

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA  
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



## VALORIZACIÓN DEL DESTRÍO POSTCOSECHA DE CAQUI MEDIANTE EL DESARROLLO DE UN PRODUCTO DE ALTO VALOR NUTRITIVO

TRABAJO FIN DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS  
ALIMENTOS

PRESENTADO POR:

**Ricardo Alberca Ortiz**

DIRIGIDO POR:

**Dra. Isabel Hernando Hernando**  
**Dra. Gemma Moraga Ballesteros**  
**Dña. Cristina Martínez González**

Curso académico: 2017-2018  
Valencia, septiembre 2018



**Autor:** D. Ricardo Alberca Ortiz.

**Directora/s académica/s:** Dra. Isabel Hernando Hernando; Dra. Gemma Moraga Ballesteros.

**Directora experimental:** Dña. Cristina Martínez González.

**Localidad y fecha:** Valencia, septiembre 2018.

**Título del TFG:** Valorización del destrío postcosecha de caqui mediante el desarrollo de un producto de alto valor nutritivo.

### **Resumen:**

El cultivo de caqui en la Comunidad Valenciana, centralizado en la variedad Rojo Brillante, ha sufrido una gran expansión en los últimos años. En la actualidad, el Instituto Valenciano de investigaciones Agrarias (IVIA) junto con la Universitat Politècnica de València, está llevando a cabo un proyecto para el aprovechamiento del destrío postcosecha de caqui. Los destríos se corresponden con la abundante producción de caqui que no cumple con las exigencias de comercialización para mantener el nombre de la Denominación de Origen.

El objetivo planteado en este estudio fue el aprovechamiento de destríos postcosecha de caqui para obtener un producto de alto valor nutritivo, concretamente, un snack. Para ello, se empleó la liofilización debido a que es un proceso que ofrece una buena calidad de producto final. Se estudió la estabilidad de las muestras liofilizadas en función del nivel de humectación. Así pues, éstas fueron acondicionadas en cámaras con humedades relativas del 11% al 68% (20 °C). Una vez alcanzaron el equilibrio a los 3 meses, se obtuvieron las correspondientes isotermas de sorción, ajustándose a cuatro modelos descritos en bibliografía: BET, GAB, Henderson y Caurie. Se analizó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se analizaron los cambios en las propiedades mecánicas y ópticas de las muestras con diferente contenido en humedad. Además, se estudiaron los cambios en los compuestos fenólicos, los carotenoides y la capacidad antioxidante.

Se demostró que el snack almacenado a una humedad relativa del 11% fue el más apropiado a la hora de poder comercializar dicho producto, ya que humedades relativas superiores mostraron consistencia gomosa, indeseable para el consumidor. Sin embargo, cabe destacar que los snacks almacenados a humedades relativas no superiores al 43%, presentaron un mayor contenido en compuestos bioactivos.

**Palabras clave:** aprovechamiento de destríos, isotermas de sorción, transición vítrea, propiedades ópticas y mecánicas, compuestos bioactivos.

### **Abstract:**

The crop of persimmon in the “Comunidad Valenciana”, focussed on “Rojo Brillante” variety, has undergone a great expansion in recent years. At present, the “Instituto Valenciano de investigaciones Agrarias” (IVIA), together with the “Universitat Politècnica de València”, is carrying out a project in order to make use of the post-harvest persimmon by-products. These correspond to the abundant production of persimmon that does not meet the marketing requirements to maintain the name of the DO.

The objective of this project was to use post-harvest persimmon waste to obtain a product with high nutritional value, more specifically, a snack. For this, lyophilization was used, being a process that offers a good quality for the final product. Lyophilized samples were studied after storage at different wetness level in chambers with relative humidity of 11% to 68% (20 °C). Once they reached equilibrium after 3 months, the corresponding

sorption isotherms were obtained, adjusting data to four models described in the literature: BET, GAB, Henderson and Caurie. The glass transition temperature ( $T_g$ ) was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and the changes in the mechanical and optical properties of the samples with different moisture content, were studied. In addition, changes in phenolic compounds, carotenoids and antioxidant capacity were also studied.

The snack containing a relative humidity of 11% was the most appropriate in order to be commercialized since the humidity gave place to a gummy consistency, undesirable for the consumer. However, it should be noted that the snacks stored at relative humidity under 43% presented a higher content of bioactive compounds.

**Keywords:** use of by-products, sorption isotherm, glass transition, optical and mechanical properties, bioactive compounds.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, a mi familia, pero en especial a mi gran apoyo, la mujer de mi vida, mi madre. Sin ella, no estaría ahora mismo escribiendo estas palabras.

A todo el grupo MIQUALI, formado por personas maravillosas que me han ayudado en todo momento y les recordaré siempre.

Gracias a mis directoras académicas, Isabel Hernando y Gemma Moraga, las cuales tienen y tendrán siempre toda mi admiración y respeto.

Finalmente, a mi directora experimental, Cristina Martínez. Trabajar a su lado, ha sido sin duda de las mejores cosas de este proyecto.

# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1.	EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL CULTIVO DE CAQUI .....	1
1.1.1.	ORIGEN.....	1
1.1.2.	EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN A NIVEL MUNDIAL .....	1
1.2.	IMPORTANCIA DE CONSUMO DEL CAQUI: COMPUESTOS BIOACTIVOS.....	3
1.2.1.	COMPUESTOS FENÓLICOS .....	3
1.2.2.	CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.....	4
1.2.3.	CAROTENOIDES .....	4
1.3.	SITUACIÓN ACTUAL DEL CULTIVO DE CAQUI EN ESPAÑA Y EN LA COMUNIDAD VALENCIANA.....	5
1.4.	IMPORTANCIA DE LOS DESTRÍOS DE CAQUI .....	7
1.4.1.	PROBLEMA GENERADO.....	7
1.4.2.	VALORIZACIÓN DE LOS DESTRÍOS DE CAQUI.....	8
1.4.2.1.	La liofilización .....	9
<b>2.</b>	<b>OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>11</b>
2.1.	OBJETIVO GENERAL.....	11
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	11
2.3.	PLAN DE TRABAJO .....	11
<b>3.</b>	<b>MATERIAL Y MÉTODOS .....</b>	<b>12</b>
3.1.	MATERIA PRIMA.....	12
3.2.	PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS.....	12
3.3.	DETERMINACIONES ANALÍTICAS .....	12
3.3.1.	PROPIEDADES FÍSICAS .....	12
3.3.1.1.	Isotermas de sorción.....	12
3.3.1.2.	Temperatura de transición vítrea.....	13
3.3.1.3.	Humedad y actividad de agua .....	13
3.3.1.4.	Textura .....	14
3.3.1.5.	Color .....	14
3.3.2.	CONTENIDO EN BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.....	14
3.3.2.1.	Taninos solubles y fenoles totales solubles .....	14
3.3.2.2.	Capacidad antioxidante.....	15
3.3.2.3.	Carotenoides .....	15
3.3.3.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	16
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>17</b>
4.1.	PROPIEDADES FÍSICAS.....	17

4.1.1.	ISOTERMA DE SORCIÓN .....	17
4.1.2.	TRANSICIÓN VÍTREA .....	19
4.1.3.	TEXTURA .....	20
4.1.4.	COLOR .....	22
4.2.	CONTENIDO EN BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE .....	24
4.2.1.	TANINOS SOLUBLES Y FENOLES TOTALES SOLUBLES .....	24
4.2.2.	CAPACIDAD ANTIOXIDANTE .....	25
4.2.3.	CAROTENOIDES .....	26
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIÓN.....</b>	<b>28</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>29</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolución de la producción de caqui en los principales países productores junto con la evolución en España. ....	2
<b>Figura 2.</b> Evolución de la superficie cultivada de caqui en la Comunidad Valenciana. .	6
<b>Figura 3.</b> Evolución de la comercialización a nivel nacional y europeo de caqui en la Comunidad Valenciana. ....	6
<b>Figura 4.</b> Logotipo de la marca registrada del caqui certificado por el Consejo Regulador de la D.O. ....	7
<b>Figura 5.</b> Evolución de la producción de D.O.P Kaki Ribera del Xúquer. ....	8
<b>Figura 6.</b> Datos de sorción obtenidos en caqui liofilizado a 20 °C. Isoterma predicha por el Modelo de GAB. ....	17
<b>Figura 7.</b> Relación temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) - actividad de agua ( $a_w$ ) - humedad ( $x_w$ ) del caqui liofilizado predicha por el modelo de Gordon y Taylor y el modelo de GAB. Las flechas indican los valores críticos de humedad y actividad de agua a 20 °C para el cambio de estado. ....	20
<b>Figura 8.</b> Curvas fuerza (N) vs deformación (%) obtenidas en caqui liofilizado equilibrado a diferentes humedades relativas. ....	21
<b>Figura 9.</b> Valores promedio de fuerza máxima y área bajo la curva de punción de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. ....	22
<b>Figura 10.</b> Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) calculada a las diferentes actividades de agua respecto a la muestra con menor actividad de agua. ....	23
<b>Figura 11.</b> Valores promedio de taninos y fenoles de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Datos expresados como g ácido gálico/100 g en base seca. ....	25
<b>Figura 12.</b> Valores promedio de la capacidad antioxidante de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Datos expresados en $\mu\text{mol}$ de Trolox/g en base seca. ....	26
<b>Figura 13.</b> Valores promedio de carotenoides de los destríos de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Datos expresados en mg de $\beta$ -caroteno/100 g en base seca. ....	27

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Producción de caqui (t) de países productores en los años 1996 y 2016.....	2
<b>Tabla 2.</b> Valores de los parámetros de los modelos de sorción, error relativo (ER%) y parámetro $R^2$ .....	18
<b>Tabla 3.</b> Parámetros del modelo de Gordon y Taylor obtenidos en caqui liofilizado. Valores críticos de humedad (CWC) y actividad del agua (CWA a 20°C).....	19
<b>Tabla 4.</b> Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de la coordenada $L^*$ , croma ( $C_{ab}^*$ ) y tono ( $h_{ab}^*$ ) en función de la actividad de agua de caqui liofilizado. ....	23
<b>Tabla 5.</b> Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de taninos solubles y fenoles totales solubles en la muestra en fresco y la muestra control. Datos expresados en g ácido gálico/100 g base seca. ....	24
<b>Tabla 6.</b> Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de Trolox en la muestra en fresco y la muestra control. Datos expresados en $\mu\text{mol Trolox/g}$ base seca. ....	25
<b>Tabla 7.</b> Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de $\beta$ -caroteno en la muestra en fresco y la muestra control. Datos expresados en mg $\beta$ -caroteno/100 g base seca. ....	26

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURAS

$a_w$ : actividad de agua

C: constante relacionada con el calor de sorción de la monocapa

$C_{ab}^*$ : croma

CRDO: Consejo Regulador de la Denominación de Origen

CWA: valor crítico de actividad de agua

CWC: valor crítico del contenido en humedad

DCS: calorimetría diferencial de barrido

DO: Denominación de Origen

$h_{ab}^*$ : tono

HR: humedad relativa

K: constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa

$L^*$ : luminosidad

r: constante característica del material

$T_g$ : temperatura de transición vítrea

$W_e$ : humedad en el equilibrio

$W_o$ : humedad en la monocapa

$x_w$ : fracción másica de agua

$\Delta E^*$ : diferencia de color

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL CULTIVO DE CAQUI

#### 1.1.1. ORIGEN

El caqui (*Dyospiros kaki L.f*) pertenece a la familia Ebenaceae, género *Diospyros*. Este género, el cual comprende más de 2000 especies, es originario de Asia (concretamente de China), donde su cultivo empezó algunos siglos antes de Cristo y desde donde pasó a Japón (S.VII) y Corea (s.XIV) (Arnal & Del Río, 2003).

El caqui se ha difundido desde Extremo Oriente hacia Europa en diferentes etapas y se tiene constancia del comercio chino con caquis a principios del siglo XIV. Su llegada a Europa, entre los siglos XVII y XIX, estuvo muy influenciada por su madera, el palosanto, muy valorada en el sector de la ebanistería. A pesar de que la llegada a Europa data a partir del siglo XVII, hay indicios de la presencia de caqui en la antigua Roma. Existen referencias sobre una planta de caqui en la ciudad italiana de Florencia a finales de 1800 y sobre su cultivo en la provincia de Salerno a comienzo de 1900 (Bellini & Giordani, 1999).

Al igual que el resto de países productores del área mediterránea, el caqui en España se difundió en un principio, a finales del S.XIX, como árbol ornamental y también por la calidad de su madera. No obstante, la difusión a nivel de cultivo propiamente dicho, se llevó a cabo después de comprobar las agradables cualidades organolépticas de los frutos bien maduros (Arnal & Del Río, 2003).

#### 1.1.2. EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN A NIVEL MUNDIAL

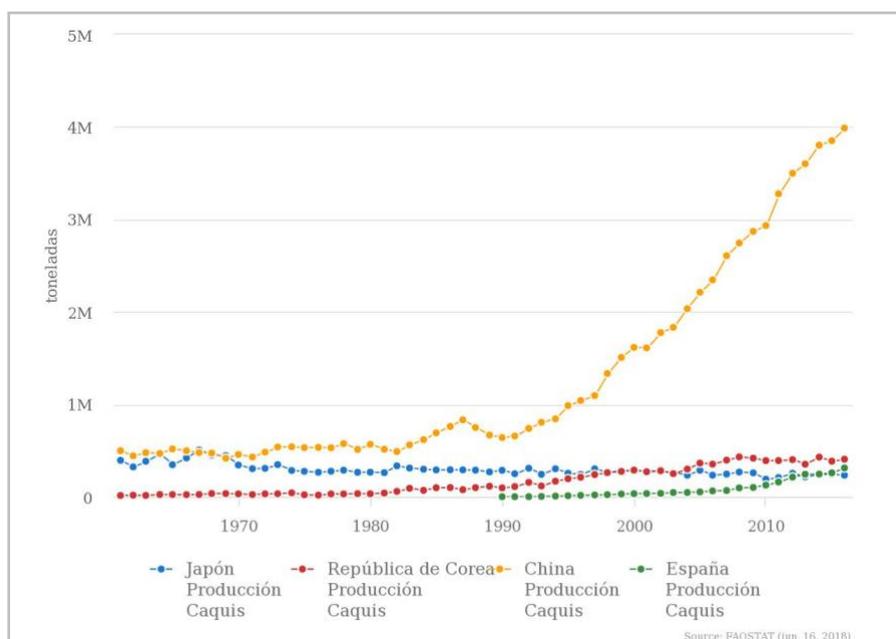
Las producciones de caqui a nivel mundial son poco importantes respecto a otras producciones agrarias. Sin embargo, la superficie cultivada y la producción en el mundo se han multiplicado considerablemente año tras año. Según datos de la FAO para el año 2012, la producción mundial de caqui se situó en las 4.468.955 toneladas, con una superficie cultivada de 813.536 ha. El país con mayor producción es China, con más de tres millones de toneladas en la actualidad y un porcentaje que varía entre el 60% y el 75% de la producción mundial total. Actualmente, tras China se encuentran Corea del Sur y España, a la cual sigue Japón, Brasil, Italia e Israel (FAOSTAT, 2018) (Tabla 1).

En la figura 1 se presenta la producción de caqui en los principales países productores junto con la evolución en España. La superficie cultivada y la producción de caqui en los países asiáticos tradicionales (China, Japón y Corea) han representado siempre más del 90% de los totales mundiales (FAOSTAT, 2018). La incidencia de los países productores no asiáticos es, por lo tanto, muy pequeña, razón por la cual en esos países el caqui se considera un frutal menor. Sin embargo, en los últimos años, la producción en España ha aumentado mucho y en la actualidad supera a la de Japón.

**Tabla 1.** Producción de caqui (t) de países productores en los años 1996 y 2016.

País	1996	2016
China	1.041.030	3.988.957
Japón	240.500	232.900
República de Corea	210.766	405.702
Italia	67.800	48.626
Brasil	52.548	161.037
Israel	18.200	27.000
España	14.690	311.400
Nueva Zelanda	1.200	2.521
Australia	650	714
Eslovenia	0	2.119

Fuente: FAOSTAT, 2018. Elaboración propia.

**Figura 1.** Evolución de la producción de caqui en los principales países productores junto con la evolución en España.

Fuente: FAOSTAT, 2018. Elaboración propia.

Dentro de los países del hemisferio sur, Australia, Nueva Zelanda y Brasil son los principales países productores de caqui. Los dos primeros han experimentado un desarrollo reciente debido a las buenas posibilidades de exportación de la fruta a los mercados asiáticos del hemisferio norte (Singapur, Malasia, Hong Kong y Tailandia, principalmente) durante la época del año en que estos países no producen. Brasil, el país productor más antiguo de esta zona, también ha visto su producción aumentada considerablemente en los últimos años a causa también de las posibilidades de exportación a los mercados de América del Norte.

En los países del área mediterránea, sólo Italia tiene una larga tradición de plantaciones regulares y producción comercial de caqui. Poco a poco otros países, empezando por

Israel y terminando por Eslovenia, han ido incorporándose a la producción comercial, unas veces dedicándola sobre todo a la exportación y otras para satisfacer la creciente demanda interna. Italia ha sufrido una disminución muy notable de la superficie cultivada debido a la competencia creciente en el mercado, en las mismas épocas, de manzanas, peras, uva de mesa y cítricos, así como los costes de los procesos de comercialización. Además, en los últimos años se ha añadido otra causa, que es la competencia de las exportaciones españolas de la variedad Rojo Brillante.

### **1.2. IMPORTANCIA DE CONSUMO DEL CAQUI: COMPUESTOS BIOACTIVOS**

Debido a la estrecha relación que existe entre la alimentación y la salud, en la actualidad el consumidor valora de forma muy positiva aquellos alimentos que, además de proporcionar nutrientes esenciales para su vida (vitaminas, hidratos de carbono, lípidos, proteínas...), poseen sustancias con posibles efectos saludables a largo plazo, como los compuestos bioactivos. Estas sustancias biológicamente activas que confieren al alimento color, aroma y sabor, y que se degradan fácilmente por la luz, el calor o las enzimas proporcionan significativos efectos beneficiosos, entre ellos una importante actividad antioxidante (Pérez-Burillo et al., 2018). Numerosas publicaciones (Muzquiz et al., 2012; Abugri et al., 2013; Mazza et al., 2013) evidencian que el consumo de alimentos ricos en compuestos bioactivos también llamados alimentos funcionales, disminuye el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, renales, obesidad, degeneración macular, y cáncer de colon y recto. El consumo de estos compuestos además puede mitigar los efectos de la diabetes, reducir el nivel de colesterol sérico y favorecer la evacuación intestinal.

El caqui es una de las frutas con mayor contenido en compuestos bioactivos. Destaca su contenido en provitamina A o  $\beta$ -caroteno, vitamina C y potasio (Jung et al., 2005). Además del  $\beta$ -caroteno, el caqui contiene también otros compuestos carotenoides de importante actividad antioxidante. También presenta un alto contenido en ácidos fenólicos, así como niveles elevados de fibra dietética (Gorinstein et al., 2001). Destaca también por su importante contenido en taninos, de carácter antioxidante. La sensación de astringencia producida en algunos frutos se debe a su contenido en taninos solubles; la intensidad de esta percepción depende de la concentración de taninos solubles en el fruto. La astringencia es una sensación de sequedad intensa y amargor que se produce en la boca al entrar en contacto ciertas sustancias químicas con la saliva (Hernández-Carrión., 2014). Concretamente, la variedad 'Rojo Brillante' es astringente y presenta un elevado contenido en taninos solubles que va disminuyendo a medida que se alcanza la madurez.

#### **1.2.1. COMPUESTOS FENÓLICOS**

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios de las plantas que poseen en su estructura al menos un anillo aromático al que está unido uno o más grupos hidroxilo. Son sustancias biológicamente activas con propiedades antialérgicas, antiinflamatorias, antiaterogénicas, antimicrobianas, antioxidantes, antitrombóticas, cardioprotectoras y con efectos vasodilatadores. Asimismo, debido a sus propiedades antioxidantes que protegen del daño oxidativo celular incluyendo la peroxidación lipídica, presentan potencial antimutagénico. El consumo de frutas y verduras es la mayor fuente de estos, siendo por lo tanto su consumo altamente beneficioso para la salud (Hernández-Carrión, 2014).

Dentro de los compuestos fenólicos del caqui, son importante los taninos; los taninos son compuestos con un peso molecular relativamente alto y se dividen en dos grandes categorías en función de su estructura: taninos hidrolizables y no hidrolizables

(condensados). El caqui es rico en taninos condensados (proantocianidinas del grupo B), tienen la propiedad de formar complejos estables con metales y proteínas, siendo por ello responsables de la astringencia característica del fruto (Santos-Buelga & Scalbert, 2000). La conversión de taninos solubles (astringentes) a insolubles (no astringentes) se produce durante la maduración o por determinados tratamientos, como la aplicación de atmósferas modificadas con etanol o CO<sub>2</sub> (Arnal & Del Río, 2003). De esta forma se produce la reducción de la sensación de astringencia durante el crecimiento y la maduración de las variedades astringentes y la desaparición de ésta en las no astringentes.

### **1.2.2. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE**

Los estudios relacionados con los radicales libres, especies químicas con uno o más electrones desapareados, han permitido conocer su funcionamiento y efectos sobre el organismo. Numerosos trabajos de investigación señalan que el oxígeno derivado de los radicales libres podría ser dañino para la salud (Hernández-Carrión., 2014). Desde entonces, la búsqueda de agentes capaces de proteger frente a la acción de los radicales libres (compuestos antioxidantes) ha sido el objetivo de muchas investigaciones. Se conoce como antioxidante a aquella molécula que es capaz de inhibir la oxidación de otras moléculas. En términos alimentarios, se denomina antioxidante a cualquier sustancia que, estando presente en bajas concentraciones en comparación con los sustratos oxidables, retrasa o previene de forma importante la oxidación de dichos sustratos. El término "sustrato oxidable" hace referencia a diferentes componentes como proteínas, lípidos, hidratos de carbono y ADN, entre otros (Gülçin, 2012).

En las células existe un balance prooxidante-antioxidante, que puede desplazarse hacia el lado de los prooxidantes cuando la producción de oxígeno aumenta o los niveles de antioxidantes disminuyen, apareciendo así un estado conocido como estrés oxidativo. Todos los organismos aerobios disponen de defensas antioxidantes para eliminar o reparar las moléculas dañadas. Sin embargo, la incorporación de más compuestos con acción antioxidante mediante la alimentación, mejora estas defensas (Gülçin, 2012). Muchas enfermedades crónicas, como el cáncer o enfermedades cardiovasculares, están relacionadas con el daño producido por la oxidación celular. Existen estudios que demuestran que ciertos fitonutrientes presentes en frutas y verduras son beneficiosos para la salud ya que protegen al cuerpo humano frente a los daños producidos por especies de oxígeno reactivo. Existe, por tanto, una relación entre el consumo de alimentos con elevada capacidad antioxidante y sus beneficios para la salud y se ha demostrado que cuanto mayor es su consumo menor es la incidencia de enfermedades (Hernández-Carrión., 2014).

### **1.2.3. CAROTENOIDES**

Los carotenoides son pigmentos que se encuentran en las plantas. En una dieta estándar se consumen cantidades significativas de compuestos carotenoides, pues son los responsables del color amarillo, naranja y rojo de la mayoría de frutas y hortalizas. La síntesis de carotenoides se ve influenciada por el genotipo, la zona de cultivo, las prácticas agrícolas, el almacenamiento, el procesado y la preparación del fruto (Deepa et al., 2007). Los carotenoides, al ser compuestos coloreados, contienen un gran número de dobles enlaces conjugados que se oxidan fácilmente, siendo éste su principal mecanismo de degradación y produciéndose como consecuencia una pérdida del color. En los tejidos vegetales, los carotenoides están protegidos de la oxidación, pero la lesión de estos tejidos o la extracción de los propios carotenoides aumenta la susceptibilidad a la oxidación. Son compuestos lipófilos, solubles en aceite y disolvente

orgánicos. Es por ello que los procedimientos de extracción para la determinación cuantitativa de los carotenoides utilizan disolventes orgánicos que penetran en la matriz hidrófila. Su color varía del amarillo al rojo, por lo que las longitudes de onda para su detección oscilan en el intervalo 430-480 nm.

Los carotenoides tienen acción antioxidante y actúan neutralizando los radicales libres que se encuentran en el cuerpo humano. Dichas propiedades antioxidantes tienen un papel importante en la prevención del cáncer, las cataratas, la aterosclerosis y el proceso de envejecimiento (Hernández-Carrión., 2014). Numerosos estudios (Yamaguchi & Uchiyama, 2003; Zou et al., 2015) han demostrado una alta correlación entre el consumo de carotenoides y un menor riesgo de padecer dichas enfermedades. Algunos de los carotenoides, aproximadamente el 10% de los más de 600 identificados en la naturaleza, son precursores de la vitamina A.

### **1.3. SITUACIÓN ACTUAL DEL CULTIVO DE CAQUI EN ESPAÑA Y EN LA COMUNIDAD VALENCIANA**

España en los últimos años ha sido protagonista de la mayor y más rápida expansión del cultivo de caqui en el área mediterránea. Hace solo 30 años se cultivaban unas 600 ha en plantación regular, las cuales producían unas 3.000 toneladas, lo que significaba una productividad muy baja (5 t/ha), propia de un cultivo de baja intensidad. La primera expansión importante del cultivo tuvo lugar en Andalucía, en las zonas de mayor dinamismo para el ensayo de nuevos cultivos. Al principio de la década de los 90, varias empresas empezaron a extender el cultivo intensivo de la variedad 'Triumph', que se vende, como en Israel, tras la eliminación de la astringencia con el nombre de "Sharon fruit".

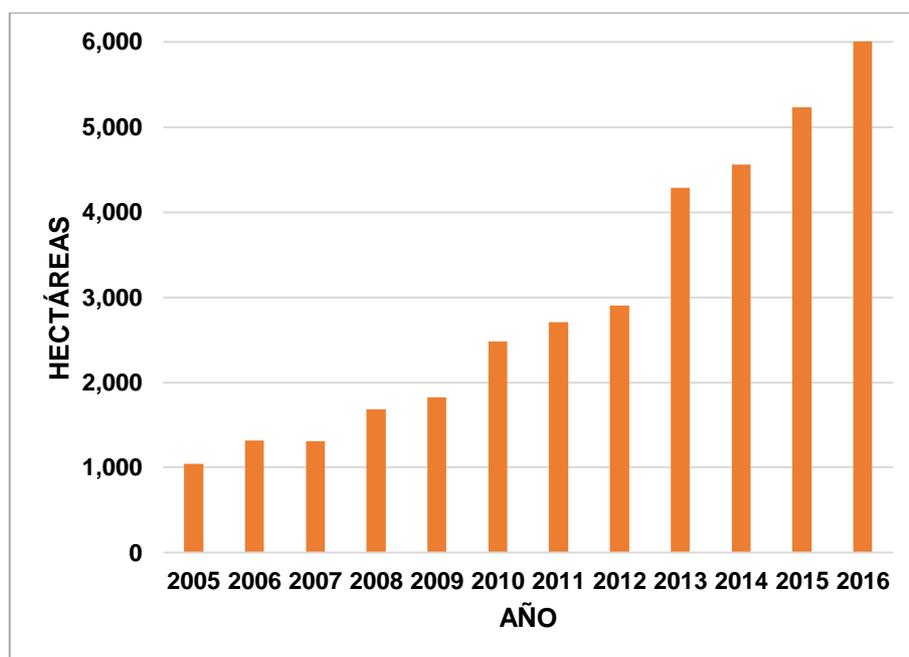
Casi simultáneamente tuvo lugar otra expansión muy importante en la provincia de Valencia, sobre todo en la Ribera del Xúquer, una comarca de gran tradición en el cultivo de cítricos y frutales de hueso. En esta comarca, la superficie cultivada de caqui se ha multiplicado considerablemente hasta el día de hoy (Figura 2).

Las causas de esta gran expansión son de dos tipos:

-En primer lugar, la difusión de la variedad 'Rojo Brillante', mutación espontánea de una antigua variedad autóctona, 'Cristalino' que ha ocupado el lugar de los albaricoqueros y ciruelos japoneses arrancados por causa del virus de la sharka.

-En segundo lugar, la puesta a punto de técnicas adecuadas de eliminación de la astringencia de los frutos de 'Rojo Brillante', sin pérdida de la firmeza, lo que supone una mejora sustancial de los procesos de comercialización y transporte a largas distancias (Arnal & Del Río, 2003).

La variedad 'Rojo Brillante' es de una calidad excepcional: árboles muy productivos, que necesitan poco a ningún aclareo, frutos muy grandes y atractivos por su forma y buena maduración en cámara. La posibilidad de eliminación de la astringencia ha favorecido la exportación a países de la Unión Europea, principalmente Alemania, Francia y Bélgica. A día de hoy, la exportación juega un papel más importante que el propio mercado nacional (Figura 3).



**Figura 2.** Evolución de la superficie cultivada de caqui en la Comunidad Valenciana.

Fuente: CRDO, 2018. Elaboración propia.



**Figura 3.** Evolución de la comercialización a nivel nacional y europeo de caqui en la Comunidad Valenciana.

Fuente: CRDO, 2018. Elaboración propia.

La Ribera del Xúquer produce más del 70% de todos los caquis comercializados en la provincia de Valencia. En 1996 se creó el Consejo Regulador de la Denominación de Origen (CRDO) "Kaki Ribera del Xúquer", cuya misión principal es garantizar la calidad de la producción. Este CRDO comercializa desde 1997 más del 50% de todos los caquis valencianos.

Desde 2014, “Persimon ®” es la marca comercial registrada del Consejo Regulador de la Denominación de Origen Protegida KAKI RIBERA DEL XÚQUER, bajo la que se comercializa la variedad “Rojo Brillante”, con una consistencia firme, de piel y carne anaranjada, pulpa crujiente, y sabor dulce. La marca “Persimon”, que corresponde a los frutos que se venden duros, tras la eliminación de la astringencia, incrementa su porcentaje de venta año tras año respecto de la marca “Classic”, que corresponde a los frutos que se venden blandos, tras la maduración. Para ayudarle a reconocerlo, se ha creado un logotipo que acompaña a todo el kaki certificado del Consejo Regulador (Figura 4).



**Figura 4.** Logotipo de la marca registrada del caqui certificado por el Consejo Regulador de la D.O.

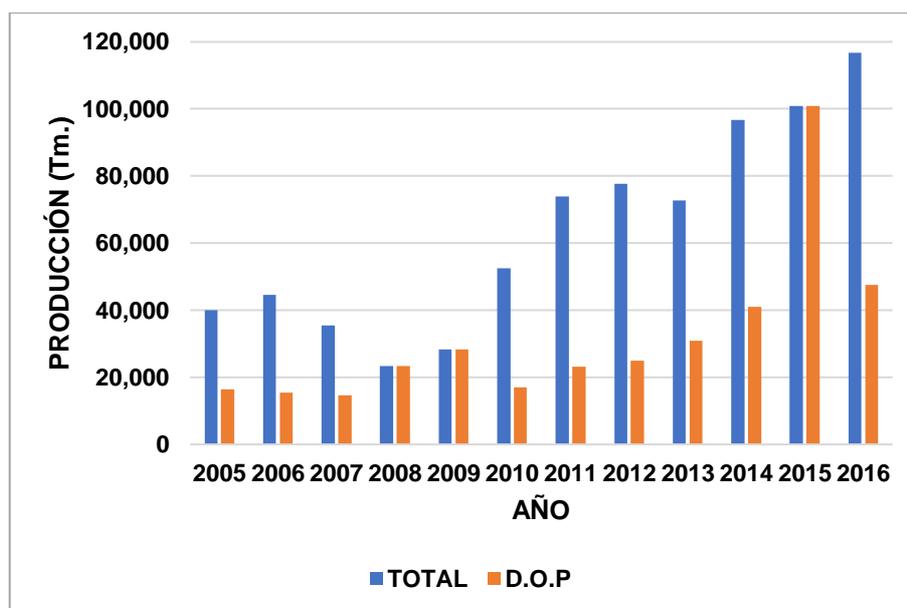
Fuente: KAKIFRUIT, 2018.

## **1.4. IMPORTANCIA DE LOS DESTRÍOS DE CAQUI**

### **1.4.1. PROBLEMA GENERADO**

Los destríos se corresponden con la excesiva producción de caqui que no cumple con las exigencias del Consejo Regulador “Kaki Ribera del Xúquer” para garantizar la excelente calidad que llega a los mercados y así mantener el nombre de la DO. Las causas se deben principalmente a plagas (mosca del Mediterráneo), enfermedades (podredumbre radicular a causa del hongo *Armillariella mellea*) y accidentes (acción del viento, planchado de frutos, manchado de frutos y pedrisco) (Hernández, 1999).

La Asociación Española del Caqui prevé para la próxima campaña (2018-2019) una producción aproximada de 407.000 toneladas. Esta estimación, que dependerá de las condiciones meteorológicas, se basa en las cifras sobre el sector que maneja la Agrupación Española de Entidades Aseguradoras de los Seguros Agrarios Combinados. Según esta entidad, para la campaña 2017/2018 se aseguraron 329.00 toneladas. Pero teniendo en cuenta que el productor suele garantizar un 15% menos del total de su cosecha, el volumen se elevaría otras 49.000 toneladas más (VALENCIAFRUITS, 2018). Año tras año aumenta la producción de caquis y, por consiguiente, la producción de destríos (Figura 5).



**Figura 5.** Evolución de la producción de D.O.P Kaki Ribera del Xúquer.

Fuente: CRDO, 2018. Elaboración propia.

Según los cálculos de la entidad, la temporada pasada la cotización media del caqui se redujo entre 10 y 12 céntimos. El comercio privado pagó entre 25 y 35 céntimos el kilo en árbol. Y en el próximo ejercicio, ante el incremento de producción previsto, habrá todavía más presión sobre los precios. Por ello, desde la Asociación Española del Caqui abogan por priorizar la comercialización de la fruta de alta calidad en el mercado en fresco para garantizar la rentabilidad.

Se defiende la necesidad de contar con una producción de excelencia porque si no, comercializar el producto a buenos precios resulta muy complicado. No se pueden exportar destríos, ni calibre pequeño, porque estas prácticas representan una seria competencia para la fruta de calidad (factor importante en la exportación).

Por todo ello, se debe estar en continuo desarrollo de nuevas técnicas en el campo para así controlar las plagas y estar dentro de Límites Máximos de Residuos permitidos, reduciendo la producción de destríos. Los agricultores deben adoptar unas prácticas culturales adecuadas para reducir costes y optimizar el cultivo, lo que les permitirá continuar obteniendo rendimiento a sus explotaciones (FEDACOVA, 2018).

#### 1.4.2. VALORIZACIÓN DE LOS DESTRÍOS DE CAQUI

La comercialización del caqui no astringente o Persimon, presenta además otras salidas que pasan por la industrialización de este fruto. La industrialización podría absorber, además de la producción que no se ajuste a las condiciones de la Denominación de Origen (destríos de caqui postcosecha), la producción que resulte excedente.

Hace dos décadas, algunas experiencias aisladas llevadas a cabo, en la mayoría de los casos por alguna empresa de conservas o por productores un tanto emprendedores, eran las únicas referencias de las que se disponía en la Comunidad Valenciana para darle una oportunidad al caqui industrializado. En concreto, las experiencias llevadas a cabo por Hernández (1999), movido por la necesidad de encontrar alguna salida al ingente destrío, han facilitado un punto de partida para avanzar en ello. Dicho investigador realizó diversas pruebas que demuestran la dificultad de encontrarle un

punto acertado a la confitura de caqui, debido a que una vez desastringentado los taninos se desbloquean al ser hervidos y vuelven, dado el largo tiempo que se precisa para la elaboración de la mermelada o la confitura a partir de este fruto. No ocurre así con el almíbar de caqui desecado, que es una buena alternativa porque presenta unas cualidades organolépticas muy agradables. Pero esto sólo son unos ejemplos de lo que se puede hacer a partir de esta fruta ya que en otros países como Japón o Estados Unidos el caqui se utiliza para elaborar helado, harina e incluso vino. Actualmente, existe en el mercado distintos productos elaborados a partir de caqui como son la cerveza de caqui, la mermelada de caqui y el snack de caqui obtenido mediante deshidratación comercializados por cooperativas del sector (COARVAL, 2018). Sin embargo, estos productos son vendidos como delicatessen en la tienda de la cooperativa y no son considerados una alternativa realista al problema de los destríos.

Los más reticentes opinan que el problema que presenta el caqui desecado es que disminuye su volumen entre un 7% y un 10%, un descenso de volumen que, si bien no es conveniente económicamente, sí puede ser interesante para los productores que en ocasiones pierden un porcentaje muy importante en el destrío de la fruta.

La excelente calidad que llega a los mercados es necesaria para mantener el nombre de la DO, aunque esto no es incompatible con la posibilidad de dar otra salida a esta fruta que pase por la industrialización, como ocurre con las naranjas, ya que el incremento paulatino de la producción de Rojo Brillante hace necesario que se esté prevenido para lo que pueda llegar garantizando unos precios dignos (Hernández, 1999).

### **1.4.2.1. La liofilización**

Una de las opciones para el aprovechamiento de los destríos es la obtención de productos mediante la liofilización; esto permite ofrecer al mercado nuevas formas de consumir fruta que cumplan con las expectativas de calidad y sean asequibles para la población. A pesar de que comer fruta es una forma de mejorar nuestra salud y bienestar, en los últimos años su consumo ha disminuido gradualmente, debido, con toda probabilidad, a los hábitos alimenticios modernos. Hoy en día, comer fruta a menudo presenta una serie de obstáculos para los consumidores, principalmente porque las piezas se echan a perder demasiado rápido y no son fáciles de preparar antes de consumirlas. En este sentido, existe un interés constante en ofrecer a los consumidores nuevos productos que estimulen el consumo de fruta y que se adapten tanto a sus necesidades actuales de seguridad como a los requisitos de calidad (Moraga et al., 2011).

La liofilización es un proceso que requiere la congelación previa del alimento que, una vez congelado, se introduce en una cámara de vacío para que se separe el agua por sublimación. De esta manera se elimina el agua desde el estado sólido en el alimento al gaseoso en el ambiente, sin pasar por el estado líquido. Eliminando el agua se retardan o inhiben los procesos de degradación bioquímicos del producto y por consecuencia aumenta su estabilidad. Se trata de un método de deshidratación con un especial interés debido a la sencillez del proceso, a la reducción de volumen del producto, facilidad de manejo en transporte y almacenamiento, y por ofrecer una calidad superior de producto final.

Los alimentos liofilizados son secos, porosos y generalmente logran retener la forma y textura del producto original al ser reconstituidos. Sin embargo, al ser productos con poca humedad y muy porosos, se humectan con facilidad, provocando el cambio de estado, es decir, el paso de vítreo a gomoso. Cabe destacar la importancia del uso de herramientas como la isoterma de sorción y la relación  $T_g - a_w - X_w$ , debido a que es una forma adecuada de analizar el grado de interacción del agua con el sustrato. Así mismo,

una vez envasados pueden ser almacenados durante poco más de un año y conservar la mayoría de las características físicas, químicas, biológicas y organolépticas del producto en estado original al llevarse a cabo a bajas temperaturas (Moraga et al., 2011).

Las principales ventajas del proceso de liofilización son: la conservación de la mayoría de las propiedades iniciales de la materia prima, como la forma, apariencia, sabor, color, sabor, textura, actividad biológica, etc. También, la alta capacidad de rehidratación del producto liofilizado (Mosquera et al., 2011).

En 1958 se introdujo por primera vez en el sector alimentario, aunque, por ser una técnica costosa, se aplicó a pocos alimentos, como la leche, las sopas, los huevos, la levadura y el café (Ramírez, 2006). Debido al alto coste del proceso, sus principales aplicaciones en la industria alimentaria se encuentran en productos de alto valor añadido: té, café aromático de alta calidad, alimentos para bebés, alimentos para uso militar, espacial o montañismo, champiñones para sopas deshidratadas y frutas con colores y sabores delicados, como las fresas (Bermejo, 1999). Existen una gran variedad de productos susceptibles de ser procesados por este método, aunque tiene la limitación de que un excesivo espesor de la porción a secar alarga excesivamente el tiempo de la operación.

Así pues, la liofilización parece ser el método de deshidratación que produce productos de mayor calidad, siendo una buena forma de obtener nuevos productos saludables. En la actualidad, existen en el mercado snacks liofilizados de manzana, banana, bayas y piña, entre otros (CASUALFRUIT, 2018).

## **2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

El objetivo principal de este trabajo ha sido la valorización de destríos de caqui postcosecha mediante liofilización para obtener un producto de alto valor nutritivo.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar a los 3 meses, desde el punto de vista fisicoquímico, el producto obtenido de caqui liofilizado equilibrado en cámaras a distinta humedad relativa.
- Analizar las relaciones humedad –  $a_w$  (isotermas de sorción).
- Analizar las relaciones  $T_g$  -  $a_w$  -  $x_w$ .
- Determinar la humedad y actividad del agua críticos que garantizan el estado vítreo a temperatura ambiente.
- Evaluar el cambio en las propiedades mecánicas y ópticas, como consecuencia de la adsorción de agua y el paso del tiempo.
- Evaluar el cambio en los compuestos bioactivos y en la capacidad antioxidante, como consecuencia de la adsorción de agua y el paso del tiempo.

### **2.3. PLAN DE TRABAJO**

El plan de trabajo planteado para el desarrollo de la investigación fue el siguiente:

1. Obtener liofilizados de destríos de caqui postcosecha.
2. Preparar cámaras con distintas humedades relativas conocidas y controladas, para la obtención de muestras con distintos niveles de humedad.
3. Construir y modelizar la isoterma de sorción.
4. Obtener la temperatura de transición vítrea de las muestras y modelizarlas en función de la humedad.
5. Obtener, a 20 °C, los valores críticos de humedad y actividad del agua para la transición vítrea.
6. Analizar las propiedades mecánicas (textura) de las muestras acondicionadas a las diferentes humedades relativas.
7. Analizar el color (coordenadas CIEL\*a\*b\*) de las muestras acondicionadas a diferentes humedades relativas.
8. Determinar el contenido en compuestos fenólicos y carotenoides, y la capacidad antioxidante de las muestras equilibradas a distintas humedades relativas.

### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

#### 3.1. MATERIA PRIMA

La parte experimental de este proyecto fue llevada a cabo con destríos de caqui no astringente (*Diospyros kaki* L.f) de la variedad "Rojo Brillante". Dichos destríos procedían de la comarca de la Ribera Alta (Valencia, España) y fueron cedidos a la UPV por parte del Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA).

#### 3.2. PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Para la preparación de las muestras, se procedió de la siguiente manera: los caquis se lavaron, secaron, cortaron en rodajas de 1 cm de espesor, se envasaron a vacío (un caqui por bolsa) y finalmente, se ultra-congelaron a  $-80^{\circ}\text{C}$  para su posterior liofilización (Telstar Lioalfa-6 Lyophiliser) en las condiciones preestablecidas (temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$  y presión de  $10^{-2}$  Pa durante 48 horas). Con el objetivo de estudiar su evolución en función del nivel de humectación, parte de la muestra fue introducida en cámaras herméticas, a  $20^{\circ}\text{C}$ , que contenían disoluciones sobresaturadas de diferentes sales ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ), generándose ambientes con humedades relativas en un rango del 11% al 68% como bien explica Greenspan (1977). El peso de las muestras fue controlado periódicamente hasta alcanzar peso constante ( $\Delta m < \pm 0,005$  g), donde se asumió que habían alcanzado el equilibrio termodinámico con el ambiente, siendo su actividad de agua ( $a_w$ ) igual a la humedad relativa (HR)/100. Tras 3 meses fueron analizadas. Otra parte de la muestra, no fue introducida en cámara y se tomó como control (recién liofilizada).

#### 3.3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS

##### 3.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS

##### 3.3.1.1. Isotermas de sorción

Para la construcción de las isotermas de sorción, se utilizaron las humedades en el equilibrio ( $w_e$ : g agua/g sólidos secos), que se calcularon experimentalmente. Los datos de sorción fueron ajustados al modelo de BET (Brunauer et al., 1938) (Ec. 1), GAB (Guggenheim, Anderson and de Boer) (Van den Berg & Bruin, 1981) (Ec. 2), Henderson (Henderson., 1952) (Ec. 3) y Caurie (Caurie, 1970) (Ec. 4).

$$W_e = \frac{w_0 C a_w}{(1-a_w)(1+(C-1)a_w)} \quad (1)$$

Donde  $w_0$ : humedad de la monocapa (g agua/g sólidos secos) y C: constante relacionada con el calor de sorción.

$$W_e = \frac{w_0 C K a_w}{(1-K a_w)(1+(C-1)K a_w)} \quad (2)$$

Donde  $w_o$ : humedad de la monocapa (g agua/g sólidos secos), C: constante relacionada con el calor de sorción de la monocapa y K: constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa.

$$W_e = 0.01 \left[ \frac{-\log(1 - a_w)}{10^f} \right]^{1/n} \quad (3)$$

Donde n y f: parámetros característicos del producto.

$$W_e = e^{\left( a_w x \ln(r) - \frac{1}{4.5 w_s} \right)} \quad (4)$$

Donde r: constante característica del material y  $w_s$ : contenido de humedad de seguridad (g agua/g sólidos secos).

### 3.3.1.2. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea, considerada en el punto medio, se analizó en la muestra de cada una de las cámaras equilibradas a distinta humedad relativa mediante el empleo de la calorimetría diferencial de barrido (DCS) utilizando nitrógeno líquido como refrigerante. Se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra en crisoles cerrados herméticamente para DCS (P/N SSC000C008, Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japón), en balanza analítica AE 100 (Mettler Toledo) de precisión 0,1 mg. Se colocó en el horno del calorímetro un crisol con muestra previamente sellado y un crisol vacío actuando como material de referencia. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y un rango de temperaturas de -100 °C a 100 °C, variando de acuerdo al contenido de humedad de la muestra. Para el ajuste de los datos de la temperatura de transición vítrea se utilizó el modelo de Gordon y Taylor (Ec. 5) (Gordon y Taylor ,1952).

$$T_g = \frac{(1-x_w)T_{g(s)} + kx_w T_{g(w)}}{(1-x_w) + kx_w} \quad (5)$$

Donde  $x_w$ : fracción másica de agua (g agua/g producto),  $T_g$ : temperatura de transición vítrea (°C),  $T_{g(w)}$ : temperatura de transición vítrea del agua en estado amorfo (-135 °C),  $T_{g(s)}$ : temperatura de transición vítrea de los sólidos anhidridos (°C) y k: constante del modelo.

### 3.3.1.3. Humedad y actividad de agua

La humedad se determinó en la muestra de cada una de las cámaras equilibradas a distinta humedad relativa, así como en la muestra fresca y control, mediante el método oficial 934.06 de la A.O.A.C. (2000) para alimentos ricos en azúcares. Este método consiste en la determinación de la pérdida de peso de la muestra mediante desecación de la misma en una estufa a vacío (Vacuoterm, J.P. Selecta) a una temperatura no superior a 63°C y una presión de 100 mmHg, dejando secar hasta que las muestras alcanzan un peso constante. Posteriormente y previo a cada pesada, las muestras fueron enfriadas en un desecador con una base de sílica gel. La variación de peso se midió en una balanza analítica AE 100 (Mettler Toledo) de precisión 0,1 mg. Respecto a la actividad de agua de la muestra control, se midió usando un medidor de actividad de agua (Aqualab CX-2, Decagon Devices).

### 3.3.1.4. Textura

La textura, se evaluó en cada una de las muestras equilibradas a distinta humedad relativa, así como en la muestra control, mediante la correcta utilización de un texturómetro TA-XT Plus Texture Analyzer (Stable Micro System, Ltd., Reino Unido) aplicando el método de punción. Se empleó una sonda cilíndrica (P/4) de 10 mm de diámetro con una velocidad de 1 mm/s, hasta alcanzar un porcentaje de deformación del 75%. El ensayo fue realizado por triplicado en cuatro puntos de cada rodaja (buscando siempre la zona más plana) a temperatura ambiente. Los parámetros analizados en el ensayo de punción fueron: la fuerza máxima ( $F_{\text{máx}}$  en N), el área (N·mm) y el número de picos.

### 3.3.1.5. Color

El color fue evaluado en cada una de las muestras de las cámaras equilibradas a distinta humedad relativa, así como en la muestra control. Se realizó por triplicado en cuatro puntos de cada rodaja (buscando siempre la zona más plana). El equipo empleado fue un espectro-colorímetro Minolta CM-3600d (Japón), utilizando como referencia el iluminante D65 y el observador 10°. Así pues, el color se midió en el espacio de color CIELab\* ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ). En este sistema de medida la coordenada  $L^*$  denota luminosidad en una escala de 0 a 100 desde el negro al blanco;  $a^*$  (+) rojo o (-) verde y  $b^*$  (+) amarillo o (-) azul (McGuire, 1992). El tono ( $h_{ab}^*$ ) y el croma ( $C_{ab}^*$ ) de las muestras fue calculado empleando las ecuaciones 6 y 7, respectivamente. A su vez las diferencias de color ( $\Delta E^*$ ) fueron calculadas tomando como referencia el color de la muestra equilibrada en la cámara con la menor humedad relativa, empleando la ecuación 8.

$$h^* = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (6)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (7)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (8)$$

## 3.3.2. CONTENIDO EN BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

### 3.3.2.1. Taninos solubles y fenoles totales solubles

El contenido en taninos solubles se determinó en la muestra de cada una de las cámaras equilibradas a distinta humedad relativa, así como en la muestra control, mediante un espectrofotómetro Helios Zeta UV- Visible (Thermo Fisher Scientific Inc, Cambridge, Reino Unido) siguiendo el método Folin-Denis, basado en la reducción del reactivo Folin-Denis por los taninos solubles en una disolución alcalina, según la metodología indicada por Arnal & Río (2004). Debido a la mayor sensibilidad frente a la reducción del reactivo fenólico Folin-Ciocalteu que el reactivo Folin-Denis se suele utilizar el reactivo Folin-Ciocalteu de acuerdo con Deshpande et al. (1986). Se homogeneizaron 5 g de muestra previamente triturada con 25 mL de una disolución de etanol en agua al 96% con ayuda de un ultraturrax (IKA-Ultraturrax T25 Basic). El homogeneizado obtenido se

centrifugó a 8.000 rpm durante 30 minutos a 4 °C y se filtró usando un filtro de papel. El sobrenadante se reservó a 4 °C. Se repitió la operación de homogeneización, centrifugado y filtrado con el precipitado obtenido. El nuevo sobrenadante se mezcló con el previamente reservado y dicha mezcla se aforó a 100 mL con el etanol empleado anteriormente. A partir de 1 mL de esta disolución se realizó una dilución 1:7 en agua bidestilada y se añadió 0.5 mL de reactivo Folin Ciocalteu y se agitó brevemente. Transcurridos 3 minutos se añadió 1 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saturado (20%). Finalmente, se adicionó 1.5 mL de agua bidestilada y se dejó reposar en oscuridad 90 minutos. Transcurrido este tiempo se midió la absorbancia de la muestra a 725 nm para los taninos, y a 765 nm para los fenoles. La curva de calibrado se realizó utilizando diferentes concentraciones de ácido gálico en etanol al 96%. La concentración se expresó como gramos de ácido gálico por 100 g en base seca. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

### 3.3.2.2. Capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante se determinó en la muestra de cada una de las cámaras equilibradas a distinta humedad relativa, así como en la muestra control, mediante el método de FRAP (poder antioxidante de la reducción férrica) de acuerdo con el método descrito por Hernández-Carrión (2014). La forma de obtener el extracto de la muestra fue idéntica a la explicada en el apartado anterior. En cada cubeta se colocaron 30 µL de agua destilada, 30 µL de muestra y 900 µL de reactivo FRAP. Por último, se incubaron las cubetas durante 30 minutos en un baño a 37 °C y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 595 nm empleando un espectrofotómetro Helios Zeta UV-Visible (Thermo Fisher Scientific Inc, Cambridge, Reino Unido). La curva de calibrado se realizó utilizando diferentes concentraciones de Trolox en etanol al 96%. Los resultados se expresaron como µmoles de Trolox por g en base seca. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

### 3.3.2.3. Carotenoides

El contenido en carotenoides se determinó en la muestra de cada una de las cámaras equilibradas a distinta humedad relativa, así como en la muestra control, siguiendo el método descrito por Hornero-Méndez & Minguez-Mosquera (2001) con alguna modificación. Para ello, 5 g de muestra previamente triturada se sometieron a 5 extracciones consecutivas, en cada extracción se adicionaron 25 mL de acetona fría, la mezcla se homogeneizó con ayuda de un ultraturrax (IKA-Ultraturrax T25 Basic) y se filtró a vacío con kitasatos, embudo Buchner y un filtro Whatman 40 de 8 micras de tamaño de poro. Con estas 5 extracciones se consiguió la completa desaparición de color. Este extracto se fue añadiendo poco a poco sobre 50 mL de dietiléter contenidos en un embudo de decantación para asegurar la máxima eliminación de la fase acuosa. Con cada adición de extracto se añadió la cantidad necesaria de NaCl al 10% para separar las fases, y transferir los pigmentos al éter. Además, se realizaron lavados con agua destilada para eliminar la acetona residual. La fase acuosa se eliminó. A la fase orgánica (éter) obtenida se le añadió 1,6 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en masa para asegurar la eliminación del agua residual. Se filtró para eliminar el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se rotavaporó en un evaporador rotatorio (R11, Buchi, Labortechnik, Flawil, Suiza) a una temperatura inferior a 35 °C. Para finalizar, el extracto obtenido se diluyó en 100 mL de acetona (Hernández-Carrión., 2014) y se midió la absorbancia a 450 nm con un espectrofotómetro Helios Zeta UV-Visible (Thermo Fisher Scientific Inc, Cambridge, Reino Unido). Para la determinación del contenido en carotenoides, la curva de calibrado se elaboró utilizando diferentes concentraciones de β-caroteno por 100 g en base seca. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

### **3.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

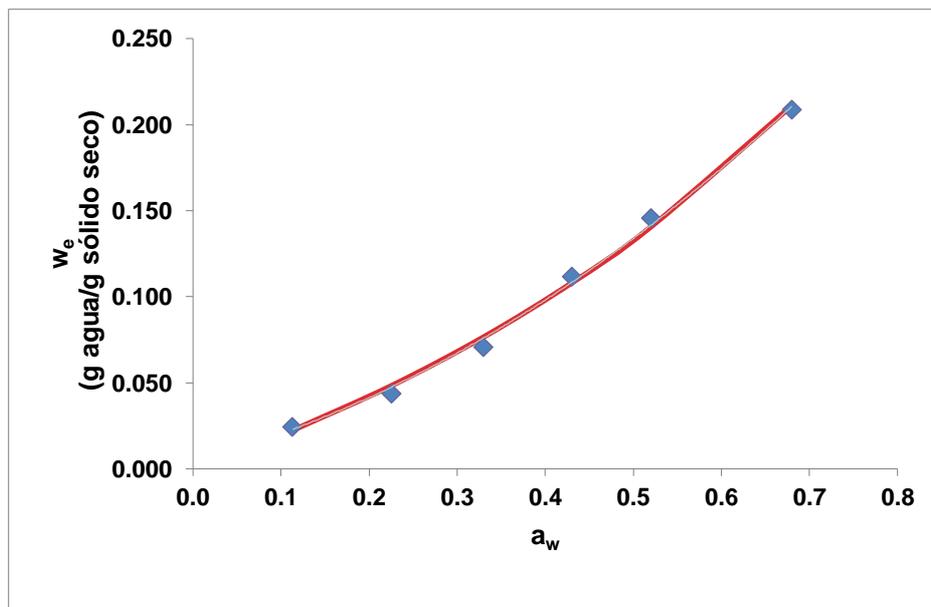
El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo empleando el programa Statgraphics Centurion XV mediante el análisis de la varianza (ANOVA simple), y las mínimas diferencias significativas de Fischer se calcularon con un nivel de significación del 95% ( $p < 0,05$ ).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. PROPIEDADES FÍSICAS

#### 4.1.1. ISOTERMA DE SORCIÓN

La isoterma de sorción de agua relaciona, a una temperatura constante, el contenido en humedad de equilibrio (g agua/ g materia seca) con la actividad termodinámica del agua, en un intervalo dado de humedades o actividades del agua. Su conocimiento, tiene aplicaciones en el análisis y diseño de procesos alimentarios como el secado, mezclado o envasado, y, además, sirve para determinar las condiciones óptimas de almacenamiento, predicción de vida útil y selección del material de envasado adecuado. En la figura 6 se representan los datos experimentales que definen la isoterma de sorción de agua del caqui liofilizado a 20 °C, los cuales fueron ajustados a cuatro modelos, ampliamente utilizados en la predicción de las propiedades de sorción del agua en alimentos: BET (Ec.1), GAB (Ec.2), Henderson (Ec.3) y Caurie (Ec.4). Cabe destacar que no se pudieron obtener resultados de  $a_w$  superior a 0,7 debido al desarrollo y proliferación de mohos y levaduras que alteraron la muestra.



**Figura 6.** Datos de sorción obtenidos en caqui liofilizado a 20 °C. Isotherma predicha por el Modelo de GAB.

En la tabla 2 se muestran los valores de los parámetros de los cuatro modelos ajustados, los cuales se obtuvieron minimizando la suma de cuadrados residuales a través de la herramienta Solver (Excel). En ella aparece, a su vez, el error relativo (ER %) y el parámetro  $R^2$ , representando la bondad del ajuste.

**Tabla 2.** Valores de los parámetros de los modelos de sorción, error relativo (ER%) y parámetro  $R^2$ .

Modelos	Parámetros	ER %	$R^2$	
BET	C	2,008	5,27	0,996
	$w_0^*$	0,101		
GAB	K	0,866	5,94	0,996
	C	1,846		
	$w_0^*$	0,125		
HENDERSON	n	1,030	5,98	0,994
	f	-1,673		
CAURIE	r	18,850	10,91	0,979
	$w_s^*$	0,063		

\* g agua/ g sólidos secos

El modelo de BET, modelo básico de la fisiosorción, fue ajustado hasta un valor de  $a_w$  de 0,5 puesto que para mayores valores de  $a_w$  no se cumplen las hipótesis en las que se basa el modelo. Con el ajuste descrito con anterioridad, se obtuvo el valor de  $w_0$ , que es la humedad de la monocapa, correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua y representa el contenido de humedad donde se minimizan las reacciones bioquímicas, y el parámetro C, que es la constante de Guggenheim y se relaciona con el calor desprendido en el proceso de adsorción. El parámetro C del modelo de BET permite la clasificación de las isotermas (Moraga et al., 2011), así pues, al ser C ligeramente superior a 2, nuestro alimento se clasifica de tipo II. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores que trabajan con manzana (Martínez-Monzó., 1998), plátano (Katekawa & Silva, 2007) y fresa (Moraga et al., 2004). Las isotermas tipo II son las que se encuentran con mayor frecuencia en los alimentos, incluidas las legumbres, verduras, frutas, semillas nueces y alimentos ricos en proteínas o almidón (Martínez-Navarrete et al., 1998).

El modelo de GAB comparte los parámetros  $w_0$  y C, que corresponden a la humedad y al calor de adsorción de la monocapa, respectivamente. Añade además el parámetro K, que es un factor de correlación relacionado con el calor sorción de la multicapa o capas de moléculas de agua adsorbidas sobre la monocapa. Este modelo tiene la ventaja respecto al de BET de caracteriza las muestras en un intervalo de  $a_w$  más amplio. En cuanto a los resultados obtenidos, ambos parámetros son muy similares. El valor del contenido de humedad de la monocapa es de particular interés, ya que indica la cantidad de agua que se adsorbe fuertemente en sitios específicos en la superficie de los alimentos y puede estar relacionada con la estabilidad alimentaria (Moraga et al., 2012). La  $w_0$  resultó ligeramente superior en el modelo de GAB, mientras que en el parámetro C ocurrió lo contrario. La constante de Guggenheim fue inferior a 2 en el modelo de GAB, aun siendo muy similares en ambos modelos.

El modelo de Henderson es empírico, por lo cual sus parámetros n y f carecen de sentido físico. Así pues, el valor obtenido por el parámetro f fue negativo, como los encontrados en rodajas en patatas y manzana secada a vacío (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004).

El modelo de Caurie es un modelo semiempírico que suele dar buenos resultados para muchos alimentos en el intervalo de  $a_w$  0-0,85. El parámetro  $w_s$  se define como el contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento. Este parámetro tiene un sentido físico similar

al de la humedad de la monocapa de BET y al del modelo de GAB, donde  $w_s$  fue menor que  $w_o$ . Sin embargo, el porcentaje de error residual fue muy elevado en comparación con el resto de los modelos.

Al comparar los cuatro modelos ajustados se seleccionó el modelo de GAB como el más apropiado para predecir el comportamiento de la muestra frente a la sorción de agua a 20 °C en el intervalo de  $a_w$  estudiado, debido al menor porcentaje de error residual que presentó en comparación con el resto de modelos y la posibilidad de ajustar todos los datos de sorción. De acuerdo con otros estudios, el modelo de GAB es el más utilizado en frutas (Chirife & Iglesias, 1978). La isoterma de sorción predicha por el modelo seleccionado se muestra, junto con los datos experimentales, en la Figura 6.

Teniendo en cuenta el valor de la humedad de la monocapa, no sería recomendable superar un valor de  $a_w$  en la muestra de 0,478, puesto que a partir de este valor, la humedad en equilibrio supera el valor de  $w_o$ , que como se ha comentado anteriormente representa el contenido de humedad donde se minimizan las reacciones bioquímicas o de mayor estabilidad y es la región de la isoterma donde los alimentos tienen el valor máximo de vida útil. En otros estudios llevados a cabo sobre caqui liofilizado (Sobral et al., 2001) y mango liofilizado (Zhao et al., 2015), la  $w_o$  fue de 0,131 y 0,109 g agua/g sólidos seco, respectivamente, similares a los obtenidos en este estudio.

#### 4.1.2. TRANSICIÓN VÍTREA

El análisis de los termogramas obtenidos por DSC permitió obtener la temperatura de transición vítrea de las muestras, evidenciándose el esperado descenso de la  $T_g$  con el aumento de la humedad. A ninguno de los niveles de humedad alcanzados, se observaron endotermos relacionados con la fusión de cristales de hielo, indicando la ausencia de agua congelada en las muestras equilibradas a las actividades del agua más altas. La relación  $T_g-x_w$  fue modelizada empleando el modelo de Gordon y Taylor (Ec. 5). En la tabla 3, se muestran los valores de los parámetros obtenidos.

**Tabla 3.** Parámetros del modelo de Gordon y Taylor obtenidos en caqui liofilizado. Valores críticos de humedad (CWC) y actividad del agua (CWA a 20°C).

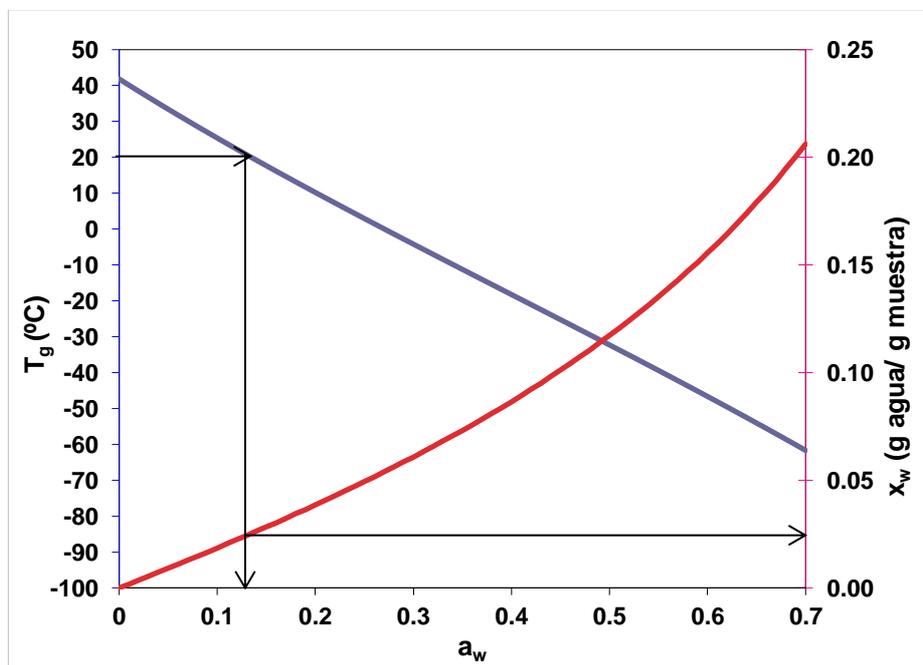
Gordon y Taylor	
$T_{gs}$ (°C)	41,819
k	5,436
$R^2$	0,999
CWC* (20 °C)	0,024
CWA (20 °C)	0,130

\* g agua/g muestra

Con el fin de obtener los valores críticos de humedad y actividad del agua relacionados con la transición vítrea, se usaron los datos combinados  $T_g-a_w-x_w$ . La modelización conjunta del efecto plastificante del agua (aplicando el modelo de Gordon y Taylor) y de sorción de agua (aplicando el modelo de GAB), permite predecir la estabilidad del caqui liofilizado a diferentes condiciones de procesado y almacenamiento.

En la figura 7 se representa la relación  $T_g-a_w-x_w$  así como los valores críticos de humedad y actividad de agua que determinan la transición vítrea del caqui liofilizado a 20 °C.

Se puede apreciar la representación combinada de los datos  $T_g$ - $a_w$ - $x_w$  y las curvas predichas por el modelo de GAB y el de Gordon y Taylor, que permitieron determinar los valores críticos en contenido de humedad y actividad del agua



**Figura 7.** Relación temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) - actividad de agua ( $a_w$ ) - humedad ( $x_w$ ) del caqui liofilizado predicha por el modelo de Gordon y Taylor y el modelo de GAB. Las flechas indican los valores críticos de humedad y actividad de agua a 20 °C para el cambio de estado.

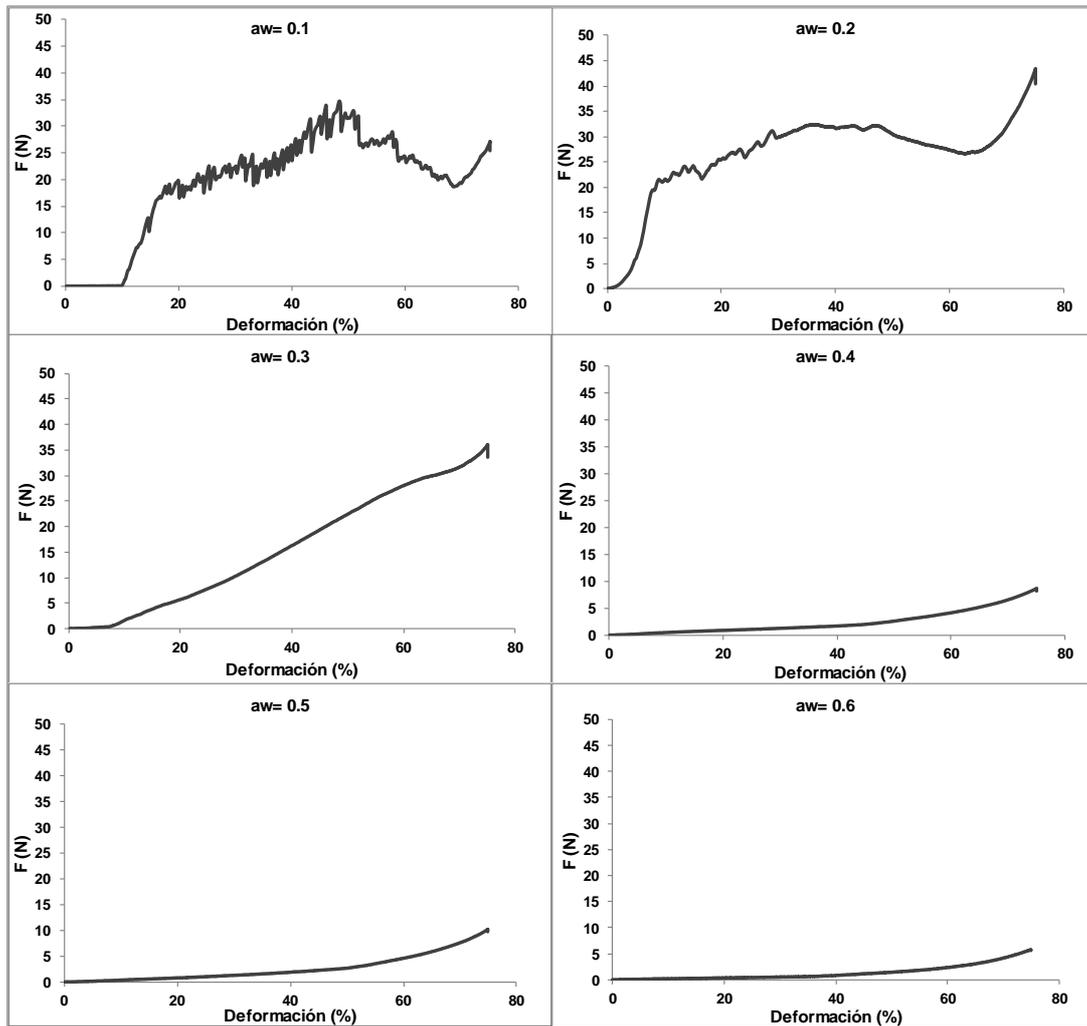
La muestra de la cámara equilibrada a una humedad relativa del 11%, fue la única que presentó un valor de  $T_g$  superior a 20 °C, por lo tanto, la única que se encontraba en estado vítreo. La humectación de las muestras provocó la depresión de su  $T_g$  hasta valores inferiores a la temperatura de almacenamiento provocando el cambio de vítreo a gomoso a 20°C.

A temperatura ambiente (20 °C), el valor de CWA obtenido en caqui liofilizado fue de 0,130, similar a los resultados obtenidos por Moraga et al. (2012) para pomelo y Mosquera et al. (2012) para fresa. Así pues, la máxima CWC que garantizaría el estado vítreo del producto durante todo el período de almacenamiento sería 0,024 g agua/ g muestra, inferior al contenido de humedad de la monocapa.

#### 4.1.3. TEXTURA

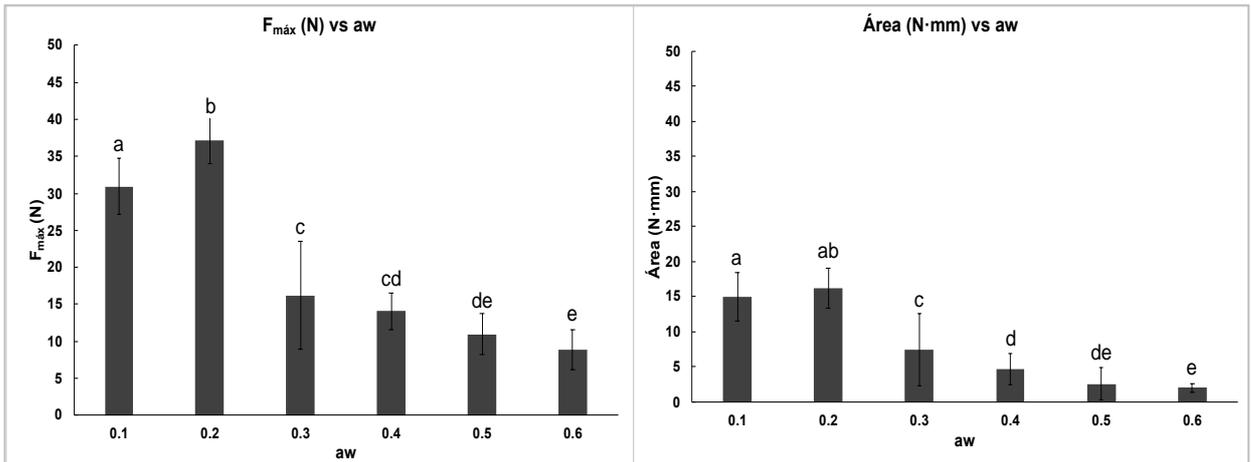
El ensayo de punción realizado en las muestras, permitió detectar cambios en sus propiedades mecánicas, relacionados con el nivel de humectación de las mismas. Como se puede apreciar en la figura 8, la muestra con  $a_w$  de 0,1 presentó un mayor número de picos de fractura, siendo éstos muy intensos. En estado vítreo, las muestras pierden su capacidad para deformarse y se vuelven quebradizas; cuanto menor es el contenido de agua, más frágil es la muestra (Moraga et al., 2011). Tras superarse los valores críticos de CWC y CWA, el cambio de estado provocó un menor número de picos, con menor intensidad, en la muestra con una  $a_w$  de 0,2, apreciándose el comienzo de la transición vítrea. A partir de una actividad del agua de 0,3, las muestras no mostraron picos de fractura, lo que se puede relacionar con el proceso de colapso de la estructura

como consecuencia del aumento en la movilidad molecular que ocurre en estado gomoso, lo que conlleva la pérdida total del carácter crujiente de las muestras.



**Figura 8.** Curvas fuerza (N) vs deformación (%) obtenidas en caqui liofilizado equilibrado a diferentes humedades relativas.

En la figura 9 se representan los valores promedio de fuerza máxima y área bajo la curva de punción de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Las muestras con mayor  $a_w$  presentaron un valor de  $F_{m\acute{a}x}$  y Área, significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que las muestras con menor  $a_w$  (Figura 9).



**Figura 9.** Valores promedio de fuerza máxima y área bajo la curva de punción de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas.

\*Letras diferentes muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

El paso de vítreo a gomoso, llevó asociado un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) en la  $F_{máx}$  y el Área registrada en la muestra al pasar de una  $a_w$  de 0,1 a 0,2, tal y como ha sido observado por otros autores (Moraga et al., 2011), lo que puede asociarse con el aumento en la dureza de las muestras como comienzo del proceso de colapso de su estructura. A partir de una  $a_w$  superior a 0,2, como era de esperar, se observó una disminución significativa ( $p < 0,05$ ) de ambos parámetros mecánicos, reflejando el ablandamiento continuo de la muestra al avanzar el nivel de humectación.

A partir de estos resultados, se puede concluir que un cambio importante en las propiedades mecánicas se puede asociar con la transición vítrea. Resultados similares se han obtenido en diferentes estudios (Moraga et al., 2011; Mosquera et al., 2012).

#### 4.1.4. COLOR

En la tabla 4 se reflejan los valores medios y desviación estándar de la coordenada  $L^*$ , tono ( $h_{ab}^*$ ) y croma ( $C_{ab}^*$ ) del caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas en función de la actividad del agua.

Los valores de la coordenada  $L^*$  se mantuvieron prácticamente constantes hasta  $a_w$  de 0,4 y luego mostraron una disminución significativa ( $p < 0,05$ ), debido al desarrollo de oscurecimiento ocasionado por el pardeamiento enzimático. Esto coincide con los estudios llevado a cabo sobre pomelo (Telis & Martínez-Navarrete, 2010).

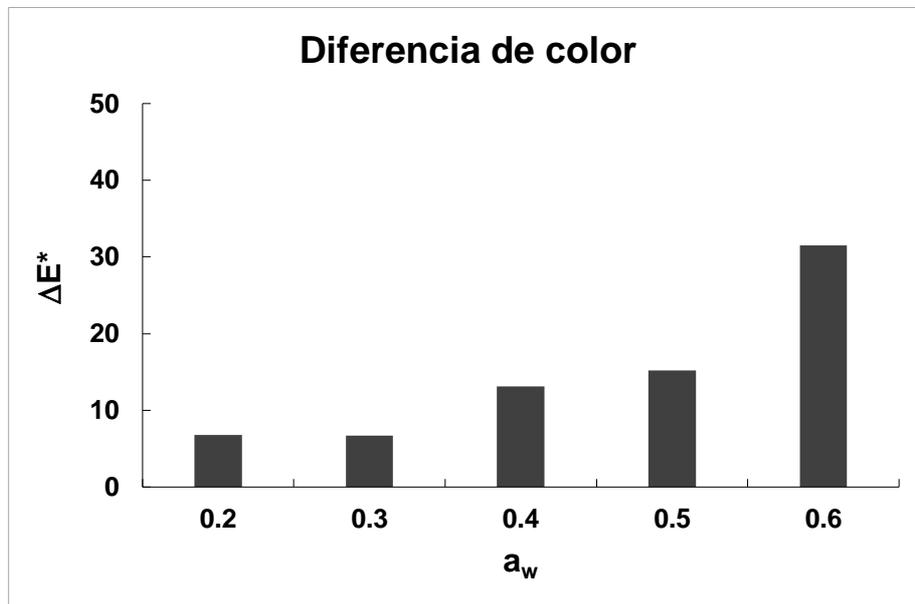
La tonalidad de las muestras, correspondiente al parámetro  $h_{ab}^*$ , todas ellas situadas en el primer cuadrante del diagrama cromático CIE  $L^*a^*b^*$ , pasó de amarillo a naranja a medida que aumentaba la  $a_w$ . La pureza de color o croma, evolucionó en sentido opuesto en relación con  $a_w$  de 0,1, virando hacia colores más puros. Cuando el contenido de agua aumenta, la claridad de las muestras disminuye y el ángulo de matiz pasa de amarillo a naranja, de acuerdo con el pardeamiento que tiene lugar en las muestras. Estos efectos fueron más marcados cuando la actividad de agua de la muestra fue de 0,4 o superior.

**Tabla 4.** Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de la coordenada  $L^*$ , croma ( $C_{ab}^*$ ) y tono ( $h_{ab}^*$ ) en función de la actividad de agua de caqui liofilizado.

Muestra	$L^*$	$h^*$	$C^*$
0.1	$79^a \pm 4$	$79^a \pm 2$	$27^a \pm 3$
0.2	$76^{ab} \pm 3$	$74^b \pm 3$	$33^b \pm 3$
0.3	$78^a \pm 4$	$75^b \pm 4$	$33^{bc} \pm 5$
0.4	$76^b \pm 3$	$73^b \pm 3$	$39^d \pm 6$
0.5	$67^c \pm 5$	$73^b \pm 3$	$36^e \pm 3$
0.6	$49^d \pm 5$	$62^c \pm 5$	$24^a \pm 4$

\*Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

En la figura 10 se representa la diferencia de color de las muestras equilibradas respecto a la muestra con menor actividad del agua. La diferencia de color total, mostró claramente que una actividad de agua de 0,4 era un valor crítico que limitaba dos dominios de  $a_w$  distintos. Debajo de este valor, hubo un ligero cambio en el color de la muestra con el aumento de la  $a_w$ , presentando diferencias de color por debajo de 10 unidades respecto a la muestra más seca. Por encima de 0,4, el efecto de aumentar la  $a_w$  fue mucho más pronunciado en el aumento de la diferencia de color. Otros autores han señalado este valor como un límite a partir del cual aumenta la tasa de pardeamiento enzimático de los alimentos (Venir et al., 2007). Así pues, este valor de  $a_w$ , coincide con el valor asociado a la humedad de la monocapa comentado en apartados anteriores. Estudios previos realizados en banana (Moraga et al., 2011) y pomelo (Telis & Martínez-Navarrete, 2010) mostraron resultados muy similares .



**Figura 10.** Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) calculada a las diferentes actividades de agua respecto a la muestra con menor actividad de agua.

Según lo expuesto anteriormente, los cambios de color estarían más relacionados con la cantidad de agua que con la propia transición vítrea. Así pues, parece que para que se den las reacciones de pardeamiento no es suficiente con el aumento de movilidad que supone el paso al estado gomoso, sino que se requiere una cierta cantidad de agua

disponible. Desde el punto de vista práctico, como los cambios mecánicos relacionados con el colapso ocurren a contenidos de humedad menores que los necesarios para el desarrollo del pardeamiento perceptible en el producto, lo primero podría proponerse como parámetro físico de control de la estabilidad del producto.

## 4.2. CONTENIDO EN BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

### 4.2.1. TANINOS SOLUBLES Y FENOLES TOTALES SOLUBLES

Entre la muestra en fresco y la muestra control, se obtuvieron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) tanto en el contenido en taninos como en fenoles totales, siendo en ambos casos el contenido mayor en la muestra control (Tabla 5). El contenido de compuestos fenólicos de las frutas varía en función de la temperatura, genotipo, grado de madurez, tiempo de cosecha y el almacenamiento (Gündüz & Özdemir, 2014).

**Tabla 5.** Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de taninos solubles y fenoles totales solubles en la muestra en fresco y la muestra control. Datos expresados en g ácido gálico/100 g base seca.

Muestra	Taninos	Fenoles
Fresco	0,154 <sup>a</sup> ± 0,003	0,146 <sup>a</sup> ± 0,003
Control	0,229 <sup>b</sup> ± 0,016	0,218 <sup>b</sup> ± 0,015

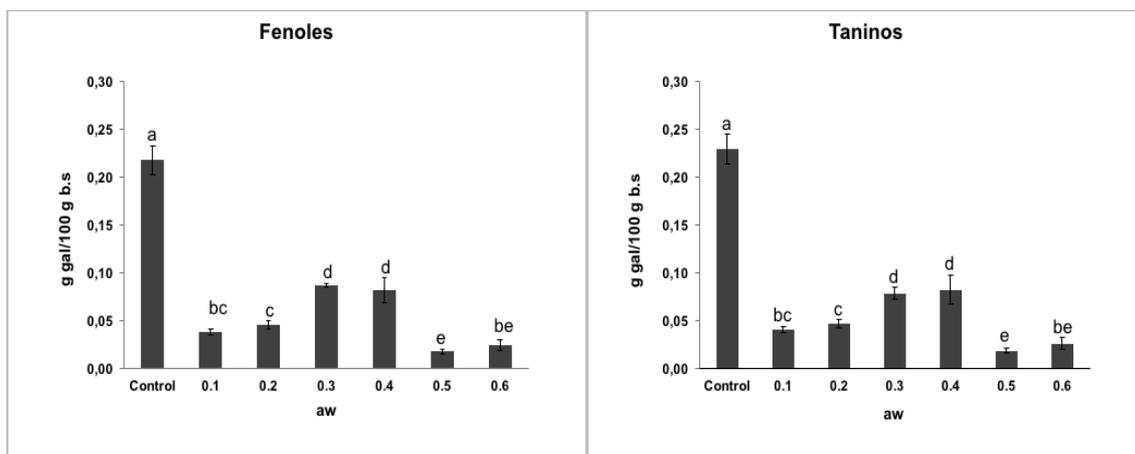
\*Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

El aumento en compuestos fenólicos debido al proceso de liofilización ha sido observado en otros estudios para mora (Wu et al., 2010). Esto puede ser debido a la congelación de la materia prima previa a la liofilización. Durante la congelación se forman cristales de hielo capaces de romper la estructura celular, de esta forma se facilita la entrada del disolvente y, por consiguiente, se mejora la extracción de compuestos fenólicos. De la misma manera, otros estudios han observado una mayor cantidad de compuestos fenólicos en cerezas, nectarinas, melocotones y ciruelas justo después de la congelación, atribuyéndose a una mayor eficacia de su extracción a partir de frutas congeladas en comparación con la de las frutas frescas (Leong & Oey, 2012). Además, diversos estudios explican que el secado por liofilización aumenta la porosidad del tejido del alimento, haciendo que haya una mayor eficacia en la extracción de compuestos fenólicos (Wu et al., 2010).

En cuanto a los resultados obtenidos en función de las distintas actividades de agua de cada cámara, se observó una disminución significativa ( $p < 0,05$ ) en todas las muestras pasados 3 meses si se comparan con la muestra control (Figura 11). Muchos estudios han determinado que la capacidad antioxidante y el contenido fenólico de frutas, vegetales y plantas medicinales generalmente disminuyen después de 3 o más meses de almacenamiento a temperatura ambiente (Pérez-Burillo et al., 2018). Tal disminución podría estar relacionada con la oxidación de los compuestos a lo largo del tiempo (Zou et al., 2015).

Por otro lado, de acuerdo con estudios llevados a cabo sobre baya (Fang & Bhandari, 2011) y pomelo (Moraga et al., 2012), se ha observado que cuanto mayor es la humedad relativa, menor es el contenido de los compuestos bioactivos. Esto es debido al aumento de la velocidad de las reacciones de pardeamiento enzimático o no enzimático, así como la oxidación de los compuestos (Moraga et al., 2012). Sin embargo, en este estudio se observó un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) de fenoles y taninos en actividades de agua 0,3-0,4 (Figura 11), lo que no concuerda con lo expuesto anteriormente. Podría deberse

a que al presentarse una mayor disponibilidad de agua libre a aw 0,3-0,4, este agua pueda actuar como vehículo que permita la movilidad de los diferentes sustratos involucrados (Moraga et al., 2012) mejorando la extracción con respecto al resto de muestras almacenadas en cámaras con menor actividad de agua.



**Figura 11.** Valores promedio de taninos y fenoles de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Datos expresados como g ácido gálico/100 g en base seca.

\*Letras diferentes muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

#### 4.2.2. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

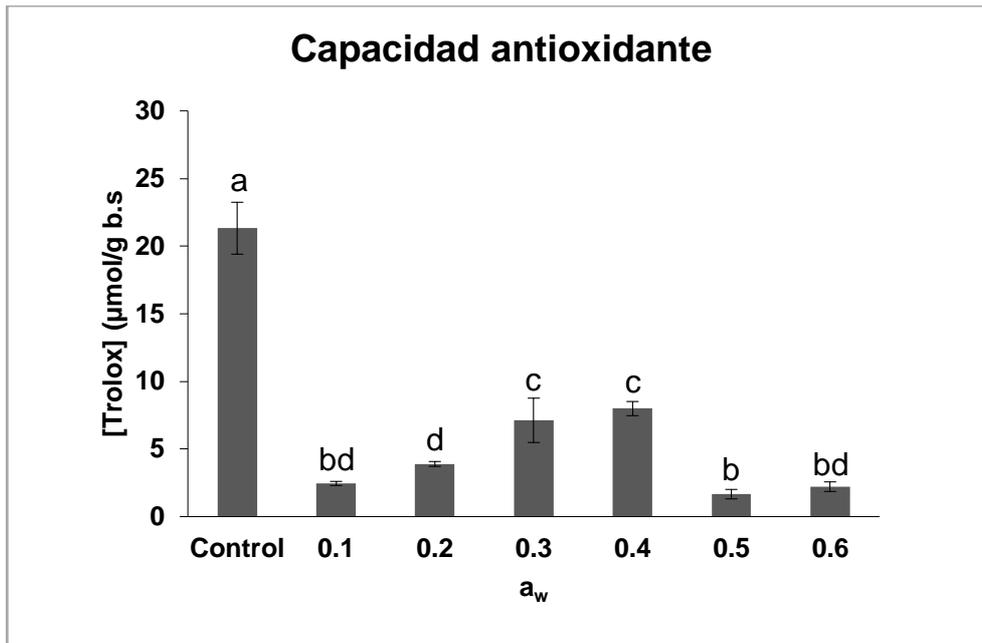
Respecto a la capacidad antioxidante, se obtuvieron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ), entre la muestra en fresco y la muestra control siendo dicha capacidad mayor en la muestra control (Tabla 6). Estos resultados como bien se explica en el apartado anterior, se deben a que durante la congelación se forman cristales de hielo capaces de romper la estructura celular y, por consiguiente, mejorar la extracción de los compuestos antioxidantes.

**Tabla 6.** Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de Trolox en la muestra en fresco y la muestra control. Datos expresados en  $\mu\text{mol Trolox/g}$  base seca.

Muestra	Trolox ( $\mu\text{mol/g}$ )
Fresco	$10,823^a \pm 1,215$
Control	$22,163^b \pm 1,996$

\*Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

En cuanto los resultados obtenidos en función de las distintas actividades de agua, se observó una disminución significativa ( $p < 0,05$ ) de la capacidad antioxidante pasados 3 meses de almacenamiento, independientemente de la distinta actividad de cada muestra (Figura 12). También se pudo apreciar un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) de la capacidad antioxidante a actividades de agua 0,3-0,4. La explicación y justificación de ello, quedan reflejadas en el apartado anterior, ya que se sigue una tendencia similar a la expuesta en el contenido en fenoles y taninos.



**Figura 12.** Valores promedio de la capacidad antioxidante de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Datos expresados en  $\mu\text{mol}$  de Trolox/ g en base seca.

\*Letras diferentes muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

#### 4.2.3. CAROTENOIDES

Respecto al contenido en carotenoides, la muestra control presentó valores significativamente mayores ( $p < 0,05$ ) que la muestra fresca (Tabla 7).

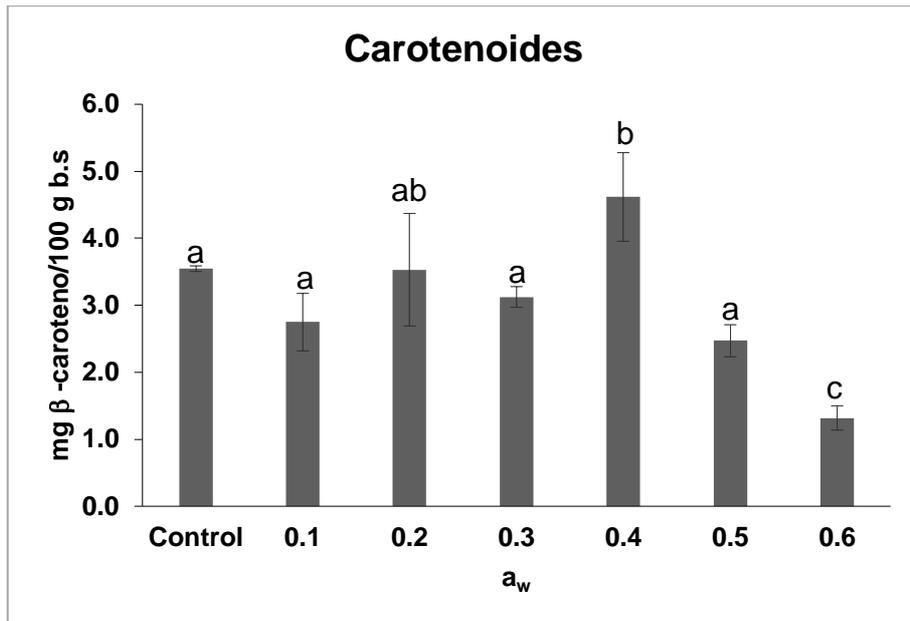
**Tabla 7.** Valores medios, desviación estándar y diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) de  $\beta$ -caroteno en la muestra en fresco y la muestra control. Datos expresados en  $\text{mg } \beta\text{-caroteno}/100 \text{ g}$  base seca.

Muestra	$\beta$ -caroteno (mg/g)
Fresco	$3,168^a \pm 0,135$
Control	$3,547^b \pm 0,042$

\*Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

Así pues, la liofilización causó cambios significativos ( $p < 0,05$ ) en el contenido en carotenoides entre la muestra en fresco y la muestra control. Estos resultados pueden ser debidos, tal y como se ha comentado para los compuestos fenólicos, porque la ruptura celular ocasionada durante la congelación de las muestras puede facilitar la extracción de los compuestos bioactivos.

En cuanto a los resultados obtenidos en el intervalo de  $a_w$  estudiado, se observó que las actividades de agua de 0,4 y 0,6, presentaron un aumento y disminución significativos ( $p < 0,05$ ) en el contenido en carotenoides respectivamente, si se comparan con el resto de muestras estudiadas (Figura 13). A partir de  $a_w$  de 0,5, dicha disminución fue más marcada a mayores contenidos de agua, como también se observó en pomelo (Moraga et al., 2012). Estos resultados coinciden además, con los estudios llevados a cabo en zanahoria, donde la tasa de degradación de los carotenoides fue mínima sobre el rango de actividad de agua de 0.31-0.54 (Lavelli et al., 2007).



**Figura 13.** Valores promedio de carotenoides de los destríos de caqui liofilizado equilibrado a las diferentes humedades relativas. Datos expresados en mg de  $\beta$ -caroteno/100 g en base seca.

\*Letras diferentes muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

## **5. CONCLUSIÓN**

Los resultados de este proyecto muestran que a pesar de que las muestras almacenadas a una humedad relativa no superior al 44% presentan mayor contenido en compuestos bioactivos, en comparación con las muestras almacenadas a humedades relativas entre el 11-23%, no serían aptas para su comercialización debido a su pérdida del estado vítreo y con ello, su carácter crujiente. La muestra almacenada a una humedad relativa del 11%, que garantiza el estado vítreo además de evitar un aumento en la tasa de reacciones de deterioro relacionadas con la pérdida de compuestos bioactivos, es la más apta para su comercialización.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Abugri, D. A., Tiimob, B. J., Apalangya, V. A., Pritchett, G., & McElhenney, W. H. (2013). Bioactive and nutritive compounds in Sorghum bicolor (Guinea corn) red leaves and their health implication. *Food Chemistry*, 138(1), 718-723.
- AOAC. (2000). Association of Official Analytical Chemists Method 934.06. *Journal of AOAC International*, Arlington, VA.
- Arnal, L., & Del Río, M. A. (2003). Removing astringency by carbon dioxide and nitrogen-enriched atmospheres in persimmon fruit cv. "Rojo brillante." *Journal of Food Science*, 68(4), 1516-1518.
- Arnal, L., & Río, M. a. (2004). Quality of persimmon fruit cv . Rojo brillante during storage at different temperatures. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2, 243–247.
- Bellini, E., Giordani, E. 1999. Il kaki. L'informatore Agrario 24. 61-66 pp.
- Bermejo, M.V. (1999). Seminario de liofilización. Valencia, España: Universidad De Valencia.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-320.
- CASUALFRUIT (2018). Visto el 28 de junio de 2018. (<http://casualfruit.com/la-gama-casual-fruit>)
- Caurie, M. (1970). A practical approach to water sorption isotherms and the basis for the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods, *Journal of Food Science & Technology*, 6, 85-93.
- COARVAL (2018). Visto el 9 de julio de 2018. (<http://www.coarval.com>)
- Chirife, J., & Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 — a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 13(3), 159-174.
- CRDO (2018). Visto el 19 de junio de 2018. (<http://www.agroambient.gva.es/es/web/desarrollo-rural/crdop-kaki-ribera-del-xuquer>)
- Deepa, N., Kaur, C., George, B., Singh, B., & Kapoor, H. C. (2007). Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annum* L.) genotypes during maturity. *LWT - Food Science and Technology*, 40(1), 121-129.
- Deshpande, S. S., Cheryan, M., & Salunkhe, D. K. (1986). Tannin analysis of food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 24(4), 401-449.
- Fang, Z., & Bhandari, B. (2011). Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chemistry*, 129, 1139-1147.
- FAOSTAT (2018). Visto el 1 de junio de 2018. (<http://www.fao.org/faostat/>)
- FEDACOVA (2018). Visto el 4 de julio de 2018. (<https://www.fedacova.org/tag/asociacion-espanola-del-kaki/>)
- Gordon, M., & Taylor, J. S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2(9), 493-500.
- Gorinstein, S., Zachwieja, Z., Folta, M., Barton, H., Piotrowicz, J., Zemser, M., Martín-Belloso, O. (2001). Comparative contents of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(2), 952–957.
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 81A(1), 89.
- Gülçin, I. (2012). Antioxidant activity of food constituents: An overview. *Archives of Toxicology*, 86(3), 345–391.
- Gündüz, K., & Özdemir, E. (2014). The effects of genotype and growing conditions

- on antioxidant capacity, phenolic compounds, organic acid and individual sugars of strawberry. *Food Chemistry*, 155, 298-303.
- Henderson, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 29-32.
- Hernández-Carrión, M. (2014). Obtención de ingredientes funcionales para la formulación de alimentos enriquecidos con extractos vegetales. Influencia del tratamiento de conservación sobre algunos compuestos bioactivos. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universitat Politècnica de València. 3-51 pp.
- Hernández Aranda, B. (1999). El cultivo del Kaki en la Comunidad Valenciana. *Cuadernos de Tecnología Agraria. Serie Fruticultura. Conselleria de Agricultura, Pesca y Alimentación. Generalitat Valenciana*, 3, 7-8.
- Hornero-Méndez, D., & Minguez-Mosquera, M. I. (2001). Rapid spectrophotometric determination of red and yellow isochromic carotenoid fractions in paprika and red pepper oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8), 3584-3588.
- Jung, S. T., Park, Y. S., Zachwieja, Z., Foltá, M., Barton, H., Piotrowicz, J., Gorinstein, S. (2005). Some essential phytochemicals and the antioxidant potential in fresh and dried persimmon. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 56(2), 105-113.
- KAKIFRUIT (2018). Visto el 19 de junio de 2018. (<http://kakifruit.com/persimon/>)
- Katekawa, M. E., & Silva, M. A. (2007). On the influence of glass transition on shrinkage in convective drying of fruits: A case study of banana drying. *Drying Technology*, 25(10-12), 1659-1666.
- Kaymak-Ertekin, F., & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Science and Technology*, 37(4), 429-438.
- Lavelli, V., Zanoni, B., & Zaniboni, A. (2007). Effect of water activity on carotenoid degradation in dehydrated carrots. *Food Chemistry*, 104(4), 1705-1711.
- Leong, S. Y., & Oey, I. (2012). Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 133(4), 1577-1587.
- Martínez-Monzó, J. (1998). Cambios físico-químicos en manzana "Granny Smith" asociados a la impregnación a vacío. Aplicaciones en Congelación. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.
- Martínez-Navarrete, N., Fito, P., Andrés, A., & Chiralt, A. (1998). *Termodinámica y cinética de sistema alimento entorno*. Valencia, España: Universitat Politècnica de Valencia.
- Mazza, G., Biliaderis, C. G., Figuerola, F., Muñoz, O., Estévez, A., Tobergte, D. R., & Curtis, S. (2013). La linaza como fuente de compuestos bioactivos para la elaboración de alimentos. *Agro Sur*, 36(5), 1302-1305.
- McGuire, R. G. (1992). Reporting of objective color measurements. *HortScience*, 27(12), 1254-1255.
- Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: Influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62, 315-321.
- Moraga, G., Talens, P., Moraga, M. J., & Martínez-Navarrete, N. (2011). Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *Journal of Food Engineering*, 106(3), 212-219.
- Moraga, G., Igual, M., García-Martínez, E., Mosquera, L. H., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Effect of relative humidity and storage time on the bioactive compounds and functional properties of grapefruit powder. *Journal of Food Engineering*, 112(3), 191-199.
- Mosquera, L. H., Moraga, G., de Córdoba, P. F., & Martínez-Navarrete, N. (2011). Water Content-Water Activity-Glass Transition Temperature Relationships of Spray-Dried Borjón as Related to Changes in Color and Mechanical Properties. *Food*

*Biophysics*, 6, 397-406.

Mosquera, L. H., Moraga, G., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47(2), 201–206.

Muzquiz, M., Varela, A., Burbano, C., Cuadrado, C., Guillamón, E., & Pedrosa, M. M. (2012). Bioactive compounds in legumes: Pronutritive and antinutritive actions. implications for nutrition and health. *Phytochemistry Reviews*, 11(2-3), 227-244.

Pérez-Burillo, S., Oliveras, M. J., Quesada, J., Rufián-Henares, J. A., & Pastoriza, S. (2018). Relationship between composition and bioactivity of persimmon and kiwifruit. *Food Research International*, 105(November 2017), 461–472.

Santos-Buelga, C., & Scalbert, A. (2000). Proanthocyanidins and tannin-like compounds - Nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 1094-1117.

Sobral, P. J. A., Telis, V. R. N., Habitante, A. M. Q. B., & Sereno, A. (2001). Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermochimica Acta*, 376(1), 83–89.

Telis, V. R. N., & Martínez-Navarrete, N. (2010). Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 744-751.

VALENCIAFRUITS (2018). Visto el 20 de junio de 2018. (<http://valenciafruits.com/la-cosecha-espanola-de-caqui-se-eleva-407-000-toneladas/>)

Van den Berg, C., & Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. *Water Activity: Influences on Food Quality*, 1–61.

Venir, E., Munari, M., Tonizzo, A., & Maltini, E. (2007). Structure related changes during moistening of freeze dried apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 81, 27-32.

Wu, R., Frei, B., Kennedy, J. A., & Zhao, Y. (2010). Effects of refrigerated storage and processing technologies on the bioactive compounds and antioxidant capacities of “Marion” and “Evergreen” blackberries. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 1253-1264.

Yamaguchi, M., & Uchiyama, S. (2003). Effect of carotenoid on calcium content and alkaline phosphatase activity in rat femoral tissues in vitro: the unique anabolic effect of beta-cryptoxanthin. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 26, 1188-1191.

Zhao, J. H., Liu, F., Wen, X., Xiao, H. W., & Ni, Y. Y. (2015). State diagram for freeze-dried mango: Freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition. *Journal of Food Engineering*, 157, 49–56.

Zou, B., Ge, Z., Zhu, W., Xu, Z., & Li, C. (2015). Persimmon tannin represses 3T3-L1 preadipocyte differentiation via up-regulating expression of miR-27 and down-regulating expression of peroxisome proliferator-activated receptor- $\gamma$  in the early phase of adipogenesis. *European Journal of Nutrition*, 54, 1333-1343.