llevó a cabo utilizando el ensayo Folin-Ciocalteu según Selvendran y Ryden (1990) y Benzie y Strain (1999). Para la extracción de los fenoles totales se siguió la metodología descrita por Tomás-Barberán et al., 2001. Para la medida de la absorbancia a 765 nm se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Thermo Electron Corporation, USA). Para cuantificar los fenoles totales se prepararon disoluciones de diferentes concentraciones de ácido gálico (Sigma-Aldrich) que se utilizó como recta patrón. Los resultados se expresaron como mg ácido gálico/100 g de producto seco.

DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE

El potencial antioxidante total de las muestras evaluó empleando el método del DPPH (Puupponen-Pimiä et al., 2003) basado en la capacidad de las sustancias antioxidantes para captar radicales libres. Este ensayo es recomendado por distintos autores (Sánchez-Moreno et al., 1998 y 2003; Villaño et al., 2007). Se midió la absorbancia a 515 nm en un espectrofotómetro UV-visible (Thermo Electron Corporation, USA). Los resultados se expresaron en % DPPH según la ecuación:

$$\%DPPH = \frac{A_{control} - A_{muestra}}{A_{control}} \cdot 100 \quad (2)$$

donde: $A_{control}$ = absorbancia del control (absorbancia de la muestra a tiempo 0); $A_{muestra}$ = absorbancia de la muestra cuando la reacción se ha estabilizado.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico de los resultados se llevó a cabo mediante el programa Statgraphics Plus versión 5.1 (Statgraphics Plus 5.1. for Windows, 2000), realizando un análisis de la varianza (ANOVA), utilizando el test de comparación simple con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$), para evaluar las diferencias entre los tratamientos. Además, se realizaron análisis de correlación de Pearson entre los compuestos estudiados con un nivel de confianza del 95%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efectos de los pretratamientos

En la tabla 1 se presentan los valores medios obtenidos y sus desviaciones estándares, entre paréntesis, de la humedad (x_w , expresados en g agua/g muestra), la actividad del agua (a_w) y los °Brix del pomelo fresco y de las muestras sometidas a los distintos pretratamientos. El pomelo fresco

presenta valores medios de humedad de 0,844 (0,002) g agua/g muestra, actividad del agua (a_w) de 0,988 (0,003) y °Brix de 9,20 (0,02), similares a los obtenidos por otros autores (Moraga, 2008; Peiró et al., 2006; Igual et al., 2010). Los valores de humedad de las muestras pretratadas hasta alcanzar el nivel 1 de deshidratación, presentan unos valores entre 0,716 y 0,749 g agua/g muestra. Para las muestras deshidratadas hasta el nivel 2 de deshidratación, se observan valores que oscilan entre 0,533 y 0,615 g agua/g muestra.

TABLA 1. Valores medios (con su desviación estándar) de la humedad (x_w , expresados en g agua/g muestra), la actividad del agua (a_w) y los °Brix en el pomelo fresco y en los distintos pretratamientos realizados.

Muestra	x_w	a_w	°Brix
Fresco	0,844 (0,002) ^a	0,988 (0,003) ^a	9,20 (0,02) ^f
SAC 1	0,749 (0,004) ^b	0,983 (0,003) ^b	15,62 (0,02) ^d
SAC 2	0,533 (0,010) ^g	0,972 (0,003) ^{ef}	16,24 (0,05) ^d
DO	0,7317 (0,0010) ^c	0,981 (0,003) ^{bc}	22,43 (0,04) ^b
DO-MW	0,585 (0,006) ^f	0,971 (0,003) ^f	27,55 (0,14) ^a
MW 1	0,716 (0,005) ^d	0,978 (0,003) ^{cd}	14,23 (0,02) ^e
MW 2	0,615 (0,004) ^e	0,975 (0,003) ^{de}	20,57 (0,02) ^c

La misma letra en superíndice, dentro de una misma columna, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

La tabla 2 muestra los valores medios (con su desviación estándar) de las vitaminas A y E del pomelo fresco y pretratado. En general, para poder comparar la composición del pomelo fresco y la de todos los productos secos obtenidos, los resultados se expresan en mg/100 g de producto seco.

TABLA 2. Valores medios (con su desviación estándar) de vitamina A y de vitamina E en el pomelo fresco y pretratado, expresados en mg/100 g de producto seco.

Muestra	Vitamina A	Vitamina E
Fresco	4,23 (0,09) ^a	1,7 (0,4) ^{ab}
SAC 1	2,74 (0,02) ^c	0,654 (0,012) ^{de}
SAC 2	1,43 (0,11) ^d	0,35 (0,08) ^{ef}
DO	1,36 (0,02) ^d	1,340 (0,015) ^{bc}
DO-MW	1,2189 (0,001) ^e	0 (0) ^f
MW 1	3,74 (0,04) ^b	1,84 (0,08) ^a
MW 2	0,860 (0,005) ^f	1,06 (0,07) ^{cd}

La misma letra en superíndice, dentro de una misma columna, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

El pomelo fresco tiene un contenido en vitamina A de 4,23 (0,09) mg/100 g de producto seco, valor similar al obtenido por otros autores (Iguar, 2011). Los distintos pretratamientos realizados provocaron pérdidas significativas ($p < 0,05$) de este compuesto, siendo menos acusada en las muestras MW 1 y SAC 1 (11,5% y 35,3% respectivamente). El resto de pretratamientos presentan una pérdida de vitamina A entre el 66 y el 80%. Respecto a la vitamina E, el pomelo fresco tiene un contenido de 1,7 (0,4) mg/100 g de producto seco como se presenta en otros trabajos (Iguar, 2011). En general, las muestras pretratadas mostraron un descenso significativo ($p < 0,05$) respecto al pomelo no pretratado, presentando las siguientes pérdidas: del 38,4% en MW 2, del 61,9% en SAC 1, del 79,9% en SAC 2 y del 100% en DO-MW. En el caso de las muestras DO y MW 1 no presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) al compararlo con el pomelo fresco.

Las frutas que tienen un alto poder antioxidante, generalmente contienen una gran cantidad de sustancias antioxidantes, especialmente de compuestos fenólicos y flavonoides (Tavirini et al., 2008; Iguar et al., 2010). En la tabla 3 se presentan los valores medios (con su desviación estándar) de carotenoides totales (CT) y fenoles totales (FT) en el pomelo fresco y tras los distintos pretratamientos. Los resultados para los CT se expresan en mg de β -caroteno/100 g de producto seco; los FT se expresan en mg de ácido gálico/100 g de producto seco.

TABLA 3. Valores medios (con su desviación estándar) de carotenoides totales (CT) y fenoles totales (FT) en el pomelo fresco y en los distintos pretratamientos. Los resultados de CT se expresan en mg de β -caroteno/100 g de producto en base seca. Los resultados de FT se expresan en mg de ácido gálico/100 g de producto seco.

Muestra	CT	FT
Fresco	44 (2) ^a	410 (5) ^c
SAC 1	32,8 (0,5) ^b	446,9 (0,8) ^b
SAC 2	16,27 (0,04) ^{de}	336,0 (0,2) ^d
DO	14,2 (0,6) ^e	251 (1) ^f
DO-MW	9,2 (0,3) ^f	240,6 (0,7) ^g
MW 1	25,8 (0,9) ^c	484,2 (0,3) ^a
MW 2	18 (2) ^d	311,7 (0,4) ^e

La misma letra en superíndice, dentro de una misma columna, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

En esta tabla (tabla 3), se aprecia que el pomelo fresco tiene un contenido medio de CT de 44 (2) mg/100 g de producto seco. Al aplicar el secado por aire caliente hasta el nivel 1 de humedad se produce la menor pérdida de este compuesto (25,6%) respecto al fresco; le sigue la muestra MW 1 con una pérdida del 41,6%. En el resto de pretratamientos se produce una pérdida de CT superior al 50%. En cuanto al contenido en fenoles totales, el pomelo fresco tiene un contenido de 410 (5) mg ácido gálico/100 g

de producto en base seca, similares a los obtenidos por Igual et al., 2010 referente a zumo de pomelo. Se puede observar que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras. Tanto el SAC 1 como el MW 1 presentan un ligero incremento de FT respecto al fresco, siendo del 8,9% y del 18,0%, respectivamente, posiblemente porque el calentamiento durante el pretratamiento haya facilitado la extracción de estos compuestos. El resto de muestras presentan unas pérdidas respecto al fresco del 18,1% en SAC 2, del 24,0% en MW 2, del 38,8% en DO y del 41,4% en DO-MW.

En la figura 1, se muestra la actividad antioxidante del pomelo fresco y de las muestras pretratadas expresada en porcentaje de DPPH.

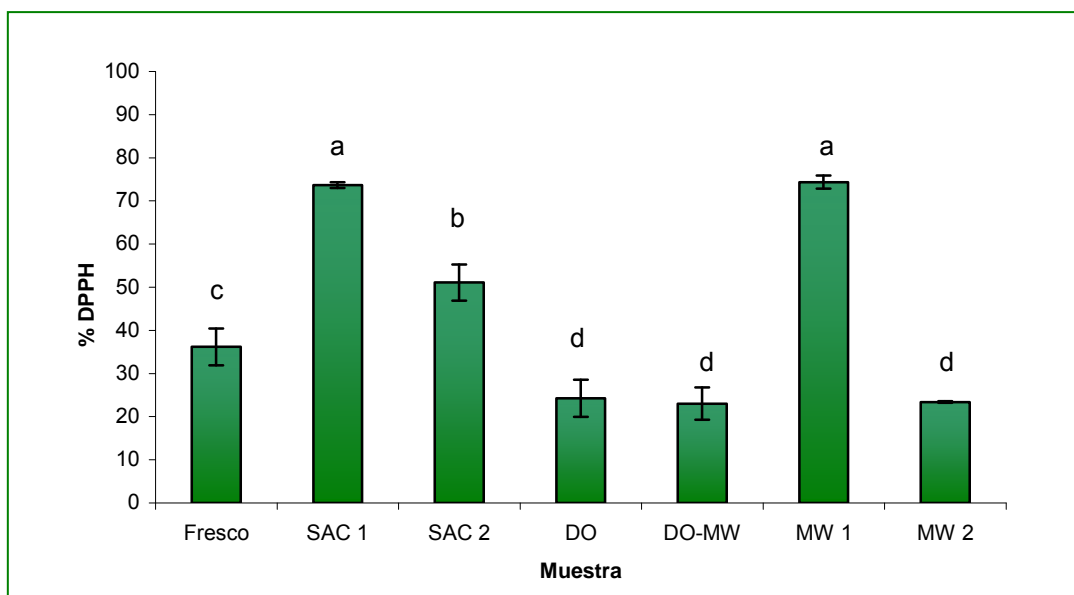


FIGURA 1. Actividad antioxidante del pomelo fresco y de los pretratamientos, empleando el método del DPPH. Los resultados se expresan en % DPPH. La misma letra indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

El pomelo fresco contiene aproximadamente un 36% de DPPH, similar a los resultados presentados por Igual et al., 2010, procedentes de zumo de pomelo recién exprimido y por Klimczak et al., 2007, en zumo de naranja. Las muestras MW 1, SAC 1 y SAC 2 presentan un importante incremento de dicho compuesto respecto al fresco, siendo del 105,5%, del 103,6% y del 41,2% respectivamente. Algunos autores también han observado un aumento en la actividad antioxidante de productos sometidos a procesos de secado como consecuencia de la formación de nuevos compuestos con actividad antioxidante, como por ejemplo los productos obtenidos en la reacción de Maillard (Del Caro et al., 2004; Nicoli et al., 1999; Igual et al., 2012). Las muestras restantes (DO, DO-MW y MW 2) presentan una pérdida entre el 32 y el 36% de la actividad antioxidante respecto al fresco. Puede observarse que el mayor descenso en esta propiedad está en consonancia con la mayor pérdida producida en los compuestos fitoquímicos estudiados

durante el procesado. No obstante, este análisis se realizó para estudiar el potencial antioxidante del producto de manera global sin estar expresado en base seca.

Para explicar la influencia de los constituyentes fitoquímicos cuantificados en las muestras sobre la actividad antioxidante y la relación entre los propios compuestos, se realizaron análisis estadísticos de correlación. En la tabla 4 se presentan los coeficientes de correlación de Pearson entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes es de +1 a -1 y miden la fuerza de relación lineal entre las variables. Como puede observarse, todos los coeficientes de correlación son positivos, es decir, la relación entre cada pareja de variables es positiva y además dicha relación es significativa estadísticamente en el caso de la vitamina A. La alta correlación entre el contenido en vitamina A y la actividad antioxidante en muestras de pomelo también fue observada en otros estudios de mermelada de pomelo (Igual, 2011). En general, existe cierta controversia en cuanto a la influencia de los fitoquímicos en la actividad antioxidante de frutas y vegetales (Guo et al., 2003). Otros autores (Xu et al., 2008) mostraron que la mayor contribución a la actividad antioxidante en cítricos la proporcionaba el ácido ascórbico. También, existen estudios que muestran a los fenoles como los que presentan una mayor aportación a la actividad antioxidante (Bahorun et al., 2004; Tavarini et al., 2008).

TABLA 4. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros estudiados.

	CT	FT	Vitamina A	Vitamina E
DPPH	0,742	0,513	0,846*	0,199
CT		0,547	0,545	0,224
FT			0,430	0,055
Vitamina A				0,260

*Estadísticamente significativo (nivel de confianza del 95%)

Efectos de la liofilización

En la tabla 5 se presentan los valores medios (con su desviación estándar) de la humedad y la actividad del agua de los productos liofilizados, tanto a 24 como a 48 horas. En los liofilizados a 24 h, se observa que los pretratamientos de secado realizados disminuyen el contenido de humedad respecto al pomelo liofilizado sin pretratar (L24), aunque no se ven diferencias claras entre los distintos niveles de humedad alcanzados. En cualquier caso, las humedades conseguidas después de 24 h de liofilización, no son lo suficientemente bajas como para asegurar la adecuada conservación del producto, distando de los valores de humedad deseables para un producto liofilizado (2%) (Fellows, 2000). En este sentido, el resto de análisis previstos se efectuaron únicamente en las muestras liofilizadas durante 48h. En general, parece que los pretratamientos reducen el tiempo de liofilización ya que a las 24 h de liofilización todas las muestras

pretratadas presentan humedades significativamente ($p < 0,05$) menores que L24. Sin embargo, al observar los valores de humedad alcanzados a las 48 h de liofilización, parece que los procesos previos de secado realizados dificultan la extracción del agua congelada de la matriz del alimento durante la liofilización, consiguiendo una humedad significativamente ($p < 0,05$) mayor las muestras obtenidas por métodos combinados que la muestra de pomelo liofilizado sin pretratar.

TABLA 5. Valores medios (con su desviación estándar) de humedad (expresados en g agua/g muestra) y de actividad del agua de las muestras liofilizadas a distintos tiempos (24 ó 48 horas).

Muestra	x_w	a_w
L24	0,221 (0,013) ^a	0,768 (0,003) ^a
SAC 1 L24	0,057 (0,003) ^e	0,517 (0,003) ^f
SAC 2 L24	0,116 (0,005) ^{cd}	0,593 (0,003) ^d
DO L24	0,090 (0,008) ^d	0,623 (0,003) ^c
DO-MW L24	0,11 (0,03) ^{cd}	0,626 (0,003) ^c
MW 1 L24	0,137 (0,013) ^{bc}	0,554 (0,003) ^e
MW 2 L24	0,159 (0,004) ^b	0,702 (0,003) ^b
L48	0,027 (0,003) ^d	0,324 (0,003) ^f
SAC 1 L48	0,0314 (0,0016) ^d	0,403 (0,003) ^d
SAC 2 L48	0,050 (0,003) ^c	0,401 (0,003) ^d
DO L48	0,083 (0,008) ^a	0,613 (0,003) ^a
DO-MW L48	0,087 (0,008) ^a	0,598 (0,003) ^b
MW 1 L48	0,033 (0,003) ^d	0,338 (0,003) ^e
MW 2 L48	0,0674 (0,0004) ^b	0,454 (0,003) ^c

La misma letra en superíndice, dentro de una misma columna y nivel de liofilización (24 y 48 h), indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

En la tabla 6 se muestran los valores medios (con su desviación estándar) de las vitaminas A y E, expresadas en mg/100 g de producto seco, del pomelo liofilizado durante 48 h con o sin pretratamiento. El pomelo liofilizado sin pretratamientos presentó un contenido de vitamina A de 5,80 (0,08) mg/100 g de producto seco. Las muestras liofilizadas con un pretratamiento previo presentaron una pérdida de esta vitamina respecto a L48 del 4,4% en SAC 1 L48, del 11,3% en MW 1 L48, del 13,5% en SAC 2 L48, del 16,2% en MW 2 L48, del 54,7% en DO-MW L48 y finalmente, del 69,7% en DO L48. El contenido de vitamina E del pomelo liofilizado es de 4,8 (0,2) mg/100 g de producto seco. Las muestras SAC 2 L48, DO L48, DO-MW L48 y MW 2 L48 presentaron pérdidas significativas ($p < 0,05$) respecto a L48, el resto se mantuvieron estables.

TABLA 6. Valores medios (con su desviación estándar) de vitamina A y de vitamina E después de ser liofilizados a 48 h, expresados en mg/100 g de producto seco.

Muestra	Vitamina A	Vitamina E
L48	5,80 (0,08) ^a	4,8 (0,2) ^a
SAC 1 L48	5,55 (0,12) ^{ab}	4,9 (0,7) ^a
SAC 2 L48	5,022 (0,012) ^{bc}	2,25 (0,12) ^c
DO L48	1,76 (0,15) ^e	3,6 (0,2) ^b
DO-MW L48	2,6 (0,3) ^d	2,9 (0,3) ^{bc}
MW 1 L48	5,15 (0,04) ^{bc}	4,8 (0,4) ^a
MW 2 L48	4,9 (0,5) ^c	2,37 (0,06) ^c

La misma letra en superíndice, dentro de una misma columna, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

La tabla 7 presenta los valores medios (con su desviación estándar) de carotenoides totales (CT) y fenoles totales (FT) en el pomelo fresco liofilizado y en los distintos pretratamientos liofilizados durante 48 h.

TABLA 7. Valores medios (con su desviación estándar) de carotenoides totales (CT) y fenoles totales (FT) en el pomelo fresco liofilizado y en los distintos pretratamientos liofilizados a 48 h. Los resultados de CT se expresan en mg de β -caroteno/100 g de producto en base seca. Los resultados de FT se expresan en mg de ácido gálico/100 g de producto seco.

Muestra	CT	FT
L48	14 (2) ^{ab}	657 (3) ^a
SAC 1 L48	15 (2) ^{ab}	459,5 (0,6) ^c
SAC 2 L48	13 (2) ^{ab}	433 (2) ^d
DO L48	11,21 (0,08) ^b	321 (8) ^f
DO-MW L48	13,5 (0,4) ^{ab}	337 (3) ^e
MW 1 L48	15 (2) ^{ab}	536,3 (0,6) ^b
MW 2 L48	16 (2) ^a	429,9 (0,6) ^d

La misma letra en superíndice, dentro de una misma columna, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

Como se puede observar en la tabla 7, el pomelo fresco liofilizado a 48 horas (L48) tiene un contenido de CT de 14 (2) mg/100 g de producto seco. Todas las muestras liofilizadas presentaron pérdidas de CT respecto al pomelo fresco (tabla 3). Según Georgé et al., 2011 (en tomate liofilizado) indica que tales reducciones podrían deberse a la degradación de los carotenoides durante la liofilización y/o a una menor extracción de los carotenoides en muestras liofilizadas en comparación con el material fresco. Por otro lado, no se observan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras pretratadas y posteriormente liofilizadas y el pomelo liofilizado.

Respecto al contenido de FT, el pomelo fresco liofilizado (L48) presenta un contenido de 657 (3) mg de ácido gálico/100 g de producto seco. Todas las muestras obtenidas por métodos combinados presentaron valores significativamente ($p < 0,05$) menores que L48. La muestra MW 1 L48 es la que menor diferencia presentó ($p < 0,05$) respecto al L48, con una pérdida de FT del 18,4%. Según Mortensen y Skibsted, 1996; Georgé et al., 2011, hay pocos datos disponibles en la literatura que expliquen la interacción de los carotenoides y de los compuestos fenólicos en las muestras una vez liofilizadas.

En la figura 2, se muestra la actividad antioxidante, expresada en porcentaje de DPPH del pomelo fresco liofilizado y de los productos obtenidos mediante métodos combinados. Como se observa en la misma figura el pomelo fresco liofilizado durante 48 horas contiene un porcentaje de DPPH del 94,6%. En los liofilizados con un tratamiento previo de SAC 1 L48 y MW 1 L48 no se observan diferencias significativas ($p < 0,05$) respecto al L48, presentando unos % DPPH de 91,8% y 91,4% respectivamente. El resto de las muestras pretratadas y liofilizadas presentaron un porcentaje de pérdida de DPPH respecto al L48: del 28,2% en SAC 2 L48, del 53,3% en MW 2 L48, del 58,2% en DO L48 y del 82,57% en DO-MW L48.

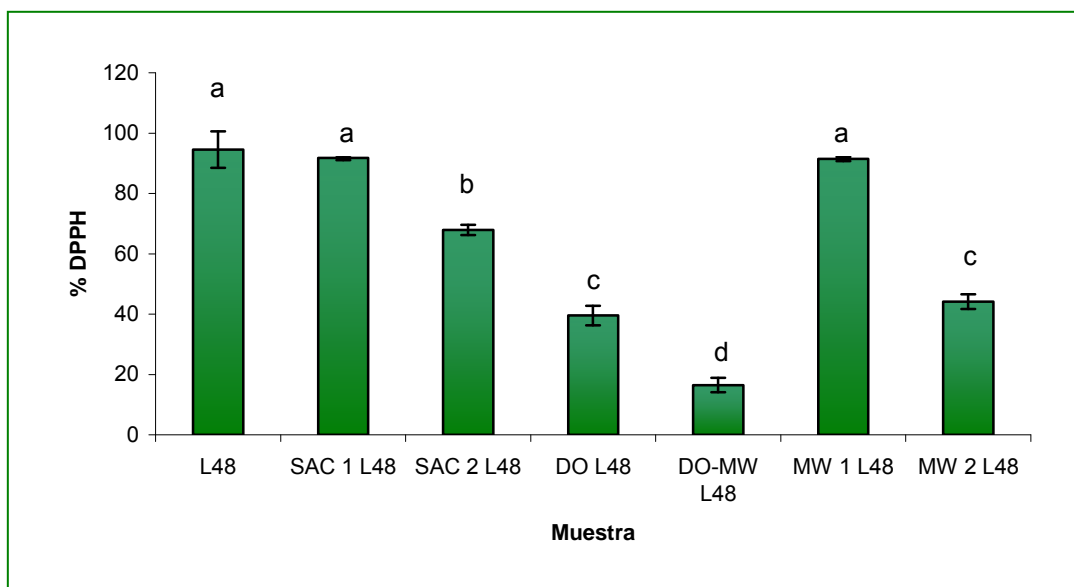


FIGURA 2. Actividad antioxidante de los liofilizados a 48 h, empleando el método del DPPH. Los resultados se expresan en % DPPH. La misma letra indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

En el caso de las muestras liofilizadas, al establecer la correlación de Pearson (tabla 7), la mayor aportación a la actividad antioxidante la proporcionó el contenido en fenoles totales ($r=0,85$), siguiéndole la vitamina A ($r=0,84$) y la vitamina E ($r=0,76$). Los resultados obtenidos sobre el potencial antioxidante de los compuestos fitoquímicos estudiados coinciden

con la bibliografía consultada (Bahorun et al., 2004; Tavrini et al., 2008; Igual, 2011).

TABLA 7. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros estudiados.

	CT	FT	Vitamina A	Vitamina E
DPPH	0,543	0,849*	0,843*	0,761*
CT		0,621	0,844*	0,298
FT			0,842*	0,642
Vitamina A				0,438

*Estadísticamente significativo (nivel de confianza del 95%)

CONCLUSIONES

La aplicación de tratamientos de deshidratación mediante secado parcial por aire caliente, microondas y/o deshidratación osmótica provocaron una disminución significativa de las vitaminas A y E, de los carotenoides y de los fenoles totales de las rodajas de pomelo fresco. El empleo de estos tratamientos previos a la liofilización implica una disminución en el tiempo del proceso, pero a su vez parecen dificultar la eliminación del agua congelable durante la liofilización. Los productos obtenidos mediante pretratamientos de secado por aire caliente y microondas hasta conseguir un 75% de humedad y posterior liofilización mantienen los compuestos fitoquímicos estudiados, así como la actividad antioxidante respecto al pomelo liofilizado sin pretratamiento. La mayor aportación a la actividad antioxidante de los productos liofilizados obtenidos mediante métodos combinados la proporcionó el contenido en fenoles totales, siguiéndole la vitamina A y la E.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por el apoyo financiero a través del proyecto AGL2010-22176 para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- AOAC. 1990. Official methods of analysis of AOAC International (15th ed.). Arlington, USA: Association of Official Analytical Chemists.
- AOAC.1996. Official Methods of Analysis of AOAC International (16th edition). Vol. II. Arlington, USA: Association of Official Analytical Chemists.
- Bahorun, T.; Luximon-Ramma, A.; Crozier, A.; Aruoma, O. 2004. Total phenol, flavonoid, proanthocyanidin and vitamin C levels and antioxidant activities of Mauritian vegetables. *Journal of Science of Food and Agriculture*, **84**:1553-1561.
- Baltes, W. 2006. Química de los alimentos. Acribia D.L., Ed., Zaragoza, España.
- Belitz, H.D.; Grosch, W. 1997. Química de los alimentos. Acribia, Ed., Zaragoza, España.

- Benzie, I.F.F.; Strain, J.J. 1999. Ferric reducing/antioxidant power assay: Direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. *Methods in Enzymology*, **299**:15–27.
- Burgess, J.R.; Andrade, J.E. 2006. Antioxidant effects of citrus flavonoid consumption. *Potential Health Benefits of Citrus*, **936**:161-174.
- Chun, J.; Lee, J.; Ye, L.; Exler, J.; Eitenmiller, R.R. 2006. Tocopherol and tocotrienol contents of raw and processed fruits and vegetables in the United States diet. *Journal of Food Composition and Analysis*, **19**:196-204.
- Del Caro, A.; Piga, A.; Pinna, I.; Fenu, P.M.; Agabbio, M. 2004. Effect of drying conditions and storage period on polyphenolic content, antioxidant capacity and ascorbic acid of prunes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**:4780–4784.
- Dixon, G.M.; Jen, J.J. 1977. Changes of sugars and acids of osmovac dried apple slices. *Journal of Food Science*, **42**:1126–1127.
- Fellows, P. 2000. Tecnología del procesado de los alimentos: principios y práctica. Acribia, Ed., Zaragoza, España.
- Georgé, S.; Tourniaire, F.; Gautier, H.; Goupy, P.; Rock, E.; Caris-Veyrat, C. 2011. Changes in the contents of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes. *Food Chemistry*, **124**:1603–1611.
- Giese, J. 1992. Advances in microwave food processing. *Food Technology*, **46(9)**:118-123.
- Guo, A.; Yang, J.; Wei, J.; Li, Y.; Xu, J.; Jaing, Y. 2003. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruit as determined by FRAP assay. *Nutrition Research*, **23**:1719-1726.
- Hannum, S.M. 2004. Potential impact of strawberries on human health: a review of the science. *Critical reviews in food science and nutrition*, **44(1)**:1-17.
- Holick, C.N.; Michaud, D.S.; Stolzenberg-Solomon, R.; Mayne, S.T.; Pietinen, P.; Taylor, P.R.; Virtamo, J.; Albanes, D. 2002. Dietary carotenoids, Serum beta-carotene, and retinal and risk of lung cancer in the alpha-tocopherol, beta-carotene cohort study. *American Journal of Epidemiology*, **156(6)**:536-547.
- Hughes, D.A. 2001. Dietary carotenoids and human immune function. *Nutrition*, **17(10)**:823-827.
- Igual, M. 2011. Calidad sensorial, nutritiva y funcional de productos de pomelo obtenidos por métodos no convencionales. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Igual, M.; Castelló, M.L.; Ortolá, M.D.; Andrés, A. 2011. Some quality aspects of persimmon jam manufactured by osmotic dehydration without thermal treatment. *International Journal of Food Engineering*, **7(5)**:article number 7.
- Igual, M.; García-Martínez, E.; Camacho M.M.; Martínez-Navarrete, N. 2010. Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. *Food Chemistry*, **118**:291–299.
- Igual, M.; García-Martínez, E.; Martín-Esparza, M.E.; Martínez-Navarrete, N. 2012. Effect of processing on the drying kinetics and functional value of dried apicot. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2011.07.019.
- Infoagro. 2011. El cultivo del pomelo, [en línea]. Madrid. Dirección URL: <<http://www.infoagro.com/citricos/pomelo.htm>>. [Consulta: 13 Dic. 2011].
- Kaur, C.; Kapoor, H.C. 2001. Antioxidants in fruits and vegetables—the millennium's health. *International Journal of Food Science and Technology*, **36(7)**:703-725.
- Kelebek, H. 2010. Sugars, organic acids, phenolic compositions and antioxidant activity of Grapefruit (*Citrus paradisi*) cultivars grown in Turkey. *Industrial Crops and Products*, **32(3)**:269-274.
- Klimczak, I.; Małeckaa, M.; Szlachtaa, M.; Gliszczyńska-Świgłoa, A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, **20**:313-322.
- Knekt, P.; Järvinen, R.; Seppänen, R. 1997. Dietary flavonoids and the risk of lung cancer and other malignant neoplasms. *American Journal of Epidemiology*, **146**:223-230.
- Lenart, A.; Flink, J.M. 1984. Osmotic concentration of potato II—spatial distribution of the osmotic effect. *Journal of Food Technology*, **19**:45–65.

- Mamani-Matsuda, M.; Kauss, T.; AL-Kharrat, A.A. 2006. Therapeutic and preventive properties of quercetin in experimental arthritis correlate with decrease macrophage inflammatory mediators. *Biochemical Pharmacology*, **72**:1304-1310.
- Martínez-Navarrete, N.; Camacho, M.M.; Martínez, J. 2008. The bioactive compounds of fruits and their effects on health. *Actividad Dietética*, **12(2)**:64-68.
- Moraga, M.J. 2008. Desarrollo de un producto gelificado con pomelo (var. star ruby) empleando tratamientos osmóticos. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Mortensen, A.; Skibsted, L.H. 1996. Kinetics of parallel electron transfer from beta-carotene to phenoxyl radical and adduct formation between phenoxyl radical and beta-carotene. *Free Radical Research*, **25(6)**:515-523.
- Munzuroglu, O.; Karatas, F.; Geckil, H. 2003. The vitamin and selenium contents of apricot fruit of different varieties cultivated in different geographical regions. *Food Chemistry*, **83**:205-212.
- Nicoli, M.C.; Anese, M.; Parpinel, M. 1999. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, **10**:94-100.
- Olives Barba, A. I.; Cámara Hurtado, M.; Sánchez Mata, M.C.; Fernández Ruiz, V.; López Sáenz de Tejada, M. 2006. Application of a UV-vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. *Food Chemistry*, **95**:328-336.
- Peiró, R.; Dias, V.M.C. ; Camacho, M.M.; Martínez-Navarrete, N. 2006. Micronutrient flow to the osmotic solution during grapefruit osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, **74**:299-307.
- Ponting, J.D. 1973. Osmotic dehydration of fruits—recent modifications and applications. *Process Biochemistry*, **8**:18-20.
- Puupponen-Pimiä, R.; Hakkinen, S.; Aarni, M.; Suortti, T.; Lampi, A.; Euroola, M.; et al. 2003. Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **83**:1389-1402.
- Puupponen-Pimiä, R.; Nohynek, L.; Hartmann-Schmidlin, S.; Kähkönen, M.; Heinonen, M.; Määttä-Riihinen, K.; Oksman-Caldentey K.M. 2005. Berry phenolics selectively inhibit the growth of intestinal pathogens. *Journal of Applied Microbiology*, **98(4)**:991-1000.
- Rapisarda, P.; Tomaino, A.; Cascio, R.; Bonina, F.; Pasquale, A.; Saija, A. 1999. Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**:4718-4723.
- Ratti, C. 2001. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, **49(4)**:311-319.
- Rui-Hai-Liu. 2003. Protective role of phytochemicals in whole foods: implications for chronic disease prevention. *Applied Biotechnology Food Science and Policy*, **1(1)**:39-46.
- Sánchez-Moreno, C.; Larrauri, J.A.; Saura-Calixto, F. 1998. A Procedure to Measure the Antiradical Efficiency of Polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **76**:270-276.
- Sánchez-Moreno, C.; Plaza, L.; De Ancos, B.; Cano, P. 2003. Quantitative bioactive compounds assessment and their relative contribution to the antioxidant capacity of commercial orange juices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **83**:430-439.
- Selvendran, R.R.; Ryden, P. 1990. Methods in plant biochemistry, vol 2. Academic Press, Ed., London, United Kingdom.
- Statgraphics Plus 5.1. for Windows. 2000. Statistical Graphics Corporation. Virginia, USA: StatPoint, Inc.
- Tavirini, S.; D'Innocenti, E.; Remorini, D.; Massai, R.; Guidi, L. 2008. Antioxidant capacity, ascorbic acid, total phenols and carotenoids changes during harvest and after storage of Hayward kiwifruit. *Food Chemistry*, **107**:282-288.
- Tomás-Barberán, F.A.; Gil, M.I.; Cremin, P.; Waterhouse, A.L.; Hess-Pierce, B.; Kader, A.A. 2001. HPLC-DAD-ESIMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**:4748-4760.
- Villaño, D.; Fernández-Pachón, M.S.; Moyá, M.L.; Troncoso, A.M.; García-Parrilla, M.C. 2007. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*, **71(1)**:230-235.
- Xu, G.; Liu, D.; Chen, J.; Ye, X.; Ma, Y.; Shi, J. 2008. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. *Food Chemistry*, **106**:545-551.