

CAJAMAR
ADN Agro

Fichas de Transferencia

GRUPO
COOPERATIVO
CAJAMARcajamar
CAJA RURAL

Número: 005 Fecha: Septiembre 2014 | Líderes en el Negocio Agroalimentario

PARÁMETROS DE CALIDAD INTERNA DE HORTALIZAS Y FRUTAS EN LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA

Calidad proviene del latín *qualitas* que significa atributo, propiedad o naturaleza básica de un objeto, en la actualidad se asocia a grado de excelencia, superioridad o idoneidad para un uso particular, en definitiva se puede decir que un producto tiene calidad cuando supera o cumple unos valores normalizados establecidos que han sido valorados objetiva o subjetivamente.

Por esta razón al clasificar los atributos de calidad en esta ficha nos centraremos en caracteres internos que se refieren a las sensaciones percibidas por el consumidor como el dulzor, sabor, aroma, etc., los cuales son más difíciles de valorar. Estos parámetros definirían una calidad interna, aunque existen factores bióticos y abióticos que hacen variar las mismas y exige el conocimiento de dicha variación mediante el estudio y la realización de ensayos de los mismos.

Esta es la razón principal que nos mueve a publicar la segunda ficha de transferencia dedicada a parámetros de calidad interna, cuyo fin es que sirva para normalizar la medida y cuantificación de dichas variables.

PARÁMETROS QUE DETERMINAN LA CALIDAD INTERNA:

°BRIX O CONTENIDO TOTAL DE SÓLIDOS SOLUBLES

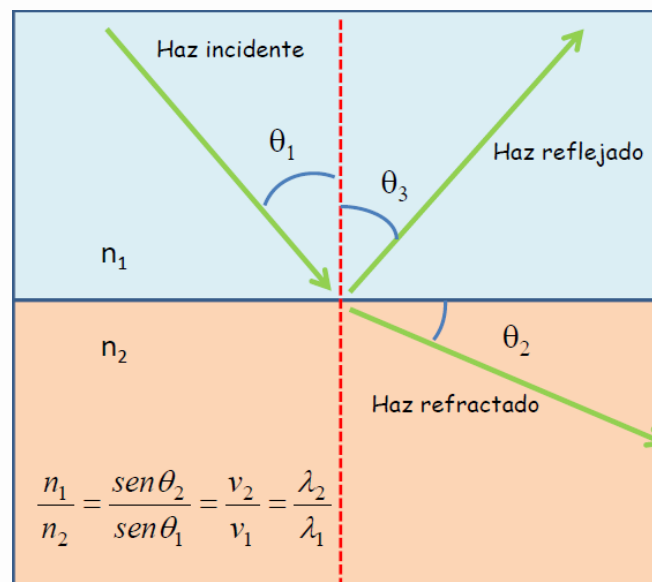
La escala Brix se utiliza en el sector de alimentos, para medir la cantidad aproximada de azúcares en zumos de fruta, vino o líquidos procesados dentro de la industria agroalimentaria ya que en realidad lo que se determina es el contenido de sólidos solubles totales, dentro de esta y centrándonos en la industria agrícola, los técnicos siempre hacen referencia al contenido de azúcares y se utiliza para hacer un seguimiento in situ en la evolución de la maduración de frutos y su momento óptimo de recolección.

La determinación se realiza por medio de un refractómetro, aparato que sirve para cuantificar el fenómeno físico de refracción, que consiste en el cambio de medios con distinto índice de propagación en función del cambio de dirección que sufre un rayo de luz al pasar oblicuamente de

Fichas de Transferencia

un medio a otro con distinto índice de propagación (Fig. 1), y se fundamenta en la medida del ángulo crítico que produce el fenómeno de reflexión total. La cantidad de desviación depende de la interacción del rayo incidente y de las densidades relativas de los dos medios: cuanto mayor es el ángulo del rayo y la diferencia de densidades, mayor es la refracción, todos los refractómetros tienen compensación automática de temperatura, para que dicho factor no interfiera en la variación que la misma provoca en la medida.

Figura 1: Fenómeno físico de refracción y reflexión y relaciones físicas entre los índices de propagación de medios ángulos de incidencia y refracción, velocidades y longitudes de onda



Este fenómeno de refracción puede cuantificarnos el contenido en sólidos solubles y es quizás a nivel de monitorización y seguimiento de frutos en cultivos el índice de calidad que más se utiliza.

Dentro de los sólidos solubles, los componentes más abundantes son los azúcares y los ácidos orgánicos y dentro del fruto existe una diferencia de concentración en función de la parte del mismo por ejemplo en un fruto de tomate existe mayor cantidad de azúcares en el exocárpico y mayor acidez en la parte interna del fruto, en la sandía pasa lo mismo, existe un gradiente desde el exterior hacia dentro, en el contenido de °Brix (Fig. 2), de esto se puede deducir que para definir un valor representativo del fruto es necesario obtener un zumo procedente de un licuado del mismo y posteriormente someterlo a una filtración (Fig. 1), para obtener el zumo sobre el cual medir con refractómetro, posteriormente aprovechar dicho zumo para la determinación de los otros parámetros de calidad interna, especialmente pH y acidez valorable.

Fichas de Transferencia

Figura 2: Gradiente en el contenido de °Brix en sandía. Si queremos medir in situ es recomendable hacerlo por la parte central del fruto, zona sombreada naranja. Si la determinación es en laboratorio se recomienda licuar una muestra que abarque dicho gradiente para tener una medida representativa de todo el fruto

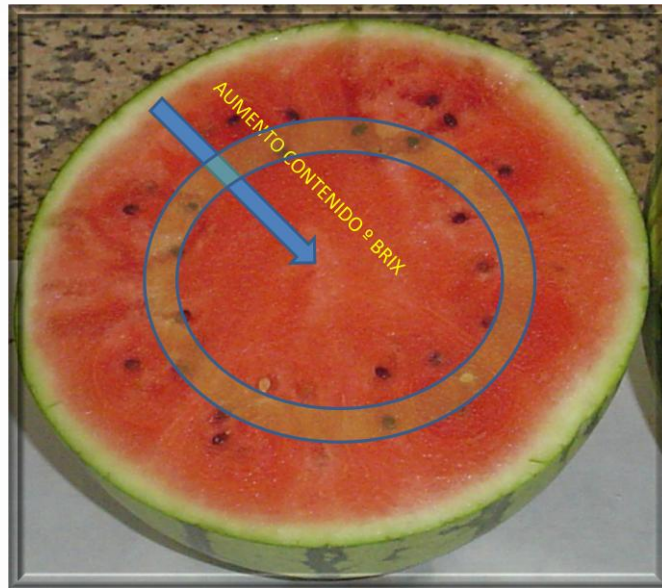


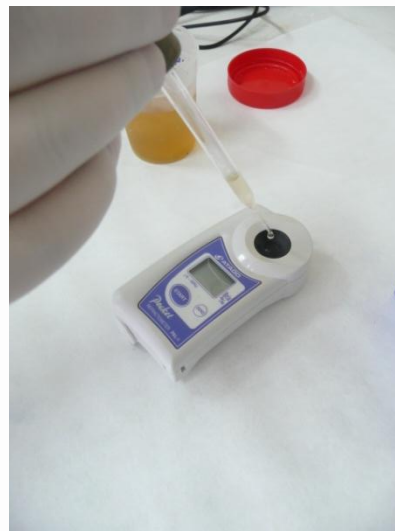
Imagen 1: Filtración de licuados de frutos sobre el cual se realizan las determinaciones de parámetros de calidad interna, °Brix, pH y acidez valorable



Fichas de Transferencia

La concentración en sólidos solubles se expresa en °Brix que originalmente es una medida de densidad (1 grado Brix es la densidad de una disolución de sacarosa al 1 % peso y a esta le corresponde un índice de refracción, de esta manera se establece la correspondencia entre porcentaje de sólidos solubles y grados Brix).

Imagen 2: Refractómetro digital modelo Atago Pal 1. Este modelo es portátil, de bolsillo y de bajo coste



El refractómetro que se usa en la determinación de grados Brix puede ser de tipo digital (Img. 2). Es de uso sencillo en el que se realiza el blanco colocando unas gotas de agua destilada en la lente y pulsando el botón “zero”, se limpia con un papel, se añade unas gotas del zumo que queremos determinar y pulsamos el botón “start”. El refractómetro digital nos dará la medida directamente en la pantalla.

También son muy utilizados los refractómetros manuales (Img. 3), la óptica es precisa y la determinación se realiza echando unas gotas del zumo de la hortaliza si es muestra licuada en laboratorio o fruto si la determinación se realiza in situ.

Fichas de Transferencia

Imagen 3: Refractómetro manual. Este modelo es portátil y de bajo coste. Detalle de la medida en la interfase clara y oscura que se forma



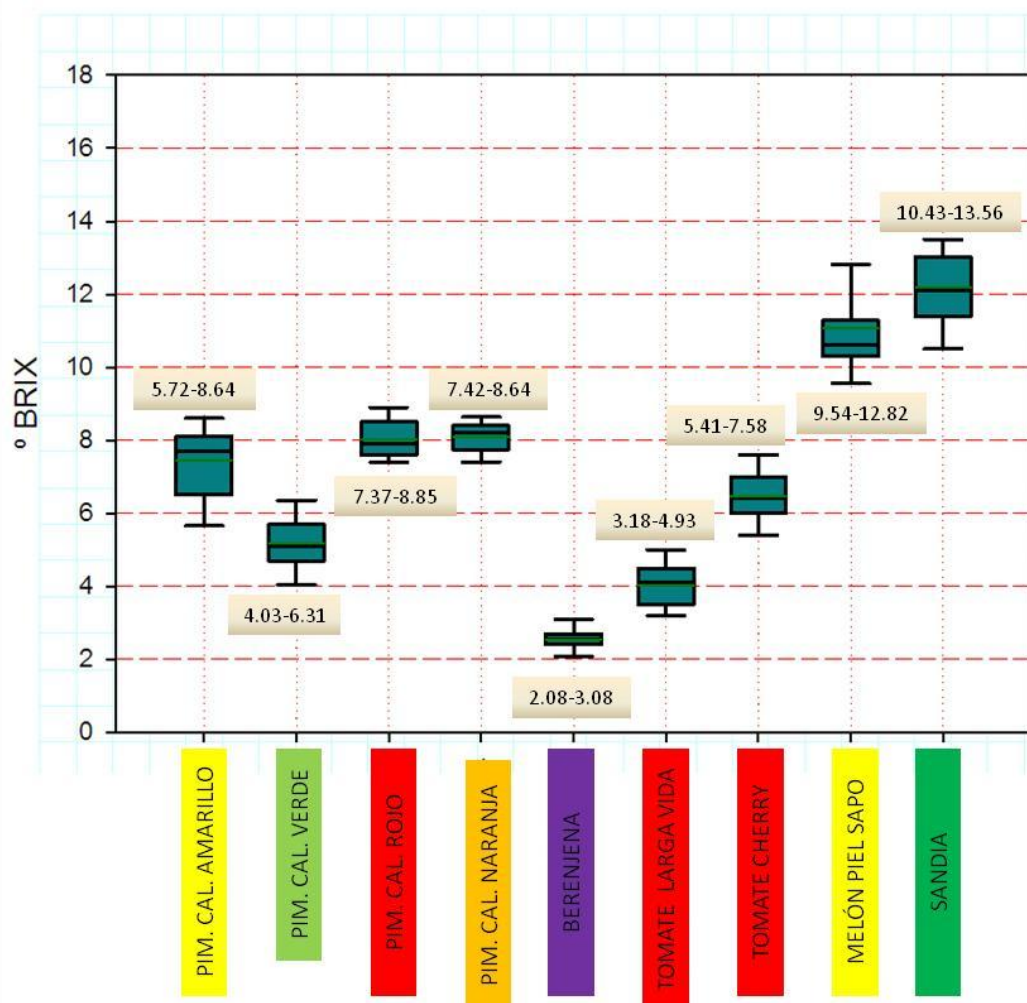
Para medir con el refractómetro manual, limpiar y secar cuidadosamente la tapa y el prisma antes de comenzar la medición. Ponga 1 - 2 gotas de la muestra en el prisma, al cerrar la tapa, y se reparte homogéneamente entre la tapa y el prisma. Puede utilizar una pipeta para poner la prueba sobre el prisma principal. Evite que se formen burbujas de aire, ya que esto podría tener un efecto negativo en el resultado de medición. Moviéndolo ligeramente la tapa conseguirá repartir más homogéneamente el fluido de prueba. Sostenga el refractómetro bajo la luz solar, podrá ver la escala a través del ocular. El valor se podrá leer entre el límite claro / oscuro. Girando el ocular podrá ajustar / precisar la escala. Limpiar y secar cuidadosamente el prisma y la tapa después de cada medición para evitar que queden restos que pudieran afectar a futuras mediciones. Para ver la interfase de forma clara y leer en la escala procurar orientar a la luz de forma correcta, en condiciones de poca luminosidad la interfase no se vera de forma clara al estar el fenómeno de la reflexión total minimizado por falta de haces luminosos.

En la gráfica 1, presentamos valores de referencia obtenidos de nuestros ensayos teniendo en cuenta una matriz muestral de al menos 100 datos por cultivar. En el mismo se representa el rango de valores, la mediana y la distribución de los percentiles al 25 y 75 %, para hacernos una idea de la homogeneidad en la matriz muestral de cada cultivar, y para entender esto, diremos que cuanto mayor sea la caja representada mayor dispersión de datos en los diferentes ensayos históricos del mismo cultivar y la raya central oscura representa la mediana de manera que si la

Fichas de Transferencia

caja es más ancha por la parte inferior la mayoría de muestras se acumulan en el percentil del 25 % y si lo es por la superior en el percentil del 75 %.

Gráfica 1: Valores de referencia de °Brix en pimiento california amarillo, verde, rojo, naranja, berenjena, tomate larga vida, cherry, melón y sandía

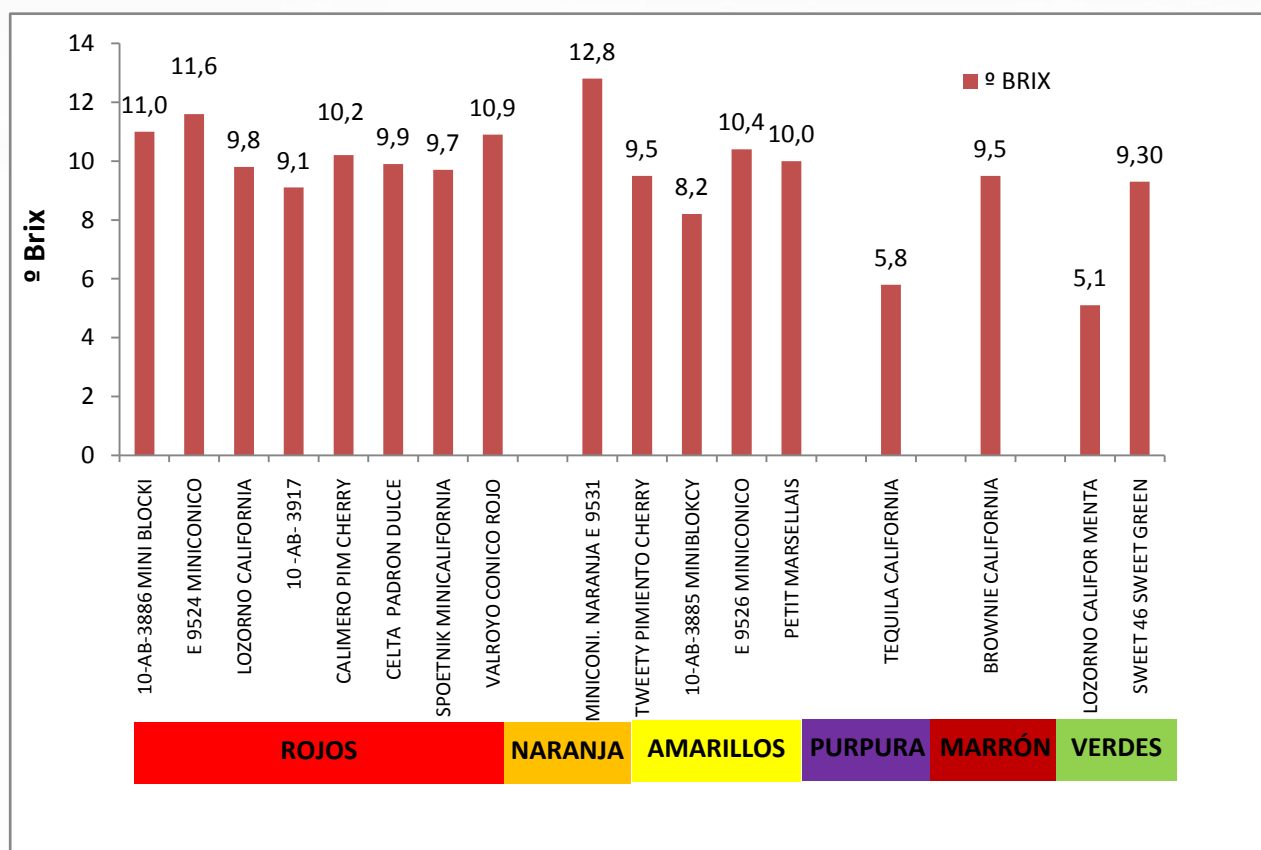


También quisiéramos destacar los valores de referencia de tomate raf que serian (8,33 - 8,69), el motivo de no ponerlos es el tamaño muestral tan pequeño que tenemos por ahora.

En la gráfica 2 vemos los valores de especialidades de pimientos, estos aparecen aparte porque son valores de tamaño muestral menor, ya que han sido realizados para un ensayo concreto.

Fichas de Transferencia

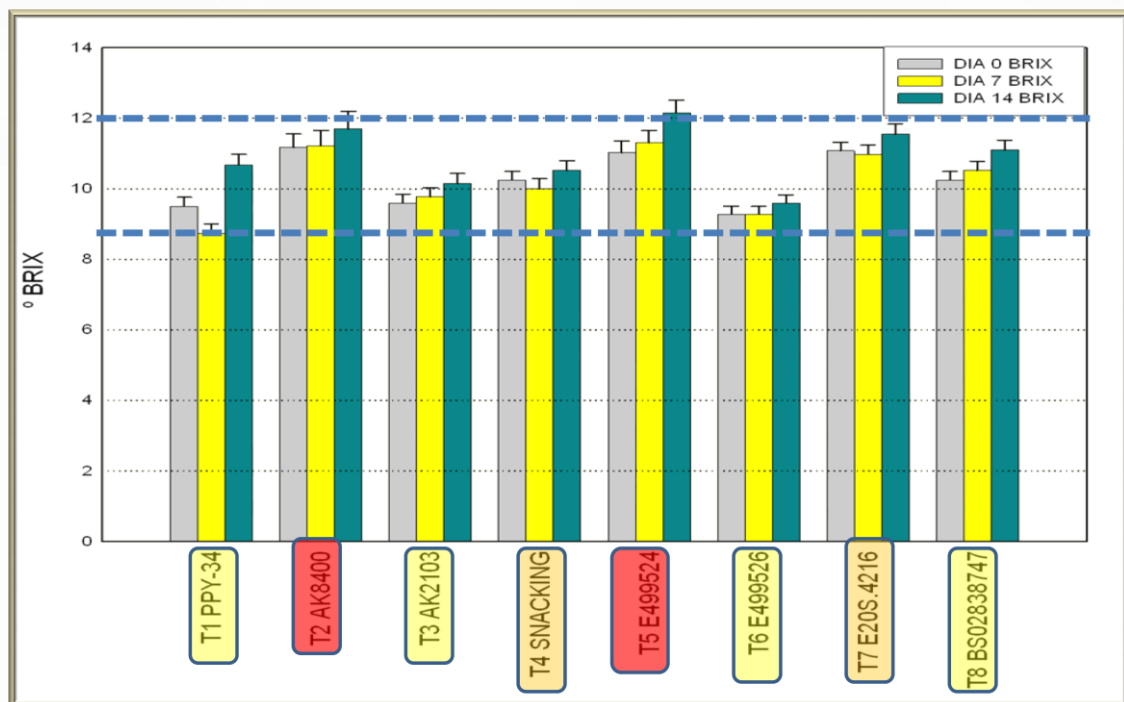
Gráfica 2: Valores de referencia de °Brix en especialidades de pimientos



En la gráfica 3 aparecen valores de referencia de °Brix de otro ensayo en pimientos snack, en el que quizás lo destacable sea el hecho de ver que dicho parámetro también se puede ver afectado por las condiciones de conservación. Para cada cultivar aparecen los valores de °Brix en el día 0 (momento de recolección), a los 7 días de conservarse en cámara a 9 °C y 90 % de humedad relativa y a los 14 días que corresponden a los siguientes 7 días de sacarlo de cámara y conservarlos a temperatura ambiente simulando el lineal comercial.

Fichas de Transferencia

Gráfica 3: Evolución °Brix en calidad en tres periodos día 0 (momento de recolección) a 7 días en cámara a 9 °C y 90 % HR y hasta 14 días a temperatura ambiente simulando lineal comercial



En cuanto a valores de referencia en °Brix en frutas hemos trabajado con níspero que oscila entre 7,2 y 11,35, uva (14 - 16). Y luego en bibliografía en valores promedio tenemos lechuga (4), mango (12).

ACIDEZ ACTIVA- pH

Quizás se pueda considerar la medida potenciométrica más importante utilizada en la industria agroalimentaria y sirve para cuantificar la concentración de H_3O^+ , existente en el zumo obtenido del licuado del fruto, que se puede considerar la acidez activa. Esto se puede relacionar con el contenido de ácidos presentes, la capacidad de proliferación microbiana en conservación (valores bajos permitirán una vida de anaquel más amplia) puesto que actuará a nivel fisiológico en el fruto como barrera fisiológica natural frente a la acción microbiana.

Para su determinación se utiliza el electrodo selectivo de vidrio más utilizado que es el de la determinación de pH. Un electrodo de pH debe calibrarse antes de ser utilizado y debe volverse a calibrar cada dos horas en caso de uso continuo. Para su calibración normalmente existe la posibilidad de utilizar dos patrones aunque disponemos de tres (4, 7 y 9), teniendo en cuenta que

Fichas de Transferencia

calibraremos el electrodo para que comprenda los valores del pH de la solución problema, normalmente todos tienen compensación automática de temperatura.

Imagen 4: pH-metro de laboratorio



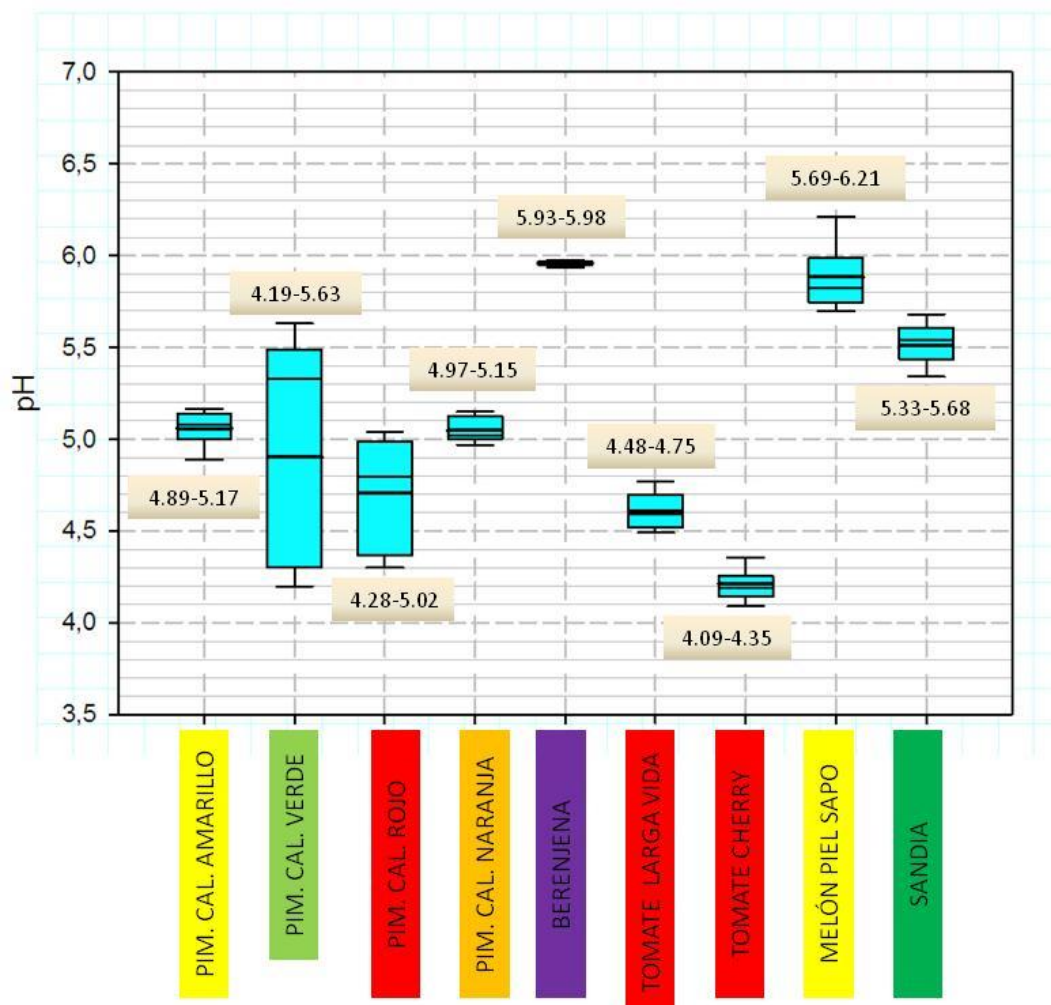
En la gráfica 4, presentamos valores de referencia obtenidos de nuestros ensayos históricos, teniendo en cuenta una matriz muestral de al menos 100 datos por cultivar, la razón de esto es simple los valores de estos parámetros se ven afectados por diversos factores especialmente el manejo agronómico y las condiciones climáticas, luego si queremos valor representativo de un determinado cultivar habrá que caracterizarlo en diferentes condiciones para poder obtener un valor de referencia. El siguiente paso para la definición perfecta del valor de referencia, es estudiar la estadística de la mezcla de varias matrices grupales de estas características.

Con respecto a la evolución del parámetro a lo largo del ciclo de cultivo, se puede concluir en los diferentes ensayos llevados a cabo que no presenta variaciones importantes que generen diferencias significativas entre muestreos a lo largo del ciclo de cultivo.

Con respecto a valores promedio de otras frutas y hortalizas tenemos: calabaza (5), naranja (4), uva (4), níspero (3,25), fresa (3,5), zanahoria (5,5). Pero evidentemente necesitan de una caracterización con mayor profundidad, para establecer el rango de variabilidad correspondiente.

Fichas de Transferencia

Gráfica 4: Valores de referencia de pH en pimiento california amarillo, verde, rojo, naranja, berenjena, tomate larga vida, cherry, melón y sandía



ACIDEZ VALORABLE TOTAL

Determina la concentración total de ácidos contenidos en un alimento, hortaliza o fruto. Se determina mediante una volumetría ácido-base (determina los ácidos solubles como cítrico, málico, láctico, oxalacético, succínico, glicérico, fosfórico, clorhídrico, fumárico, galactourónico, glicérico, tartárico, etc). Los ácidos influyen en el sabor de los alimentos (aspereza), el color, la estabilidad microbiana y en la calidad de conservación, y se determina por medio de una volumetría ácido-base usando como base NaOH 0,1 N y fenolftaleína como indicador. La valoración ácido-base consiste en la determinación de la concentración de un ácido o una base,

Fichas de Transferencia

mediante la adición de un volumen exactamente medido de base o de ácido de concentración conocida (agente valorante). El punto de equivalencia de una valoración se define teóricamente como el punto en el cual la cantidad de valorante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia objeto de la determinación. En este punto de equivalencia, el número de equivalentes de la sustancia a valorar será igual al número de equivalentes de sustancia valorante:

En el punto de equivalencia, se cumple:

$$V_{base} * N_{base} = N^{\circ} \text{ de equivalentes de base}$$

$$V_{ácido} * N_{ácido} = N^{\circ} \text{ de equivalentes de ácido}$$

$$V_{Base} * N_{Base} = V_{ácido} * N_{ácido}$$

En el punto de equivalencia se produce un cambio brusco del pH. Por ello, este punto puede detectarse utilizando un pH-metro o mediante el empleo del indicador adecuado.

El procedimiento se realiza añadiendo una cantidad conocida de zumo (10 mL) medidos exactamente con micropipeta a 50 mL de agua destilada medidos aproximadamente con probeta y unas gotas de fenolftaleína.

Esta disolución se valora con NaOH 0,1 N que se enrasa en la bureta y se deja caer gota a gota hasta viraje del indicador (de transparente a rosa) y se anota el volumen gastado.

Imagen 5: titrador semi automatico para valoración de acidez

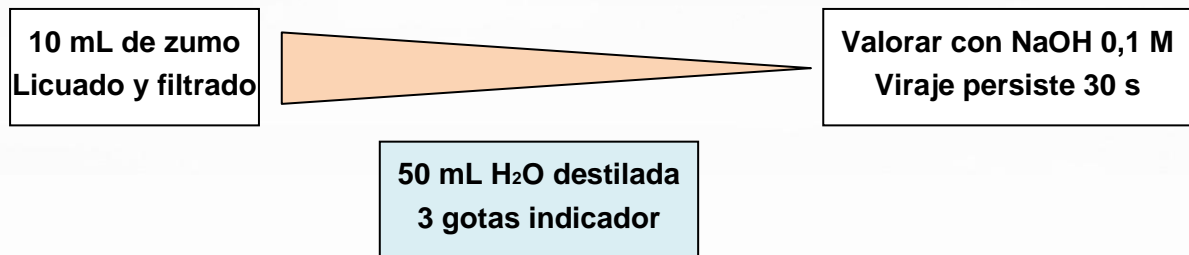


Imagen 6: detalle de la valoración ácido-base de la acidez

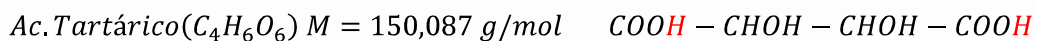
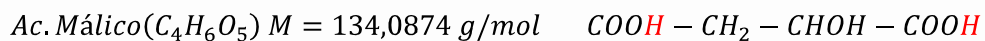
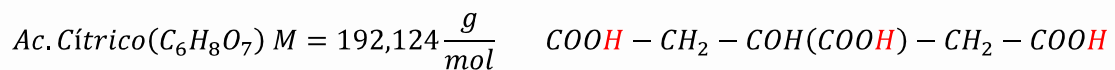


Fichas de Transferencia

Figura 3: Diagrama esquemático para realizar una volumetría ácido-base para la determinación de la acidez valorable en zumos de frutas y hortalizas



Una consideración importante es que a la hora de expresar el resultado se suelen utilizar tres ácidos característicos dependiendo de su mayor contenido en las diferentes frutas y hortalizas, estos son ácido cítrico, málico y tartárico.



El procedimiento de cálculo es el indicado a continuación dependiendo del ácido utilizado. Los datos se pueden presentar en g ácido/L zumo o en %:

$$\frac{g. \text{Ac. Cítrico}}{L} = \frac{0.1 \frac{eq}{L} * V_{\text{titulación}}(mL) * \frac{1L}{1000mL} * \frac{192,124 \text{ g}}{3 \text{ eq}}}{10 \text{ mL zumo} * \frac{1L}{1000mL}} = V_{\text{titulación}} * 0,64$$

$$\frac{g. \text{Ac. Málico}}{L} = \frac{0.1 \frac{eq}{L} * V_{\text{titulación}}(mL) * \frac{1L}{1000mL} * \frac{134,087 \text{ g}}{2 \text{ eq}}}{10 \text{ mL zumo} * \frac{1L}{1000mL}} = V_{\text{titulación}} * 0,67$$

Fichas de Transferencia

$$\frac{g. Ac. Tartárico}{L} = \frac{0,1 \frac{eq}{L} * V_{titulación} (mL) * \frac{1L}{1000mL} * \frac{150,087 g}{2 eq}}{10 mL zumo * \frac{1L}{1000mL}} = V_{titulación} * 0,75$$

$$\% Ac. Cítrico = \frac{0,1 \frac{eq}{L} * V_{titulación} (mL) * \frac{1L}{1000mL} * \frac{192,124 g}{3 eq}}{10 mL zumo} * 100 = V_{titulación} * 0,064$$

$$\% Ac. Málico = \frac{0,1 \frac{eq}{L} * V_{titulación} (mL) * \frac{1L}{1000mL} * \frac{134,087 g}{2 eq}}{10 mL zumo} * 100 = V_{titulación} * 0,067$$

$$\% Ac. Tartárico = \frac{0,1 \frac{eq}{L} * V_{titulación} (mL) * \frac{1L}{1000mL} * \frac{150,087 g}{2 eq}}{10 mL zumo} * 100 = V_{titulación} * 0,075$$

En la siguiente tabla (1) se presentan las formulas simplificadas siempre que el volumen de zumo sea de 10 mL, y los ácidos mayoritarios para expresar la medida en diferentes frutas y hortalizas características.

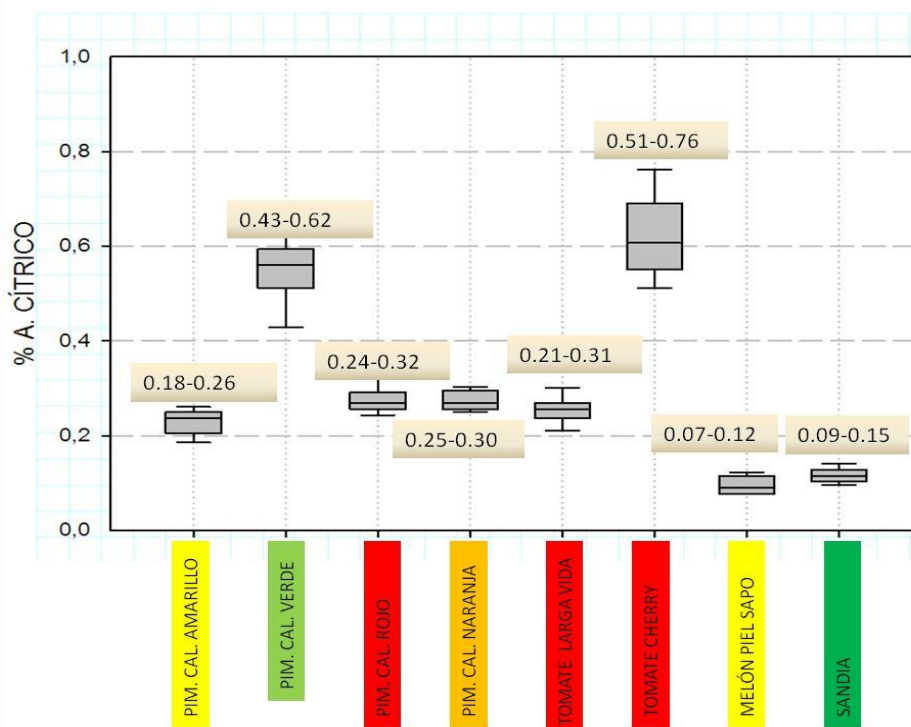
Tabla 1: Formulas de cálculo en acidez valorable en g L⁻¹ y %, y clasificación de frutas y hortalizas para cuantificar su valor en función del ácido mayoritario

| Ácido | % Ácido | g Ácido L ⁻¹ | |
|------------------|--------------------------|-------------------------|---|
| Cítrico | V _{tit} * 0,064 | V _{tit} * 0,64 | Tomate, pimiento, cítricos, fresa, arándano, judía, etc. |
| Málico | V _{tit} * 0,067 | V _{tit} * 0,67 | Manzana, melocotón, pera, zanahoria, ciruela, patata, guisante, albaricoque, etc. |
| Tartárico | V _{tit} * 0,075 | V _{tit} * 0,75 | Uva, aguacate, etc. |

Fichas de Transferencia

En el siguiente gráfico (Graf. 5) presentamos valores de referencia obtenidos de nuestros ensayos teniendo en cuenta una matriz muestral de al menos 100 datos por cultivar.

Gráfica 5: Rango de valores de referencia en acidez en % Ac. Cítrico, para cultivares de pimiento, tomate, melón y sandía

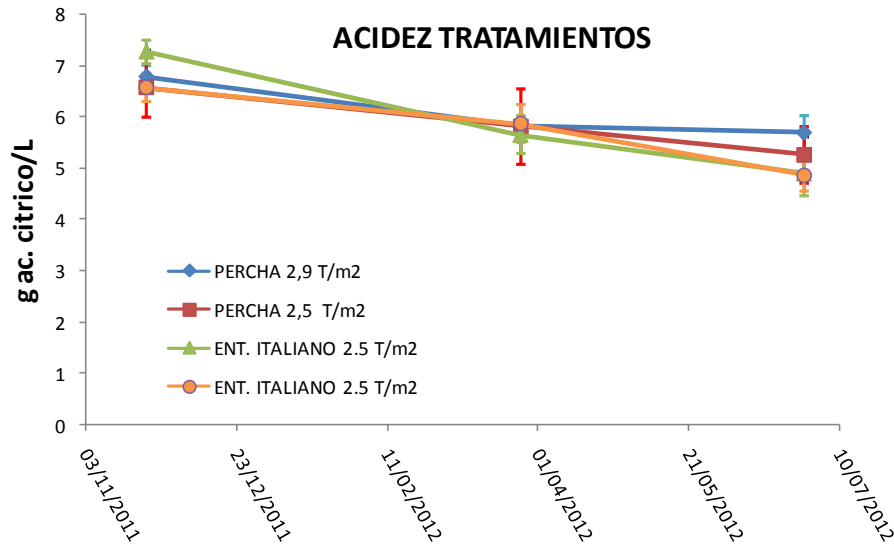


En otros cultivos una referencia aproximada puede ser (todos los valores expresados en %): níspero (0,8 – 1,8), papaya (0,2), fresa (0,7).

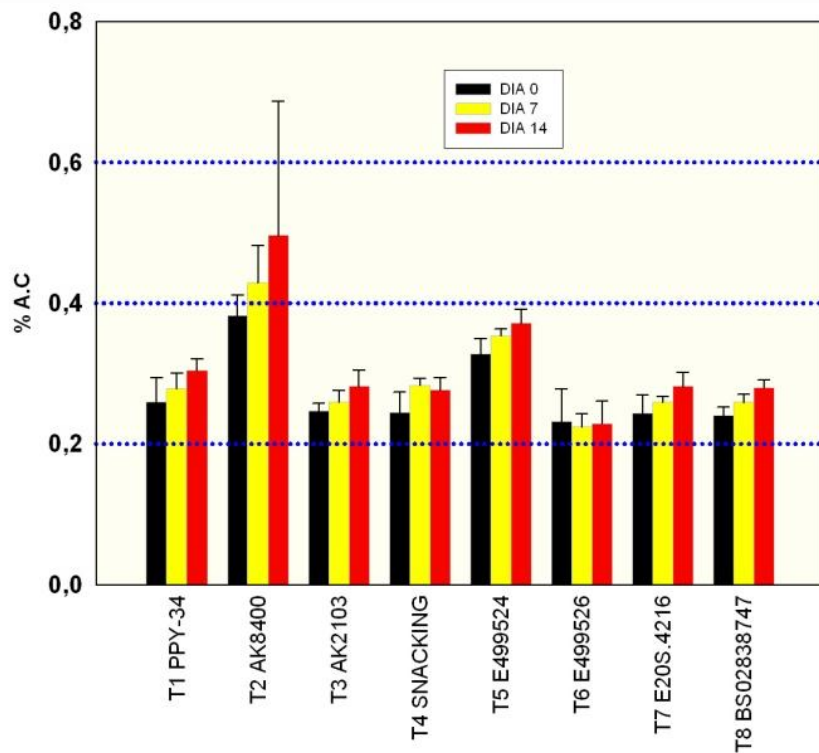
Otra consideración importante y a tener en cuenta es la evolución de dicho parámetro durante el ciclo de cultivo y en poscosecha. En la gráfica 6 a) vemos que el valor decrece a medida que avanza el ciclo de cultivo (tomate cherry con diferentes sistemas de descuelgue) pero en la gráfica 6 b) que es el caso de especialidades de minipimientos el valor aumenta a medida que aumenta el periodo de conservación.

Fichas de Transferencia

Gráfica 6 a) Evolución de acidez (g A. Cítrico) en tomate cherry en diferentes sistemas de descuelgue



Gráfica 6 b) Evolución de acidez de especialidades de minipimentos en poscosecha estándar a 7 días en cámara y hasta día 14 a temperatura ambiente



CONTENIDO DE HUMEDAD O SÓLIDOS TOTALES (MATERIA SECA)

La determinación del contenido de humedad en la industria agroalimentaria es un factor importante en la calidad de frutas y hortalizas ya sean frescas y quizás cobre mayor importancia al hablar de las mismas pero procesadas e influye decisivamente en la conservación y en el deterioro de los frutos. La determinación de contenido en materia seca es también muy importante a la hora de calcular los demás sustituyentes de frutas y hortalizas sobre materia seca, que es una base uniforme y menos variable que el peso fresco. Todas las frutas y hortalizas contienen agua como componente mayoritario que oscila entre un 60 % y 96 %. Los métodos más utilizados son los métodos de secado, se calcula el porcentaje en agua por la pérdida en peso debida a su eliminación por calentamiento bajo condiciones normalizadas. Aunque estos métodos dan buenos resultados que pueden interpretarse sobre bases de comparación, es preciso tener presente que a) algunas veces es difícil eliminar por secado toda la humedad presente; b) a cierta temperatura el alimento es susceptible de descomponerse, con lo que se volatilizan otras sustancias además de agua, y c) también pueden perderse otras materias volátiles aparte de agua. (Kirk *et al*, 1996)

La determinación de secado en estufa se basa en la pérdida de peso de la muestra por evaporación del agua del fruto a una determinada temperatura hasta peso constante.

El principio operacional del método de determinación de humedad utilizando estufa y balanza analítica, incluye la preparación de la muestra, pesar la muestra fresca, a continuación secarla en estufa y finalmente pesar la muestra seca.

Es importante tener en cuenta una serie de consideraciones, y es que el secado de frutos normalmente se realiza a 70 °C, es mejor una estufa de aire forzado para favorecer la evaporación en la superficie de fruto.

A continuación se presenta una tabla de referencia de valores promedio en el contenido de humedad de hortalizas típicas y por ende del contenido en materia seca (100 - % humedad). Los valores corresponden a calabacín, pepino, pimiento california rojo, pimiento italiano rojo, verde, brócoli, berenjena, tomate cherry, larga vida y raf.

Tabla 2: Masa de agua por cada 100 gramos de fruto en tomate cherry, larga vida y raf

| HORTALIZA | % AGUA |
|--------------------------|--------------|
| CALABACÍN | 89,00 ± 2,10 |
| PEPINO | 95,93 ± 0,18 |
| PIMIENTO CALIFORNIA ROJO | 89,22 ± 1,20 |
| PIMIENTO ITALIANO ROJO | 89,30 ± 1,34 |
| PIMIENTO ITALIANO VERDE | 91,51 ± 0,75 |

Fichas de Transferencia

Tabla 2: Masa de agua por cada 100 gramos de fruto en tomate cherry, larga vida y raf

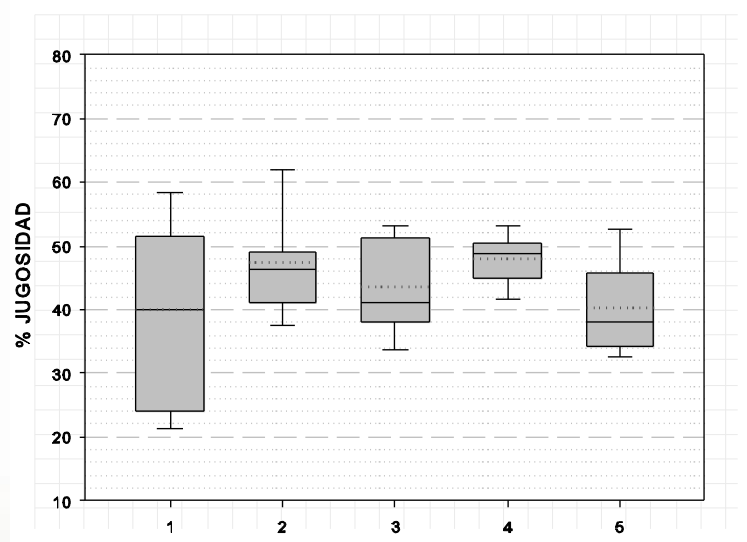
| HORTALIZA | % AGUA |
|-------------------|--------------|
| BRÓCOLI | 94,40 ± 1,75 |
| BERENJENA | 92,50 ± 0,78 |
| TOMATE CHERRY | 94,14 ± 0,14 |
| TOMATE LARGA VIDA | 93,28 ± 0,82 |
| TOMATE RAF | 90,18 ± 1,40 |

Luego de forma general tenemos que del 70 al 80 % (haba, patata, etc.) Del 80 al 85 % humedad (uva, higo, manzana, etc.) y del 85 al 96 % (remolacha, nabo, lechuga, etc.).

JUGOSIDAD

Este parámetro nos informa acerca del contenido de zumo que tiene un determinado fruto. Expresa el valor en tanto por ciento del cociente entre la masa de zumo obtenida tras el proceso de licuado y la masa total de fruto para preparar el mismo.

Gráfica 7: Valores promedio de jugosidad en caja 1 (tomate), caja 2 (pimiento), caja 3 (melón), caja 4 (sandía) y caja 5 (pepino)



Fichas de Transferencia

INDICE DE MADUREZ

Es un parámetro indirecto determinado a partir de la cuantificación del contenido total de sólidos solubles y la acidez valorable. Pero su importancia es grande ya que puede ser un indicativo bastante preciso para determinar la calidad organoléptica de frutos, es decir, conociendo su valor podemos estimar el sabor de un determinado fruto o como nos alejamos del mismo. También puede ser muy interesante en la evolución postcosecha de la calidad de frutos.

Expresa la relación entre el contenido de sólidos totales solubles (°Brix) y la acidez, la forma de expresarlo la podemos ver en tabla 3.

Tabla 3: Expresión del IM, teniendo en cuenta la forma de expresar la acidez en % y g L⁻¹

| IM= Proporción Azúcar / Ácido | °Brix / % Ácido |
|-------------------------------|--|
| IM= Proporción Azúcar / Ácido | $(\text{°Brix} \cdot 10) / (\text{g Ácido} \cdot \text{L}^{-1})$ |

Aunque en bibliografía este índice también aparece expresado como $(\text{meq NaOH} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}) / \text{°Brix}$, para su interpretación hay que ser conscientes de como se ha realizado la proporción para comparar datos, lo que sí es cierto es que todas las relaciones deben estar corregidas por constantes para que el valor de comparación siempre sea el mismo.

Miguel Ángel Domene Ruiz

Mariló Segura Rodríguez

Negocio Agroalimentario y Cooperativo

madomene@fundacioncajamar.com