DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, EL ENVASE Y LA ATMÓSFERA EN LA CONSERVACIÓN DE UVAS PASAS Y DE ALBARICOQUES DESHIDRATADOS.

GONZALO MIRANDA ALONSO

UNIVERSITAT DE VALENCIA Servei de Publicacions 2004 Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a Valencia el día 10 de Març de 2004 davant un tribunal format per:

- D. Antonio Aucejo Pérez
- D^a. María Del Val Bermejo Sanz
- D. José Bon Corbín
- D. Joaquín Cuquerella Cayuela
- D^a. Amparo Cháfer Ortega

Va ser dirigida per: D. Ángel Berna Prats

D. Antonio Mulet Pons

©Copyright: Servei de Publicacions Gonzalo Miranda Alonso

Depòsit legal: I.S.B.N.:84-370-5961-5 Edita: Universitat de València Servei de Publicacions C/ Artes Gráficas, 13 bajo 46010 València Spain Telèfon: 963864115 Universitat de València

Departament D'Enginyeria Química.



INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, EL ENVASE Y LA ATMÓSFERA EN LA CONSERVACIÓN DE UVAS PASAS Y DE ALBARICOQUES DESHIDRATADOS.

TESIS DOCTORAL Gonzalo Miranda Alonso Valencia, 2003

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA departament d'enginyeria química.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, EL ENVASE Y LA ATMÓSFERA EN LA CONSERVACIÓN DE UVAS PASAS Y DE ALBARICOQUES DESHIDRATADOS.

Memoria presentada por

Gonzalo Miranda Alonso

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Valencia, 25 de Noviembre de 2003

D. ANGEL BERNA PRATS, PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA Y D. ANTONIO MULET PONS, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

CERTIFICAN: que la memoria titulada "Influencia de la temperatura, el envase y la atmósfera en la conservación de uvas pasas y de albaricoques deshidratados", que para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas presenta D. Gonzalo Miranda Alonso, realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia y de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, cumple las condiciones adecuadas para su aceptación como Tesis Doctoral, por lo que

AUTORIZAN: al interesado a su presentación en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia.

Y para que conste a los efectos oportunos, presentamos la referida memoria, firmando el presente certificado en Valencia a 25 de Noviembre de 2003.

Fdo.: Dr. D. Angel Berna Prats

Fdo.: Dr. D. Antonio Mulet Pons

Fdo.: D. Gonzalo Miranda Alonso

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia, así como en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia bajo la dirección del Dr. D. Ángel Berna Prats y el Dr. D. Antonio Mulet Pons, a quienes quiero expresar mi más sincero y afectuoso agradecimiento por su inestimable y permanente apoyo, que ha hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

También quiero agradecer al Dr. José Bon, del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, por su infatigable ayuda, que en todo momento he tenido.

Asimismo quiero agradecer su desinteresada colaboración a la Dra. Nieves Sanjuán del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, a la Dra. M^a del Val Bermejo del Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica y a la Dra. Amparo Cháfer del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia.

Gracias también al Dr. José García Reverter y a la Dra. Susana Aucejo, del Instituto Tecnológico Agroalimentario, AINIA, por la ayuda que me han prestado.

Por último quiero agradecer a mis padres por el ánimo y el apoyo que siempre me han dado para conseguir este objetivo. Un recuerdo muy especial en memoria de mi padre.

A mis padres

ÍNDICE

	pág
1. RESUMEN	21
2. INTRODUCCIÓN	
2.1. <u>ALIMENTOS DESHIDRATADOS. PROCESOS DE ELABORACIÓN</u>	32
2.1.1. INTRODUCCIÓN	32
2.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS DESHIDRATADOS	33
2.1.3. EFECTOS DEL PROCESADO EN LA CALIDAD	34
2.1.4. PROCESO DE SECADO DE LOS PRODUCTOS HORTOFRUTÍCOLAS.	36
2.1.4.1. Objetivo de la operación de secado	36
2.1.4.2. Tratamientos previos al secado	37
2.1.4.3. Transferencia de calor y de materia	41
2.1.4.4. Técnicas de secado	43
2.2. ENVASADO DE LOS PRODUCTOS AGROALIMENTARIOS	45
2.2.1. MATERIALES DE ENVASADO	46
2.2.2. ATMÓSFERAS DE ENVASADO	49
2.3. ESTABILIDAD DE LOS PRODUCTOS AGROALIMENTARIOS	50
221 VIDA ÚTH	52
2.3.1. VIDA UTIL 2.3.2 CINÉTICAS DE DETEDIODO DE LA CALIDAD	52
2.3.2. CINETICAS DE DETERIORO DE LA CALIDAD	55
2.3.2.1. Velocidad de reacción	56
2.3.2.2.1. Variación de la concentración con el tiempo para reacciones elementales	56
2.3.2.2.2. Variación de la concentración con el tiempo para reacciones no elementales	58
2.3.3. PARDEAMIENTO	59
2.3.3.1. Pardeamiento enzimático	59
2.3.3.2. Pardeamiento no enzimático	61
2.3.4. FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD	63
2.3.4.1. pH	63
2.3.4.2. Contenido en dióxido de azufre	64
2.3.4.2.1. Métodos de sulfitado	65
2.3.4.2.2. Tipos de combinación del SO ₂	66

Índice

2	2.3.4.2.3.	Inhibición del pardeamiento por SO ₂	67
2	2.3.4.2.4.	Mecanismos de pérdida de SO ₂	68
2.3.4	.3. Hun	nedad y actividad de agua	70
2	2.3.4.3.1.	Relación entre temperatura de transición vítrea y actividad de agua	70
2	2.3.4.3.2.	Procesos de deterioro dependientes de la humedad y de la actividad de agua	72
2	2.3.4.3.3.	Isotermas de sorción	73
2.3.4	.4. Temp	eratura de almacenamiento	76
2.3.5.	EVOL	UCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD	77
2.3.5	.1. Con	ıposición	77
2.3.5	.2. Colo)r	79
2.3.5	.3. Text	tura	81
2.4. <u>SITUA</u> <u>ALIME</u>	CIÓN 7 NTOS	<u>FECNOLÓGICA DE LA CONSERVACIÓN DE</u>	83
3. OBJET	IVOS		85
4. MATEI	RIALES	Y MÉTODOS	
11 MATEI		MA	80
4.2 MATEI	RIAL DE	ENVASADO	91
4.3 FOUIP	<u>OS</u>	LIVINGIDO	93
431	SECAI	DERO PILOTO	93
432	FOUIF	PO DE ENVASADO	93
433	CÁMA	RAS DE ALMACENAMIENTO	94
4.4 PRODI		UÍMICOS UTILIZADOS	95
4.5 PROCE	ESADO D	ELAS MUESTRAS	95
4.6 MÉTOI	DOS DE	ANÁLISIS	99
4.0. <u>METO</u>	IDFN1	TIFICACIÓN DE LOS EU MS	100
ч. U. I. Д б Э	FSDEG	OR DE LOS FILMS	100
т.U.2. Д 6 З	DEDW	FARILIDAD DE LOS FILMS A LOS CASES	100
т.U.J. ЛбЛ	і екіі	DADILIDAD DE LOS FILMS A LOS GASES	100
4.0.4.	DETE	NIMINACIÓN DE LA DUMEDAD	100

4.6.5.	DETERMINACIÓN DEL SO2	101
4.6.6.	DETERMINACIÓN DE LOS AZÚCARES	101
4.6.7.	PÉRDIDA DE PESO	102
4.6.8.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA Y DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN	102
4.6.9.	MEDIDA DEL COLOR	103
4.6.10.	MEDIDA DE LA TEXTURA	103
4.6.11.	ANÁLISIS DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE	103
4.6.12.	DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA	104
4.7. <u>PLAN I</u>	DE TRABAJO EXPERIMENTAL	104
4.8. <u>MODE</u>	LO CINÉTICO PARA LA PÉRDIDA DE SO ₂	106
4.8.1.	ECUACIONES DEL MODELO	107
4.8.2.	AJUSTE DEL MODELO	108
4.9. <u>MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD</u> DURANTE LA CONSERVACIÓN		109
4.9.1.	BALANCE DE AGUA EN EL PRODUCTO	110
4.9.2.	BALANCE DE AGUA EN LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE	112
4.9.3.	FORMULACIÓN GLOBAL	114
4.9.4.	SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD	114
4.10. <u>TRAT</u>	AMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	116
5. RESUL	TADOS Y DISCUSIÓN	
5.1. <u>ISOTEI</u>	RMAS DE EQUILIBRIO	118
5.2. <u>EVOLU</u>	ICIÓN DEL CONTENIDO EN SO2	125
5.2.1.	RESULTADOS	126
5.2.2.	CINÉTICA DE PÉRDIDA DE SO2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	128
5.2.3.	EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN SO2	139
5.2.3.	1. Efecto de la atmósfera de envasado	139
5.2.3.	2. Efecto del envase	142
5.2.3.	3. Efecto de la cantidad de muestra	145

Índice

5.3. <u>ACTIV</u>	IDAD DE AGUA (a _w), HUMEDAD Y PÉRDIDA DE PESO	147
5.3.1.	RESULTADOS	147
5.3.2.	CINÉTICA DE LA VARIACIÓN DE LA a _w Y LA HUMEDAD	152
5.3.3.	EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA (a _w), LA HUMEDAD Y LAS PÉRDIDAS DE PESO	154
5.3.3	1. Efecto de la temperatura	
	154	
5.3.3	2. Efecto del envase	157
5.3.3	3. Efecto de la atmósfera de envasado	161
5.3.3	4. Efecto de la cantidad de muestra	163
5.3.3	5 Relación entre la pérdida de peso y la pérdida de agua	166
5.3.4.	MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO	169
5.4. <u>EVOLU</u>	UCIÓN DE LA TEXTURA	179
5.4.1.	RESULTADOS	179
5.4.2.	RELACIÓN ENTRE LA TEXTURA Y LA HUMEDAD	181
5.5. <u>COLOI</u>	<u>2</u>	185
5.5.1.	RESULTADOS	185
5.5.2.	SELECCIÓN DE LA COORDENADA DE COLOR	186
5.5.3.	EVOLUCIÓN DEL COLOR	188
5.5.3	1. Relación entre color y SO ₂	188
5.5.3	2. Efecto de la atmósfera de envasado y del envase	191
5.5.3	3. Efecto de la cantidad de muestra	193
5.5.3	4. Efecto "sugaring"	194
5.6. <u>CONTE</u>	CNIDO EN AZÚCAR	195
5.6.1.	RESULTADOS	196
5.6.2.	EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN AZÚCAR	198
5.6.2	1. Comparación de la evolución del contenido en los distintos azúcares	198
5.6.2	2. Relación entre contenido en azúcar, SO ₂ y color	200
5.6.2	3. Influencia de la temperatura	204
5.6.2	4. Efecto de la atmósfera, envase y cantidad de muestra	206

5.7. <u>COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE</u>	208
5.7.1. RESULTADOS	209
5.7.2. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE	211
5.7.2.1. Efecto de la atmósfera de envasado y de la temperatura	211
5.7.2.2. Efecto del envase	214
5.7.2.3. Efecto de la cantidad de muestra	215
5.8. <u>TRANSICIONES DE FASE DE SEGUNDO ORDEN</u>	217
5.9. <u>VIDA ÚTIL DE LOS OREJONES DE ALBARICOQUE Y DE LAS</u>	
UVAS PASAS	219
6. CONCLUSIONES	224
7. RECOMENDACIONES	229
8. NOMENCLATURA	232
9. BIBLIOGRAFÍA	235
10. ANEXOS	252
10.1. RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN SO2 PARA LAS DOS SERIES DE OREJONES Y LA PRIMERA DE PASAS	253
10.2. EVOLUCIÓN DEL SO2 EN OREJONES Y PASAS PARA DISTINTOS ENVASES Y ATMÓSFERAS	256
10.3. RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA (aw), HUMEDAD Y PÉRDIDA DE PESO PARA LAS DOS SERIES DE OREJONES Y LA PRIMERA DE PASAS	272
10.4. EVOLUCIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA DISTINTAS CONDICIONES DE CONSERVACIÓN	281
10.5. RESULTADOS DEL MODELO DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE OREJONES ENVASADOS EN VIDRIO	285
10.6. RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA PARA LA PRIMERA SERIE DE OREJONES	286
10.7. EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA Y LA HUMEDAD EN OREJONES	287
10.8. RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LAS COORDENADAS DE COLOR	288

Índice

10.9. EVOLUCIÓN DE LAS COORDENADAS DE COLOR a*, b* Y L* EN LA PRIMERA SERIE DE OREJONES	296
10.10.RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN AZÚCAR PARA LAS DOS SERIES DE OREJONES Y LA PRIMERA DE PASAS	298
10.11.EVOLUCIÓN DE LA COORDENADA DE COLOR L* Y DEL CONTENIDO EN SO ₂ FRENTE A LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN AZÚCAR EN OREJONES Y PASAS	301
10.12.RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE EN LA SEGUNDA SERIE DE OREJONES	305
10.13.EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE PARA DISTINTAS CONDICIONES DE ENVASADO EN OREJONES Y PASAS	306
10.14.NORMAS DE CALIDAD PARA UVAS PASAS Y OREJONES DE ALBARICOQUE	309

<u>pág</u>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1:	Esquema del proceso de transferencia de agua entre el alimento y el ambiente interior y exterior del envase.	110
Figura 5.1:	Isotermas de equilibrio a 25°C de albaricoques: puntos experimentales y modelo GAB.	120
Figura 5.2:	Isotermas de equilibrio a 25°C de uvas: puntos experimentales y modelo GAB.	122
Figura 5.3:	Isotermas de equilibrio a 25°C de albaricoques y de uvas: puntos experimentales y modelo GAB.	123
Figura 5.4:	Humedad experimental frente a humedad calculada en albaricoques de madurez elevada.	124
Figura 5.5:	Humedad experimental frente a humedad calculada en albaricoques de madurez intermedia.	124
Figura 5.6:	Humedad experimental frente a humedad calculada en uvas.	125
Figura 5.7:	Evolución de los valores de ln $([SO_2]_t/[SO_2]_0)$ en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire.	130
Figura 5.8:	Evolución de los valores de ln $([SO_2]_t/[SO2]_0)$ en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire.	130
Figura 5.9:	Relación entre la constante cinética k y la temperatura en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire.	131
Figura 5.10:	Relación entre la constante cinética k y la temperatura en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire.	132
Figura 5.11:	Evolución del contenido en SO_2 en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Valores experimentales y modelo 1.	134
Figura 5.12:	Evolución del contenido en SO_2 en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales y modelo 1.	134
Figura 5.13:	Evolución del contenido en SO_2 en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Valores experimentales y modelo 2.	135
Figura 5.14:	Evolución del contenido en SO ₂ en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales y modelo 2.	135

Figura 5.15:	Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO_2 en orejones conservados a 5°C en film PAO/PE 15/100. Valores experimentales y modelo 2.	140
Figura 5.16:	Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO_2 en orejones conservados a 35°C en film PAO/PE 15/100. Valores experimentales y modelo 2.	140
Figura 5.17:	Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO_2 en pasas conservadas a 5°C en vidrio. Valores experimentales y modelo 2.	141
Figura 5.18:	Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO_2 en pasas conservadas a 40°C en vidrio. Valores experimentales y modelo 2.	141
Figura 5.19:	Evolución del contenido en SO_2 en orejones conservados a 5°C. Valores experimentales y modelo 2 para film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	143
Figura 5.20:	Evolución del contenido en SO ₂ en orejones conservados a 15°C. Valores experimentales y modelo 2 para film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	143
Figura 5.21:	Evolución del contenido en SO_2 en orejones conservados a 25°C. Valores experimentales y modelo 2 para film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	144
Figura 5.22:	Evolución del contenido en SO_2 en orejones conservados a 35°C. Valores experimentales y modelo 2 para film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	144
Figura 5.23:	Evolución del contenido en SO_2 en orejones conservados a 15°C en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire, en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad de muestra.	146
Figura 5.24:	Evolución del contenido en SO_2 en pasas conservadas a 15°C en film PA/PP 20/75 con atmósfera de aire, en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad de muestra.	146
Figura 5.25:	Evolución de los valores de ln ($[a_w]_t/[a_w]_0$) en pasas envasadas en film de PA/PE 20/70 con atmósfera de aire.	153
Figura 5.26:	Evolución de los valores de ln (X_t/X_0) en pasas envasadas en film de PA/PE 20/70 con atmósfera de aire.	153
Figura 5.27:	Evolución de la a_w en pasas envasadas en PA/PE 20/70 con atmósfera de aire.	155

Figura 5.28:	Evolución de la a_w en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire.	156
Figura 5.29:	Evolución de la humedad en pasas envasadas en PA/PE 20/70 con atmósfera de aire.	156
Figura 5.30:	Evolución de la humedad en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire.	157
Figura 5.31:	Evolución de la humedad en orejones envasados a 25°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	159
Figura 5.32:	Evolución de la humedad en orejones envasados a 35°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	159
Figura 5.33:	Evolución de la a_w en orejones envasados a 25°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	160
Figura 5.34:	Evolución de la a_w en orejones envasados a 35°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100, vidrio y film PA/PP 20/75, con atmósfera de aire.	160
Figura 5.35:	Evolución de la a_w en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera inicial de nitrógeno y de aire, mantenidas a 35°C.	162
Figura 5.36:	Evolución de la humedad en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera inicial de nitrógeno y de aire, mantenidas a 35°C.	162
Figura 5.37:	Evolución de la a_w en pasas envasadas en vidrio con atmósfera inicial de nitrógeno y de aire, mantenidas a 40°C.	163
Figura 5.38:	Evolución de la humedad en pasas envasadas en vidrio con atmósfera inicial de nitrógeno y de aire, mantenidas a 40°C.	163
Figura 5.39:	Evolución de la a_w en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire y conservados a 15°C, en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad de muestra.	165
Figura 5.40:	Evolución de la humedad en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire y conservados a 15°C, en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad de muestra.	166
Figura 5.41:	Evolución de la pérdida de peso frente a la de agua, para todas las muestras de orejones.	168
Figura 5.42:	Evolución de la pérdida de peso frente a la de agua, para todas las muestras de pasas.	168

Figura 5.43:	Evolución de la humedad en orejones envasados en vidrio con atmósfera inicial de aire, para conservación a 5 y 35°C. Valores experimentales y calculados mediante el modelo.	171
Figura 5.44:	Humedad experimental frente a humedad calculada en orejones conservados en vidrio y en atmósfera inicial de aire a 5 y 35°C.	173
Figura 5.45:	Evolución de la humedad en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire, para conservación a 5 y 35°C. Valores experimentales y calculados mediante el modelo.	174
Figura 5.46:	Humedad experimental frente a humedad calculada en orejones conservados en film PAO/PE 15/100 y en atmósfera inicial de aire a 5 y 35°C.	175
Figura 5.47:	Evolución de la humedad en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de nitrógeno, para conservación a 5 y 35°C. Valores experimentales y calculados mediante el modelo.	177
Figura 5.48:	Humedad experimental frente a humedad calculada en orejones conservados en film PAO/PE 15/100 y en atmósfera inicial de nitrógeno a 5 y 35°C.	177
Figura 5.49:	Evolución de la humedad en orejones conservados a 15°C en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire, en bandeja con cantidad de muestra standard y doble. Valores experimentales y calculados mediante el modelo.	178
Figura 5.50:	Orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Evolución de la humedad y de la textura a 5 y 40°C.	183
Figura 5.51:	Orejones conservados a 35°C con aire. Evolución de la humedad y de la textura en vidrio y en film PA/PP 20/75.	183
Figura 5.52:	Evolución del contenido en humedad en función de la fuerza máxima, para las muestras de orejones en distintas condiciones de conservación.	184
Figura 5.53:	Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en orejones conservados a 5 y 40°C en film PA/PP 20/50 con aire.	187
Figura 5.54:	Evolución de la coordenada L* en la parte interior y exterior en orejones conservados a 5 y 40°C en film PA/PP 20/50 con aire.	188
Figura 5.55:	Evolución del contenido en SO_2 y de la coordenada de color L* en orejones conservados en film de PA/PP 20/50 con aire a 5 y 40°C.	189
Figura 5.56:	Evolución de la coordenada de color L^* en función del contenido en SO ₂ , para el conjunto de todas las muestras de orejones.	190

Figura 5.57:	Evolución de la coordenada de color L^* en función del contenido en SO ₂ , para el conjunto de todas las muestras de pasas.	191
Figura 5.58:	Evolución de la coordenada de color L* en orejones conservados a 5 y 25°C en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno y con aire.	191
Figura 5.59:	Evolución de la coordenada de color L* en orejones conservados a 5 y 25°C en film de PAO/PE 15/100, film de PA/PP 20/75 y vidrio, con atmósfera de aire.	193
Figura 5.60:	Evolución la coordenada de color L* en orejones conservados a 15°C en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire, en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad.	194
Figura 5.61:	Evolución de la coordenada de color L* en pasas conservadas con aire en film de PA/PP 20/75 y en vidrio a 5, 15, 25 y 35°C.	195
Figura 5.62:	Evolución en orejones conservados en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno a 25°C del contenido en azúcar total, glucosa, fructosa, sacarosa y relación fructosa/glucosa.	199
Figura 5.63: 1	Evolución en orejones conservados en film de PA/PP 20/75 con aire a 25°C del contenido en azúcar total, glucosa, fructosa, sacarosa y relación fructosa/glucosa.	200
Figura 5.64:	Evolución en pasas conservadas en vidrio con aire a 35°C del contenido en azúcar total, glucosa, fructosa y relación fructosa/glucosa.	200
Figura 5.65:	Valores globales de la coordenada de color L* frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos de las dos series de orejones en las diferentes condiciones de conservación.	202
Figura 5.66:	Valores globales de la coordenada de color L* frente al contenido en fructosa obtenidos de las dos series de orejones en las diferentes condiciones de conservación.	203
Figura 5.67:	Valores globales experimentales del SO_2 frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos de las dos series de orejones en las diferentes condiciones de conservación.	203
Figura 5.68:	Valores globales experimentales del SO_2 frente al contenido en fructosa obtenidos de las dos series de orejones en las diferentes condiciones de conservación.	204
Figura 5.69:	Evolución de la relación fructosa/glucosa en la segunda serie de orejones conservados en film PA/PP 20/75 con aire a 5, 15, 25 y 35°C.	205

Figura 5.70:	Evolución del contenido en azúcar total en la primera serie de pasas conservadas en film PA/PE 20/75 con aire a 5, 15, 25 y 40°C.	205
Figura 5.71:	Evolución del contenido en azúcar total en la segunda serie de pasas conservadas en vidrio con aire a 5, 15, 25 y 35°C.	206
Figura 5.72:	Evolución de la relación fructosa/glucosa en la segunda serie de orejones conservados 5 y 25°C en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno y con aire.	207
Figura 5.73:	Evolución de la relación fructosa/glucosa en la segunda serie de orejones conservados a 15°C con aire, en film de PA/PP 20/75, vidrio y PAO/PE 15/100 con cantidad de muestra standard y con doble cantidad.	208
Figura 5.74:	Evolución de la concentración de O_2 en la segunda serie de orejones envasados con N_2 en film PAO/PE 15/100 y conservados a 5, 15, 25 y 35°C.	213
Figura 5.75:	Evolución de la concentración de O_2 en la segunda serie de orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y conservados a 5, 15, 25 y 35°C.	213
Figura 5.76:	Evolución de la concentración de O_2 en la segunda serie de orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y en film PA/PP 20/75 y conservados a 5 y 35°C.	214
Figura 5.77:	Evolución de la concentración de CO_2 en la segunda serie de orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y en film PA/PP 20/75 y conservados a 5 y 35°C.	215
Figura 5.78:	Evolución de la concentración de O_2 en la primera serie de pasas envasadas con aire en film PA/PE 20/75 y conservadas a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad.	216
Figura 5.79:	Evolución de la concentración de CO_2 en la primera serie de pasas envasadas con aire en film PA/PE 20/75 y conservadas a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard y con doble cantidad.	216
Figura 5.80:	Termograma por DSC correspondiente a muestras de orejones de albaricoque con velocidad de barrido de 5°C/min.	218
Figura 5.81:	Termograma por DSC correspondiente a muestras de pasas con velocidad de barrido de 5°C/min.	219

ÍNDICE DE TABLAS

		<u>pág</u>
Tabla 4.1:	Caracterización de los albaricoques y uvas utilizados para la conservación.	90
Tabla 4.2:	Características de los films utilizados para el sellado de las bandejas.	92
Tabla 4.3:	Humedad interior de las cámaras de almacenamiento.	94
Tabla 4.4:	Caracterización inicial de los orejones y pasas utilizados en el estudio.	98
Tabla 5.1:	Isoterma de equilibrio a 25°C para albaricoques de grado de madurez elevado e intermedio.	119
Tabla 5.2:	Valores de los parámetros del modelo de GAB para albaricoque.	120
Tabla 5.3:	Isoterma de equilibrio a 25°C para uvas pasas.	121
Tabla 5.4:	Valores de los parámetros del modelo de GAB para uvas.	122
Tabla 5.5:	Evolución del contenido en SO ₂ en la segunda serie de pasas.	127
Tabla 5.6:	Valores de la constante cinética k para la pérdida de SO ₂ .	131
Tabla 5.7:	Comparación de los modelos de predicción de la pérdida de SO ₂ .	133
Tabla 5.8:	Valores de E_a , K_{C}^* , ΔH y A calculados para el modelo que asimila la pérdida de SO ₂ a un proceso de cinética de primer orden reversible.	138
Tabla 5.9:	Evolución de a _w en la segunda serie de pasas.	149
Tabla 5.10 :	Evolución del contenido en humedad en la segunda serie de pasas.	150
Tabla 5.11 :	Evolución de la pérdida de peso en la segunda serie de pasas.	151
Tabla 5.12:	Valores de k_0 , E_a y A para las reacciones de Maillard, de k_c , E_a y A para la transferencia de materia y $\sum \text{Error}_{rel}^2$ en la segunda serie de orejones envasados en vidrio con aire.	170
Tabla 5.13:	Valores de P', E_a y A para la transmisión de vapor a través del film y $\Sigma \text{Error}_{rel}^2$ en la segunda serie de orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con aire.	174

Tabla 5.14:	Valores de P ['] , E_a y A para la transmisión de vapor a través del film y $\Sigma \text{Error}_{rel}^2$ en la segunda serie de orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con nitrógeno.	176
Tabla 5.15:	Evolución de los valores texturales en la segunda serie de orejones de albaricoques.	180
Tabla 5.16 :	Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en la primera serie de orejones de albaricoque.	186
Tabla 5.17 :	Evolución de los azúcares en la segunda serie de pasas.	197
Tabla 5.18 :	Evolución de los gases en el interior del envase para la segunda serie de pasas.	210
Tabla 5.19 :	Características límites de aceptabilidad en pasas y orejones de albaricoque.	221
Tabla 5.20 :	Condiciones de envasado clasificadas según la extensión de la vida útil.	223

1.- RESUMEN

Resumen

1.- <u>RESUMEN</u>

El presente trabajo se encuadra en la línea de investigación que sobre alimentos deshidratados se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, conjuntamente con el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia y con el Área de Ingeniería Química (Departamento de Química) de la Universitat de les Illes Balears.

La actividad desarrollada en el campo de los alimentos deshidratados por el conjunto de los grupos de trabajo anteriores, se ha centrado principalmente en los aspectos relacionados con los tratamientos a realizar previamente al proceso de secado, la cinética de secado del producto y la evolución de éste durante su conservación. Este trabajo se inscribe en este último aspecto.

En primer lugar se presenta en forma de introducción una revisión bibliográfica, en la que se abarcan aspectos relacionados con las características de los productos deshidratados y su almacenamiento. La degradación de los alimentos durante el almacenamiento puede ser minimizada en gran medida mediante una adecuada elección del material y de la atmósfera de envasado. Su principal causa suelen ser los procesos de pardeamiento, debido a reacciones enzimáticas o no enzimáticas. Todos estos procesos dependen de la temperatura de almacenamiento, por lo que ésta es también un factor clave a tener en cuenta durante el período de conservación.

Seguidamente se define el objetivo general de este trabajo, la determinación de la vida útil de distintos alimentos deshidratados sometidos a distintos procedimientos de conservación y el análisis de la influencia de las condiciones de conservación sobre esa vida útil. Para alcanzar este objetivo se definen una serie de objetivos particulares: obtención de las isotermas de equilibrio, elaboración de modelos que permitan predecir la evolución de algunos parámetros, determinación de transiciones de fase, establecimiento de los factores que pueden mejorar el proceso de conservación de este grupo de alimentos.

Se han obtenido las isotermas de equilibrio de los albaricoques y uvas empleados como materia prima de partida. En el caso de los albaricoques, se ha analizado la influencia que en ellas tiene el grado de madurez del fruto. A partir de los valores experimentales se realizó el ajuste de los resultados mediante el modelo de GAB, obteniéndose un buen ajuste.

Sometidas las muestras a diferentes pretratamientos, se procedió a su deshidratación parcial por medio de un secadero piloto. A continuación se llevó a cabo el envasado en diversos tipos de materiales y atmósferas, de acuerdo con el diseño de los experimentos previamente establecido. Como envases se utilizaron bandejas de polipropileno termoselladas con materiales poliméricos y frascos de vidrio; como atmósferas se emplearon nitrógeno y aire. Una vez completado este paso, las muestras, en sus respectivos envases/atmósferas, fueron introducidas en cámaras de conservación reguladas a distintas temperaturas para conservarlas en un período de tiempo aproximado de un año. Las temperaturas elegidas varían desde los 5°C hasta los 35/40°C, para reproducir las condiciones que van desde la conservación frigorífica hasta el almacenamiento a temperatura ambiente en países muy cálidos. Periódicamente se realizaban las tomas de muestras establecidas, para proceder al análisis de la evolución del producto durante el período de conservación. Los parámetros que se han medido durante la conservación de los materiales procesados han sido: humedad, contenido en SO₂, azúcares reductores, pérdida de peso, actividad de agua, color y textura.

Se ha modelizado la evolución de la humedad durante la conservación considerando los intercambios con el ambiente y la producción de agua atribuida a reacciones de Maillard. Se ha comprobado la validez del modelo comparando los valores calculados con los resultados experimentales, obteniendo una buena correlación.

Se ha comprobado que la evolución del contenido en SO_2 y en humedad pueden simularse mediante un modelo cinético de primer orden.

Por otra parte se realizó también un análisis calorimétrico de los productos estudiados, observándose una transición de segundo orden a 32 ± 1 °C.

Resumen

El análisis de la atmósfera interna en las bandejas termoselladas con materiales poliméricos, ha mostrado que cuando la atmósfera de envasado está constituida por nitrógeno, a todas las temperaturas se produce una evolución durante las primeras semanas de conservación hasta llegar en todos los casos a una composición similar a la del aire exterior. Cuanto mayor es la temperatura, antes se alcanza ese nivel de equilibrio.

Los cambios más drásticos en las características del producto se han observado a las temperaturas de conservación más elevadas. Se observó un descenso importante en el contenido de SO₂, especialmente en las muestras almacenadas a temperaturas más altas, lo que condujo a un pardeamiento más intenso. Este descenso también se observó en la humedad en el caso de las muestras envasadas en bandejas termoselladas con film; por el contrario, en el caso de las muestras envasadas en vidrio se encontró a altas temperaturas un cierto incremento en el contenido en humedad, lo que se interpreta como resultado del agua generada en los procesos de pardeamiento no enzimático del tipo de las reacciones de Maillard, que se ven favorecidas con el aumento de la temperatura. Estos procesos influyeron en la relación de azúcares fructosa/glucosa ya que, debido a la mayor reactividad de la glucosa respecto a la fructosa en este tipo de reacciones, el oscurecimiento de las muestras va acompañado de un aumento en el cociente entre el contenido en fructosa y el de glucosa. En cuanto a la textura, en el caso de las muestras envasadas en films, el valor de la fuerza máxima va creciendo a medida que aumenta la temperatura, al disminuir la humedad. Para las muestras envasadas en vidrio, los valores permanecen casi constantes a las temperaturas de conservación inferiores y aumentan ligeramente a las temperaturas más elevadas. El hecho de que a las temperaturas de 35 y 40°C la humedad de las muestras conservadas en vidrio aumente y sin embargo los valores de textura permanezcan constantes o incluso sufran un ligero incremento, puede atribuirse a la aparición de cambios en la estructura del producto entre 25 y 35°C.

Como resultado del estudio se propone un valor de la vida útil para cada conjunto de condiciones de almacenamiento-producto.

1.- <u>RESUM</u>

El present treball s'emmarca en la línia d'investigació que sobre aliments deshidratats es desenvolupa en el Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València, conjuntament amb el Departament de Tecnologia d'Aliments de la Universitat Politècnica de València i amb l'Àrea d'Enginyeria Química (Departament de Química) de la Universitat de les Illes Balears.

L'activitat desenvolupada al camp dels aliments deshidratats pel conjunt dels grups de treball anteriors, s'ha centrat principalment en els aspectes relacionats amb els tractaments a realitzar prèviament al procés d'assecament, la cinètica d'assecament del producte i l'evolució d'aquest durant la seua conservació. Aquest treball s'inscriu en aquest últim aspecte.

En primer lloc es presenta en forma d'introducció una revisió bibliogràfica, en la que s'inclouen aspectes relacionats amb les característiques dels productes deshidratats i el seu emmagatzemament. La degradació dels aliments durant l'emmagatzemament pot reduir-se en gran mesura mitjançant una adequada elecció del material i de la atmosfera d'envasament. La causa principal sol ser el procés d'enfosquiment, degut a reaccions enzimàtiques o no enzimàtiques. Tots aquests processos depenen de la temperatura d'emmagatzemament, per la qual cosa aquesta es també un factor clau a tindre en compte durant el període de conservació.

Seguidament es defineix l'objectiu general d'aquest treball, la determinació de la vida útil de diferents aliments deshidratats sotmesos a distints procediments de conservació i l'anàlisi de la influència de les condicions de conservació sobre aqueixa vida útil. Per a aconseguir aquest objectiu es defineixen una sèrie d'objectius particulars: obtenció de les isotermes d'equilibri, elaboració de models que permetisquen predir l'evolució d'alguns paràmetres, determinació de transicions de fase, establiment dels factors que poden millorar el procés de conservació d'aquest grup d'aliments. S'han obtingut les isotermes d'equilibri dels albercocs i raïm emprats com a matèria primera. En el cas dels albercocs, s'ha analitzat la influència del grau de maduresa del fruit. A partir dels valors experimentals es va realitzar l'ajust mitjançant el model de GAB, obtinguense un bon ajust.

Sotmeses les mostres a diferents pretractaments, es va procedir a la seua deshidratació parcial mitjançant un assecador pilot. A continuació es va procedir a l'envasament en diversos tipus de materials i atmosferes, d'acord amb el disseny dels experiments prèviament establit. Com a envasos es van utilitzar safates de polipropilè termosegellades amb materials polimèrics i flascons de vidre; com a atmosferes es van emprar nitrogen i aire. Una vegada completat aquest pas, les mostres, en els seus respectius envasos/atmosferes d'envasament, van ser introduïdes en cambres de conservació regulades a distintes temperatures per a conservar-les en un període de temps aproximat d'un any. Les temperatures elegides varien des dels 5°C fins als 35/40°C, per a reproduir les condicions que van des de la conservació frigorífica fins a l'emmagatzemament a temperatura ambient en països molt càlids. Periòdicament es realitzaven les preses de mostres establides, per a procedir a l'anàlisi de l'evolució del producte durant el període de conservació. Els paràmetres que s'han mesurat durant la conservació dels materials processats han sigut: humitat, contingut en SO₂, sucres reductors, pèrdua de pes, activitat d'aigua, color i textura.

S'ha modelitzat l'evolució de la humitat durant la conservació considerant els intercanvis amb l'ambient i la producció d'aigua atribuïda a reaccions de Maillard. S'ha comprovat la validesa del model comparant els valors calculats amb els resultats experimentals i s'obté una bona correlació.

S'ha comprovat que l'evolució del contingut en SO_2 i en humitat poden simular-se mitjançant un model cinètic de primer ordre.

D'altra banda es va realitzar també una anàlisi calorimètrica dels productes estudiats, s'observà una transició de segon ordre a $32 \pm 1^{\circ}$ C.

L'anàlisi de l'atmosfera interna a les safates termosegellades amb materials polimèrics, ha mostrat que quan l'atmosfera d'envasament està constituïda per nitrogen, a

totes les temperatures es produeix una evolució durant les primeres setmanes de conservació fins a arribar en tots els casos a una composició semblant a la de l'aire exterior. Com més gran és la temperatura, abans s'aconsegueix aqueix nivell d'equilibri.

Els canvis més dràstics en les característiques del producte s'han observat a les temperatures de conservació més elevades. Es va observar un descens important en el contingut de SO₂, especialment en les mostres emmagatzemades a temperatures més altes, la qual cosa va conduir a un enfosquiment més intens. Aquest descens també es va observar en la humitat en el cas de les mostres envasades en safates termosegellades amb film; al contrari, en el cas de les mostres envasades en vidre es va trobar a altes temperatures un cert increment en el contingut en humitat, la qual cosa s'interpreta com resultat de l'aigua generada en els processos d'enfosquiment no enzimàtic del tipus de les reaccions de Maillard, que es veuen afavorides amb l'augment de la temperatura. Aquests processos van influir en la relació de sucres fructosa/glucosa ja que, a causa de la major reactivitat de la glucosa respecte a la fructosa en aquest tipus de reaccions, l'enfosquiment de les mostres va acompanyat d'un augment en el quocient entre el contingut en fructosa i el de glucosa. Quant a la textura, per a les mostres envasades en films el seu valor va creixent a mesura que augmenta la temperatura, al disminuir la humitat. Per a les mostres envasades en vidre, els valors romanen quasi constants a les temperatures de conservació més baixes i augmenten lleugerament a les més elevades. El fet que a les temperatures de 35 i 40°C la humitat de les mostres conservades en vidre augmente i no obstant això els valors de textura romanguen constants o fins i tot sofrisquen un lleuger increment, pot atribuir-se a l'aparició de canvis en l'estructura del producte entre 25 i 35°C.

Com a resultat de l'estudi es proposa un valor de la vida útil per a cada conjunt de condicions d'emmagatzemament- producte.

Summary

1.- SUMMARY

The present study fits into the research that about dehydrated foods is being carried out at the Chemical Engineering Department of the Universitat de València, along with the Food Technology Department of the Universidad Politécnica de Valencia and with the Area of Chemical Engineering (Chemistry Department) of the Universitat de les Illes Balears.

The activity developed in the field of dehydrated foods by the above working groups has been centred mainly in the aspects related to the pre-treatments, product drying kinetics and the evolution of the product during its storage. This work addresses this last aspect.

First of all, a bibliographic review is presented as an introduction, including aspects related to the characteristics of the dehydrated products and their storage. Food degradation during storage could be greatly minimized by means of a proper choice of the packaging material and atmosphere. Its main cause is usually linked to browning processes, both enzimatic and non-enzimatic reactions. All these processes depend on the storage temperature; as a consequence this is also a key factor to be taken into account during storage process.

Then, the general objective of this work is defined, determination of shelf life of the foods submitted to different conservation processes and analysis of the influence of the conservation conditions on their shelf life. To reach this goal, particular are defined: obtaining of sorption isotherms, mathematical modelling to allow predicting the evolution of some parameters, determination of phase transitions and the establishment of the factors that may improve the preservation process of this kind of foods.

The sorption isotherms of the apricots and grapes used as raw material for the study have been obtained. In the case of the apricots the influence of the maturity of the fruit has been analysed. Experimental data were fitted successfully to the GAB model. After samples pre-treatment was performed, it was proceeded to their partial dehydration by means of a pilot dryer. Next, the packaging of the samples with different types of materials and atmospheres was carried out, in accordance with the experimental design. Packages based on polypropylene trays thermosealed with polymeric material and glass flasks were used; nitrogen and air were used as inside atmospheres. Once this step was completed, samples in their respective packages/atmospheres were placed into controlled temperature chambers in order to store them for a period of about one year. The temperatures considered ranged from 5°C to 35/40°C, to reproduce the conditions found from refrigeration to room temperature in warm countries. Periodically, some samples were taken out in order to proceed to the analysis of the evolution of the product during the period of considered. The parameters that have been measured during the period considered have been: moisture, SO₂ content, reducing sugars, weight loss, water activity, colour and texture.

The evolution of the moisture content during the preservation has been modelled considering the exchanges with the environment and the production of water due to Maillard reactions. Validation of the model has been carried out comparing the calculated values with the experimental ones, obtaining a good correlation.

It has been found that the evolution of the SO_2 content and moisture can be depicted by means of a first order kinetics.

On the other hand a calorimetric analysis of the dried products considered was also carried out, obtaining a second order phase transition at $32 \pm 1^{\circ}$ C.

The analysis of the head space atmosphere in the trays thermosealed with polymeric material has shown that when the internal atmosphere is constituted by nitrogen, at all temperatures, an evolution takes place during the first weeks of conservation until arriving in every case to a similar composition to that of the external air. The higher is the temperature, the sooner the equilibrium level is reached.

The most drastic changes in the characteristics of the product have been observed at the highest conservation temperatures. An important decrease was observed in the SO_2

content, especially in the samples stored at higher temperatures, leading to a more intense browning. This decrease was also observed in the moisture in samples packaged in trays thermosealed with film. On the contrary, in the case of samples packaged in glass, a small increase in the content of moisture was observed at high temperatures. This could be interpreted as a result of the water generated in the processes of non enzymatic browning from Maillard's reactions, which are favoured when the temperature increases. These processes have an influence in the ratio fructose/glucose since, due to the highest reactivity of glucose regarding fructose in this type of reactions, the browning of the samples is accompanied by an increase in the ratio between fructose and glucose contents. With regard to the texture, in the case of the samples packaged in films, the value of maximum force increase with the temperature, along with a moisture decreases. For the samples packaged in glass, the values remain almost constant at the lower temperatures and increase slightly at higher temperatures. The fact that at the temperatures of 35 and 40°C the moisture of the samples hold in glass containers increases and however the texture suffers a slight increment, could be explained by the appearance of changes in the structure of the product between 25 and 35°C.

As a result of this study a set of shelf life values are proposed for each storage conditions-product group.

2.- INTRODUCCIÓN

2.1. ALIMENTOS DESHIDRATADOS. PROCESOS DE ELABORACIÓN

2.1.1. INTRODUCCIÓN

El secado es una de las formas más antiguas de conservación de los alimentos, habiéndose utilizado durante generaciones para conservar vegetales, frutas, cereales, carnes y pescados. El efecto conservador se basa en que la actividad de agua se reduce a un nivel inferior a aquél en el que se pueden desarrollar de manera importante reacciones de deterioro (químicas o microbianas). También hay otros motivos para la producción de alimentos deshidratados, como lograr una disminución de peso y volumen, con el fin de abaratar el transporte (Guerrero y Núñez, 1991). Los productos hortofrutícolas deshidratados generalmente contienen entre un 1 y un 15 % de agua, llegando su vida útil a ser incluso mayor de un año.

De acuerdo con su aspecto podríamos clasificar los alimentos deshidratados en los siguientes grandes grupos (CDTI, 1993):

- Polvo soluble: café, leche, etc.
- Polvo dispersable: purés, huevo, etc.
- Producto entero o de pequeño volumen: fruta, verdura, pastas alimentarias.

En cuanto a su destino final, los alimentos deshidratados se orientan tanto a consumo final como a usos industriales, siendo estos últimos cuantitativamente predominantes. El consumo de estos productos en la industria de platos preparados y de comidas para colectividades crece rápidamente.

Las frutas y vegetales frescos, debido a su alto contenido en agua (80% aproximadamente) son altamente perecederos. Las pérdidas se estiman pueden llegar a un 40-50% en regiones tropicales o subtropicales que no cuentan con medios adecuados para refrigeración o congelación. El mayor logro que se consigue con este tipo de procesado es convertir estos productos en alimentos que pueden ser almacenados durante largos períodos

de tiempo, reduciendo las pérdidas y pudiendo ser consumidos en lugares alejados de las zonas de producción, e incluso, fuera de las temporadas propias (Jayaraman y Das Gupta, 1992). Según Kader (2002) los productos hortofrutícolas deshidratados mantenidos en condiciones de temperatura y humedad próximas a las óptimas, pueden llegar a tener una vida útil ocho veces mayor que la correspondiente fruta fresca almacenada en condiciones ambientales.

No existen en España industrias importantes de vegetales deshidratados. Para su desarrollo sería necesario la organización previa de una producción agrícola idónea. La actividad se reduce a algunos fabricantes de productos clásicos, como el pimentón, orejones de albaricoque, ciruelas, etc. Por otro lado, algunas empresas de tamaño pequeño y mediano deshidratan judías verdes, champiñón, apio, etc, con destino a envasadores de sopa en sobre (CDTI, 1993).

2.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS DESHIDRATADOS

Las frutas y vegetales para deshidratar requieren propiedades idóneas para estos procesos. Una propiedad fundamental es el alto contenido en sólidos y así, por ejemplo, una variedad con el 85% de agua proporciona 150 g/kg, mientras que otra con el 90% de agua rinde sólo 100 g/kg. En los cálculos anteriores se ha supuesto eliminación total del agua. Otras propiedades importantes son la estabilidad del color, la ausencia de polifenoles que producen pardeamiento, la ausencia de antocianos, etc (CDTI, 1993).

La tendencia tradicional en cuanto a las frutas se refiere, ha sido la elección de productos tales como albaricoques, uvas, higos y ciruelas, que tienen como denominador común su elevado contenido en azúcar. Una vez eliminada parcialmente el agua, el producto obtenido es muy azucarado, apto para el consumo directo y con unas propiedades organolépticas muy apreciadas, siempre y cuando se alcance una humedad final adecuada. No interesan deshidrataciones por debajo de ciertos contenidos en humedad, porque el producto final adquiere propiedades de textura indeseables, no resultando aceptable para el consumidor (Rosselló et al., 1990).

Otro tipo de frutas con menor contenido en azúcares, como manzana, cereza, y plátano, y las hortalizas en general, no ofrecen estas posibilidades, y el objetivo de su deshidratación es que el producto, una vez rehidratado, se parezca lo más posible al producto fresco inicial.

Para obtener un producto deshidratado de calidad, el proceso de secado debe permitir una buena retención del color, textura, sabor y valor nutritivo en comparación con el producto fresco (Kanawade y Narain, 1993).

En el caso de las uvas pasas, es deseable obtener un color claro uniforme y evitar la cristalización del azúcar (Tulasidas et al., 1995b). Para los orejones de albaricoque, la mejor calidad se asocia a un aspecto translúcido y textura gomosa (Abdelhaq y Labuza, 1987).

No obstante, las características del producto deshidratado pueden variar sensiblemente en función del área geográfica de procedencia. Así, los albaricoques deshidratados en Turquía suelen tener la mitad de acidez que los de Estados Unidos, tienen también menor contenido en azúcar total y doble de calcio. Difieren además en el color, siendo el primero amarillo claro y el segundo naranja (Bolin, 1989).

2.1.3. EFECTOS DEL PROCESADO EN LA CALIDAD

Con el fin de simular el proceso de secado de los alimentos, se han desarrollado modelos que tienen en cuenta la posibilidad de un comportamiento no isotrópico en la transferencia de agua, es decir, que el coeficiente de difusión no es el mismo en todas las direcciones; los resultados obtenidos mediante los modelos se ajustan muy bien a los datos experimentales, especialmente cuando se considera además que se produce una contracción del volumen proporcional a la pérdida de agua (Rosselló et al., 1997).

Esta deshidratación puede llevarse a cabo bajo distintas condiciones, con lo que se pueden conseguir distintas velocidades de secado. Si el secado es rápido se obtiene un producto menos denso - es decir, que tiene para la misma masa mayor volumen -, más
parecido al original y más aceptable para los consumidores que identifiquen mayor volumen con más sustancia (Guerrero y Núñez, 1991). Por otro lado, su envasado, transporte y almacenamiento resulta más costoso.

La textura es función de gran variedad de sustancias presentes en el alimento y de complejas reacciones que se producen entre ellas. Así, por ejemplo, en muchos vegetales está fuertemente relacionada con el grado de gelatinización del almidón. Para Rizvi y Tong (1997) es razonable pensar que la variación en los valores de la textura seguirá la misma dependencia de la temperatura que la conversión del almidón. La temperatura crítica para la conversión del almidón de la patata y del arroz es 67,5°C y 85°C, respectivamente; por lo tanto, la conversión del almidón dependencia de la temperatura por debajo de esas temperaturas críticas y será independiente a partir de esos valores.

La deshidratación puede afectar a la estructura de los tejidos celulares, modificando las propiedades físico-químicas del producto, siendo la temperatura de secado un factor determinante (Simal et al., 2000). Estas modificaciones afectan principalmente a la textura, a la capacidad de rehidratación y al aspecto. La reducción de la capacidad de rehidratarse se origina como consecuencia de la contracción y distorsión celular y también por el efecto de la concentración de sales, que pueden desnaturalizar parcialmente las proteínas, que después no podrán reabsorberse plenamente y ligar el agua (Guerrero y Núñez, 1991).

Otros cambios se deben a las reacciones químicas que se originan, pero éstas también se ven afectadas por factores físicos, tales como los cambios en la difusividad de los reactantes y de los productos de reacción. La viscosidad y la consistencia del alimento son parámetros importantes que están controlados principalmente por el contenido en agua, los cambios de fase y los cambios en los componentes macromoleculares (Nijhuis et al., 1996).

Uno de los principales problemas originados por los cambios irreversibles que acompañan al proceso de deshidratación es el pardeamiento no enzimático, que conduce a la pérdida del color aceptable, desarrollo de sabores extraños y pérdida del valor proteínico (Aguilera et al., 1975). Los resultados de optimización del secado obtenidos por Mishkin et al. (1983) indican que la mejor forma de reducir este tipo de pardeamiento es evitando el

sobresecado del producto y reduciendo la temperatura en las últimas etapas del proceso, especialmente cuando el contenido en humedad se encuentra en 10-20% en base seca. El pardeamiento también puede reducirse empleando aire a temperatura más baja durante todo el tratamiento térmico, lo que incrementará la duración del período de secado.

Otros problemas asociados a la operación de secado están relacionados con la degradación de algunos componentes nutricionales (vitamina C, por ejemplo). Bolin y Stafford (1974) encontraron que, aunque un gran porcentaje de vitamina C presente en el alimento se degrada durante el proceso de deshidratación, las pérdidas pueden minimizarse incorporando SO₂ al producto. Khedkar y Roy (1989) afirman que la retención de esta vitamina en el mango durante el proceso de deshidratación es proporcional a la retención de SO₂, mientras que el pardeamiento no enzimático es inversamente proporcional al SO₂. Mishkin et al. (1984a) aplican un modelo cinético a la degradación del ácido ascórbico durante el secado de patatas en función del contenido en humedad y de la temperatura, para determinar secuencias de temperaturas óptimas con el fin de minimizar las pérdidas de ácido ascórbico. También determinaron el control óptimo de temperatura para minimizar el tiempo de secado, dado un nivel mínimo específico de retención de ácido ascórbico.

2.1.4. PROCESO DE SECADO DE LOS PRODUCTOS HORTOFRUTÍCOLAS

2.1.4.1. Objetivo de la operación de secado

El principal objetivo de una operación de secado es la conservación de un producto por la disminución de su actividad de agua y conseguir que el alimento se mantenga en condiciones aptas durante un período de tiempo mayor que si no se sometiera a este tipo de procesado. Se pretende, dentro de este requisito, satisfacer el criterio de optimizar la calidad nutricional y organoléptica del producto final, obtenido con un mínimo requerimiento energético. Por tanto, sería necesario llegar a unas condiciones de compromiso entre agentes de secado, tiempos de exposición y temperaturas, de forma que se preserve la calidad final del alimento. Con el fin de su conservación, el contenido en humedad de un producto tiene que reducirse hasta un nivel razonablemente bajo, inmediatamente después de su recolección, para prevenir el desarrollo de hongos y también paralizar la acción bacteriana (Hawlader et al., 1991).

Otros objetivos importantes de la producción de alimentos deshidratados son facilitar y abaratar el transporte y también obtener productos destinados a la fabricación de comidas preparadas, polvos solubles, alimentos dietéticos, etc.

2.1.4.2. Tratamientos previos al secado

Los vegetales deshidratados son mucho más estables que los productos frescos; sin embargo algunas reacciones de deterioro sólo se frenan sin detenerse totalmente. Para minimizar los efectos de estas reacciones, así como los perjuicios que pueden ocasionar durante el secado, se utilizan una serie de pretratamientos (García-Reverter, 1996).

Los pretratamientos permiten conservar algunas características del alimento como el color, la textura y capacidad de rehidratación, componentes nutritivos, etc (Sanjuán, 1998), en definitiva mejorar la calidad del producto, facilitar el secado y la rehidratación en su caso, etc.

Entre los pretratamientos propuestos en la bibliografía se puede destacar la aplicación de tratamientos físicos y químicos previos y también la mejora de la textura mediante tratamientos a baja temperatura (García-Reverter, 1996).

Entre los tratamientos químicos cabe destacar el uso de compuestos azufrados. La utilización de dióxido de azufre como conservante alimentario se remonta al siglo XVII. Probablemente se empezó a utilizar para conservación de frutos y vegetales, pero posteriormente se extendió su uso a la industria alimentaria en general. Además de sus propiedades como antiséptico, es efectivo contra el pardeamiento no enzimático y contra los procesos enzimáticos, utilizándose también como agente reductor y antioxidante (Roberts y McWeeny, 1972). De particular interés en este contexto es su uso en la preparación y conservación de frutos y vegetales deshidratados. Suficiente concentración de S (IV) debe

37

ser añadida antes del secado para que después de perderse aproximadamente la mitad del aditivo quede aún suficiente para conservar el alimento (Wedzicha, 1987).

La fruta deshidratada es uno de los alimentos con mayor contenido permitido de SO₂. Para Stafford y Bolin (1972) el sulfitado sirve principalmente para reducir o evitar la contaminación microbiana, conservar ciertas vitaminas e inhibir fenómenos de pardeamiento durante el secado y el almacenamiento. Khedkar y Roy (1983) también inciden en que la presencia de SO₂ en la fruta deshidratada es esencial para preservar su color y sabor naturales y para prevenir pérdidas nutricionales, como por ejemplo ácido ascórbico, durante el secado y almacenamiento. En particular, en el caso de los albaricoques deshidratados, les confiere un mayor atractivo para el consumidor, al preservar el color y la textura, así como el sabor característico del producto (Rosselló et al., 1993).

Aguilera et al. (1987) afirman que se consigue unas pasas de color claro mediante tratamiento con SO₂, que previene tanto el pardeamiento enzimático como el no enzimático, por inactivación irreversible de los sistemas enzimáticos y bloqueo del grupo reductor de los azúcares. Un pretratamiento de interés para deshidratación de uva, de acuerdo con Berna et al. (1991), consiste en inmersión durante 15 segundos en solución al 0,15% de NaOH a 100°C, seguido de enjuagado con agua a 25°C, inmersión 3 min. en disolución 0,3 % de ácido cítrico y posteriormente en una disolución de K₂S₂O₅ al 4% 10 minutos. La disolución de NaOH provoca una serie de cortes en la piel, favoreciendo la transferencia de materia. Según Femenía et al. (1998) la inmersión consecutiva en disoluciones de NaOH, ácido cítrico y K₂S₂O₅, incrementa la velocidad de secado de la uva y reduce el pardeamiento tanto enzimático como no enzimático durante el almacenamiento.

La solución cáustica de NaOH al ponerse en contacto con la superficie de los frutos disuelve las ceras epicuticulares, penetra en la epidermis y se difunde en el fruto. Entonces, el NaOH reacciona con macromoléculas y ácidos orgánicos, dando como resultado la separación de la piel (Floros y Chinnan, 1990). Di Matteo et al. (2000) proponen un método físico alternativo para aumentar la velocidad de secado de uva, consistente en la abrasión

superficial de la piel mediante un material abrasivo inerte, con lo que se evita el uso de aditivos alimentarios para facilitar el secado.

Otro aditivo empleado comúnmente es el carbonato potásico. Rocha et al. (1993), sometieron unas muestras de albahaca a un escaldado con una corriente de vapor a 100°C durante 15 segundos y otras a inmersión 2 minutos en un baño con 2,5% de carbonato potásico, observando que la velocidad de secado aumentó por factores de 10 y de 14, respectivamente. En cuanto a las temperaturas de secado, comprobaron que en las muestras no sometidas a ningún tipo de pretratamiento, se requería bajas temperaturas para obtener un producto de calidad aceptable, mientras que para las otras muestras se podían emplear temperaturas más elevadas sin pérdida de calidad. Eissen et al. (1985) comprobaron que la permeabilidad de la piel de la uva al agua aumenta tratándola previamente con un baño de emulsión alcalina de aceite/agua. Así, por inmersión en una solución de 7,0% de K₂CO₃ + 0,4% de aceite de oliva, se disminuye el tiempo de secado en un 30%, aproximadamente. Según Aguilera et al. (1987), la aplicación de una emulsión de aceite-surfactante (por ejemplo, el oleato de etilo) reduce el tiempo de secado a menos de la mitad. Esta emulsión no sólo elimina la capa cérea que envuelve al fruto, sino que además se difunde hacia su interior, mejorando entonces la transferencia de agua a través de la piel y minimizando el pardeamiento cuando además se utilizan pequeñas cantidades de SO₂.

Los tratamientos térmicos previos al secado constituyen los pretratamientos físicos más habituales. De acuerdo con Quintero-Ramos et al. (1992), los procesos de escaldado controlado contribuyen a reducir los cambios en las sustancias pécticas, probablemente debido a la actividad de la pectinesterasa. Esta enzima desmetoxila las sustancias pécticas, produciendo grupos carboxílicos; éstos pueden entonces unirse a iones Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ presentes en el tejido celular, aumentando así la firmeza. En este sentido, Mohamed y Hussein (1994) afirman que combinando un pretratamiento prolongado a baja temperatura (LT-LT, 70°C, 20 min.) con un posterior tratamiento con calcio, se mejora significativamente la textura de zanahorias rehidratadas en comparación con un proceso a alta temperatura y corto tiempo (HT-ST, 100°C, 3 min). Lee et al. (1979) sometieron distintas variedades de zanahorias a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, encontrando también en todos los casos que a bajas temperaturas se conseguía un producto más firme, con un incremento medio en la textura del 46,7 %. Igualmente en judías verdes

congeladas, los tratamientos prolongados a bajas temperaturas antes del escaldado normal a 98°C afectan favorablemente a su textura (Steinbuch, 1976).

En estudios realizados con patatas congeladas, Canet et al. (1991) demuestran que un escaldado en etapas, consistente en un pretratamiento prolongado a baja temperatura (LT-LT, 70°C, 10 min.) seguido por un enfriamiento en agua y el escaldado convencional a alta temperatura y corto tiempo (HT-ST, 97°C, 2 min), mejoran la estructura y textura final. Esta mejora permanece objetivamente detectable después de la congelación y la cocción.

Después de un proceso de rehidratación, las frutas y vegetales deshidratados son más blandos que los productos frescos de origen, prefiriendo generalmente los consumidores una textura similar a la de origen. Es por ello que, con el objetivo de mejorar la firmeza de la coliflor deshidratada, García-Reverter et al. (1994) trataron inflorescencias de coliflor entre 50-70°C y después las sometieron a 100°C, antes de proceder al secado. Encontraron que en todos los casos se producía un aumento sustancial de la fuerza de extrusión, después de la rehidratación. Aunque la cocción posterior disminuía la firmeza en todas las muestras, el grado de reblandecimiento era menor que cuando no se realizaba el procesado térmico anterior. Sanjuán (1998) realizó diversas experiencias con bróculi deshidratado con pretratamientos a baja temperatura para incrementar la firmeza tanto de los tallos como de las inflorescencias y estableció las condiciones óptimas en un escaldado por etapas con temperatura de la primera etapa de 60 ó 65°C y una temperatura de rehidratación entre 25 y 55°C.

2.1.4.3. Transferencia de calor y de materia

Cualquiera que sea el método de secado empleado, la deshidratación de un alimento consta de dos procesos simultáneos:

- Transferencia de calor hacia el producto.
- Transferencia de materia (agua) desde el producto.

Los factores que regulan las velocidades de estos dos procesos de transferencia determinan la rapidez del secado. La velocidad y el tiempo total de secado están influidos por cuatro factores principales: las propiedades del producto, especialmente tamaño y geometría de la partícula, su ordenación geométrica en relación con el medio de transferencia, las propiedades físicas del medio de secado y las características del equipo de secado (Sanjuán, 1998).

Los modelos matemáticos que predicen los fenómenos de transferencia de calor y materia, son herramientas cuantitativas que al aplicarse a los alimentos permiten optimizar diseños y procesos que posibilitan la obtención de productos de alta calidad, disminuyendo tiempo y costes de ensayos de laboratorio (Simpson et al., 2004).

Un modelo simplificado de transferencia de materia, desarrollado por Alzamora et al. (1979), permite predecir la evolución de la temperatura durante el proceso de deshidratación del aguacate. La principal ventaja del modelo consistía en su simplicidad, ya que al tener una solución analítica no requería métodos computacionales. Simal et al. (1993) propusieron un método para la determinación del coeficiente de transferencia de calor durante el primer período del secado de patata en forma de cubos. Durante este período, la transferencia de calor y de materia fueron considerados como fenómenos acoplados. El cálculo de la temperatura en el interior de las muestras se realizó mediante un balance macroscópico de transferencia de calor.

Los principales factores que afectan a la velocidad de secado, según Guerrero y Núñez (1991), son:

- a) Superficie del producto: la subdivisión acelera el secado, porque una mayor área proporciona más superficie en contacto con el medio de calentamiento.
- b) Temperatura: Cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre el medio de calentamiento y el alimento, mayor será la velocidad de transmisión de calor.

41

- c) Velocidad del aire: el aire en movimiento absorbe el vapor de agua de la superficie del alimento, previniendo así la creación de atmósfera saturada. La velocidad del aire actúa aumentando los coeficientes globales de transferencia de materia y de calor, al disminuir el espesor de la capa límite, lo que disminuye el tiempo de secado de los alimentos.
- d) Humedad del aire: el aire seco tiene el poder de absorber y retener la humedad.
 Cuando más seco esté, mayor será la velocidad del proceso de deshidratación.

Se ha observado que para muchos productos la velocidad de secado al principio es constante y posteriormente decrece, a veces a velocidades distintas. Respecto al agua perdida, el mayor porcentaje se elimina en un tiempo relativamente corto pero cuesta mucho más eliminar la humedad restante; así, en el caso de las zanahorias, según Barret (2002), el tiempo necesario para eliminar el 90% del agua que se pierde durante un proceso de secado típico es de unas cuatro horas, pero se precisan otras cuatro para eliminar el 10% restante.

Debido a la complejidad del proceso, no existe una teoría generalizada que explique el mecanismo de transferencia de humedad interna, que es el paso limitante de la velocidad.

Se puede abordar la modelización de la operación de secado desde diferentes planteamientos, siendo actualmente los modelos difusionales los más comúnmente usados (Mulet, 1994). Evidentemente, los valores de difusividad variarán según el modelo para cada producto y condiciones experimentales. Mulet et al. (1989) propusieron tres modelos de distinta complejidad para describir el período de velocidad de secado decreciente durante el secado de zanahorias, teniendo en cuenta la contracción. Utilizando los datos experimentales y los modelos que describen la transferencia de calor y materia, establecieron tres expresiones para la difusividad efectiva.

Zhao y Poulsenk (1988) desarrollaron una ecuación semiempírica para extrapolar las difusividades a distintas condiciones de secado de patata y concluyeron que la velocidad de secado estaba completamente controlada por la transferencia de materia interna y muy influenciada por la humedad del aire de secado. Wang y Brennan (1992) añaden que la velocidad de aire afecta poco a la velocidad de secado y que la cantidad de agua fuertemente

ligada permanece constante durante el secado, hasta que casi toda el agua libre sea eliminada. Evidentemente existen diferentes criterios para determinar qué variables son las que tienen mayor influencia; sin embargo hay que considerar que siempre se trata de resistencias relativas y esto hace que en unas circunstancias una variable presente gran influencia y en otras no.

Durante el proceso de secado se produce una reducción del contenido de humedad por evaporación, donde el calor latente de evaporación es suministrado por el medio de secado. Para una determinada humedad, el potencial de secado del medio aumenta con su temperatura (Hawlader et al., 1991).

2.1.4.4. Técnicas de secado

La deshidratación puede llevarse a cabo por medios mecánicos o por medios físicoquímicos. Entre los primeros cabe destacar el prensado y la centrifugación y entre los segundos la evaporación superficial, liofilización, absorción, adsorción y ósmosis (García-Reverter, 1996). La selección de un método de secado particular está en función de la materia prima y sus propiedades, forma física deseada y características del producto, condiciones y costes de producción requeridos, etc.

El método más empleado para la deshidratación de productos hortofrutícolas es la evaporación superficial por convección forzada de aire caliente en túneles o cabinas de secado.

Uno de los métodos de secado más antiguos es el secado solar. Sin embargo, el secado de frutas y hortalizas por exposición directa a la radiación solar presenta algunos inconvenientes, fundamentalmente derivados de las inclemencias atmosféricas y de las contaminaciones por polvo e insectos. Como alternativa a este método se ha recurrido al uso de secaderos en los que la radiación solar constituye la fuente energética principal (Berna et al., 1988). En este tipo de instalaciones es difícil controlar el suministro energético y ajustarlo a las exigencias del proceso, por lo que se han diseñado equipos mixtos, provistos de colectores que elevan la temperatura del aire de secado, o bien de equipos híbridos, dotados de una fuente auxiliar de energía convencional (Carbonell et al., 1981). En su

funcionamiento, estos secaderos pueden operar almacenando o no, de forma apropiada, parte de la energía solar captada durante las horas de insolación. La utilización de secaderos polivalentes basados en el empleo directo o indirecto de la energía solar constituye una opción interesante en regiones que disponen de abundante radiación solar.

Intermedio entre el secado por exposición a la radiación solar y la deshidratación convencional con aire caliente se encuentra el secado con aire ambiente en circulación forzada (Madarro et al., 1981). Este proceso ofrece ventajas de innegable interés como son un considerable ahorro energético y la posibilidad de un mejor control del proceso respecto al secado natural. Los principales inconvenientes que presenta, como contrapartida, son el bajo rendimiento que deriva de la duración de los ciclos de secado y la dificultad o imposibilidad en algunas zonas de alcanzar niveles de humedad residual lo suficientemente bajos para garantizar la estabilidad química y microbiológica de los productos obtenidos.

Un método desarrollado más recientemente es el secado por microondas. Se ha comprobado que reduce el tiempo de secado de muchos productos agroalimentarios y con adecuado control del régimen de secado - fuerza de campo dieléctrico, caudal de aire y temperatura - se puede obtener un producto deshidratado de características equivalentes a los secados por convección (Tulasidas et al., 1995a).

Otro método para llevar a cabo la deshidratación parcial de frutas es la deshidratación osmótica, consistente en sumergir el producto a deshidratar en soluciones con una alta concentración de compuestos como azúcares o glicerol para reducir el contenido en agua; en ocasiones se continúa el proceso de deshidratación mediante la técnica de secado con aire caliente. Al utilizarse soluciones de azúcares, una cantidad considerable puede quedar absorbida por los tejidos del alimento. Esta retención puede disminuirse cubriendo el fruto o vegetal con un film de pectato cálcico antes del baño en la disolución de azúcar (Speck et al., 1977). Mediante deshidratación osmótica parcial hasta un contenido en agua del 50%, por inmersión en disolución de sacarosa, se pueden obtener peras con una óptima calidad en cuanto a las propiedades de textura y color (Bolin y Huxsoll, 1993). La influencia de la sacarosa en la velocidad de la pérdida de agua en zanahorias fue analizada por Mazza (1983), encontrando para diferentes tratamientos con sacarosa previos al secado posterior con aire caliente, que cuando aumenta su concentración

en el baño desde un 5% hasta un 60%, el contenido en humedad disminuye desde 9 hasta 3,6 kg H₂O/kg producto fresco. Durante el secado posterior con aire a 50°C, el contenido en humedad desciende rápidamente; sin embargo, a pesar de que parte del agua había sido eliminada durante el pretratamiento, el tiempo de secado necesario para alcanzar la humedad residual aumentó.

2.2. ENVASADO DE LOS PRODUCTOS AGROALIMENTARIOS

El envase ejerce una influencia directa sobre la aceptabilidad del alimento. Su atractivo, funcionalidad y sensación de seguridad respecto a su contenido, son factores que el consumidor tiene muy en cuenta, sobre todo cuanto más desarrollada económicamente sea la sociedad en que vive (Costell, 1992).

Lockhart (1997) afirma que el envasado es una disciplina socio-científica que opera en la sociedad para garantizar la entrega del producto al consumidor último en las mejores condiciones posibles para su uso. Se establece así un sistema formado por el producto, el envase y la distribución dentro de un entorno físico, atmosférico y humano. En cada uno de ellos, el envase interviene en tres funciones: protección, utilidad y comunicación. Las funciones interactúan con los entornos de tal forma que puede considerarse como una matriz, en la que cada función reacciona con cada entorno en alguna medida.

Una mejor comprensión de la distinción entre las funciones protectoras y las de marketing que proporciona el envase, así como de los aspectos económicos asociados a estas dos funciones, puede proporcionar una importante mejora en el uso del envase para reducir las pérdidas y el deterioro del alimento, aumentando con ello la seguridad alimentaria (Marsh, 2001).

2.2.1. MATERIALES DE ENVASADO

Hoy en día se utilizan ampliamente los plásticos para el envasado de los alimentos, debido a su bajo coste y funcionalidad. Son mucho más ligeros que el vidrio o el metal y requieren menos energía para fabricar y transportar (Hernández y Giacin, 1997), presentando además un amplio intervalo de características en términos de permeabilidad a los gases, velocidades de transmisión de vapor de agua, elasticidad, dureza, etc (Kader et al., 1989). Los materiales plásticos en raras ocasiones constituyen una barrera total para el movimiento de las moléculas de gases y vapores en su interior. Esto es debido a la existencia de microcavidades, poros o espacios intermoleculares en su estructura (Jaime, 2002).

La permeabilidad de un material plástico es función directa de dos factores claves. El primero es la forma en que las cadenas de polímero están unidas entre sí y el tipo de atracción que se establece entre polímero y permeante; cuanto mayor sea la cohesión interna y menor la atracción por el permeante, mejor barrera será el material en cuestión. El segundo factor es el volumen libre que queda entre las cadenas. La difusión del penetrante a través del polímero se realiza alcanzando los huecos que las cadenas dejan libres y pasando de una a otra cavidad mediante saltos activados. Obviamente, cuando menos y menores sean los huecos, menos posibilidades de encontrar paso tendrá el permeante (Aucejo, 2000).

Los alimentos contenidos en envases permeables, representan un sistema complejo debido a que simultáneamente se está produciendo un proceso de difusión de oxígeno y otro de consumo del mismo, como consecuencia de las reacciones de deterioro, tales como la degradación de la vitamina C (Barron et al., 1993).

El número y tipo de films plásticos utilizados para el envasado de alimentos ha proliferado en los últimos años y nuevos tipos están en constante desarrollo. Así, por ejemplo, el polietileno de baja densidad y el cloruro de polivinilo, junto con el poliestireno son los más utilizados, hasta ahora, para el envasado de frutas y hortalizas. En cambio, sarán y poliéster presentan una baja permeabilidad a los gases, por lo que únicamente deberían emplearse para aquellos productos que tengan una actividad respiratoria muy baja (Kader, 1992).

En el caso de los alimentos deshidratados, la mayor parte no requieren un alto grado de protección contra el oxígeno, sino más bien una mayor protección frente a la pérdida o ganancia de humedad. Frecuentemente necesitan también protección frente a la pérdida o absorción de sabores y olores no deseados (Jenkins y Harrington, 1991).

La selección de un film capaz de mantener la atmósfera adecuada es fundamental para una buena conservación. Así, no sólo es importante la permeabilidad al oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua, sino también la difusión del etileno producido durante la respiración (Savoie et al., 1993). Cameron et al. (1995) destacan que el film ha de tener una permeabilidad predecible, que no se vea afectada demasiado por la presencia de agua; además debe ser consistente, económico, fácil de usar, flexible para deslizarse por las máquinas de envasado, fácil de sellar, resistente a la punción y transparente, para visualizarse el interior; también es deseable que sea reciclable. Por ejemplo, el film óptimo para zanahorias ralladas sería el que, teniendo una permeabilidad que reduzca el ritmo de respiración del producto, no conduzca a un metabolismo de tipo anaeróbico (Carlin et al., 1990).

Algunos alimentos son relativamente poco susceptibles a la actividad del oxígeno o a la humedad relativa mientras otros requieren tiempos de conservación cortos. Los polímeros de estructura más sencilla, tales como poliamidas o poliésteres, presentan unos niveles de barrera aceptables para una adecuada conservación de un gran número de productos durante un período de comercialización medio. Cuando se necesita un envase con propiedades de impermeabilidad mayor, lo habitual es utilizar estructuras con múltiples capas (Catalá y Gavara, 1996). En estas estructuras, cada capa contribuye a conseguir un requerimiento específico del alimento envasado. Así, por regla general, los films utilizados en la industria alimentaria son laminados de diferentes tipos de plásticos, proporcionando cada uno un beneficio concreto. Sin embargo, este tipo de materiales tienen diversos inconvenientes como son la posible deslaminación en el transcurso del almacenamiento o del uso y el complicado proceso de fabricación. Es por ello que Goldade et al. (1995) desarrollaron un tipo de film polimérico de una sola capa, cuya principal característica es que su densidad y su estructura varían a través del espesor; este film posee entonces las funciones de uno multicapa, pero sin los inconvenientes de éstos.

Un campo de creciente interés es el desarrollo de films destinados al recubrimiento de alimentos, aptos para el consumo humano y que retarden la transmisión de vapor de agua. Estos films tienen un gran potencial, tanto para aumentar la vida útil de los alimentos, como para la producción de alimentos innovadores. La mayor parte de estos materiales contienen lípidos, que son menos permeables o proteínas, que son más permeables (Koelsch, 1994). Otro ejemplo de material considerado generalmente aditivo alimentario y que ejerce una barrera suficiente para el vapor de agua es un film de cera de parafina laminada, por ejemplo, sobre un soporte de metilcelulosa; su permeabilidad es comparable con la de un plástico del tipo del polietileno (Debeaufort et al., 1993).

Un aspecto de gran interés en la elección de un film para un proceso concreto de envasado es el conocimiento de las interacciones entre el producto alimenticio y el material de envasado. En este sentido, Nielsen et al. (1992), realizaron mediciones de absorción comparativa en cinco tipos de films de diez productos de bajo peso molecular constituyentes del aroma a manzana. Observaron que los factores que afectan a la absorción son principalmente el tamaño de la molécula del producto y la polaridad del polímero y del compuesto; cuanto mayor es la molécula en mayor grado se produce su retención. Encontraron que el polipropileno absorbía el doble que el polietileno de baja densidad; la poliamida y el poliéster absorbían muy poca cantidad de aromas. En cuanto a los productos absorbidos, ésteres y aldehídos lo eran en un grado mucho mayor que los alcoholes. Para la mayor parte de los materiales se alcanzaba el equilibrio en el proceso de absorción en el plazo de una semana. Van Willige (2002) estudió el efecto que sobre la permeabilidad al oxígeno a 40°C de diversos polímeros - y consecuentemente sobre la vida útil del alimento tiene una mezcla de distintos compuestos responsables del sabor en los alimentos limoneno, hexil acetato, nonanona y decanal -, encontrando que la permeabilidad al oxígeno aumentaba para el polipropileno un 130% y para el polietileno de baja densidad un 21% después de 8 h. de exposición; en el caso del policarbonato, la permeabilidad se reducía un 11% después de 21 días de exposición; esta propiedad no se vio afectada en el polietilentereftalato.

2.2.2. ATMÓSFERAS DE ENVASADO

La degradación de los alimentos como consecuencia de procesos de oxidación, alteraciones enzimáticas y crecimientos microbianos, puede ser controlada preservándolos mediante su envasado bajo atmósferas protectoras, compuestas por mezclas adecuadas de nitrógeno, oxígeno, anhídrido carbónico y trazas de monóxido de carbono (Rodríguez, 1994). A ello se le denomina atmósfera controlada o modificada. El término atmósfera controlada implica un mayor grado de precisión que el de atmósfera modificada, en cuanto al mantenimiento de niveles específicos de estos gases (Kader et al., 1989). De acuerdo con Church (1994), la mezcla de gases óptima está influenciada por los microorganismos capaces de desarrollarse en el producto, la sensibilidad de éste al CO₂ y al O₂ y las necesidades de estabilización del color. En este sentido se han desarrollado una serie de estudios relacionados con distintos productos; así Yahia y Carrillo-López (1993) comprobaron en unos ensayos con aguacate, que atmósferas que contienen una concentración de oxígeno menor del 0,5% y de dióxido de carbono mayor del 60% tienen efecto insecticida.

En un envase sellado, los productos frescos modifican la atmósfera del envase de forma natural, por los procesos respiratorios. Los materiales plásticos generan una atmósfera que contiene generalmente una cantidad reducida de O_2 y concentraciones altas de CO_2 (Ballantyne et al., 1988). La atmósfera puede establecerse rápidamente haciendo pasar una corriente de gas por el interior del envase con la mezcla deseada y controlando la entrada de O_2 y la salida de CO_2 por medio de un film de permeabilidad adecuada. También puede conseguirse de forma más lenta, permitiendo al producto que respire dentro del envase, hasta alcanzar una atmósfera de equilibrio. En ambos casos, la dinámica de la atmósfera depende del producto, del envase y del ambiente (Lee et al., 1991).

Bishov et al. (1971) confirman la importancia de un nivel de oxígeno muy bajo en el interior del envase de alimentos deshidratados por liofilización, es decir, mediante una etapa de congelación previa, para preservar el olor y el sabor de origen. De los alimentos estudiados, los más susceptibles a procesos de oxidación, retenían su frescura un período de tiempo considerablemente mayor que los envasados en otras condiciones.

Mediante atmósferas modificadas obtenidas con films de diferente permeabilidad a los gases, Barth et al. (1993) consiguieron una buena retención del color verde de los tejidos de bróculi. En un estudio de conservación de bróculi en atmósfera controlada, Bastrash et al. (1993) observaron que cuando la concentración de CO_2 era del 9% se producían olores no deseables que persistían tras la aireación. Un 3% de CO_2 no controlaba el desarrollo de moho. La mejor combinación fue la que contenía 6% de CO_2 más 2% de O_2 . Yamauchi y Watada (1993) detectaron una menor degradación de la clorofila en hojas de perejil conservadas en atmósferas que contenían 10% de O_2 y 10% de CO_2 , comparativamente con aire o con aire más 14 ppm de etileno.

Simal et al. (1997) ponen de manifiesto la importancia del uso de atmósferas modificadas en el almacenamiento de albaricoques deshidratados mediante un estudio en el que las muestras mantenidas con CO_2 y N₂-CO₂ presentaban un nivel de calidad a lo largo del tiempo similar al inicial, a diferencia de las que permanecían almacenadas con aire, que tenían un deterioro apreciable. Con albaricoque fresco, Ghena et al. (1978) no encontraron cambios significativos en el contenido de los principales componentes bioquímicos y en las cualidades organolépticas durante 20-30 días de conservación en atmósfera modificada con 3% de O_2 y 5% de CO_2 , a temperatura de 0°C.

En el caso de las patatas fritas envasadas en dos tipos de film multicapa, Del Nobile (2001) consiguió prolongar sustancialmente la vida útil mediante una atmósfera que originariamente contenía nitrógeno con vapor de agua, con una humedad relativa que oscilaba entre 0,1 y 32%.

Mediante el análisis de un modelo aplicable a atmósferas modificadas generadas en el interior del envase basado en dos procesos, la respiración de los frutos y la permeabilidad a través del film, Fishman et al. (1995) demostraron que la concentración de CO_2 presenta un máximo a lo largo del tiempo, si la velocidad con la que el O_2 se consume y el CO_2 se libera como resultado de la respiración son iguales y la permeabilidad del envase al CO_2 es mayor que al O_2 . Como éste es el caso de la mayoría de los films, el máximo de la curva de CO_2 es una característica intrínseca del sistema. Esto significa que durante una parte del tiempo de conservación, la concentración de CO_2 puede ser marcadamente superior a la del equilibrio. Esto se ha de tener en cuenta cuando se investigan las condiciones de envasado óptimas en atmósferas modificadas. Posteriormente, Fishman et al. (1996) desarrollaron un modelo matemático para estudiar el efecto de pequeñas perforaciones (2 mm) del film de envasado sobre el oxígeno y el vapor de agua en atmósferas modificadas. Tanto los resultados previstos como los experimentales coincidían en que la concentración de O_2 era afectada por la perforación en mayor grado que la de vapor de agua. Ello indica que es posible modificar la humedad en el interior del envase, manteniendo a la vez las concentraciones de gas adecuadas para un correcto proceso de maduración.

Simpson et al. (2001) han elaborado y validado con un error de menos del 5% otro modelo para sistemas con atmósferas modificadas, aplicable a alimentos que no desarrollan procesos respiratorios y donde los fenómenos de transporte están gobernados por procesos de difusión. Si tanto el envase como el film tienen una baja permeabilidad, al cabo de pocos días se alcanza un equilibrio en la composición del gas, siendo ésta muy similar a la que sería la composición de gases de envasado óptima.

Considerando que la temperatura de almacenamiento nunca permanece constante durante la cadena de distribución de los alimentos y que tanto la respiración como la permeabilidad al O_2 de los films de envasado dependen de la temperatura, Jacxsens et al. (2000) diseñaron un modelo matemático integrado para predecir la concentración interna de O_2 en una atmósfera modificada de equilibrio, que incorpora el efecto del tipo de producto, peso, temperatura, dependencia entre la respiración y las concentraciones de CO_2 y O_2 , tipo de film, área del envase y dependencia entre la permeabilidad al O_2 del film y la temperatura.

2.3. <u>ESTABILIDAD DE LOS PRODUCTOS AGROALIMENTARIOS DURANTE EL</u> <u>ALMACENAMIENTO</u>

2.3.1. VIDA ÚTIL

La calidad de los alimentos cuando llegan al consumidor depende no sólo de las condiciones iniciales, sino también de los cambios físicos, químicos y microbiológicos que se producen durante el procesado y el almacenamiento del producto. Estos fenómenos son

muy diversos y están estrechamente ligados a la composición del alimento, así como a las condiciones ambientales que lo rodean (Karel, 1984). En el caso concreto de las frutas, en las variedades denominadas climatéricas, entre las que se encuentran las frutas de hueso, el etileno generado por el propio fruto desencadena los procesos de maduración y de senescencia, ocasionando el acortamiento de la vida útil y deteriorando algunos parámetros de calidad tales como firmeza, color, pérdida de aroma y sabor, aparición de podredumbres, etc (Giovannoni, 2001).

La vida útil de un alimento se puede definir como el período de tiempo desde su preparación o fabricación durante el cual el producto es apto para el consumo (Richardson, 1976). Este período es función de las condiciones ambientales que rodean al alimento y de la variación máxima en los parámetros de calidad que no afecta a su aceptabilidad. Para poder establecer la vida útil se requiere un análisis preciso de los factores de calidad, la determinación del orden de las cinéticas de los procesos de deterioro, la realización de un test acelerado de vida útil y la valoración de la evolución de los parámetros de calidad mediante criterios razonables (Labuza, 2003a).

Saguy y Karel (1980) señalaron que la calidad es una función multiparamétrica y que viene determinada no sólo por las propiedades organolépticas, tales como color, sabor y textura, sino también por el contenido en nutrientes. Labuza y Hyman (1998) indican que la calidad y seguridad de un alimento que un fabricante debe tener en cuenta son la estabilidad microbiana, las propiedades físicas y sensoriales y la velocidad de los cambios químicos que conducen a la pérdida de vida útil. Todos estos factores dependen en gran medida del contenido en humedad y de la actividad de agua. Esto se explica teniendo en cuenta que la actividad de agua influye en la cinética de muchas de las reacciones que se producen en los alimentos; excepto en los procesos de oxidación de los lípidos, en los que la velocidad de las reacciones químicas aumenta generalmente con el incremento de la actividad de agua (Labuza, 2003b).

Cuando un alimento no es apto para el consumo debido a un deterioro microbiológico se convierte en perjudicial para la salud. Sin embargo, cuando la causa es un

deterioro en la calidad o en el valor nutritivo, el producto generalmente no es necesariamente perjudicial.

Para Cardelli y Labuza (2001), el impacto de los factores de almacenamiento en la vida útil del café decrece según el siguiente orden: presión parcial de oxígeno, a_w y temperatura. Así, la vida útil se reduce unas 20 veces cuando el nivel de oxígeno pasa de 0,5 a 21,3 kPa, sólo un 60% cuando la actividad de agua aumenta en 0,1 y aproximadamente un 20% por cada 10°C de incremento de la temperatura de conservación. Para establecer la aceptabilidad del producto se basaron en un método sensorial en el que se consideraba el final de la vida útil el momento en que el 50% de los catadores consideraban inaceptable el alimento.

Muchos de los alimentos contenidos en envases permeables al oxígeno pierden vida útil a medida que aumenta la concentración de éste. Así, por ejemplo, el ácido ascórbico reacciona con el oxígeno que penetra a través del envase. Los procesos de respiración del producto fresco y la oxidación de lípidos son otros ejemplos del deterioro influenciado por el oxígeno. En ambos casos, por encima de un cierto nivel crítico de oxígeno, un aumento de su concentración no altera la velocidad de deterioro (Bell et al., 1992).

Según Cardelli y Labuza (2003), una ecuación general que describa la pérdida de calidad de un alimento ha de expresar matemáticamente que la velocidad de degradación de la calidad, es función de factores de composición, tales como las concentraciones de las especies que reaccionan, niveles de microorganismos, catalizadores, inhibidores, pH y actividad de agua, así como de factores ambientales, tales como la temperatura, humedad relativa, luz, stress mecánico y presión total.

Entre los modelos que predicen el efecto de la actividad de agua en las cinéticas de los procesos de deterioro del alimento, cabe destacar los propuestos por Mizrahi et al. (1970), Villota et al. (1980) y Singh et al. (1980). Estos tres modelos predicen una reducción en la energía de activación a medida que aumenta la actividad de agua, lo que se atribuye a fenómenos de compensación entalpía/entropía (Cardelli y Labuza, 2003). Mizrahi et al. (1970) llevaron a cabo estudios de pardeamiento acelerado en coles deshidratadas, mediante dos procedimientos para disminuir el tiempo necesario para poder predecir la vida útil, como consecuencia del pardeamiento no enzimático: el primero consistía en extrapolar de contenidos de humedad altos a contenidos bajos y el segundo en extrapolar de temperaturas altas a bajas. También evaluaron la combinación de ambos métodos. Todos estos procedimientos redujeron el tiempo requerido para obtener datos de velocidad de pardeamiento en contenidos bajos de humedad desde un año a tan sólo diez días. Villota et al. (1980) postularon un algoritmo para la predicción de la vida útil de vegetales deshidratados en función de la temperatura y de la humedad, basándose en principios físicoquímicos. Su aplicación es excelente cuando la causa del deterioro es el sabor, pero cuando el origen es el color, en algunos casos, la correlación no es tan perfecta. El modelo propuesto por Singh et al. (1980) se aplica con buenos resultados a los procesos de pardeamiento enzimático en coles y manzanas deshidratadas así como a la pérdida de ácido ascórbico en zumo de tomate, cereales infantiles y manzanas deshidratadas. En cuanto a los sistemas de alimentos con distintos componentes, como es por ejemplo el caso de los preparados de cereales con pasas, la transferencia de agua desde las pasas hacia los cereales es un limitante de la calidad, teniendo que considerar los modelos por una parte el fenómeno de permeación y por otra la cantidad de agua que se acumula en el espacio libre interior del envase y la absorbida por cada uno de los componentes que constituyen el sistema (Risbo, 2003).

2.3.2. CINÉTICAS DE DETERIORO DE LA CALIDAD

El estudio de la cinética de los procesos de transformación de los alimentos ha sido objeto de gran atención durante los últimos años, debido principalmente a los esfuerzos para optimizar la calidad de los productos durante el procesado y el almacenamiento.

Aunque tradicionalmente la cinética química se ha aplicado para explicar los cambios químicos que ocurren en un sistema, también se puede aplicar a cambios físicoquímicos. Por ejemplo, los cambios en la textura y el color que sufren los alimentos también pueden describirse por medio de asimilación a las velocidades de reacción (Villota y Hawkes, 1992).

2.3.2.1. Velocidad de reacción

Los alimentos pueden considerarse en general como sistemas discontinuos. La velocidad de reacción, es decir, la velocidad de aparición o desaparición de alguna sustancia, necesita ser adaptada a cada sistema. Además por tratarse de medios de densidad prácticamente constante, puede admitirse que la velocidad de reacción representa, en estos casos, el cambio de concentración de un reactivo en función del tiempo. La velocidad de reacción proporcionaría, por tanto, una medida de la reactividad y estabilidad del sistema.

La velocidad de reacción es función principalmente de la composición y de la temperatura. La influencia de ésta se representa a través de la constante cinética o velocidad específica. Con muy pocas excepciones, la velocidad de las reacciones aumenta, a menudo de forma aguda, con la temperatura. La relación entre la constante de velocidad y la temperatura se describe mediante la ecuación de Arrhenius, de la siguiente forma (Johnson et al., 1995; Escardino y Berna, 2003):

$$k = A e^{-E_a/RT}$$
(2.1)

donde k es la constante de velocidad a la temperatura T, A es el factor de frecuencia o factor preexponencial, E_a es la energía de activación y R es la constante de los gases.

2.3.2.2. Orden de reacción

De singular importancia en el campo de las cinéticas es la determinación del orden de reacción. Una primera aproximación para determinarlo en un proceso simple e irreversible vendría dado por la siguiente ecuación (Villota y Hawkes, 1992):

$$r = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n$$
(2.2)

que en forma logarítmica sería:

$$r = \ln\left(-\frac{dC_{A}}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_{A}$$
(2.3)

donde r es la velocidad de reacción, C_A es la concentración de la especie que desaparece por reacción química, k la constante de la velocidad de reacción, n el orden de reacción y t el tiempo.

2.3.2.2.1. Variación de la concentración con el tiempo para reacciones elementales

i) Reacciones de orden cero

Las procesos de deterioro en alimentos que se pueden asimilar a cinéticas de orden cero son principalmente algunas de las reacciones de pardeamiento no enzimático, la inhibición del enranciamiento y los procesos de pérdida de calidad desarrollados en los alimentos congelados (Gekas, 1992); en estas reacciones, la velocidad es independiente de la concentración. Por ello sería aplicable la siguiente expresión (Villota y Hawkes, 1992):

$$\mathbf{C}_{\mathbf{A}} = \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{o}} - k_{\mathbf{o}} \mathbf{t} \tag{2.4}$$

donde C_A es la concentración a tiempo t y C_{Ao} es la concentración inicial y k_o es la constante de velocidad de reacción de orden cero.

Es decir, la concentración del componente disminuye linealmente con el tiempo hasta su agotamiento.

ii) Reacciones de primer orden

Un gran número de procesos que aparecen en los alimentos parecen responder a cinéticas de primer orden, como por ejemplo la degradación de la vitamina C o la pérdida de aminoácidos y azúcares reductores debida a pardeamiento no enzimático (Bell et al., 1992), así como la degradación del color durante el procesado y almacenamiento de distintos tipos de alimentos (Ahmed et al., 2002; Gunawan y Barringer, 2000).

Cuando el proceso es irreversible la expresión matemática correspondiente sería (Santamaría et al., 1999):

$$C_{A} = C_{Ao} e^{-k_{1}t}$$
(2.5)

donde k₁ es la constante de velocidad de reacción de primer orden.

Para las reacciones reversibles con una especie reactante y otra producto, la expresión sería (Escardino, 2000):

$$C_{A} = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) \exp[-k_{1}(1 + 1/K_{C})t]$$
(2.6)

donde C_A , C_{A0} y C_{Ae} son las concentraciones del reactivo a tiempo t, inicial y en el equilibrio, respectivamente, siendo k₁ la constante de velocidad de la reacción directa y K_C la constante de equilibrio.

iii) Reacciones de segundo orden

Según Villota y Hawkes (1992) podemos distinguir dos tipos de reacciones con cinética de segundo orden:

• Tipo I: $A + A \rightarrow P$

que se rige por la ecuación:

$$\frac{1}{C_{A}} - \frac{1}{C_{Ao}} = k_{2} t$$
 (2.7)

donde C_{A_0} es la concentración inicial, C_A la concentración a tiempo t y k_2 es la constante de reacción de segundo orden.

• Tipo II: $A + B \rightarrow P$

regida por la ecuación:

$$k_{2}t = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \left[\frac{C_{A}C_{Bo}}{C_{Ao}C_{B}} \right]$$
(2.8)

donde C_{A_0} y C_{B_0} son las concentraciones iniciales y C_A y C_B son las concentraciones a tiempo t.

2.3.2.2.2. Variación de la concentración con el tiempo para reacciones no elementales

Por otra parte, para caracterizar reacciones no elementales se puede asumir una serie de reacciones elementales individuales. En este caso, los productos intermedios pueden no ser observados o cuantificados, bien porque están en muy pequeña cantidad o bien porque son inestables (Villota y Hawkes, 1992). El modelo cinético se construye a través de hipótesis sobre la importancia relativa de las diferentes etapas de la reacción (Fogler, 1999).

2.3.3. PARDEAMIENTO

Durante el procesado y almacenamiento de los alimentos se producen cambios que afectan a su aspecto, olor, sabor, etc. La mayor parte de estos cambios conllevan un efecto de pardeamiento, producido por el desarrollo de unos pigmentos, consecuencia de reacciones enzimáticas y no enzimáticas. Esto se refleja en un amplio rango de colores, incluso en un mismo producto. Estos cambios están íntimamente ligados a la degradación de vitaminas y otros nutrientes (Mishkin et al., 1984b). Cuando el pardeamiento ha tenido lugar, es difícil identificar si el mecanismo ha sido enzimático o no enzimático.

En el caso de los productos con baja actividad de agua, como son los frutos deshidratados, la velocidad de pardeamiento no enzimático suele ser mucho mayor que la del enzimático (Cañellas et al., 1993). En este mismo sentido, Aguilera et al. (1987) afirman que la velocidad con la que se producen los procesos de pardeamiento enzimático aumenta de forma constante a medida que lo hace la actividad de agua en un rango de a_w entre 0,30 y 0,85. También asumen que el pardeamiento en uva que no ha sido sometida a un tratamiento térmico se debe tanto a procesos enzimáticos como no enzimáticos, mientras que el no enzimático predomina en uva que ha sufrido este tratamiento.

Por otra parte, a igualdad de otros factores, como características del producto y condiciones de almacenamiento, cuanto menor es la temperatura de almacenamiento menor es también el pardeamiento (Toribio y Lozano, 1984).

2.3.3.1. Pardeamiento enzimático

El pardeamiento enzimático es el resultado de la hidroxilación de compuestos fenólicos incoloros en presencia de oxígeno atmosférico y enzimas tales como la polifenoloxidasa (PPO) para formar o-difenoles y, por posterior oxidación, o-quinonas de color rojo a marrón-rojizo. Las quinonas condensan y reaccionan monoenzimáticamente con otros compuestos fenólicos, aminoácidos, etc, para formar complejos altamente coloreados, de estructura indeterminada (Sapers, 1993). La PPO se conoce también como tirosinasa, o-difenoloxidasa, catecoloxidasa, etc.

Una gran cantidad de compuestos fenólicos son oxidados por la PPO; los más importantes son las catequinas, ésteres del ácido cinámico, 3,4-hidroxifenilalanina y tirosina. El pH óptimo para la actividad de la PPO se encuentra entre 5 y 7. Los enlaces que forma la enzima van siendo más débiles conforme aumenta la temperatura.

Diversos métodos se vienen empleando para prevenir el pardeamiento enzimático, tales como tratamientos térmicos, técnicas de sulfitado, adición de acidificantes y eliminación de oxígeno en la atmósfera de envasado (Haard, 1998).

En relación a los tratamientos térmicos, Adams (1991) afirma que hay tres aspectos de la inactivación enzimática que son relevantes en el procesado térmico de los alimentos; el primero corresponde a aspectos estructurales de la enzima; el segundo está relacionado con la modelización matemática de la inactivación de la enzima por la temperatura; finalmente se encuentra la influencia que la enzima pueda tener en la calidad del alimento. De acuerdo con Ma et al. (1992), se puede prevenir el pardeamiento en patata dulce mediante escaldado con agua, disminuyendo significativamente la actividad de la PPO pero sin reducir los niveles de fenoles. Generalmente con un tratamiento en agua a 100°C durante 3 min ó 5 min a 94°C, se obtiene un producto con un pardeamiento mínimo.

Mediante un estudio cinético de la inhibición de la actividad catecolasa (oxidación de los o-difenoles a o-quinonas) de la polifenoloxidasa con metabisulfito, Valero et al. (1992) encontraron que éste afecta al pardeamiento enzimático en dos vías: a) reacciona con las quinonas producidas por actividad catalítica, y b) tiene un efecto directo en la enzima

por unión irreversible con ella. Los datos obtenidos variando la concentración del substrato demostraron que existe un efecto cinético positivo e indican que el metabisulfito es un ejemplo de inhibidor enzimático irreversible.

Lozano de González et al. (1993) comprobaron en manzana fresca y deshidratada que el zumo de piña puede ser un efectivo inhibidor del pardeamiento catalizado por la PPO. Los componentes del zumo que pueden potencialmente tener efecto inhibidor son los ácidos orgánicos, proteínas, aminoácidos, ciertos metales y compuestos sulfhidrilos. Aunque por sí solo no es tan eficaz como el bisulfito, su utilización puede ser conveniente cuando no pueda aplicarse este otro aditivo.

2.3.3.2. Pardeamiento no enzimático

Los productos coloreados asociados al pardeamiento no enzimático se producen por reacciones múltiples, que pueden clasificarse en los siguientes grupos (Wedzicha, 1984):

- a) Reacciones de Maillard de condensación amino-carbonilo, que incluyen las reacciones de aldehídos, cetonas y azúcares reductores con aminas, aminoácidos, péptidos y proteínas.
- b) Reacciones de caramelización, que aparecen cuando compuestos carbohidratos se calientan en ausencia de compuestos amino. Tienen una gran similitud con las de Maillard, siendo la principal diferencia la necesidad de condiciones de reacción mucho más vigorosas en ausencia de aminas y la formación de productos coloreados sin nitrógeno.
- c) Descomposición térmica espontánea del ácido ascórbico, tanto en condiciones anaeróbicas como aeróbicas, en presencia o ausencia de compuestos aminados. En condiciones anaeróbicas, se produce dióxido de carbono, furfural y ácido 2,5-dihidro-2-furoico. Sin embargo, en presencia de oxígeno se produce el ácido dehidroascórbico.

 d) Pardeamiento por lípidos: es el resultado de la oxidación de compuestos glicéridos insaturados, acelerándose la reacción en presencia de amoniaco, aminas o proteínas.

De todos los procesos anteriores, los más ampliamente estudiados, debido a su enorme incidencia en los alimentos, son las reacciones de Maillard. Las reacciones de condensación amino-carbonilo fueron primeramente descritas por L.C. Maillard en 1912; al estudiar los efectos del calentamiento de disoluciones que contenían aminoácidos y glucosa, observó la formación de pigmentos pardos. En un intento por determinar la síntesis biológica de las proteínas, calentó disoluciones concentradas de mezclas semideshidratadas de D-glucosa con aminoácidos y observó un oscurecimiento gradual, con formación de espuma y desarrollo de olores semejantes a los producidos durante la cocción del pan o el asado de carne o productos vegetales (Danehy, 1986).

El inicio de la reacción implica la condensación entre grupos amino y carbonilo, perdiéndose una molécula de agua, para generar una base de Schiff, que por ciclación forma reversiblemente una glicosilamina N-sustituida. Seguidamente tiene lugar el reagrupamiento de Amadori, originándose 1-amino-1-deoxi-2-cetosa. Hasta aquí los productos de reacción no imparten color ni aroma propio al alimento, aunque sí representan una pérdida de valor nutritivo, al actuar sobre la disponibilidad de aminoácidos.

El proceso continúa, según el pH, por dos caminos diferentes (Wedzicha, 1984). A pH elevado se produce la enolización irreversible del compuesto de Amadori en la posición 2,3 que conduce a la formación de fragmentos de bajo peso molecular, tales como acetaldehído, diacetilo y ácido acético, así como heterociclos con oxígeno, capaces de producir diferentes aromas. A pH bajo se produce una enolización del compuesto de Amadori en la posición 1,2, con eliminación posterior de hidroxilo y desaminación, obteniéndose 3-deoxiosulosas, que por deshidratación producen derivados del 2-furfuraldehído.

Ambos caminos de reacción conducen a la formación de compuestos dicarbonilos susceptibles de la degradación de Strecker, donde estos intermedios actúan directamente sobre los aminoácidos que se descarboxilan liberando CO₂. Los productos finales de las

reacciones pueden condensar con compuestos amino; las etapas finales suponen procesos de polimerización para producir melanoidinas, pigmentos pardos de elevado peso molecular, generalmente hidrosolubles, que contienen nitrógeno. Por otra parte, a partir de intermedios obtenidos, también tienen lugar reacciones laterales para la formación de multitud de compuestos aromáticos con estructuras de pirona, pirrol, imidazol o tiazol (Núñez y Laencina, 1990).

Las reacciones de pardeamiento entre azúcares y aminoácidos son las que en mayor medida están asociadas a la formación de compuestos coloreados no deseables en los alimentos durante su almacenamiento (Bolin y Steele, 1987). Sin embargo, las reacciones de Maillard también se utilizan para producir alimentos que tengan aspecto y sabor atractivos para el consumidor. Así, la industria moderna obtiene aplicación de estas reacciones para producir muchos tipos de alimentos, como por ejemplo, café o elaborados de horno, que poseen el color y el sabor requerido por el cliente (Ames, 1998).

2.3.4. FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD

2.3.4.1. pH

Tanto el pH del producto agroalimentario como el del medio con el que se realizan los distintos tratamientos previos a su procesado, conservación o consumo, tiene gran importancia en los procesos de deterioro que se producen a lo largo de la conservación.

Kluter et al. (1994) evaluaron la vida útil de melocotones conservados a diferentes temperaturas y comprobaron la dependencia respecto al pH de parámetros sensoriales tales como color, textura, sabor, etc. En general, a las distintas temperaturas de almacenamiento, los diversos parámetros de calidad sufrían menores cambios cuando no se alteraba durante el procesado el pH inherente del producto (en este estudio, 3,8-3,9) y no se añadía ningún acidulante. Fernandes y McLellan (1992) observaron una pequeña, pero apreciable, disminución de pH en muestras de compota de manzana almacenadas a 43°C que explicaron por procesos de desesterificación de la pectina.

Respecto a la evolución del pH durante el almacenamiento, Babsky et al. (1986) encontraron, en un estudio realizado con zumo de manzana concentrado, que la acidez total (expresada como ácido málico) no variaba de forma significativa durante el almacenamiento. El papel de los ácidos orgánicos parece ser esencialmente catalítico. La ligera disminución en la acidez podría deberse en parte a la copolimerización de los ácidos orgánicos con productos resultantes de las reacciones de pardeamiento. También es posible que los ácidos orgánicos reaccionen con los azúcares reductores para formar pigmentos coloreados.

El pH del producto también afecta en gran modo a la textura. Así, por ejemplo, Ben-Shalom et al. (1992) hallaron un máximo en el valor de la textura en zanahorias para pH=4,4 mientras que a pH superiores o inferiores la dureza disminuía de forma acentuada. Stanley et al. (1995), comparando diferentes pretratamientos, obtuvieron en judías verdes y zanahorias mejores resultados con respecto a la textura bajando el pH que añadiendo calcio.

Gerschenson et al. (1986) destacan los procesos para alcanzar una estabilidad microbiana en melocotones almacenados a temperatura ambiente. Estos procesos combinan la disminución de la a_w mediante la incorporación de glucosa, la reducción del pH añadiendo ácido cítrico y la incorporación de sustancias antimicrobianas, como sorbato potásico y bisulfito sódico. Abdelhaq et al. (1998) consiguieron una completa inhibición del microorganismo Zygosaccharomyces rouxii en pasas combinando el efecto de atmósferas modificadas mediante CO_2/N_2 con la adición de aditivos como sorbato potásico (417 y 343 ppm) o benzoato sódico (383 y 321 ppm), aumentando la vida útil del producto a 30°C hasta los 6 meses.

2.3.4.2. Contenido en dióxido de azufre

La utilización del dióxido de azufre como aditivo para prevenir el deterioro de los alimentos se debe a sus propiedades químicas como nucleófilo. Las reacciones del SO_2 en los alimentos estudiadas en mayor profundidad son las que están relacionadas con sus efectos sobre el pardeamiento no enzimático originado tanto por reacciones de Maillard como por descomposición del ácido ascórbico (Rosselló et al., 1993).

2.3.4.2.1. Métodos de sulfitado

Los métodos de sulfitado más comunes descritos en la bibliografía son la exposición a los gases que se generen como resultado del quemado del azufre y la inmersión de la fruta en disoluciones de sulfito, bisulfito o metabisulfito (Khedkar y Roy, 1983); otro procedimiento consiste en la introducción de unos generadores de SO₂ en el interior del envase que contiene la fruta (Ladania y Dhillon, 1989). La absorción y retención de SO₂ depende del método y condiciones de sulfitado, así como de la variedad y tipo de fruta.

En la absorción de SO_2 mediante gas, McBean et al. (1964) demostraron que influyen las características del fruto y la forma y condiciones de riego durante el cultivo. También su naturaleza es importante y, así por ejemplo, como la piel actúa de barrera a la penetración del SO_2 , el pelado del fruto antes del sulfitado debería ser ventajoso excepto cuando, como en el caso de los albaricoques, se produce la desintegración del producto.

Por vía líquida, la retención es función principalmente de la concentración de oxoespecies de S(IV), duración del tratamiento, tamaño y geometría del producto y pH del medio.

La utilización de disoluciones de bisulfito presenta las siguientes ventajas respecto al sulfitado con SO₂ gas:

- Disminución de la contaminación ambiental.
- Mejor control del proceso de sulfitado.
- Gran reducción en el tiempo de tratamiento.
- Disminución de las pérdidas por desorción durante el secado.

La absorción de SO_2 a partir de disoluciones de bisulfito potásico ha resultado ser función, entre otros factores, del pH, de la temperatura del sistema y de la concentración de bisulfito (Rosselló et al., 1989).

64

Según Salunkhe et al. (1973), diferentes pretratamientos se han propuesto respecto a la eficacia en la retención de SO₂. Así, albaricoques bañados en citrato sódico al 5% antes de sulfitarlos presentan mayor retención que los no tratados. Por otra parte, baños alcalinos que contienen fosfato o bicarbonato producen también mayor retención del aditivo. Patatas tratadas con ion calcio conjuntamente con sulfito están más protegidas frente al pardeamiento que las que están sólo sulfitadas.

Respecto al uso de generadores de SO₂, Ladania y Dhillon (1989) observaron que las bolsas de polietileno conteniendo metabisulfito potásico sobre gel de sílice alargan la vida útil de uvas de la variedad perlette hasta 50 días en condiciones de refrigeración. También realizaron pruebas con una mezcla de $K_2S_2O_5$ y ácido cítrico para minimizar las pérdidas en condiciones ambientales. Sin embargo, en este sistema, los daños en los frutos por decoloración aumentaron, debido a la liberación irregular del SO₂.

En cuanto a la relación entre la sulfitación y la velocidad de secado, Pala et al. (1996) indican que en albaricoques tratados con SO_2 gas, metabisulfito sódico o SO_2 gas + oleato de etilo, a mayor contenido inicial de SO_2 (que variaba entre 3600 y 10100 mg/kg s.s.) mayor es la velocidad de secado.

Han surgido cuestiones respecto a problemas de procesos asmáticos en individuos sensibles a alimentos sulfitados. También ha aumentado la preocupación sobre un consumo excesivo de sulfitos. En este sentido se han realizado estudios en los que se ha estimado que el consumo de SO₂ es de 10 mg/persona/día, lo que está muy por debajo de la Ingesta Diaria Admisible (IDA), que se fija en 42 mg para una persona de 60 kg (Taylor et al., 1986).

2.3.4.2.2. Tipos de combinación del SO₂

La eficacia protectora del SO_2 depende de su grado de fijación en el alimento, así como de la presencia de compuestos que formen combinaciones con el aditivo.

Bolin et al. (1985) definen el SO_2 libre como la cantidad de producto que puede ser inmediatamente determinado cuando la muestra se trata con ácido y constituiría el sulfito

65

inorgánico disponible. El total sería el analizado después del tratamiento de la muestra con base, y posteriormente con ácido. El denominado "SO₂ ligado reversiblemente en ácido" sería determinado en el análisis tanto del SO₂ libre como del total; por otra parte, el "SO₂ ligado reversiblemente en álcali" sería sólo determinado en el análisis del total. El "SO₂ reaccionado" sería el irreversiblemente ligado o reaccionado con los constituyentes del producto alimentario y no puede ser determinado mediante los métodos analíticos comúnmente empleados. Por tanto, el análisis del SO₂ libre no sólo mide el sulfito inorgánico, como generalmente se asume, sino también el sulfito ligado que se libera rápidamente con ácido diluido. Wedzicha (1987) define el S(IV) libre como el presente en forma de gas, de dióxido de azufre acuoso o de ion hidrógeno sulfito, sulfito o bisulfito, mientras que el ligado de forma reversible estaría combinado con los constituyentes carbonílicos del alimento, formando aductos hidroxisulfonatos. El oxoanión S(IV) irreversiblemente ligado no puede recuperarse por ningún método de análisis, mientras que el reversiblemente ligado se libera bien por aumento del pH del medio o bien mediante un tratamiento prolongado con ácido hirviendo (Wedzicha, 1984).

2.3.4.2.3. Inhibición del pardeamiento por SO₂

En general, la velocidad de pardeamiento, especialmente en el caso de fruta deshidratada, es inversamente proporcional al contenido en SO_2 del producto (Salunkhe et al., 1973).

La inhibición del pardeamiento no enzimático se debe fundamentalmente a la posibilidad de bloquear grupos carbonilos intermedios, ya sea de forma reversible, con generación de aductos, o irreversible, dando lugar a la formación de sulfonatos estables (Núñez et al., 1990). La extensión de esta reacción se encuentra considerablemente influida por la estructura química del compuesto que acompaña al grupo carbonilo, estando especialmente favorecida la reacción con dicarbonilos adyacentes o carbonilos α,β -insaturados, para formar dicarbonilo dihidroxisulfonatos o carbonilo sulfonados, respectivamente.

Se considera que sólo el SO_2 libre es suficientemente reactivo como para reaccionar preferentemente con los compuestos intermedios de Maillard, tal como la 3-deoxyhexosulosa, y retardar así la producción de los pigmentos (Bolin et al., 1985).

Bolin y Steele (1987) indican que la adición de sulfito al producto, antes de someterlo al proceso de deshidratación, inhibe el pardeamiento enzimático durante el secado y también proporciona cierta protección frente al pardeamiento no enzimático durante el almacenamiento. Además disminuye la oxidación química, al comportarse como un antioxidante que capta el oxígeno presente en el producto o como reductor de especies oxidadas. En este sentido, Ha y Lee (1988) hallaron que una disolución 5 mM de sulfito sódico inhibe de forma muy eficaz la actividad de la PPO en patata, reduciendo su actividad al 14%. Rodríguez y Zaritzky (1986) atribuyen a esta enzima la principal responsabilidad en la decoloración que aparece en los tejidos dañados de la patata.

Brecht el al. (1993) encontraron que el metabisulfito sódico a 200 ppm es muy eficaz en la inhibición del pardeamiento enzimático.

Respecto a la protección frente a microorganismos, tales como Aspergillus repens, Harel et al. (1978) conservaron de forma óptima durante 80 semanas albaricoques con una humedad entre 27-29% mediante 200 ppm de SO₂. Cuando el producto tenía 35-38% de humedad se requerían 400 ppm.

2.3.4.2.4. Mecanismos de pérdida de SO₂

El SO₂ retenido en los frutos se va perdiendo lentamente durante el almacenamiento. La velocidad de pérdida es mayor en compuestos que contienen niveles iniciales más altos, lo cual puede deberse a la presencia de mayor cantidad de SO₂ libre (Davis et al., 1973).

Las condiciones de almacenamiento determinan la velocidad de desorción del SO₂, siendo el tiempo de almacenamiento y la temperatura dos de los principales factores (Bolin y Boyle, 1972).

67

En estudios realizados con orejones de albaricoques y con pasas, se encontró que la pérdida de SO_2 parece seguir una cinética de primer orden, con una constante cinética que varía con la temperatura de acuerdo con la ley de Arrhenius (Sanjuán et al., 1996; Cañellas et al., 1993).

Cuando alimentos que contienen SO₂ se conservan en envases cerrados, parte del SO₂ se acumula en la atmósfera interna del recipiente como gas libre. Davis et al. (1973) comprobaron que la pérdida de SO₂ por la oxidación provocada por el oxígeno que entra al interior del envase era el doble que la producida por el oxígeno ocluido en el interior del envase al cerrarlo. La pérdida debida a este último factor es del mismo orden que la originada por la permeabilidad del SO₂ a través del film. También se produce una disminución del contenido en SO₂ como consecuencia de la combinación irreversible del SO₂ con los constituyentes de la fruta deshidratada. La permeabilidad a los gases y vapores es raramente un problema con vidrio o metal, pero todos los envases de plástico y celulosa son permeables en alguna medida. La permeabilidad de los films poliméricos respecto al SO₂ es mucho mayor que con respecto al oxígeno y por ello la pérdida de aquél por difusión puede llegar a ser apreciable en estos films (Davis et al., 1975).

En un estudio con orejones de albaricoque, Bolin y Jackson (1985) vieron que al comienzo del almacenamiento se producía una pérdida de SO_2 libre, lo que originaba una pérdida del total. A medida que avanzaba la pérdida de SO_2 libre, el ligado comenzaba a disminuir, debido a que se iba convirtiendo en libre. Un factor que influye en los enlaces del SO_2 es la disponibilidad de oxígeno en el sistema. Así, cuando hay oxígeno presente, parte del SO_2 puede reaccionar irreversiblemente para formar sulfato. Eliminando esas moléculas de SO_2 del sistema, el equilibrio se desplaza y se libera más SO_2 ligado. Al requerirse oxígeno para que se produzca la reacción de formación de sulfato, cualquier reducción de oxígeno disponible hará menos favorable la reacción.

Según Wedzicha (1984), durante la inhibición del pardeamiento, una parte del aditivo se enlaza de forma irreversible. En las primeras etapas del pardeamiento, la velocidad de pérdida irreversible del oxoanión S(IV) sigue la misma tendencia que la del SO_2 libre, permaneciendo la cantidad del reversiblemente ligado prácticamente constante. Si se asume que el enlace reversible es el resultado de la formación de aductos del tipo

hidrogenosulfonatos entre grupos carbonilos y oxoaniones de S(IV), entonces la estabilidad de estos aductos aumenta con el tiempo; esto se puede explicar por la formación de compuestos carbonílicos que se unen con el aditivo con una fuerza mayor que las especies reactantes. Consecuentemente, la cantidad de S(IV) libre presente en las últimas etapas del proceso es pequeña, haciéndose comparables la velocidad de pérdida del aditivo reversiblemente ligado y la del total.

2.3.4.3. Humedad y actividad de agua

El control de la humedad inicial y su migración es crítico para la calidad e higiene del alimento. La industria desarrolla alimentos con unos contenidos en agua definidos para elaborar un producto con buenas condiciones higiénicas y óptima vida útil (Labuza y Hyman, 1998).

Muchos de los procesos involucrados en el deterioro de los alimentos, como por ejemplo las reacciones de Maillard, consisten en deshidrataciones y rehidrataciones sucesivas de compuestos intermedios, por lo que el agua misma es uno de los reactivos.

No es exactamente el contenido en agua lo que determina, entre otros factores, la estabilidad de un alimento, sino el estado en que se encuentra el agua en el mismo (Fernández-Salguero y Gómez, 1992). Durante las últimas décadas se viene utilizando la a_w como indicador de la estabilidad de los alimentos frente al deterioro. La a_w se define como la relación entre la presión de vapor del agua contenida en un producto y la presión de vapor del agua de una atmósfera saturada de humedad, $a_w = p/p_0$ (Chirife, 1983).

2.3.4.3.1. Relación entre temperatura de transición vítrea y actividad de agua

Los cambios producidos en un material entre los estados sólido, líquido o gaseoso, se denominan transiciones de fase de primer orden; éstas tienen un importante calor latente de transición, se producen a temperatura de transición bien definida y la capacidad calorífica del material presenta una discontinuidad a dicha temperatura. Por otra parte, hay otro tipo de transiciones, denominadas de segundo orden, caracterizadas por la ausencia de un calor latente de transición y porque la transición no está bien definida, produciéndose

sobre un rango de temperatura (Roos, 2000). Este tipo de transición es la que se presenta en los alimentos cuando se pasa de un estado vítreo a otro gomoso, o viceversa, por efecto de la temperatura, produciéndose cambios en las propiedades termodinámicas, movilidad molecular, constante dieléctrica y propiedades mecánicas (Labuza y Hyman, 1998).

La mayoría de las transiciones de fase que se producen en los alimentos vienen determinadas por los cambios en sus principales componentes: hidratos de carbono, lípidos, proteínas y agua. En general los sólidos en los alimentos y materiales biológicos se encuentran en un estado amorfo metaestable que es muy sensible a cambios en la temperatura y en el contenido en agua. Esta matriz amorfa puede existir bien como un vidrio muy viscoso o bien como una estructura amorfa líquida-gomosa. El cambio del estado vítreo al gomoso tiene lugar a la llamada temperatura de transición vítrea (T_g) (Sanjuán, 1998), característica de una transición de fase de segundo orden.

La temperatura de transición vítrea ha sido identificada como un factor crítico para predecir la calidad de los alimentos durante el procesado y el almacenamiento (Khalloufi et al., 2000). También se suele proponer que la transición vítrea afecta a las velocidades de reacciones enzimáticas y químicas controladas por fenómenos de difusión, a través de cambios en la movilidad molecular, que probablemente es extremadamente lenta por debajo de la temperatura de transición vítrea, debido a la alta viscosidad del sistema. Sin embargo, los resultados experimentales no han confirmado que la transición vítrea, como tal, dé como resultado un cambio en las velocidades de reacción (Lievonen et al., 1998).

La movilidad de los reactivos tiene lugar en el denominado punto de movilización, por encima del cual se asume que el agua es capaz de actuar como un solvente para los reactivos. La movilización de las moléculas tiene lugar probablemente conforme la temperatura aumenta por encima de la T_g o a medida que el contenido en humedad es suficiente para disminuir el valor de la T_g por debajo de la temperatura ambiente (Roos y Karel, 1991).

Una teoría para explicar el comportamiento de los materiales alimentarios durante el procesado y el almacenamiento se basa en considerar estos materiales como sistemas de
Introducción

polímeros naturales plastificados con agua. Para Sereno et al. (1998), esta interpretación proporciona una buena caracterización del material con la ayuda de un diagrama de estado de fase, donde se representa las temperaturas de transición frente al contenido en humedad. Estos diagramas de estado suelen ser determinados experimentalmente mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que permite el estudio de las transformaciones térmicas de las proteínas, los hidratos de carbono y los lípidos, proporcionando además información sobre las transiciones de fase de primer y segundo orden (Sánchez del Ángel et al., 2003). Este tipo de análisis tienen gran interés para estudiar las características de estabilidad del producto durante su almacenamiento, ya que los cambios en la microestructura de los alimentos que se producen como consecuencia de estas transiciones de fase, influyen de forma determinante en los parámetros de calidad de los mismos. Lievonen y Roos (2003) recomiendan conservar los productos deshidratados por debajo de su temperatura de transición vítrea.

2.3.4.3.2. Procesos de deterioro dependientes de la humedad y de la actividad de agua

Salunkhe et al. (1973) clasifican los procesos de deterioro del alimento según la a_w del siguiente modo:

- a) a_w mayor que 0,9: corresponde a un contenido en agua en torno al 30%; estos alimentos se han de someter a tratamientos térmicos o químicos para inhibir el crecimiento microbiano.
- b) a_w entre 0,9 y 0,7: la humedad oscila entre un 20 y un 30%; en estos niveles de actividad de agua el alimento empieza a ser estable con relación al crecimiento microbiano. Suele aceptarse que los límites para dicho crecimiento son 0,9 para las bacterias, 0,88 para las levaduras y 0,80 para los mohos.
- c) a_w menor de 0,7: el contenido en humedad está por debajo del 20%; son alimentos resistentes al deterioro microbiano, menos susceptibles a las reacciones de Maillard y más a las de oxidación de lípidos que los de a_w intermedia.
- 2.3.4.3.3. Isotermas de sorción

Introducción

Las isotermas de sorción representan la relación entre el contenido en agua de un alimento y su actividad de agua, a una temperatura constante (Labuza y Hyman, 1998). Dado que el procedimiento más habitual para preservar la calidad de los alimentos es la reducción de la a_w a niveles suficientemente bajos como para inhibir el crecimiento microbiano, la obtención de la isoterma de sorción es esencial para establecer los límites de humedad a partir de los cuales se inhibe el crecimiento microbiano y la producción de micotoxinas durante el almacenamiento (Castillo et al., 2003).

Las isotermas de sorción presentan el fenómeno de histéresis, es decir, el camino seguido para el proceso de desorción - cuando se parte del producto fresco o con mayor nivel de humedad - es diferente que para el de adsorción - cuando se parte del producto deshidratado - .

Las isotermas de sorción son una herramienta fundamental en el estudio de los alimentos, ya que muchas propiedades físicas y reacciones de deterioro, tales como la textura, color, procesos de oxidación y valor nutritivo, son función más de la a_w que del contenido en humedad (Sapru y Labuza, 1996). Así, por ejemplo, en el caso de las legumbres en grano la inmersión en agua es una práctica muy común para facilitar su cocción y para incrementar la extracción de sus proteínas. Como este proceso de maceración es largo y las condiciones en que se realiza afecta a la cocción, a la calidad nutricional y a las propiedades físicas del producto final, el proceso debe ser caracterizado para aplicaciones prácticas; es por ello que la absorción de agua durante este período ha de ser predecible en función del tiempo y de la temperatura (Hung et al., 1993). Las isotermas de sorción son también necesarias en la predicción de la transferencia de agua hacia el alimento a través de un film permeable. Una expresión analítica para las isotermas, de aplicación general a diferentes productos y temperaturas, ayudaría a predecir la vida útil de un producto deshidratado envasado en un material de permeabilidad conocida (Samaniego-Esguerra et al., 1991a).

Una de las más populares ecuaciones de isotermas en alimentos es la ecuación de BET (Brunauer-Emmet-Teller), que se aplica sólo para valores de a_w inferiores a 0,5 y en la mayoría de los casos hasta 0,35.

Gekas (1992) considera que el modelo que más ventajas presenta es el de GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer), que se puede aplicar a casi todos los alimentos con valores de a_w comprendidos entre 0 y 0,9; proporciona no sólo el valor de la humedad monocapa (punto por debajo del cual las velocidades de reacción en fase acuosa son mínimas), sino también información relativa al calor de sorción de monocapa y multicapa. La ecuación se escribe como:

$$X_{e} = \frac{X_{m}C K a_{w}}{\left[\left(1 - K a_{w}\right)\left(1 - K a_{w} + C K a_{w}\right)\right]}$$
(2.9)

donde X_e es la humedad del alimento en el equilibrio, X_m es la humedad de la monocapa, a_w es la actividad de agua, *C* es la constante de Guggenheim relacionada con el calor de sorción de la primera capa y K es el factor relacionado con el calor total de sorción multicapa.

La aplicación de la ecuación GAB no es tan sencilla como la de BET, debido a la falta de linealidad, pero es aplicable para valores de a_w hasta 0,9. Schuchmann et al. (1990) modificaron el modelo GAB con el fin de poder aplicarlo hasta valores de 0,98. Las sucesivas modificaciones lograron ampliar el rango de a_w en el que era aplicable el modelo, pero distorsionaron la forma inicial de la isoterma; el modelo basado en la transformación logarítmica se ajusta mejor a los datos experimentales (Lewicki, 1998).

Belarbi et al. (2000) determinaron las isotermas de once variedades de dátiles y aplicaron los modelos de BET y de GAB, encontrando que ambos modelos ajustaban correctamente los datos experimentales. Chen (1998) examinó las isotermas de 19 productos existentes en la bibliografía, a través de una aproximación del tipo de la ecuación de Arrhenius:

$$a_{--} = e^{-f(X,T)/RT}$$
 (2.10)

donde a_w es la actividad de agua, X es el contenido en agua en base seca (%), T la temperatura absoluta y R la constante de los gases.

Este enfoque permite deducir la función de dependencia de la temperatura para las isotermas de sorción de cada material. Esto es de gran utilidad, ya que siempre es deseable tener un modelo matemático que correlacione adecuadamente los datos de sorción en el equilibrio en un amplio rango de contenido en humedad y de temperaturas y que sea aplicable al mayor número de alimentos posible.

El estudio de las isotermas de sorción al menos a dos temperaturas proporciona datos termodinámicos sobre el calor de sorción, mediante el uso de la forma integrada de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = -\frac{q_{st}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$
(2.11)

siendo $q_{st} = Q_{st} - \Delta H_{vap}$ (2.12) donde a_{w1} y a_{w2} son las actividades de agua del mismo producto dadas para las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, Q_{st} es el calor isostérico de sorción, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización de agua y q_{st} es el calor isostérico de sorción neto. Q_{st} es una medida de la interacción entre el vapor de agua y el producto alimentario adsorbente (Ayranci et al., 1990).

Maskan y Gögüs (1998) investigaron las isotermas de las moras a 10, 20 y 30°C, así como el calor isostérico. Se detectó que las curvas de las isotermas se entrecruzan a valores de a_w elevados y que existe un efecto de histéresis que disminuye conforme aumenta la temperatura.

Sánchez et al. (1997) hallaron el calor isostérico de desorción en patata a partir de las isotermas de desorción siguiendo la ecuación de Clausius-Clapeyron y también mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y de Termogravimetría (TG). Encontraron resultados similares, por lo que las técnicas calorimétricas parecen adecuadas para obtener el calor isostérico de desorción de alimentos con alto contenido en almidón. McLaughlin y Magee (1998) determinaron las isotermas de sorción de la patata por medio de cuatro modelos, encontrando en todos los casos que la humedad de la monocapa disminuía cuando aumentaba la temperatura. También encontraron que los valores del calor

74

isostérico de sorción aumentaban con el incremento de la temperatura y se ajustaban bien a una relación exponencial empírica.

Tsami (1991) estableció las relaciones siguientes entre q_{st} y la humedad:

- a) Para humedades muy bajas, menos del 5% en base seca, los valores de q_{st} son muy elevados al ser muy fuerte la unión del agua con la superficie del alimento.
- b) Para un pequeño incremento en el contenido de humedad, hasta el 10%, hay una importante disminución de q_{st}.
- c) Para posteriores aumentos de la humedad, hasta 30-40%, la variación de q_{st} es gradual.
- d) Para humedades mayores del 40%, el valor de Q_{st} se aproxima al de vaporización del agua, aunque lentamente, a medida que se incrementa la humedad.

Más información se puede encontrar en los trabajos de Wolf et al. (1985) y de Iglesias y Chirife (1982).

2.3.4.4. Temperatura de almacenamiento

Las frutas y vegetales, tanto frescos como deshidratados, deben almacenarse a temperaturas relativamente bajas, para maximizar su vida útil. La temperatura afecta no sólo al desarrollo de microorganismos, sino también a todos los procesos químicos y bioquímicos en los alimentos. La velocidad de la mayoría de las reacciones químicas se dobla aproximadamente cada 10°C de aumento de temperatura (Richardson, 1976). Como prueba de la actividad de las reacciones, se puede comprobar que durante el almacenamiento se produce CO_2 y se absorbe O_2 en muchos alimentos. La velocidad de transferencia del dióxido de carbono desde el alimento y de absorción del oxígeno por el alimento se cuadriplica cada 10°C que aumenta la temperatura. (Salunkhe et al., 1973).

Temperaturas bajas pueden reducir las velocidades de reacciones enzimáticas, afectando probablemente a la afinidad enzima-substrato. Sin embargo, la temperatura no puede ser excesivamente baja, porque entonces pueden producirse daños fisiológicos. La temperatura de almacenamiento óptima sería la que minimizara los procesos de deterioro sin causar alteraciones fisiológicas (Lee et al., 1995).

La temperatura también afecta al valor nutritivo del alimento. Así lo corroboran Rosselló et al. (1994) en sus ensayos con albaricoque deshidratado conservados a diferentes temperaturas, donde observaron una pérdida gradual de proteínas solubles a 4 y 11°C, produciéndose las mayores pérdidas en las muestras a temperatura ambiente, en las que al final del período de conservación aquéllas eran ya indetectables.

McDaniel et al. (1990) analizaron la influencia de la temperatura en las propiedades sensoriales del zumo de manzana y apreciaron el olor característico de manzana fresca en mayor medida en las mantenidas a 2°C que en las de 20°C. En cebollas deshidratadas, Samaniego-Esguerra et al. (1991b) estudiaron la cinética del pardeamiento no enzimático y la pérdida de tiosulfinato, así como la disminución de la clorofila en judías verdes, comprobando que la dependencia de la velocidad de reacción de estos procesos con la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius.

2.3.5. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD

2.3.5.1. Composición

La pérdida de nutrientes durante el almacenamiento depende en gran medida de la temperatura y de la atmósfera de envasado. Las reacciones que suponen una pérdida del valor nutricional durante el almacenamiento se pueden clasificar como se indica a continuación (Labuza, 1973):

a) Destrucción directa de los nutrientes como efecto de la temperatura y concentración de los reaccionantes.

76

 b) Interacción entre los compuestos producidos y los distintos nutrientes, que da como resultado un deterioro biológico.

Uno de los cambios más importantes que se originan en los alimentos durante el almacenamiento lo constituyen las reacciones de Maillard, en las que se da lugar a la aparición de una serie de productos finales que contribuyen especialmente a la modificación del sabor; otros cambios químicos que pueden tener lugar son la degradación de la vitamina C y de otros nutrientes (Swanson, 2000). Bolin y Stafford (1974) afirman que tanto los carotenoides como la vitamina C pueden degradarse gradualmente durante el almacenamiento, estando afectada la estabilidad del ácido ascórbico por el dióxido de azufre presente en la fruta; también la vitamina A es sensible a la temperatura.

En conservación de patata deshidratada, López et al. (1976) encontraron un aumento en los monocarbonilos totales y en los aldehídos saturados, y una disminución de metilcetonas. Los compuestos monocarbonilos, en especial los aldehídos, tienen influencia en la pérdida del sabor durante el almacenamiento. En uva sometida a un proceso de deshidratación y posterior almacenamiento, Gee (1980) encontró un incremento en los niveles de azúcar y también observó una isomerización de glucosa a fructosa. Por otra parte, en un estudio llevado a cabo por Cañellas et al. (1993) con pasas, se encontró que de una relación inicial de glucosa respecto a fructosa de 1:1 se tiene al final del período de almacenamiento una cantidad de fructosa ligeramente mayor que de glucosa; esto confirma la existencia de reacciones de Maillard entre azúcares reductores y grupos amino, donde la glucosa tiene una reactividad ligeramente superior a la fructosa.

Durante el almacenamiento de zumo de manzana concentrado, Babsky et al. (1986) observaron que, aunque los aminoácidos presentes intervenían en las reacciones de Maillard, las velocidades de reacción eran muy diferentes. Así, por ejemplo, el ácido glutámico, aspargina y ácido aspártico eran los más afectados por este proceso.

Los cambios bioquímicos que se producen en los alimentos son también el origen de variaciones en otros parámetros de calidad, como por ejemplo, el sabor, el aroma y el color (Konopacka y Plocharski, 2001).

77

Introducción

2.3.5.2. Color

Es bien sabido que el color de los frutos y vegetales frescos o recién procesados sufre diversos cambios no deseados durante el almacenamiento, que son muy perjudiciales para la calidad del alimento y, por lo tanto, para su aceptabilidad; estos cambios se producen de forma más acentuada a temperatura y humedad relativa elevadas.

Una de las formas de expresar el color, empleada en una gran cantidad de colorímetros, es por medio de las coordenadas L, a y b, desarrolladas por Hunter. L mide los tonos del blanco al negro. La coordenada a nos indicaría la tendencia al rojo en su valor más positivo y al verde en el más negativo. El color más amarillo sería +b y el más azul –b. También son de gran utilidad las coordenadas CIEL*a*b* (Commission Internationale de l'Eclairage), de uso general en espectrofotómetros de reflexión (Clydesdale, 1998).

Los cambios de color se producen como consecuencia de reacciones en las que desaparecen los compuestos responsables del color natural y/o aparecen productos coloreados. En este sentido, Yang (1998) afirma que la antocianina de la mermelada de fresa desaparece gradualmente durante el período de conservación, produciéndose paralelamente el pardeamiento, con lo que el producto adquiere un color marrón o negro. En zumo de naranja, la velocidad de formación de pigmentos resultado de procesos de pardeamiento está correlacionada con la aparición de un color amarillo-rojizo (Johnson et al., 1995). Analizando los cambios de color en zumo de pomelo durante el almacenamiento, Lee y Nagy (1988) encontraron una clara relación lineal negativa con otros parámetros, tales como azúcares y ácido ascórbico, de modo que a medida que el pardeamiento aumenta, las concentraciones de ácido ascórbico y azúcares disminuyen; también vieron una evidente relación con la acumulación de furfural y de 5-hidroximetil furfural. En este sentido, Ramírez-Jiménez et al. (2003) consideran que el análisis de la variación en el contenido en 5-hidroximetil furfural es un buen indicador de la aparición de procesos de pardeamiento no enzimático.

Las condiciones necesarias para mantener un color aceptable en manzanas deshidratadas durante el almacenamiento bajo distintas condiciones, tales como temperatura de almacenamiento, nivel inicial de deshidratación y concentración de SO_2 en el baño de

tratamiento, fueron analizadas por Sayavedra-Soto y Montgomery (1988). De todos los factores estudiados, el control de la temperatura de almacenamiento es el que incrementa de forma significativa la estabilidad del color.

Según Aguilera et al. (1987), el color de las pasas sultana depende en gran medida de la madurez del fruto y de las condiciones de secado. Así, los frutos más maduros son menos propensos a sufrir daños en la piel y producían pasas de mejor calidad que los frutos más verdes. Estudiando la inactivación de la polifenoloxidasa en función de la temperatura y del tiempo de secado, encontraron una excelente correlación entre el porcentaje de polifenoloxidasa inactivada y el valor de la coordenada Hunter L. Los tratamientos previos también influían en el color, obteniéndose, por ejemplo, pasas de color amarillo claro por inhibición con dióxido de azufre del pardeamiento tanto enzimático como no enzimático. Para Cañellas et al. (1993) la coordenada L* es el parámetro más importante para el estudio de la evolución del color de pasas de la variedad Flame durante los once meses de conservación, e indican que las coordenadas a* y b* no contribuyen notablemente a la descripción de la evolución de estas muestras.

En albaricoques deshidratados, Sanjuán et al. (1996) comprobaron que la evolución de las coordenadas CIEL*a*b*, se veía altamente afectada por el tiempo y la temperatura de almacenamiento. La influencia del grado de madurez no fue tan marcada. Así, a las temperaturas de 5 y 15°C los valores de dichas coordenadas apenas se modificaron. A 25 y a 40°C estos cambios se hicieron más notables, disminuyendo acentuadamente las tres, lo que se refleja en un oscurecimiento de la muestra y en una menor proporción de los colores rojo y amarillo. Para Rosselló et al. (1994), en las muestras de albaricoque deshidratado con alto contenido en SO₂, las coordenadas de color disminuyen ligeramente si el almacenamiento se realiza a temperatura ambiente, pero no hay diferencias significativas en las muestras refrigeradas. Similares resultados encontraron Ahmed et al. (2004) para la conservación de puré de culantro, donde la variación del color es mínima a la temperatura de 5°C, pero es importante a 25 y 37°C, como consecuencia de procesos de pardeamiento y de oxidación de los pigmentos.

2.3.5.3. Textura

La textura puede definirse como la forma en que los distintos componentes de un alimento están agrupados en su estructura, y su manifestación externa, es decir, su comportamiento mecánico, que se puede evaluar objetivamente mediante sistemas de medidas que registran la respuesta del producto cuando se le aplican fuerzas externas (Canet y Espinosa, 1983).

La manipulación y procesado de frutas y vegetales conlleva una serie de problemas, ya que el consumidor final tiene unas expectativas y unos criterios previos respecto a la textura más adecuada que deberían tener esos alimentos. Por ello, para que al consumidor llegue un producto aceptable, hay que poner especial atención a los cambios texturales tanto durante el procesado como en la distribución del alimento (Van Buren, 1979). Así, un mayor entendimiento de los procesos que conllevan cambios texturales proporciona un buen medio para controlar mejor la textura, beneficiando tanto a los consumidores como a los productores.

El elemento estructural del tejido vegetativo, la pared celular, determina en gran parte la textura del producto y su descomposición se manifiesta en un ablandamiento de las frutas y vegetales (Verlinden y De Baerdemaeker, 1997). La textura de los frutos y vegetales viene determinada principalmente por los polímeros estructurales de las paredes celulares, junto con la actividad de agua y el contenido en humedad. Los cambios en estas características durante el almacenamiento pueden también alterar las propiedades texturales. Por otra parte, Howard et al. (1994) indican que el incremento de la fuerza de cizallamiento durante la conservación de diversos productos hortofrutícolas en envases plásticos se debe a la formación de lignina junto con la deshidratación de los tejidos.

Al ser la textura un atributo sensorial, es difícil medir directamente, mediante un panel de catadores, los cambios dinámicos durante su procesado, ya que cuando se investiga el procesado se desea conocer cómo evoluciona la textura en función del tiempo durante todo el proceso completo, hasta el punto final de su consumo. Esto implica que hay que analizar esta propiedad tanto en la materia prima como en el producto en cada punto del proceso. Es por ello que, según Verlinden et al., (1996), en general, no es práctico valorar este parámetro mediante un jurado de cata, analizándose en cambio las propiedades mecánicas para su evaluación. Esta información es utilizada posteriormente para optimizar

las condiciones del procesado, por ejemplo durante el envasado y la esterilización, para obtener un producto con buenas propiedades texturales.

Durante la conservación de pasas en envases de vidrio a 4, 11 y 20-25°C, Cañellas et al. (1993) apreciaron un incremento en la fuerza máxima de compresión-extrusión. Aunque los valores en los primeros meses eran diferentes debido a la desigual evolución de las muestras almacenadas a distintas temperaturas, al cabo de 12 meses se obtuvieron unos valores muy similares en todas las muestras. Al permanecer en cada una la a_w prácticamente constante, se podía atribuir el incremento en la dureza al paso del azúcar del estado amorfo al cristalino. La velocidad de cambio aumenta con la temperatura. No obstante, al mantener las muestras suficiente tiempo, se obtienen valores de fuerza máxima similares, ya que todas tienen un contenido en azúcar cristalino similar. También Sanjuán et al. (1996) encontraron incrementos en los valores texturales durante el almacenamiento de orejones de albaricoques deshidratados, tanto mayores cuanto más elevada era la temperatura. Femenía et al. (1999) afirman que, en general, durante la conservación el uso combinado de temperaturas relativamente bajas con atmósferas modificadas ayuda a preservar el color en las pasas y a mantener la composición de la pared celular en unos niveles similares a los iniciales.

2.4. SITUACIÓN TECNOLÓGICA DE LA CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS

En la actualidad, la distribución de alimentos constituye una etapa fundamental en la cadena alimentaria. La legislación vigente en materia agroalimentaria obliga a incorporar en los envases la vida útil de los productos comercializados. Por otra parte, cada día existen más limitaciones en cuanto a la utilización de aditivos como conservantes. Por todo ello, resulta absolutamente necesario conocer y controlar la vida útil de un producto. Para ello hay que evaluar los efectos que las diferentes circunstancias que intervienen desde el procesado hasta el consumo del alimento tienen sobre su vida útil, para poder así controlar adecuadamente esta cadena.

Introducción

El desarrollo de sistemas de envasado y la disponibilidad de films selectivamente permeables a los gases, ha sido elemento clave para la comercialización de alimentos envasados en atmósferas modificadas, con el fin de prolongar su vida útil. La tecnología del envasado con diferentes tipos de atmósferas puede aplicarse prácticamente a todas las categorías de alimentos, aunque cada uno presenta su especificidad. El envase constituye una barrera a los intercambios del producto con el exterior. Así, atmósfera y envase son aspectos claves a la hora de estudiar la problemática de la vida útil.

Los productos que más atención han recibido hasta ahora son los perecederos, pues en ellos se observan los efectos más importantes. Los productos "estables", tales como los deshidratados, han sido menos estudiados, puesto que la lenta dinámica de su evolución presenta menos problemas a corto plazo. No obstante, esta circunstancia no puede restar interés al tema ya que, aunque la dinámica sea lenta, los períodos de conservación son largos.

La deshidratación constituye un medio efectivo para conservar las frutas y vegetales, haciendo además posible disponer del alimento en períodos estacionales en los que no existe producto fresco.

El avance en las técnicas de deshidratación, con la aplicación de tratamientos previos, la adición de conservantes y el desarrollo de nuevos métodos de secado, ha contribuido significativamente a dar respuesta a la creciente demanda de estos alimentos.

Los cambios físicos, químicos y microbiológicos que sufre el alimento durante el procesado y almacenamiento son las principales causas del deterioro de su calidad.

La aplicación de SO_2 para optimizar el procesado y la conservación de este tipo de alimentos es práctica comúnmente extendida.

La degradación de los alimentos durante el almacenamiento puede ser minimizada en gran medida mediante una adecuada elección del material y de la atmósfera de envasado. Su principal causa suelen ser los procesos de pardeamiento, debido a reacciones

82

enzimáticas o no enzimáticas. Las primeras son el resultado de la oxidación de compuestos fenólicos y las segundas se deben principalmente a las reacciones de condensación aminocarbonilo, conocida como reacciones de Maillard. Todos estos procesos dependen de la temperatura de almacenamiento, por lo que ésta es también un factor clave a tener en cuenta durante el período de conservación.

La evolución de parámetros de calidad tales como color, textura y composición, son claros indicativos de los procesos que se han desarrollado durante las etapas de elaboración y almacenamiento.

Jenkins y Harrington (1991) exponen la problemática general del envasado de alimentos con plásticos, reflejando la realidad sobre la carencia de datos relativos a un importante grupo de deshidratados como son las frutas. Además, el uso de atmósferas para sustituir el aire es interesante para evitar oxidaciones.

Los estudios cinéticos del deterioro, aunque se han abordado en la bibliografía, son también escasos en concreto para los alimentos deshidratados (Aguilera et al., 1987; Berna et al., 1991; Samaniego-Esguerra et al., 1991b; Cañellas et al., 1993; Sanjuán et al., 1996; Sanjuán, 1998).

3.- OBJETIVOS

Objetivos

Se propone como objetivo general de este trabajo el análisis de la evolución de los parámetros de calidad de fruta deshidratada, en concreto orejones de albaricoques y uvas pasas, conservados en condiciones controladas, a fin de contribuir a mejorar la calidad de este grupo de alimentos. Se pretende estudiar la influencia de las condiciones de conservación, principalmente la temperatura, y también la composición de la atmósfera y el envase -permeabilidad a los gases- sobre la velocidad de deterioro del alimento.

Como objetivos más concretos se apuntan los siguientes:

- 1. Obtención y modelización de las isotermas de equilibrio de los productos seleccionados. Con esta información se conocerá el punto de partida de la evolución de la calidad de un alimento en un ambiente determinado. Además el equilibrio es de interés para modelizar la evolución. En este estudio se incluirán muestras con diferente grado de madurez para analizar su influencia en las isotermas de equilibrio, para el caso de uno de los productos.
- 2. Evaluación y seguimiento de la evolución de determinadas propiedades físicoquímicas (color, textura, contenido en azúcares, SO₂, humedad, atmósfera interna y pérdidas de peso) en las condiciones de conservación específicas con el fin de estudiar el deterioro del alimento. Se determinará, entre otras, la influencia en ese deterioro tanto de la temperatura de almacenamiento como de la atmósfera.
- 3. Influencia del material de envasado en la variación de la composición de la atmósfera interna del envase a lo largo del período de almacenamiento.
- 4. En todos los experimentos se observará la posible aparición de deterioro causado por el desarrollo de microorganismos, tales como bacterias, mohos, etc.
- 5. Determinación de la interrelación que pueda existir entre los distintos parámetros, profundizando en el estudio de la evolución de los que se puede considerar fundamentales, al depender de ellos directamente los otros parámetros.

85

- Elaboración de modelos para el proceso de conservación que permitan predecir la evolución de los parámetros de calidad más importantes, en las distintas condiciones de conservación.
- 7. Determinación de posibles transiciones de fase dentro del intervalo de temperaturas de conservación habituales.
- 8. Establecimiento de los factores que en mayor grado pueden contribuir a mejorar el proceso de conservación de este grupo de alimentos.

De acuerdo con estos objetivos y teniendo en cuenta los trabajos y documentación relacionados con el tema de este trabajo referidos en la introducción, se expone a continuación la metodología utilizada para la realización de los experimentos, se presentan y analizan los resultados obtenidos y se exponen las conclusiones alcanzadas en este estudio.

4.- MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIA PRIMA

Los productos hortofrutícolas seleccionados son orejones de albaricoques y uvas pasas. Se trata de productos que se consumen sin necesidad de previa hidratación y que tienen gran interés tanto por su revalorización como por la capacidad de aprovechamiento de excedentes de producción y destríos.

Las materias primas de las que se parte para la realización del estudio presentan las características típicas de la variedad correspondiente y carecen de cualquier tipo de alteraciones y fisiopatías.

Para cada producto, los trabajos de recolección de los frutos se realizaron en dos campañas consecutivas que, al tratarse de productos con un solo período de recolección anual, corresponden también a cosechas de dos años consecutivos. El estudio se ha realizado con muestras correspondientes a dos series de orejones de albaricoque y otras dos de uvas pasas, obtenidas a partir de fruta de cada campaña.

Los orejones se prepararon a partir de albaricoques de la variedad canino recolectados en Valencia y las pasas se obtuvieron de uvas de la variedad moscatel romano procedentes de Alicante. En ambos casos se obtuvieron directamente a partir de productores.

Los albaricoques procesados en las dos campañas tenían características muy similares, mientras que en el caso de las uvas los resultados de los análisis de algunos parámetros diferían significativamente. En la tabla 4.1 se resumen los resultados de los análisis correspondientes a las características físico-químicas de los albaricoques y de las uvas utilizados en las dos series de experimentos llevados a cabo para cada cultivo. En concreto, la segunda serie de pasas presenta un grado de madurez inferior a la primera, lo que se manifiesta en una mayor acidez, menor índice de refracción - es decir, menor contenido en sólidos solubles - y consecuentemente mayor contenido en agua.

Albaricoques	Uvas	Uvas

	1 ^ª y 2 ^ª serie	1ª serie	2ª serie
Humedad % en b. h.	87,5 <u>+</u> 0,7	73,2 <u>+</u> 1,1	77,2 <u>+</u> 0,4
Humedad % en b. s.	700 <u>+</u> 6	273 <u>+</u> 4	339 <u>+</u> 2
Acidez mg/g en b. h.	14 <u>+</u> 3 (como ác. málico)	$3,4 \pm 0,5$ (como ác. tartárico)	4,5 <u>+</u> 0,6 (como ác. tartárico)
Acidez mg/g en b. s.	cidez 110 ± 20 13 ± 2 g en b. s.(como ác. málico)(como ác. tartárico)		20 ± 3 (como ác. tartárico)
рН	3,9 <u>+</u> 0,8	3,5 <u>+</u> 0,7	3,5 <u>+</u> 0,7
Actividad de agua	$0,978 \pm 0,002$	0,966 <u>+</u> 0,002	0,963 <u>+</u> 0,002
Fructosa mg/g en b. h.	8,7 <u>+</u> 0,7	78 <u>+</u> 8	74 <u>+</u> 8
Fructosa mg/g en b. s.	70 <u>+</u> 6	290 <u>+</u> 30	320 <u>+</u> 40
Glucosa mg/g en b. h.	14 <u>+</u> 2	87 <u>+</u> 7	76 <u>+</u> 7
Glucosa mg/g en b. s.	110 <u>+</u> 10	320 <u>+</u> 30	330 <u>+</u> 30
Sacarosa mg/g en b. h.	19,9 <u>+</u> 1,4	-	-
Sacarosa mg/g en b. s.	160 <u>+</u> 11	-	-
Índice refracción	10,5 <u>+</u> 1,7	22,6 <u>+</u> 1,2	19,5 <u>+</u> 1,0
Peso unitario (g)	62 <u>+</u> 10	8,2 <u>+</u> 1,7	7,5 <u>+</u> 1,6
Penetromía (kg) - Diám. 0,8mm -	3,0 <u>+</u> 1,0	-	_

 Tabla 4.1: Caracterización de los albaricoques y uvas utilizados para la conservación.

 Las isotermas de sorción se determinaron, en el caso de los albaricoques, con la fruta

utilizada para las experiencias de la primera serie y también con fruta más madura, con una

acidez de 88 mg/g (en b.s.) expresada como ácido málico. Para las uvas, se realizaron las determinaciones con la fruta de la primera serie.

4.2. MATERIAL DE ENVASADO

Dentro de cada serie, las muestras se distribuyeron en distintos tipos de envases, diferentes atmósferas de envasado y varias temperaturas de almacenamiento. El almacenamiento y los análisis periódicos se llevaron a cabo durante doce meses para cada una de las dos series de orejones y las dos de pasas.

Se eligieron los dos tipos de envases siguientes:

- Recipientes de vidrio de 350 cm³ de capacidad con tapa del tipo twist-off.
- Bandejas de polipropileno de 500 cm³ de capacidad con un film termosellado en su cara superior de 158 mm x 112 mm de dimensiones (tabla 4.2).

De esta forma se puede estudiar la evolución del sistema en un envase que impide el intercambio con el exterior y en otro envase que permite dicho intercambio en diferente medida.

La utilización de bandejas presenta la ventaja respecto a los botes de vidrio de su facilidad de manipulación con menor riesgo de rotura. Los films utilizados son interesantes para el envasado de este tipo de alimentos por cumplir las siguientes propiedades:

- Mecánicas: resistencia a la abrasión, desgarro y perforación.
- Ópticas: transparencia que permite la visualización del producto.
- Químicas: no ceden al alimento parte de sus componentes en cantidades que puedan afectarlo organolépticamente durante su almacenamiento.

Los polímeros elegidos se encuentran, además, entre los más utilizados para el envasado de alimentos (Rodríguez, 1994).

En la tabla 4.2 se resumen las características de los films utilizados para el sellado de las bandejas así como las series en las que se empleó cada uno. La composición ha sido suministrada por el fabricante, pero se ha realizado la identificación por espectrofotometría de infrarrojos, el espesor con micrómetro y las permeabilidades a los gases O_2 , CO_2 y vapor de agua mediante células de permeabilidad (Aucejo, 2000); la permeabilidad al N_2 ha sido facilitada por el fabricante.

	Film ^a	Espesor total (µm)	Permeab. ^b O_2 $(cm^3/m^2día)$	Permeab. b CO ₂ (cm ³ /m ² día)	Permeab. ^b H ₂ O (g/m ² día)	Permeab. ^b N ₂ (cm ³ /m ² día)
OREJONES 1ª SERIE	PA/PP 20/50 Soplaril	70	30	171	4,8	6
OREJONES 2ª SERIE film 1	PAO/PE 15/100 Südpack	115	83	428	3,6	9
OREJONES 2ª SERIE film 2	PA/PP 20/75 Südpack	95	58	237	5,5	-
PASAS 1ª SERIE	PA/PE 20/75 Südpack	95	55,5	212	5,1	12,5
PASAS 2ª SERIE film 1	PA/PP 20/75 Südpack	95	58	237	5,5	-
PASAS 2ª SERIE film 2	PA/PE 20/70 Südpack	90	59	225	5,3	18

Tabla 4.2: Características de los films utilizados para el sellado de las bandejas.

a : En primer lugar se indica la composición (PA Poliamida, PP Polipropileno, PAO Poliamida orientada, PE Polietileno), en segundo los espesores de ambas capas (μm) y en tercer lugar el fabricante.

b: La permeabilidad al O₂ y al CO₂ se ha medido a 23°C y 0% HR. La permeabilidad al H₂O se ha medido a 38°C y 100% HR. La permeabilidad al N₂ se ha medido a 20°C y 75% HR.

4.3. EQUIPOS

4.3.1. SECADERO PILOTO

Materiales y métodos

Con el fin de obtener muestras uniformes para realizar los experimentos, se utilizó un secadero piloto desarrollado e instalado en el Instituto Tecnológico Agroalimentario AINIA, que empleaba el aire como vehículo de transmisión de la energía necesaria para la evaporación del agua y como medio de transporte del agua que se evapora. En definitiva, se trata de un secadero directo por convección forzada que funciona en discontinuo.

Como fuente de energía utiliza unas resistencias con una potencia total de 22 kW. La temperatura máxima que se puede alcanzar es de 80-90°C. El aire es impulsado por un ventilador de 3 CV. La cámara de secado tiene una capacidad para una pila de seis bandejas de 1,6 m² de superficie construidas con un entramado metálico que permite la circulación del aire a su través. El equipo dispone de una célula de carga para un peso máximo de 60 kg y mediante una válvula de tres vías se desvía la salida del aire durante la pesada. La célula de carga, el controlador de temperatura y el de velocidad del aire están conectados a un ordenador mediante conexión RS232. Se obtiene así información sobre las variaciones del peso del producto durante el proceso de secado. La obtención y almacenamiento de estos datos de pesada se realiza mediante un programa informático en Visual Basic.

4.3.2. EQUIPO DE ENVASADO

El envasado de los productos en las bandejas correspondientes se realizaba por medio de una máquina termoselladora de acero inoxidable y aluminio anodizado, de marca Ilpra y modelo Foodpack 500. Este equipo está diseñado para termosellar envases preformados utilizando film de tapa de material compatible.

El envase preformado se ha de colocar manualmente dentro de su soporte, donde se efectúa la soldadura y el corte del film de tapa siguiendo con precisión el perímetro del mencionado envase. El film sobrante se recoge automáticamente. La temperatura y el tiempo de soldadura han de determinarse en función de la composición del film termosoldante y del tipo de material de la barqueta.

Para realizar el envasado en atmósfera controlada, el equipo cuenta también con una bomba de vacío de gran capacidad y un dispositivo que permite la introducción de gas inerte o mezcla de gases para sustituir el aire eliminado. Como atmósfera de envasado se utilizó en unos casos aire y en otros nitrógeno.

El proceso de envasado se llevó a cabo, en todos los casos bajo unas condiciones ambientales de 22°C de temperatura y 70% de humedad relativa.

4.3.3. CÁMARAS DE ALMACENAMIENTO

Se utilizaron para el almacenamiento de los envases cuatro cámaras de marca Comersa, modelo CR-500, de 386 L de capacidad, para cada una de las temperaturas seleccionadas. El control de la temperatura se llevó a cabo mediante una sonda de temperatura Pt-100 y un controlador marca Toho 109.

Se fijaron unas temperaturas para el almacenamiento y se midió la humedad relativa en las cámaras mediante un medidor de humedad marca Testo, modelo 625. Para las primeras series las temperaturas de conservación fueron 5, 15, 25 y 40°C; para las segundas, se sustituyó la última temperatura por 35°C. Los resultados de los valores de humedad analizados en el ambiente interior de las cámaras de almacenamiento se muestran en la tabla 4.3:

Temperatura de almacenamiento (°C)	Humedad (%)
5	72,3 <u>+</u> 1,0
15	70,8 <u>+</u> 0,8
25	52,9 <u>+</u> 0,8
35	39,8 <u>+</u> 0,9
40	35,9 <u>+</u> 1,0

Tabla 4.3: Humedad interior de las cámaras de almacenamiento.

4.4. PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS

Los productos químicos empleados para la preparación de las disoluciones acuosas utilizadas durante el procesado de las muestras con las que se llenaron los envases, fueron los siguientes:

- 1. Metabisulfito potásico en polvo.
- 2. Ácido acético glacial.
- 3. Hidróxido sódico en escamas.

Todos estos productos fueron suministrados por Panreac y eran de calidad PRS-CODEX, es decir, producto apto para auxiliar en análisis químico y que satisface además las exigencias del sector farmacéutico.

En la manipulación de estos productos se han tenido presentes en todo momento los riesgos que comporta su manipulación inadecuada y las medidas de seguridad a adoptar, en base a los datos que figuran en sus fichas de datos de seguridad, publicadas por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT, 1999).

4.5. PROCESADO DE LAS MUESTRAS

Una vez recolectada la fruta se sometió a una serie de tratamientos previos a su deshidratación para mejorar la cinética de secado, evitar la posible degradación principalmente inhibiendo el pardeamiento y obtener un producto de elevada calidad en vistas a su almacenamiento. La fruta ya deshidratada se repartió en sus envases y se colocó en sus correspondientes cámaras de almacenamiento.

Los pretratamientos en el caso de los albaricoques consistían básicamente en el sulfitado de las muestras para disminuir el pardeamiento y fueron (Sanjuán et al., 1996):

4. División en dos mitades aproximadamente iguales y deshuesado.

- Inmersión en disolución de metabisulfito potásico al 3% a una temperatura de 40-49°C, durante 35 min.
- 6. Inmersión en disolución de ácido acético al 1% a 25°C, durante 5 min.
- 7. Escurrido sobre papel de filtro durante 15 min.

Los tratamientos a los que se sometieron las uvas estaban encaminados a modificar las características de la cutícula para favorecer la transferencia de materia y el posterior sulfitado para reducir el pardeamiento (Berna et al., 1991; Cañellas et al., 1993; Femenia et al., 1998) y fueron:

- 1. Inmersión en disolución de hidróxido sódico al 0,6 % a 100°C, durante 20 s.
- 2. Inmersión en agua a 25°C, durante 5 min.
- 3. Inmersión en disolución de metabisulfito potásico al 4 % a 25°C, durante 5 min para las uvas de la primera serie y durante 10 min para las de la segunda.
- 4. Inmersión en disolución de ácido acético al 1 % a 25°C, durante 5 min.

El hecho de doblar el tiempo de sulfitado para la segunda serie de pasas tuvo como finalidad el aumentar la concentración inicial de SO_2 , disponiendo así de dos concentraciones iniciales diferentes (tabla 4.4).

Inmediatamente después de realizarse los pretratamientos, la fruta se colocaba en el interior del secadero piloto para su deshidratación.

Las condiciones del aire de secado fueron las siguientes:

- Para las dos series de albaricoques: velocidad 5 m/s y temperatura 50°C.
- Para las dos series de uvas: velocidad 5 m/s y temperatura 40°C.

La elección tanto de los pretratamientos como de las condiciones de secado se realizaron en base a experiencias previas realizadas y en función de su capacidad para proporcionar:

- Una cinética de secado rápida y que proporcione un producto final homogéneo.
- Un producto final de elevada calidad nutricional y organoléptica, aceptable también desde el punto de vista de su comercialización. Se evaluó esta calidad y aceptabilidad en función de los resultados obtenidos en las medidas de los parámetros físicos y químicos.

El producto obtenido tras el proceso de deshidratación se recogía en bolsas y se mantenía posteriormente a 10°C durante 72 horas, mezclándose antes de proceder a la etapa de envasado, para obtener una mejor homogeneización de las muestras.

En la tabla 4.4 se exponen los datos relativos a los productos procesados obtenidos, con los que posteriormente se procedió al proceso de conservación. En la segunda serie de orejones, para el film PA/PP 20/75 se empleó producto con algunas características iniciales diferentes a los que fueron envasados en los otros tipos de envases - especialmente el contenido en SO₂, en agua y en azúcares -, al no disponerse de ese film en el momento de comenzar los experimentos con el resto de los envases. Debido a esa diferencia, para esta serie, en algunos parámetros encontramos una desviación standard mayor que en la otra serie de orejones y las otras dos de pasas.

	Orejones 1ª serie	Orejones 2ª serie	Pasas 1ª serie	Pasas 2ª serie
Humedad (% en b. s.)	30,90 <u>+</u> 0,17	26,6 <u>+</u> 0,7	17,70 <u>+</u> 0,13	26,79 <u>+</u> 0,01
Actividad de agua	0,757 <u>+</u> 0,001	0,773 <u>+</u> 0,008	0,650 <u>+</u> 0,000	0,751 <u>+</u> 0,001
SO ₂ (ppm en b. s.)	904 <u>+</u> 50	560 <u>+</u> 90	135 <u>+</u> 7	370 <u>+</u> 20
Textura (N/cm ²)	30 <u>+</u> 2	38 <u>+</u> 8	-	-
Coordenada color L*	42 <u>+</u> 4	42 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 4	34 <u>+</u> 3
Fructosa (mg/g s.s.)	-	65 <u>+</u> 25	235 <u>+</u> 20	327 <u>+</u> 15
Glucosa (mg/g s.s.)	-	135 <u>+</u> 47	273 <u>+</u> 20	316 <u>+</u> 15
Densidad (g/cm ³)	1,168 <u>+</u> 0,012	1,177 <u>+</u> 0,011	1,45 <u>+</u> 0,05	1,28 <u>+</u> 0,04
Peso / unidad (g)	5,8 <u>+</u> 0,7	5,3 <u>+</u> 0,7	2,26 <u>+</u> 0,09	1,80 <u>+</u> 0,07
Forma Diámetro (cm)	cilíndrica 4,0 <u>+</u> 0,5	cilíndrica 3,7 <u>+</u> 0,3	esférica 1,44 <u>+</u> 0,06	esférica 1,39 <u>+</u> 0,04
Fruta/envase (g)	73,0 <u>+</u> 1,1	71,4 <u>+</u> 1,8	54,3 <u>+</u> 1,3	75,7 <u>+</u> 0,7

 Tabla 4.4: Caracterización inicial de los orejones y pasas utilizados en el estudio.

4.6. <u>MÉTODOS DE ANÁLISIS</u>

En primer lugar se procedió al análisis de los films utilizados posteriormente en el envasado. Se determinó la composición, espesor y permeabilidades a los gases O_2 , CO_2 y vapor de agua.

Los parámetros relacionados con la calidad del producto que se eligieron para ser determinados periódicamente fueron:

- Parámetros Químicos: Humedad, contenido en SO2, sacarosa, glucosa y frutosa.
- Parámetros Físicos: Pérdida de peso, actividad de agua, color, textura (orejones).

En las segundas series tanto de orejones como de pasas, también se analizó la concentración de oxígeno y de dióxido de carbono en la atmósfera interna de los envases con films.

Además de estos análisis, también se llevó a cabo un estudio calorimétrico de los productos ya deshidratados, para analizar las transiciones de fase que pudieran originarse en los productos en el intervalo de temperaturas de interés para el almacenamiento.

Para las determinaciones de humedad, SO₂, azúcares reductores y actividad de agua, las muestras se trituraban previamente en una picadora de cuchillas, para asegurar su homogeneidad.

Para cada tipo de envase/atmósfera de envasado, se analiza cada parámetro en siete/ocho muestras, tomadas a lo largo de todo el período de conservación.

4.6.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS FILMS

Para la identificación de los films se empleó un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo 550, abarcando el rango comprendido entre 4000 y 700 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹; la comparación del espectro con los contenidos en la biblioteca que posee el equipo, permite la identificación de las muestras.

4.6.2. ESPESOR DE LOS FILMS

El espesor se determinó con un micrómetro de espesores marca Metrotec, con un intervalo de medida comprendido entre 0 y 199,9 µm y una resolución de 0,1 µm.

4.6.3. PERMEABILIDAD DE LOS FILMS A LOS GASES

La permeabilidad a los distintos gases se realizó con equipos de la marca Mocon, modelo Permatran W-200 para el vapor de agua, Permatran C-200 para el dióxido de carbono y Oxtran MS 2/20 para el oxígeno. Se coloca la cara de menores propiedades de barrera de la muestra en contacto con la parte de la célula de mayor concentración del gas objeto del ensayo, siendo el área efectiva expuesta a la permeación de 5 cm². Las condiciones de ensayo fueron 38°C y 100% humedad relativa en el caso del vapor de agua y 23°C y 0% HR para el O₂ y el CO₂.

4.6.4. DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

La determinación del contenido en humedad se realizó según el método oficial de secado a vacío de la AOAC 934.06 (AOAC, 1990). Para ello se pesan aproximadamente 5 g de muestra en unos pesasubstancias de vidrio y se colocan en una estufa de vacío a una temperatura de 70°C hasta peso constante. La diferencia de peso antes y después de secar de esta manera las muestras se atribuía al contenido en humedad. Las pesadas se realizaron con una balanza Mettler modelo PB 303 con una precisión de 1 mg. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

4.6.5. DETERMINACIÓN DEL SO₂

Se lleva a cabo siguiendo el método propuesto por DeVries et al. (1986). Este método consiste en colocar 10 g de muestra en un matraz situado sobre una manta calefactora y acoplado a un aparato de destilación; se añade 200 mL de ácido clorhídrico 5% (p/p), para llevar a cabo la destilación en medio ácido; el anhídrido sulfuroso se desprende y es recogido en agua que tiene tonalidad azul, al contener 1 mL de indicador de almidón junto con 4-5 gotas de una disolución de ioduro potásico al 1 % y 3-4 gotas de disolución standard de Iodo 0,02 N. El SO₂ que se va recogiendo se neutraliza añadiendo disolución standard de Iodo 0,02 N contenida en una bureta hasta que no desaparezca el color azul. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

4.6.6. DETERMINACIÓN DE LOS AZÚCARES

Los azúcares eran extraídos de 10 g de muestra por agitación en 80 mL de agua calidad HPLC a 40°C durante 1 h. Después de enfriar se añadían 5 mL de reactivo Carrez I (disolución de ferrocianuro potásico trihidrato en agua al 15%) y 5 mL de Carrez II (disolución de acetato de plomo trihidrato en agua al 30%). Se enrasaba en un matraz aforado a 100 mL. Una vez filtrada a vacío con filtro buchner, se pasaba a través de un cartucho sep-cartridge C18 - 600 mg de marca Lida Manufacturing y de una unidad de filtración TR-200100 Nylon de 0,45µ PK/100 de marca Tracer. La glucosa, fructosa y sacarosa eran cuantificadas por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), con detector diferencial de Índice de Refracción a 30°C modelo Waters 410, bomba isocrática modelo Waters 510, integrador Waters 743 y columna de fase directa Sugar Pak de Waters en un horno a 80°C. Se trabajó en condiciones de fase móvil isocráticas, estando el eluyente compuesto por una mezcla acetonitrilo-agua en proporciones volumétricas 80/20 y se filtraba a través de un filtro de Nylon de membrana con 47 mm de diámetro y 0,45 µm de diámetro de poro, marca Lida; el flujo de trabajo fue 1,5 mL/min y el volumen de inyección 20 µL. Previamente a la inyección de las muestras se obtenía la curva de calibrado mediante unas disoluciones standard. Se realizaba una determinación por muestra extraída.

4.6.7. PÉRDIDA DE PESO

A cada tiempo correspondiente al análisis de una muestra, se abría el envase del que se iban a realizar todos los análisis de los demás parámetros y se procedía previamente a pesar su contenido en la balanza empleada para la determinación de la humedad. Por comparación con el peso neto inicial de muestra en el momento del llenado del envase, se obtenía el porcentaje de pérdida de peso. Las pesadas se realizaron con una balanza Mettler modelo PB 303 con una precisión de 1 mg. De este parámetro se dispone de un dato para cada tiempo de análisis y condiciones de envasado.

4.6.8. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA Y DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN

La determinación de la actividad de agua se realizó a 25°C mediante un higrómetro eléctrico Novasina Thermoconstanter modelo TH/RTD 200. Este equipo mide la humedad relativa del aire a partir del valor de la variación en la conductividad de un sensor de cloruro de litio. Previamente a la determinación de la a_w del producto se procedía al calibrado, haciendo uso de una serie de sales cuyas humedades relativas de equilibrio a la temperatura de trabajo se encuentran en la bibliografía (Greenspan, 1977). Cada muestra se analizó por duplicado.

Para obtener las isotermas de sorción se determinaba la a_w de muestras de fruta con diferente contenido en humedad - conocida mediante análisis -, que se iban obteniendo por secado en estufa a 50°C para los albaricoques y 40°C para la uva. La relación entre la humedad y la a_w representa la isoterma de sorción.

4.6.9. MEDIDA DEL COLOR

El color se midió por reflexión, utilizando un Espectrofotómetro Minolta modelo CM-1000. El iluminante era el D65 y la inclinación 10°. Las coordenadas de color empleadas para expresar los resultados corresponden al sistema CIEL*a*b*. La medida se llevó a cabo por triplicado sobre 20 piezas diferentes, para cada muestra analizada.

4.6.10. MEDIDA DE LA TEXTURA

La textura de los orejones de albaricoque se estudió por ensayo de compresiónextrusión utilizando una prensa Lloyd, modelo L1000R, con célula Kramer de 5000 N de carga a una velocidad de cabezal de 50 mm/min y superficie de 6,6 cm x 6,6 cm. Los valores obtenidos se expresaron como la fuerza ejercida por superficie de producto (N/m²) para comprimir y extrusionar el producto. Cada medición correspondía a la fuerza máxima a ejercer para comprimir y extrusionar 2 ó 3 orejones, según el tamaño. Así, como cada muestra contenía de 10 a 15 orejones, se realizaban 4 ó 5 repeticiones por muestra.

4.6.11. ANÁLISIS DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE

El análisis de la concentración de oxígeno en la atmósfera interna de los envases con films se realizó mediante un analizador de Gases de marca Toray, modelo LC-750F, que emplea como detector una celda electrolítica sólida a base de óxido de zirconio. Por medio de unas resistencias eléctricas, se calienta el detector hasta una temperatura de 700°C; a esta temperatura la fuerza electromotriz de este detector varía proporcionalmente sólo a la temperatura y al logaritmo de la relación de presión de oxígeno entre ambos electrodos. Por lo tanto, si se tiene un gas con una concentración conocida de oxígeno en un electrodo de referencia, se mantiene la temperatura constante y se pasa por el electrodo de medida un gas cuya contenido en oxígeno se quiere conocer, la fuerza electromotriz correspondiente a este gas permite al equipo calcular la concentración de oxígeno por medio de la ecuación de Nernst.

El dióxido de carbono se determinó con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5710A equipado con detector de conductividad térmica (TCD) y un integrador Hewlett Packard 3390A. Se utilizó una columna 23% SP-1700 en Chromosorb P AW (9 m de longitud y 3,2 mm de diámetro externo). Como gas portador se utilizó Helio. La temperatura del detector fue de 150°C, la del inyector 100°C y la del horno 60°C.

4.6.12. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

El análisis calorimétrico de los orejones y de las pasas se llevó a cabo con un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC5200C0, marca Seiko, provisto de unidad de control automático de temperatura. Unos 25 mg de muestra se introdujeron en cápsulas de aluminio de 20 µl de capacidad que posteriormente fueron selladas. Como referencia se utilizó una cápsula vacía y sellada, de similares características que la que contenía el producto. El rango de temperaturas fue entre 0 y 55°C para los orejones y entre 0 y 65°C para las pasas. En ambos casos se realizaron cuatro repeticiones.

4.7. PLAN DE TRABAJO EXPERIMENTAL

Para el estudio del efecto de la temperatura, el tipo de envase y la atmósfera inicial de envasado, objeto de este trabajo, se ha diseñado el siguiente plan de trabajo:

- Variables independientes:
 - Envases: vidrio y films de distinta permeabilidad al agua, dióxido de carbono y oxígeno.
 - 2) Atmósfera inicial de envasado: nitrógeno y aire.
 - 3) Temperaturas de conservación: 5, 15, 25 y 40°C para las primeras series. Para las segundas, se sustituyó la última temperatura por 35°C, ya que el deterioro a 40°C resultaba demasiado rápido. Con este intervalo se pretende abarcar condiciones de refrigeración (5 y 15°C) y temperatura ambiente en verano en muchos países (35 y 40°C).
- Variables dependientes:

- 1) Contenido en azúcares reductores.
- 2) Contenido en SO₂.
- 3) Humedad, actividad de agua y pérdida de peso.
- 4) Color.
- 5) Textura en orejones.
- 6) Gases en el interior de las bandejas selladas.

Aunque tal como se vio anteriormente no se ha partido en las dos series de cada cultivo de los mismos contenidos iniciales de agua y de dióxido de azufre (tabla 4.4), no se planificó inicialmente analizar su efecto en la conservación, siendo las diferencias iniciales consecuencia de los distintos procedimientos de secado y sulfitado empleados en cada caso. De todos modos, estas diferencias pueden permitir explicar algunas diferencias encontradas en los resultados.

Sí se ha planificado comparar los resultados obtenidos para las variables dependientes en envases con distinta cantidad de muestra. Con tal fin, se preparan varios envases con doble cantidad de muestra que la standard, para uno de los films de una serie de orejones y para otro de una de pasas. Esta experiencia sólo se ha llevado a cabo para la temperatura de conservación de 15°C.

Los tipos de envase/atmósferas de envasado utilizados para cada serie se indican a continuación:

- Primera serie orejones:

Botes de vidrio con aire Film PA/PP 20/50 con aire

- Segunda serie orejones:

Botes de vidrio con aire Film PAO/PE 15/100 con aire Film PAO/PE 15/100 con nitrógeno Film PA/PP 20/75 con aire - Primera serie pasas:

Botes de vidrio con aire Botes de vidrio con nitrógeno Film PA/PE 20/75 con aire

- Segunda serie pasas:

Botes de vidrio con aire Film PA/PP 20/75 con aire Film PA/PP 20/75 con nitrógeno Film PA/PE 20/70 con aire

En la segunda serie de orejones se envasaron unas muestras en bandejas selladas con film PAO/PE 15/100 aire con la misma cantidad de muestra que las demás y otras con doble cantidad. En la segunda de pasas se hizo lo mismo para el film PA/PP 20/75 aire. En estos casos, como se indica anteriormente, la temperatura de conservación para los envases con doble cantidad de muestra fue de 15°C.

4.8. MODELO CINÉTICO PARA LA PÉRDIDA DE SO2

Dado que el contenido en SO_2 es importante para la evolución de las muestras, es interesante modelizar el proceso de pérdida de SO_2 durante el período de conservación.

La disminución en el contenido en SO_2 tiene lugar tanto por transferencia de materia como por reacción con los constituyentes del alimento y con el oxígeno presente en el alimento y en el envase (Davis et al., 1975).

4.8.1. ECUACIONES DEL MODELO

De acuerdo con la bibliografía (Cañellas et al., 1993 y Sanjuán et al., 1996), la evolución del contenido en SO_2 de las frutas deshidratadas suele modelizarse como una reacción química mediante una cinética de primer orden desarrollada en un reactor

discontinuo tipo tanque agitado (RDTA); esto es aplicable, en general, a un gran número de procesos que aparecen en los alimentos (Bell et al., 1992). En cualquier caso, se trata de un símil para representar esta evolución de una forma sencilla. De esta forma se pueden representar tanto la transferencia de materia como las reacciones de desaparición.

Según se vio en el apartado 2.3.2., cuando el proceso es irreversible, la expresión matemática que determina la evolución de la concentración de la especie reaccionante sería:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_{0} \, \mathrm{e}^{-k_{1} \mathrm{t}} \tag{2.5}$$

Para las reacciones reversibles con una especie reactante y otra producto, se obtiene:

$$C_{A} = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) \exp[-k_{1}(1 + 1/K_{C})t]$$
(2.6)

Con estas dos ecuaciones se pretende representar la evolución del contenido en SO_2 en la fruta deshidratada. La ecuación (2.5) se emplea para aquellos casos en los que la evolución conduce a la desaparición prácticamente total del reactivo, mientras que la ecuación (2.6) se utilizaría en aquéllos en los que queda un resto (SO₂ ligado) variable al menos con la temperatura de conservación.

Como también se indicó, con muy pocas excepciones, la constante de velocidad está relacionada con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\mathbf{k} = A \mathbf{e}^{-\mathbf{E}_{a}/\mathbf{R}\mathbf{T}} \tag{2.1}$$

La composición en el equilibrio también dependerá de la temperatura a través de la evolución de la constante de equilibrio con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff:
Materiales y métodos

$$K_{\rm C} = K_{\rm C}^* \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \tag{4.1}$$

donde K_c es la constante de equilibrio a la Temperatura T, K_c^* el factor preexponencial y ΔH es el calor de reacción.

4.8.2. AJUSTE DEL MODELO

Para verificar si la cinética de este proceso se puede representar por los modelos propuestos, se procede en primer lugar a la representación gráfica de los resultados experimentales y su interpretación, tomando como ejemplo un tipo de envase/atmósfera para orejones y otro para pasas. Cuando es posible, el modelo se linealiza para poder comprobar la adecuación del mismo a los resultados experimentales. Finalmente se procede al ajuste paramétrico y al análisis estadístico. Con todo ello se dispondrá de diferentes criterios para valorar los modelos propuestos y seleccionar el más adecuado.

Para realizar la identificación paramétrica se ha utilizado el método de optimización de Newton disponible en la subrutina Solver del programa Microsoft Excel (Microsoft Excel 97, 1997), considerando como función objetivo a minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado y el experimental. Se considera simultáneamente todo el rango de temperaturas estudiado, estableciendo una relación entre las constantes cinéticas a las cuatro temperaturas de conservación según la ecuación de Arrhenius. De esta forma el intervalo de confianza se hace más estrecho, al aumentar el número de grados de libertad.

4.9. <u>MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD DURANTE LA CONSERVACIÓN</u>

Durante la conservación de los productos deshidratados se produce una evolución del contenido en humedad de estos productos dependiendo de las condiciones de conservación.

Si la humedad del ambiente en el que se sitúa el alimento deshidratado no se corresponde con la de equilibrio tendrá lugar una transferencia de materia. El agua se transferirá en el sentido de aproximarse a dicho equilibrio. Los fenómenos que intervienen en este proceso son bien conocidos, por lo que pueden ser modelizados.

La ecuación general del balance de propiedad aplicado a un sistema se encuentra en la bibliografía (Treybal, 1980), pudiendo enunciarse mediante la siguiente expresión:

$$S - E + A_c = G \tag{4.2}$$

donde S representa el flujo de agua saliente del sistema, A_C la acumulación de agua en el sistema, E el flujo de agua que entra y G el agua que se genera (todos los términos con unidades de kg/s).

Este balance se aplica a un componente – agua – en dos sistemas – el producto y la atmósfera interna del recipiente – . Con ello se obtiene un sistema de dos ecuaciones diferenciales que modeliza, junto con algunas ecuaciones adicionales, el proceso de secado producido en el alimento a lo largo del período de conservación en diferentes tipos de envases y a diferentes temperaturas de almacenamiento.

En la figura 4.1 se esquematiza el proceso:





Figura 4.1: Esquema del proceso de transferencia de agua entre el alimento y el ambiente interior y exterior del envase.

4.9.1. BALANCE DE AGUA EN EL PRODUCTO

Utilizando el concepto de coeficiente de transferencia de materia, se puede representar los términos S - E del balance de materia de la ecuación (4.2), considerando que la fuerza impulsora es la diferencia de concentraciones existentes en la interfase sólido-gas (C_e) y en el seno del fluido (C) (Crank, 1975; Treybal, 1980):

$$\mathbf{S} - \mathbf{E} = \mathbf{m}_{\mathbf{V}} \mathbf{A} = \mathbf{k}_{\mathbf{c}} \mathbf{A} [\mathbf{C}_{\mathbf{e}} - \mathbf{C}]$$
(4.3)

donde m_v es el flujo de vapor de agua por unidad de área (kg/m²s), A el área de intercambio entre el alimento y la atmósfera interna del recipiente (m²), k_c el coeficiente de transferencia de materia (m/s), C_e la concentración de equilibrio de agua en la interfase (kg/m³) y C la concentración en la atmósfera interna del envase (kg/m³).

La acumulación de agua en el sistema se expresa matemáticamente como la derivada del agua contenida en el producto respecto al tiempo (Tulasidas et al., 1995a):

$$A_{\rm C} = \frac{d M_{\rm W}}{d t} \tag{4.4}$$

$$\mathbf{M}_{\mathrm{W}} = \mathbf{M}_{\mathrm{SS}} \mathbf{X} \tag{4.5}$$

donde M_W es la masa de agua en el producto (kg), t el tiempo (s), M_{SS} la masa de sólido seco (kg) y X la humedad en base seca de producto (kg agua/kg sólido seco).

Por tanto:

$$A_{\rm C} = \frac{d M_{\rm W}}{d t} = M_{\rm SS} \frac{d X}{d t} + X \frac{d M_{\rm SS}}{d t}$$
(4.6)

En cuanto al agua generada se puede considerar que corresponde a la originada como producto en las reacciones de Maillard. Diversos autores indican que estos procesos siguen cinéticas de orden cero (Aguilera et al., 1987; Vega-Mercado y Barbosa-Cánovas, 1989; Bell et al., 1992; Cañellas et al., 1993). De acuerdo con ello, la generación de agua vendrá definida por la siguiente ecuación:

$$G = -\frac{d M_{ss}}{d t} = k_0 \tag{4.7}$$

donde k₀ es la constante cinética de la reacción de Maillard (kg/s).

La forma integrada de esta ecuación para un proceso isotermo es:

$$\mathbf{M}_{\rm SS} = -\mathbf{k}_0 \mathbf{t} + \mathbf{M}_{\rm SS0} \tag{4.8}$$

donde M_{SS0} es la masa de sólido seco inicial (kg).

Combinando las ecuaciones (4.2), (4.3), (4.6), (4.7) y (4.8) se obtiene:

$$k_{0} = k_{c} A[C_{e} - C] + (M_{SS0} - k_{0}t) \frac{dX}{dt} - Xk_{0}$$
(4.9)

Reordenando y considerando como aproximación que A permanece constante, se tiene:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_{e}A}{M_{sso} - k_{0}t} \left[C - C_{e} \right] + \frac{(1+X)k_{0}}{M_{sso} - k_{0}t}$$
(4.10)

4.9.2. BALANCE DE AGUA EN LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE

Aplicando la ecuación general del balance (4.2) a la atmósfera interna del recipiente que rodea al alimento (fig. 4.1) y teniendo en cuenta que no se produce en ella generación de agua y que el agua que entra en este sistema es la que sale del alimento, se establecen las siguientes expresiones:

$$\mathbf{S} - \mathbf{E} = \mathbf{m}_{\mathrm{F}} \mathbf{A}_{\mathrm{F}} - \mathbf{m}_{\mathrm{V}} \mathbf{A} \tag{4.11}$$

$$A_{\rm C} = \frac{d(\rm CV)}{dt} \tag{4.12}$$

$$\frac{d(CV)}{dt} = m_v A - m_F A_F$$
(4.13)

donde m_F es el flujo de agua a través del envase por unidad de área (kg/m²s), A_F el área del envase por donde se produce el flujo del vapor de agua hacia el exterior (m²) y V el volumen de la atmósfera en el interior del recipiente (m³).

El intercambio de agua entre el recipiente y el ambiente exterior puede considerarse relacionado con el gradiente de humedad, mediante un coeficiente de transmisión de vapor a través del film que actúa como fuerza impulsora. Se puede así establecer la siguiente relación:

$$\mathbf{m}_{\mathrm{F}} = \mathbf{P}\left[\boldsymbol{\varphi} - \boldsymbol{\varphi}_{\infty}\right] \tag{4.14}$$

donde P' es el coeficiente de transmisión de vapor de agua a través del film (kg/m²s), φ la humedad relativa en el interior del envase y φ_{∞} la humedad relativa en el exterior.

De esta forma, P´ representa la resistencia del film más las de las películas de fluido en contacto con él por ambas caras.

Sustituyendo (4.3) y (4.14) en la ecuación (4.13) y considerando como aproximación que el volumen permanece constante:

$$V\frac{dC}{dt} = k_{c}A[C_{e} - C] - P'A_{F}[\phi - \phi_{\infty}]$$
(4.15)

Con el fin de unificar variables, se han tenido en cuenta las siguientes ecuaciones adicionales:

$$\varphi = \frac{P_{\rm v}}{P_{\rm s}} \tag{4.16}$$

donde P_V es la presión parcial del vapor de agua (atm) y P_S la presión de saturación (atm).

Materiales y métodos

$$P_{\rm v} = \frac{n_{\rm v} RT}{V} \tag{4.17}$$

donde n_V es el número de kmoles de vapor de agua (kmol), R la constante de los gases (atm m³/kmol K) y T la temperatura (K).

La concentración de vapor de agua (kg/m³) en la fase gas será:

$$C = \frac{n_v}{V} P M_v \tag{4.18}$$

donde PM_V es el peso molecular del agua (kg/kmol).

Combinando las ecuaciones (4.16)-(4.18), se tiene la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{C RT}{PM_v P_s}$$
(4.19)

Por lo que se puede establecer la siguiente igualdad:

$$\left[\varphi - \varphi_{\infty}\right] = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{PM}_{\mathrm{v}}\mathrm{P}_{\mathrm{s}}} \left[\mathrm{C} - \mathrm{C}_{\infty}\right] \tag{4.20}$$

donde C_{∞} es la concentración de agua en el ambiente exterior al recipiente (kg/m³).

Combinando las ecuaciones (4.20) y (4.15), ésta última se puede formular de la siguiente manera:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_c A}{V} \left[C_e - C \right] - \frac{P' A_F RT}{V P M_V P_S} \left[C - C_{\infty} \right]$$
(4.21)

4.9.3. FORMULACIÓN GLOBAL

La variación del contenido en humedad del producto viene modelizada con la formulación siguiente:

Ecuaciones de modelo:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_{e}A}{M_{SS0} - k_{0}t} \left[C - C_{e} \right] + \frac{(1+X)k_{0}}{M_{SS0} - k_{0}t}$$
(4.10)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_c A}{V} [C_e - C] - \frac{P' A_F RT}{V P M_V P_s} [C - C_{\infty}]$$
(4.21)

Condiciones iniciales:

$$X (t=0) = X_0$$
 (4.22)

$$C(t=0) = C_0$$
 (4.23)

Relación auxiliar:

$$C_e = f(X)$$
 (isoterma de equilibrio) (4.24)

4.9.4. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD

El modelo matemático del proceso dispone de dos ecuaciones diferenciales, cuya resolución proporciona las funciones X y C dependientes del tiempo.

Puesto que para dicho modelo no se dispone de la solución analítica, se ha aplicado el método de resolución numérica de Euler (Raman, 1985) para resolver un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Para simular el proceso de secado se ha utilizado como herramienta la hoja de cálculo Excel 97 (Microsoft Excel 97, 1997).

Para identificar los parámetros del modelo matemático, se planteó un problema de optimización. En la formulación de dicho problema se consideró como función objetivo la suma del cuadrado de las diferencias relativas entre los valores experimentales y los calculados con el modelo.

Se considera simultáneamente todo el intervalo de temperaturas estudiado, estableciendo una relación entre las constantes cinéticas a las cuatro temperaturas de conservación según la ecuación de Arrhenius. De esta forma el intervalo de confianza se hace más estrecho, al aumentar el número de grados de libertad.

En primer lugar, se aplicó el modelo al caso de las muestras de orejones envasados en vidrio para el conjunto de temperaturas estudiado. Como la transferencia de agua a través del envase es nula, el coeficiente de transmisión de vapor a través del envase, P', sería cero. Para aplicar el modelo simultáneamente a todo el rango de temperaturas, se relacionaron entre sí los coeficientes de transferencia de materia k_c a las distintas temperaturas ensayadas mediante una ecuación tipo Arrhenius. De igual modo se estableció esta relación para las constantes de la reacción de generación de agua por Maillard k_0 . Como parámetros se tomaron los factores preexponenciales y las energías de activación de k_c y de k_0 , para los cuales se estableció la restricción de que sus valores fueran positivos.

Seguidamente se aplicó el modelo a las muestras de orejones de la misma serie de conservación, pero contenidos en uno de los tipos de envase de film; se establecieron para k_0 y k_c los valores obtenidos previamente en el ajuste de las muestras en vidrio, para cada temperatura respectivamente, ya que estos parámetros dependen de la temperatura de conservación, pero no de la atmósfera. Seguidamente se estableció una relación tipo Arrhenius entre los coeficientes de transmisión de vapor P' a diferentes temperaturas. Se tomaron así, como parámetros el factor preexponencial y la energía de activación de P', para los cuales se estableció la restricción de que sus valores fueran positivos.

Para resolver el problema de optimización se utilizó la herramienta Solver de la hoja de cálculo, utilizando como método de optimización el del Gradiente Reducido o Gradiente Proyectado. Se trata de un método no lineal indirecto, con restricciones, que se puede aplicar perfectamente para resolver el problema de optimización planteado, puesto que la función objetivo es no lineal, continua y derivable.

4.10. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El análisis de los datos de la evolución de cada uno de los parámetros anteriores analizados se realizó con el paquete estadístico GraphPad Inst (GraphPad Instat Version 2.02, 1993), mediante el análisis de varianza (ANOVA). Ésta es una técnica estadística muy utilizada para el estudio del efecto de uno o más factores sobre la media de una variable. La comparación entre los resultados obtenidos para las muestras conservadas bajo las distintas condiciones de temperatura, envase, atmósfera de envasado y cantidad de muestra contenida se llevó a cabo a través del test de comparación múltiple de Student-Newman-Keuls. Las diferencias mínimas entre las medias se establecieron a través de intervalos LSD (diferencia significativa mínima) con un nivel de confianza del 95%. Del análisis estadístico de los resultados de la evolución de cada parámetro a lo largo del tiempo se determina el valor de la función F - relación entre la varianza de los distintos tratamientos y la varianza dentro de cada tratamiento - y el valor de p - probabilidad de cometer error si se rechaza la igualdad de efectos y se decide que son diferentes - (Romero y Zúnica, 1993).

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. <u>ISOTERMAS DE EQUILIBRIO</u>

Mediante el higrómetro previamente calibrado con soluciones de sales saturadas de actividad de agua conocida se determinó la a_w a 25°C de las muestras de fruta deshidratada cuyo contenido en humedad también se determinaba. Así se han obtenido las isotermas de equilibrio para los albaricoques y las uvas.

A partir de los valores experimentales de las isotermas de equilibrio se realizó el ajuste de resultados mediante el modelo de GAB - apartado 2.3.4.3.3. - . Para la realización del ajuste se empleó el método Newton de optimización multivariable disponible en la subrutina Solver del programa Microsoft Excel (Microsoft Excel 97, 1997), considerando como función objetivo a minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado y el experimental para todo el intervalo de temperaturas considerado (García-Reverter, 1996).

En la tabla 5.1 se reflejan los correspondientes valores de humedad experimentales y calculados mediante el modelo de GAB - ecuación (2.9) - para diferentes valores de a_w, para las muestras de albaricoques estudiadas con diferente grado de madurez. Los dos grados de madurez se fijan en función de la acidez; las muestras más maduras tienen una acidez expresada como ácido málico de 88 mg/g (en b.s.) y las menos maduras de 110 mg/g (en b.s.) - apartado 4.1 - .

En la tabla 5.2 se presentan los valores de los parámetros de dicho modelo encontrados en la bibliografía así como los obtenidos tras el ajuste de la ecuación a los datos experimentales para los dos grados de madurez de los albaricoques analizados. En dicha tabla se observa que los valores obtenidos de cada parámetro para los dos grados de madurez son muy similares, debido probablemente a que se trata de fruta de la misma variedad, recolectada en la misma zona y en la misma época del año y que tan sólo difiere del grado de madurez. Así mismo, se comprueba que los parámetros son del mismo orden que los obtenidos por los otros autores citados en la bibliografía. Las diferencias podrían deberse a tratarse de distintas variedades de frutos y diferentes zonas de procedencia.

	Albaricoques m	nadurez elevada	Albaricoques madurez intermedia		
a _w	Hum. experim.	Hum. mod. GAB	Hum. experim.	Hum. mod. GAB	
	(kg agua/kg s. s.)	(kg agua/kg s. s.)	(kg agua/kg s. s.)	(kg agua/kg s. s.)	
0,479	0,106	0,098	-	-	
0,529	-	-	0,113	0,128	
0,552	-	-	0,125	0,139	
0,600	0,168	0,153	-	-	
0,709	0,308	0,238	-	-	
0,753	0,311	0,293	-	-	
0,723	-	-	0,312	0,277	
0,825	-	-	0,473	0,477	
0,839	0,503	0,484	-	-	
0,911	0,854	0,922	-	-	
0,904	-	-	0,889	0,897	
0,948	-	-	1,609	1,607	
0,949	1,653	1,636	_	_	

 Tabla 5.1: Isoterma de equilibrio a 25°C para albaricoques de grado de madurez elevado e intermedio.

GAB	X _m	С	К
-----	----------------	---	---

Este trabajo ^(a) madurez elevado	0,089	1,500	0,999
Este trabajo ^(a) madurez intermedia	0,100	1,402	0,992
Ayranci ^(b) et al. (1990)	0,1005	2,443	0,9433
Samaniego-Esguerra ^(c) et al. (1991a)	0,1159	1,15	0,96

Tabla 5.2: Valores de los parámetros del modelo de GAB para albaricoque (a) 25°C, (b) 20°C, (c) 30°C.

En la figura 5.1 se presentan de forma comparativa las isotermas de equilibrio a 25°C de los albaricoques de madurez elevada y de los de madurez intermedia, tanto con los puntos experimentales como los calculados según el modelo GAB. Se comprueba que las isotermas para ambos índices de madurez son prácticamente coincidentes, por lo que se puede concluir que el índice de madurez no influye en el proceso de sorción y desorción de humedad de los albaricoques.



Figura 5.1: Isotermas de equilibrio a 25°C de albaricoques de madurez elevada (• puntos experimentales, ----- modelo GAB) y de albaricoques de madurez intermedia (• puntos experimentales, — modelo GAB).

En la tabla 5.3 se recogen los correspondientes valores de humedad experimentales y calculados mediante este modelo para diferentes valores de a_w para las muestras de uvas analizadas.

En la tabla 5.4 se muestran los valores de los parámetros del modelo de GAB obtenidos para la uva, tras el ajuste de la ecuación a los datos experimentales, así como los encontrados en la bibliografía. Como se observa en dicha tabla, los valores obtenidos para estos parámetros en este trabajo se encuentran alrededor del valor correspondiente a la media calculada de los dos trabajos de la referencia bibliográfica. Las diferencias entre los distintos valores puede deberse a haber utilizado fruta de distinta variedad y también de muy diferente región de cultivo.

	Uvas					
a _w	Humedad experimental	Humedad modelo GAB				
	(kg agua/kg s. s.)	(kg agua/kg s. s.)				
0,596	0,164	0,166				
0,741	0,311	0,291				
0,791	0,363	0,373				
0,864	0,600	0,601				
0,913	0,952	0,977				
0,944	1,597	1,574				
0,966	2,726	2,730				

Tabla 5.3: Isoterma de equilibrio a 25°C para uvas.

GAB	W _m	С	k
Este trabajo ^(a)	0,085	2,423	1,003
(b) et al. (1986)	0,077	1,454	1,091
Ayranci ^(c) et al. (1990)	0,0998	3,076	0,9466

Tabla 5.4: Valores de los parámetros del modelo de GAB para uvas (a) 25°C, (b) y (c) 20°C.

En la figura 5.2 se representa las isotermas de equilibrio a 25°C para las uvas con los puntos experimentales y con los calculados según el modelo GAB.



Figura 5.2: Isotermas de equilibrio a 25°C de uvas (* puntos experimentales, — — modelo GAB).

En la figura 5.3 se representa las isotermas de equilibrio a 25°C para los albaricoques de madurez intermedia y para la uva, tanto con los puntos experimentales como con los calculados según el modelo GAB.



Figura 5.3: Isotermas de equilibrio a 25°C de albaricoques de madurez intermedia (puntos experimentales, — modelo GAB) y de uvas (* puntos experimentales, — — modelo GAB).

El hecho de que las isotermas de ambos productos prácticamente se superpongan se puede explicar porque en ambos casos se trata de alimentos similares, al ser los dos de actividad de agua elevada y alto contenido en azúcares.

En las figuras 5.4-5.6 se representan los valores experimentales de la humedad frente a los valores calculados con el modelo anterior, para albaricoques de madurez elevada, albaricoques de madurez intermedia y uvas, respectivamente. En los tres casos el modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales, siendo la varianza explicada siempre superior al 99%, por lo que parece un modelo adecuado al aplicarlo al caso de albaricoques y uvas.



Figura 5.4: Humedad experimental frente a humedad calculada en albaricoques de madurez elevada (- - + - -). Línea de tendencia (-----).



Figura 5.5: Humedad experimental frente a humedad calculada en albaricoques de madurez intermedia (- - + - -). Línea de tendencia (----).



Figura 5.6: Humedad experimental frente a humedad calculada en uvas (- + - -). Línea de tendencia (----).

5.2. <u>CONTENIDO EN SO₂</u>

El contenido en SO_2 es un parámetro a tener en cuenta al estudiar la conservación de la fruta deshidratada por su importancia en la inhibición del pardeamiento (Salunkhe et al., 1973), al ser éste uno de los factores determinantes de la calidad. Los mecanismos de inhibición se llevan a cabo por inactivación reversible de los grupos carbonilos por formación de hidrosulfonatos y por sulfonación irreversible del doble enlace de los intermedios carbonílicos insaturados (Wedzicha, 1987). Las condiciones de almacenamiento determinan la velocidad de desorción del SO_2 , siendo el tiempo de almacenamiento y la temperatura dos de los principales factores (Bolin y Boyle, 1972).

5.2.1. RESULTADOS

A modo de ejemplo, en la tabla 5.5 se presenta la evolución del contenido de SO_2 en la segunda serie de pasas. Los resultados correspondientes a la primera de pasas y a las dos series de orejones de albaricoque se recogen en el Anexo 10.1.

Los resultados reflejan que para todas las condiciones de almacenamiento, se produce una disminución continua del contenido en SO₂ a lo largo del tiempo; esta disminución es tanto más acusada cuanto mayor es la temperatura de conservación, independientemente de la atmósfera de envasado o tipo de envase empleados. Así, tanto a 5 como a 15°C permanece una cantidad considerable de aditivo en el alimento al final del período de almacenamiento de aproximadamente once meses. Sin embargo, a 25°C se llega a esos niveles transcurridos aproximadamente cinco meses desde el comienzo de la conservación y menos de dos meses para las temperaturas de 35-40°C. Resultados similares fueron obtenidos por Sayavedra-Soto y Montgomery (1988) en manzanas deshidratadas.

Temp. (°C)	Envase	Envase Contenido en SO ₂ en ppm (base seca)					
	Atm.	0 días	18 días	75 días	131 días	196 días	257 días

	PA/PP 20/75 Nitrógeno	370 <u>+</u> 21	297 <u>+</u> 27	314 <u>+</u> 20	367 <u>+</u> 8	244 <u>+</u> 1	231 <u>+</u> 11	291 <u>+</u> 11
5	PA/PP 20/75 Aire	370 <u>+</u> 21	323 <u>+</u> 11	340,8 <u>+</u> 0,5	369 <u>+</u> 20	415 <u>+</u> 8	168 <u>+</u> 12	223 <u>+</u> 11
	Vidrio Aire	370 <u>+</u> 21	291 <u>+</u> 5	331 <u>+</u> 20	250 <u>+</u> 19	319 <u>+</u> 11	167 <u>+</u> 20	177 <u>+</u> 9
	PA/PE 20/70 Aire	370 <u>+</u> 21	237 <u>+</u> 7	334 <u>+</u> 29	352 <u>+</u> 11	283 <u>+</u> 17	217 <u>+</u> 9	172 <u>+</u> 2
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	370 <u>+</u> 21	307 <u>+</u> 61	335 <u>+</u> 10	294 <u>+</u> 12	$\begin{array}{c} 209 \\ \pm 9 \end{array}$	149,9 <u>+</u> 0,2	99 <u>+</u> 9
	PA/PP 20/75 Aire	370 <u>+</u> 21	343 <u>+</u> 64	241 <u>+</u> 29	178 <u>+</u> 9	65,6 <u>+</u> 0,2	58 <u>+</u> 6	112 <u>+</u> 10
15	Vidrio Aire	370 <u>+</u> 21	373 <u>+</u> 45	373 <u>+</u> 21	220 <u>+</u> 10	226 <u>+</u> 12	145 <u>+</u> 11	93,3 <u>+</u> 0,4
	PA/PE 20/70 Aire	370 <u>+</u> 21	279 <u>+</u> 27	402 <u>+</u> 43	291 <u>+</u> 18	259 <u>+</u> 9	77 <u>+</u> 11	119,7 <u>+</u> 0,5
	PA/PP 20/75 (*) Aire	370 <u>+</u> 21	285 <u>+</u> 29	406 <u>+</u> 5	256 <u>+</u> 9	343 <u>+</u> 10	171,2 $\pm 0,2$	136 <u>+</u> 9
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	370 <u>+</u> 21	169 <u>+</u> 3	138 <u>+</u> 9	124 <u>+</u> 9	73 <u>+</u> 9	32 <u>+</u> 10	38,2 <u>+</u> 0,2
25	PA/PP 20/75 Aire	370 <u>+</u> 21	220 <u>+</u> 22	151 <u>+</u> 9	123 <u>+</u> 10	159 <u>+</u> 1	38,5 <u>+</u> 0,9	45 <u>+</u> 8
	Vidrio Aire	370 <u>+</u> 21	363,4 <u>+</u> 0,6	235 <u>+</u> 6	120,4 <u>+</u> 0,0	40,1 <u>+</u> 0,0	26 <u>+</u> 1	33 <u>+</u> 10
	PA/PE 20/70 Aire	370 <u>+</u> 21	280 <u>+</u> 36	204 <u>+</u> 10	241 <u>+</u> 9	96 <u>+</u> 8	31 <u>+</u> 8	50,9 <u>+</u> 0,0
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	370 <u>+</u> 21	182 <u>+</u> 32	36,4 <u>+</u> 0,2	51,4 <u>+</u> 0,0	93 <u>+</u> 8		36 <u>+</u> 17
35	PA/PP 20/75 Aire	370 <u>+</u> 21	191 <u>+</u> 7	46 <u>+</u> 9	63,6 <u>+</u> 0,2	62,1 <u>+</u> 0,1		30 <u>+</u> 8
	Vidrio Aire	370 <u>+</u> 21	261 <u>+</u> 2	109 <u>+</u> 19	48 <u>+</u> 29	$60 \\ \pm 9$		39,9 <u>+</u> 0,1
	PA/PE 20/70 Aire	370 <u>+</u> 21	156 <u>+</u> 15	45 <u>+</u> 9	43 <u>+</u> 9	54 <u>+</u> 8		28 <u>+</u> 7

Tabla 5.5: Evolución del contenido en SO2 en la segunda serie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

5.2.2. CINÉTICA DE PÉRDIDA DE SO₂. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

A la vista de los resultados y según lo reseñado en la bibliografía para este tipo de productos (Cañellas et al., 1993; Sanjuán et al., 1996), se consideró probable que los datos se ajustaran a una cinética de primer orden. Este tipo de cinéticas también se observa en otros variedades de fruta deshidratada y en vegetales tales como zanahorias, patatas, coles, etc (Wedzicha, 1984).

Para verificarlo por medio de dos ejemplos concretos, en las figuras 5.7 y 5.8 se representa frente al tiempo el logaritmo neperiano del cociente entre la concentración de SO₂ para cada tiempo y la concentración inicial, para cada temperatura, así como el ajuste mediante un procedimiento de regresión lineal, para la primera serie de orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire y la segunda serie de pasas en vidrio con atmósfera de aire, respectivamente. En cada caso, para la temperatura mayor se ha realizado el ajuste considerando sólo los valores hasta 62 y 131 días. Como puede observarse en los gráficos, a partir de esos tiempos los datos experimentales ya no se ajustan a una recta; esto puede deberse a que su concentración va acercándose a los niveles de SO₂ ligado, por lo que se va estabilizando, ya que cada vez es más difícil de eliminar. En este estado, se podría considerar que se presenta una situación similar a la producida en un proceso de reacción química reversible.

Como se puede comprobar en las figuras 5.7 y 5.8, los puntos experimentales parecen ajustarse bastante bien a una ecuación característica de los procesos con cinética de primer orden, del tipo de:

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_{10}}\right) = -k t \tag{5.1}$$

donde C_1 es la concentración a tiempo t, C_{1o} es la concentración inicial y k es la constante cinética de la reacción.

La influencia de la temperatura en la evolución del SO₂ a lo largo del tiempo, aunque es importante, no ha sido igual de significativa en todas las muestras estudiadas. Así, donde mayores diferencias en función de la temperatura se han observado ha sido en las muestras de la primera serie de orejones conservados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera inicial de aire (F=12,6 y p<0,0001) y donde menores han sido estas diferencias es en las muestras de la primera serie de pasas envasadas en vidrio con aire (F=1,0 y p=0,41). A ello podría contribuir el hecho de que en la primera serie de orejones se partió del nivel de sulfitado mayor de las cuatro series analizadas, mientras que en la primera de pasas el nivel era el más bajo - Anexo 10.1 - por lo que en este caso la importancia relativa de los errores experimentales es mayor y las diferencias al comparar las distintas temperaturas pueden ser menos significativas. Por otra parte, las diferencias encontradas entre los distintos tipos de envase dentro de una misma serie serán analizadas posteriormente.

La disminución del contenido en anhídrido sulfuroso al aumentar la temperatura se debe principalmente a la conversión de S (IV) en sulfato, formando compuestos orgánicos, concretamente compuestos carbonílicos y bases de Schiff que aparecen en las primeras etapas de las reacciones de Maillard. También se forman productos inorgánicos que no se descomponen a oxoespecies de azufre (IV) en las condiciones de análisis o por reacción con el oxígeno presente en la atmósfera interna del envase (Davis et al., 1973; Wedzicha, 1984). En cuanto a la pérdida debida a la desorción del SO₂, las condiciones de almacenamiento determinan su velocidad, siendo el tiempo de almacenamiento y la temperatura dos de los principales factores (Bolin y Boyle, 1972).



Figura 5.7: Evolución de los valores de ln ($[SO_2]_t/[SO_2]_0$) en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 40°C (+). Valores calculados ajustando por regresión lineal a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (- –) y 40°C (——).



Figura 5.8: Evolución de los valores de ln ($[SO_2]_t/[SO_2]_0$) en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Valores calculados ajustando por regresión lineal a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (– –) y 35°C (——).

En la tabla 5.6 se muestran los valores de la constante cinética k obtenidos tras el ajuste realizado por regresión lineal en las figuras 5.7 y 5.8, que son iguales a las pendientes de las rectas para cada temperatura, de acuerdo con la ecuación (5.1).

PRODUCTO / ENVASE / ATMÓSFERA	TEMPERATURA (°C)	k 10 ³ (día ⁻¹)
Orejones / Film PA/PP / 20/50 / Aire	5 15 25 40	0,3 1,7 7,2 33,3
Pasas / Vidrio / Aire	5 15 25 35	2,2 3,6 8,7 15,9

En las figuras 5.9 y 5.10 se representan frente a la inversa de la temperatura los valores de los logaritmos de la constante cinética k. Se observa que su variación se ajusta a la ecuación de Arrhenius (2.1).



Figura 5.9: Relación entre la constante cinética k y la temperatura. Valores experimentales (\blacktriangle) y regresión lineal (——), en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire.



Figura 5.10: Relación entre constante cinética k y temperatura. Valores experimentales (\blacktriangle) y regresión lineal (——), en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire.

De las ecuaciones de las rectas obtenemos, a partir de la pendiente, unos valores para la energía de activación de 23,2 y 11,6 kcal/mol para la primera serie de orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire y para la segunda serie de pasas en vidrio con atmósfera de aire, respectivamente. Sanjuán et al. (1996) encontraron para la pérdida de SO_2 en orejones de albaricoque unos valores de E_a que variaban entre 15,04 y 10,53 kcal/mol, según el grado de madurez, y Cañellas et al. (1993) obtuvieron un valor de 12,1 kcal/mol para pasas; todos estos valores son del mismo orden que los obtenidos en el presente trabajo.

Este modelo parece adecuado, en general, si bien no representa adecuadamente los datos correspondientes a tiempos largos cuando se considera la temperatura de 35°C. Como se vio en el apartado 2.3.4.2.2., el SO₂ total se compone del SO₂ libre, del SO₂ ligado reversiblemente y del SO₂ reaccionado, que estaría ligado irreversiblemente o reaccionado con los constituyentes del alimento. Por ello, puede ocurrir que el libre se elimine fácilmente, el ligado reversiblemente se pueda también eliminar, aunque con mayor dificultad y el ligado irreversiblemente no se pueda eliminar.

Para dirimir si los procesos, dentro de esta cinética de primer orden, son asimilables a procesos irreversibles o reversibles, se han utilizado las ecuaciones (2.5) y (2.6) para el cálculo de la concentración de la especie reactante en función del tiempo en procesos irreversibles y reversibles, respectivamente; se calcularon así los valores empleando el método de optimización de Newton disponible en la subrutina Solver del programa Microsoft Excel (Microsoft Excel 97, 1997), tomando como función objetivo a minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado y el experimental y considerando simultáneamente todo el rango de temperaturas estudiado, con lo que el intervalo de confianza se hace más estrecho al aumentar el número de grados de libertad. En la tabla 5.7 se comparan los dos modelos considerados.

MODELO	ASIMILACIÓN		IDENTIFICACIÓN PARAMÉTRICA
Modelo 1	Reacción irreversible de primer orden.	A E _a	Factor preexponencial ec. Arrhenius Energía de activación
Modelo 2	Reacción reversible de primer orden.	$A \\ E_a \\ K^*_C \\ \Delta H$	Factor preexponencial ec. Arrhenius Energía de activación Factor preexponencial ec. de Van´t Hoff Calor de reacción



En las figuras 5.11 y 5.12 se representa frente al tiempo y para cada temperatura, los datos experimentales del contenido en SO₂, así como los obtenidos mediante el ajuste a cinética de primer orden para procesos irreversibles (modelo 1), para la primera serie de orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire y la segunda serie de pasas en vidrio con atmósfera de aire, respectivamente. En las figuras 5.13 y 5.14 se representan también los valores experimentales del contenido en SO₂ junto con las curvas correspondientes a los ajustes para el caso de procesos reversibles (modelo 2).



Figura 5.11: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 40°C (+). Modelo 1 a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (- –) y 40°C (——).



Figura 5.12: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (*) y 35°C (+). Modelo 1 a 5°C (—), 15°C (– –), 25°C (– –) y 35°C (—).



Figura 5.13: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 40°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 40°C (----).



Figura 5.14: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (*) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 35°C (-----).

Al calcular la varianza explicada, se encuentra para los ajustes según el modelo 1 (tabla 5.7) unos valores de 96,7 y 89,6% para los ejemplos mostrados de orejones y pasas respectivamente, mientras que con el modelo 2 los valores son ligeramente superiores, siendo 97,1 en los orejones y 89,8% para las pasas. Por lo tanto, parece que el modelo 2 representa mejor los datos experimentales. Esto podría explicarse con lo afirmado por Wedzicha (1984), para quien, con el tiempo, aumenta la estabilidad de los aductos del tipo

hidrogenosulfonatos formados entre grupos carbonilos y oxoaniones de S(IV), mediante enlace reversible. Así, en la última etapa de la conservación a las temperaturas elevadas, se podría considerar que se llega a un contenido de SO_2 que permanece estable, ya que el aditivo que se encontraba libre ha sido casi por completo eliminado, permaneciendo el ligado tanto de forma reversible como irreversiblemente que no se ha eliminado durante las etapas precedentes.

Según Davis et al. (1975), cuando alimentos que contienen SO_2 se conservan en envases permeables a gases y vapores, puede producirse pérdida del SO_2 por alguna de las siguientes causas:

- Conversión a sulfato por: a) el oxígeno adsorbido y absorbido por el alimento; b) el oxígeno presente en la atmósfera interna del envase cuando fue cerrado; c) el oxígeno que entra en el envase por su permeabilidad durante el almacenamiento.
- 2. Reacción con los constituyentes del alimento.
- Pérdida por desorción y finalmente por permeabilidad a través del material de envasado.

Dos de los mecanismos anteriores, el 1.a) y el 2, son independientes de las variables del envase, pero los demás están directamente relacionados con tres características propias del envasado: permeabilidad al O_2 y al SO_2 y cantidad de O_2 en la atmósfera interna cuando el envase fue cerrado.

En un estudio llevado a cabo por Davis et al. (1975) con albaricoques sulfitados y conservados a 25°C en bolsas termoselladas en unos casos con aire y en otros con nitrógeno, encontraron los siguientes resultados:

- La permeabilidad del envase respecto al SO₂ contribuye a la pérdida de éste en un 15% aproximadamente, comparable al incremento en la pérdida encontrada en los envases que fueron cerrados con oxígeno como atmósfera interna en comparación con otro gas inerte. - El O_2 que entra en el envase a través del film por permeabilidad contribuye a la pérdida en un 30%.

- Los dos factores independientes del envase, la conversión a sulfato por el oxígeno adsorbido y absorbido por el alimento y la reacción con los constituyentes del alimento, contribuyen a la disminución del contenido en SO_2 en un 40%.

- En el último período del almacenamiento a 25°C, el contenido en SO_2 libre es prácticamente nulo.

- La pérdida de SO₂ puede predecirse asimilando el proceso a una reacción química con cinética de primer orden.

A partir de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de SO₂ al modelo 2, se puede calcular la energía de activación del proceso. A modo de ejemplo, se han calculado unos valores de 21,8 y 12,2 kcal/mol para la primera serie de orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire y para la segunda serie de pasas en vidrio con atmósfera de aire, respectivamente, frente a los valores que se obtuvieron mediante el modelo 1 de 23,2 y 11,6 kcal/mol para los orejones y las pasas, en las mismas condiciones de conservación.

En la tabla 5.8 se recogen los valores de la energía de activación E_a calculados a partir de los valores de las constantes cinéticas obtenidas tras el ajuste según el modelo 2. Asimismo se reflejan los valores de la constante K_c^* de la ecuación de Van't Hoff (ecuación 4.1), del calor de reacción ΔH y del factor preexponencial *A* de la ecuación de Arrhenius; contiene además los valores del sumatorio de las diferencias al cuadrado entre los valores de SO₂ experimentales y los calculados ($\Sigma \operatorname{Error}_{abs}^2$).

Se comprueba que, para un determinado tipo de envase, la E_a del proceso de pérdida de anhídrido sulfuroso es generalmente mayor cuando la atmósfera de envasado es N₂. Esto puede deberse a que la presencia de aire favorece la oxidación del SO₂. En los siguientes apartados se analiza el efecto que sobre la pérdida de SO₂ tienen los distintos factores.

Producto	Envase Atmósfera	E _a (kcal/mol)	K [*] _c	ΔH (kcal/mol)	A (día ⁻¹)	$(\Sigma \text{Error}_{abs}^{2})$ 10^{-3} (ppm^{2})
Orejones 1ª serie	vidrio aire	24,9	10,6	0,13E-3	1,43E+16	25,9
Orejones 1ª serie	PA/PP 20/50 aire	21,8	14,8	0,18E-3	7,02E+13	99,1
Orejones 2ª serie	vidrio aire	25,0	5,6	4,9E-3	6,18E+16	40,2
Orejones 2ª serie	PAO/PE 15/100 aire	21,7	5,9	2,0E-3	1,90E+14	36,8
Orejones 2ª serie	PAO/PE 15/100 nitrógeno	21,5	6,4	2,0E-3	1,08E+14	56,1
Orejones 2ª serie	PA/PP 20/75 aire	21,2	6,5	1,6E-3	7,02E+13	16,3
Pasas 1ª serie	vidrio aire	15,1	6,3	0,59	2,72E+09	1,5
Pasas 1ª serie	vidrio nitrógeno	17,5	54,3	1,9	1,48E+11	1,9
Pasas 1ª serie	PA/PE 20/75 aire	15,4	6,5	0,6	9,52E+09	2,5
Pasas 2ª serie	vidrio aire	12,2	24,4	2,0E-3	7,52E+06	35,4
Pasas 2ª serie	PA/PP 20/75 aire	19,2	2,9	0,17	1,53E+13	160,6
Pasas 2ª serie	PA/PP 20/75 nitrógeno	21,9	6,2	2,0E-3	1,51E+14	43,7
Pasas 2ª serie	PA/PE 20/70 aire	16,4	9,2	2,0E-3	9,52E+09	83,9

Tabla 5.8: Valores de E_a , K_C^* , ΔH y *A* calculados para el modelo que asimila la pérdida de SO₂ a un proceso de cinética de primer orden reversible.

5.2.3. EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN SO₂

Tal como se ha visto, la evolución del SO_2 depende de diferentes variables que se ven influenciadas por las condiciones de almacenamiento. Se pueden citar, entre otros, la atmósfera de envasado, el tipo de envase y la cantidad de muestra por unidad de volumen del envase. Estas influencias se examinan a continuación.

5.2.3.1. Efecto de la atmósfera de envasado

Para estudiar el efecto de la atmósfera de envasado en la evolución del contenido de SO₂ se representa en las figuras 5.15 y 5.16 la concentración de SO₂ a 5 y 35°C respectivamente, en orejones conservados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno y de aire; las figuras 5.17 y 5.18 corresponden a pasas envasadas en vidrio, también con atmósfera de nitrógeno y de aire, conservadas a 5 y 40°C, respectivamente. En las figuras 10.1-10.4 del Anexo 10.2 se representan las gráficas correspondientes a las muestras de estas mismas series y envases, pero mantenidas a las temperaturas intermedias de 15 y 25°C.

Se puede observar en todas estas figuras cómo tanto en el caso de orejones envasados con film como en pasas envasadas en vidrio, el contenido en SO₂ disminuye más rápidamente cuando la atmósfera de envasado es aire. Esta influencia en la evolución es menor a medida que aumenta la temperatura de almacenamiento, encontrando que a 35°C prácticamente se superponen los gráficos correspondientes a los productos envasados con ambos tipos de atmósfera. Así, mediante el análisis estadístico, al comparar la curva de nitrógeno con la de aire, se encuentra que las diferencias, aunque son poco significativas en todos los casos, son mayores a 5°C (F=2,36 y p=0,160) que a 35°C (F=1,08 y p=0,468). Esto parece indicar que la temperatura de almacenamiento es el factor determinante en la pérdida de este compuesto, por lo que al ser muy rápida la pérdida de SO₂ a temperaturas elevadas en todos los casos, el efecto de los demás factores no es apreciable. Cuando la temperatura es más baja (5-15°C) la disminución es más acentuada con aire que con nitrógeno. Esto puede ser debido a que ante la presencia de oxígeno dentro del envase, parte del dióxido de azufre reacciona irreversiblemente para formar sulfato (Bolin y Jackson, 1985).



En el Anexo 10.2 se recogen los gráficos para el resto de condiciones de almacenamiento.

Figura 5.15: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones conservados a 5°C en film PAO/PE 15/100. Valores experimentales con atmósfera de nitrógeno (\diamond) y con aire (\blacktriangle). Modelo 2 con nitrógeno (—) y con aire (-).



Figura 5.16: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones conservados a 35°C en film PAO/PE 15/100. Valores experimentales con atmósfera de nitrógeno (\diamond) y con aire (\blacktriangle). Modelo 2 con nitrógeno (—) y con aire (--).



Figura 5.17: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas conservadas a 5°C en vidrio. Valores experimentales con atmósfera de aire (*) y con nitrógeno (\diamond). Modelo 2 con atmósfera de aire (- -) y con nitrógeno (——).



Figura 5.18: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas conservadas a 40°C en vidrio. Valores experimentales con atmósfera de aire (*) y con nitrógeno (\Diamond). Modelo 2 con atmósfera de aire (- - -) y con nitrógeno (——).

Resultados y discusión

5.2.3.2. Efecto del envase

Para analizar la influencia del envase sobre la velocidad de pérdida de SO_2 , se muestra en las figuras 5.19-5.22 la evolución de la relación entre la concentración de SO_2 a cada tiempo y el valor inicial, a 5, 15, 25 y 35°C respectivamente, en orejones conservados con atmósfera de aire en film PAO/PE 15/100, PA/PP 20/75 y vidrio.

Para poder comparar los gráficos, se ha representado en este caso la evolución de la relación entre la concentración a cada tiempo y la concentración inicial, al no partir todas las muestras de la misma concentración de SO₂ inicial, ya que, como se explica en el apartado 4.5, para el film PA/PP 20/75 se empleó producto con algunas características iniciales diferentes a los que fueron envasados en los otros tipos de envases.

Se observa que la disminución de la concentración de SO_2 a cada temperatura de almacenamiento es muy parecida en todos los casos y las diferencias no son estadísticamente significativas, siendo aún menores a medida que aumenta la temperatura de conservación (F=1,2 y p=0,32 a 5°C; F=0,02 y p=0,98 a 35°C). El no encontrar mayores pérdidas de SO₂ en los envases de film en comparación con el de vidrio puede atribuirse a que la disipación del producto a través del film no debe ser significativa en comparación con otros mecanismos de pérdida, como son, principalmente, los procesos de oxidación y las combinaciones irreversibles con los constituyentes de la fruta deshidratada. Es por ello, que en estos casos parecen tener mayor contribución a la pérdida de SO₂ los dos factores independientes del envase que, de acuerdo con Davis et al. (1975), son la conversión a sulfato por el oxígeno adsorbido y absorbido por el alimento y la reacción con los constituyentes del mismo.



Figura 5.19: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 5°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en: film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PP 20/75 con aire (–—).



Figura 5.20: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 15°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en: film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PP 20/75 con aire (–—).


Figura 5.21: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 25°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en: film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PP 20/75 con aire (–—).



Figura 5.22: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 35°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en: film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PP 20/75 con aire (–—).

5.2.3.3. Efecto de la cantidad de muestra

Se compara en este apartado la evolución del contenido en SO_2 cuando las condiciones de almacenamiento sólo difieren en la cantidad de muestra que contiene el envase, es decir, cuando es distinta la proporción entre la atmósfera libre en el interior del envase y la cantidad de muestra contenida. La cantidad de muestra de uno de los envases es aproximadamente el doble de la del otro.

El incremento en la cantidad de muestra podría tener algún efecto en el aumento del flujo de SO_2 a través del film, al aumentar el contenido total del aditivo en el interior del envase; también podría influir en el efecto que tiene el oxígeno contenido en el envase, ya que al disminuir el volumen libre en el interior del mismo también es menor la cantidad de oxígeno respecto a la muestra.

Se representa en las figuras 5.23 y 5.24 la evolución de SO₂ en muestras en las que se ha variado la cantidad contenida en el envase, a 15°C en orejones conservados en film PAO/PE 15/100 y en pasas envasadas en film PA/PP 20/75, ambos en atmósfera de aire.

En el caso de los orejones se observa que en el envase con cantidad de muestra doble el contenido en SO₂ disminuye más rápidamente que en el de cantidad simple. En el caso de las pasas, los resultados encontrados son los contrarios. Del análisis estadístico se concluye que las diferencias observadas entre envases con distinta cantidad de muestra no son significativas (F=1,06 y p=0,47 en orejones; F=1,59 y p=0,29 en pasas).



Figura 5.23: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle) y con doble cantidad de muestra (\blacksquare).



Figura 5.24: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en film PA/PP 20/75 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle) y con doble cantidad de muestra (\blacksquare).

5.3. ACTIVIDAD DE AGUA (aw), HUMEDAD Y PÉRDIDA DE PESO

El contenido en humedad de un producto y más frecuentemente la actividad de agua (a_w) se utilizan como parámetros de referencia para la comercialización de alimentos deshidratados, al asumirse que por debajo de ciertos niveles, en ambos casos, queda inhibido el crecimiento de la mayoría de microorganismos (Bolin, 1980). Además, estos dos parámetros influyen de forma determinante en la evolución del color ya que, por ejemplo, el agua misma es uno de los reactivos que intervienen en las reacciones de Maillard, que tienen como consecuencia el pardeamiento del alimento y la pérdida de su valor comercial. Muchas otras propiedades y reacciones de deterioro, tales como la textura, procesos de oxidación y valor nutritivo, son función tanto del contenido en humedad como de la a_w (Sapru y Labuza, 1996).

Para cuantificar si el agua es el único componente del fruto que se pierde en cantidades importantes, se ha determinado la pérdida de peso que se va produciendo en las muestras a lo largo del período de almacenamiento; de esta manera, por comparación, se puede apreciar si las pérdidas de humedad coinciden con las pérdidas de peso y, en caso contrario, analizar los posibles factores que pudieran explicar el desfase.

5.3.1. RESULTADOS

En las tablas 5.9, 5.10 y 5.11 se presenta la evolución de la actividad de agua y la humedad además de la pérdida de peso, respectivamente, en la segunda serie de pasas. Los resultados correspondientes a la primera de pasas y a las dos series de orejones de albaricoque se recogen en el Anexo 10.3.

En un análisis general de los resultados obtenidos se observa que en las muestras conservadas en vidrio permanecen prácticamente invariables tanto la actividad de agua como el contenido en humedad a las temperaturas de conservación más bajas, observándose incluso en la mayoría de los casos un incremento a las temperaturas más elevadas. En las muestras conservadas en film a bajas temperaturas los valores permanecen casi constantes; sin embargo a temperaturas más elevadas sí se produce una disminución de los valores de

estos dos parámetros, tanto más acentuada cuanto mayor es la temperatura de almacenamiento. Por otra parte, las muestras que difieren sólo en la atmósfera de envasado parecen tener una evolución muy similar tanto de la a_w como de la humedad.

En cuanto a la pérdida de peso se observa que las mayores pérdidas se producen en las muestras conservadas en films y tanto mayores cuanto más elevada sea la temperatura de almacenamiento. Sin embargo, en las muestras conservadas en envase de vidrio a las temperaturas más altas, especialmente a 35-40°C, sí se produce una pérdida de peso, aunque de orden mucho menor que en las muestras mantenidas en envases con films. Esto puede deberse por una parte a una pequeña pérdida de agua inicialmente contenida en el alimento, al ser más alta la temperatura de conservación que la del ambiente en el momento de llenar los envases con las muestras y cerrarlos. Por otra parte también se han podido perder una serie de sustancias volátiles que se generan en los procesos de deterioro llevados a cabo durante el período de almacenamiento. Todos estos aspectos son estudiados y discutidos con mayor detalle en los apartados siguientes.

Temp. (°C)	Envase	a _w							
	Atm.	0 días	18 días	75 días	131 días	196 días	257 días	344 días	

	PA/PP	0,751	0,729	0,727	0,739	0,731	0,740	0,732
	20/75	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,005	<u>+</u> 0,025	<u>+</u> 0,014
	Nitrógeno							
	PA/PP	0,751	0,734	0,734	0,728	0,727	0,730	0,730
	20/75	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,005	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,007	<u>+</u> 0,018	<u>+</u> 0,016
5	Aire							
	Vidrio	0,751	0,733	0,737	0,739	0,730	0,719	0,727
	A	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,006$	$\pm 0,011$	$\pm 0,016$
	Aire	0.751	0.722	0.725	0.740	0.722	0.721	0.729
	PA/PE 20/70	0,751	0,723	0,735	0,740	0,722	0,721	0,728
	20/70 Aire	$\pm 0,001$	$\pm 0,003$	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,008	$\pm 0,010$	$\pm 0,013$
	PA/PP	0.751	0.730	0.723	0.732	0.722	0.726	0.724
	20/75	+0.001	+0.002	+0.001	+0.000	+0.006	+0.018	+0.013
	Nitrógeno	<u> </u>	<u>.</u> 0,002	<u>.</u> 0,001	<u>.</u> 0,000	<u> </u>	<u>.</u> 0,010	<u> </u>
	PA/PP	0,751	0,735	0,739	0,734	0,704	0,729	0,723
	20/75	+0,001	+0,001	+0,004	+0,002	+0,011	+0,021	+0,013
	Aire	_ /	_ `	_ /	_ /	_ /		_ /
	Vidrio	0,751	0,743	0,741	0,740	0,729	0,719	0,728
15		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,020	<u>+</u> 0,013
	Aire							
	PA/PE	0,751	0,735	0,741	0,732	0,716	0,722	0,724
	20/70	<u>+</u> 0,001	$\pm 0,002$	<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,005	$\pm 0,008$	<u>+</u> 0,016	<u>+</u> 0,012
	Aire				0.50/			
	PA/PP	0,751	0,740	0,737	0,734	0,726	0,727	0,728
	20/75(*)	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,008	<u>+</u> 0,018	$\pm 0,013$
		0.751	0.727	0.724	0.713	0.724	0.723	0.608
	20/75	-0,731	+ 0.004	0,724 + 0.004	+ 0.008	-0,724	-0,723 +0.023	+0.007
	Nitrógeno	<u>+</u> 0,001	<u> </u>	<u>+</u> 0,00+	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>
	PA/PP	0.751	0.730	0.729	0.711	0.731	0.706	0.702
	20/75	+0.001	+0.003	+0.001	+0.010	+0.002	+0.014	+0.009
25	Aire		,	/		_ ,,,,,		,
	Vidrio	0,751	0,744	0,734	0,734	0,732	0,733	0,724
		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,006	<u>+</u> 0,021	<u>+</u> 0,012
	Aire							
	PA/PE	0,751	0,729	0,725	0,716	0,698	0,691	0,686
	20/70	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,009	<u>+</u> 0,008	<u>+</u> 0,011	<u>+</u> 0,005
	Aire	0.551	0.525		0.601	0.640		0.624
	PA/PP	0,751	0,727		0,691	0,649		0,624
	20/75 Nitrágano	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,012	<u>+</u> 0,025		<u>+</u> 0,001
		0.751	0.724	0.715	0.702	0.671		0.625
	20/75	+0.001	+ 0.001	+ 0.001	+ 0.002	+ 0.008		+ 0.004
35	Aire	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	1 0,002	<u> </u>		<u> </u>
_	Vidrio	0.751	0.747	0.741	0.740	0.724		0.730
		<u>+</u> 0,001	+ 0,002	<u>+</u> 0,001	+ 0,005	+ 0,008		<u>+</u> 0,013
	Aire	_ /		_ /				_ ^
	PA/PE	0,751		0,706	0,658	0,595		0,495
	20/70	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,015	<u>+</u> 0,020		<u>+</u> 0,004
	Aire							

Tabla 5.9: Evolución de aw en la segunda serie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Temn	Fnyase	Contenido en humedad (g/100g sólido seco)							
(°C)	Atm.	0 días	18 días	75 días	131 días	196 días	257 días	344 días	

	PA/PP	26,79	22,98	26,36	25,97	27,82	22,88	25,60
	20/75	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,20	<u>+</u> 0,05	<u>+</u> 0,48	<u>+</u> 0,12	<u>+</u> 0,39	<u>+</u> 0,31
	Nitrógeno							
	PA/PP	26,79	26,44	26,82	23,87	28,11	20,32	25,18
	20/75	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,04	<u>+</u> 0,42	<u>+</u> 0,38	<u>+</u> 0,31	<u>+</u> 0,28	<u>+</u> 0,36
5	Aire							
	Vidrio	26,79	23,87	23,98	25,16	27,78	20,03	23,86
		<u>+</u> 0,01	$\pm 0,73$	$\pm 0,19$	<u>+</u> 0,89	$\pm 0,15$	$\pm 0,43$	<u>+</u> 0,42
	Aire DA /DE	26.70	22.25	26.62	25.46	27.22	20.22	24.64
	PA/PE	26,79	23,35	26,62	25,46	27,23	20,32	24,64
	20/70 Airo	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,24	$\pm 0,12$	$\pm 0,10$	$\pm 0,15$	± 0.82	<u>+</u> 0,20
		26.79	23.20	25.32	23.90	27.17	20.69	23.69
	20/75	± 0.01	+0.68	+0.69	+ 0.28	+0.16	+0.43	± 0.15
	Nitrógeno	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u>+</u> 0,10	<u>+</u> 0,+5	<u>+</u> 0,15
	PA/PP	26.79	26.58	26.80	24.19	23.92	21.86	22.89
	20/75	+0.01	+0.66	+0.57	+ 0.42	+0.91	+0.10	+0.04
	Aire	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>
	Vidrio	26,79	24,68	27,50	25,41		21,58	24,21
15		<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,36	<u>+</u> 0,58	<u>+</u> 0,25		<u>+</u> 0,49	<u>+</u> 0,78
	Aire							
	PA/PE	26,79	23,59	27,35	24,83	25,73	19,74	23,94
	20/70	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,31	<u>+</u> 0,22	<u>+</u> 0,07	<u>+</u> 0,39	$\pm 0,58$	<u>+</u> 0,51
	Aire							
	PA/PP	26,79	26,99	24,11	24,60		21,56	22,76
	20/75 (*)	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,31	<u>+</u> 0,38	<u>+</u> 0,69		$\pm 0,26$	<u>+</u> 0,43
	Aire						10.07	10.00
	PA/PP	26,79	21,73	21,38	22,90	25,21	18,05	19,82
	20/75 Nituá sou s	<u>+</u> 0,01	$\pm 0,83$	<u>+</u> 0,26	<u>+</u> 0,29	$\pm 0,17$	$\pm 0, /1$	<u>+</u> 0,23
	Nitrogeno	26.70	25.11	22.26	22.46	05.12	17.50	10.62
	PA/PP 20/75	20,79	23,11	22,30	22,40	23,15	17,32	19,03
25	Aire	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,47	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	<u>+</u> 0,+3	<u>+</u> 0,20	<u>+</u> 0,29
	Vidrio	26 79	25.40	23.89	26.12	26.46	22.09	24.16
	Viuno	+ 0.01	+0.18	+0.33	+0.26	+0.19	+ 0.27	+0.58
	Aire	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>
	PA/PE	26,79	25,01	21,06	23,02	20,74	15,18	18,19
	20/70	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,38	<u>+</u> 0,63	<u>+</u> 0,17	<u>+</u> 0,54	<u>+</u> 0,79	<u>+</u> 0,43
	Aire							
	PA/PP	26,79	24,03		20,83	17,04		13,24
	20/75	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,27		<u>+</u> 0,30	<u>+</u> 0,34		<u>+</u> 0,27
	Nitrógeno							
	PA/PP	26,79	22,09	20,91	19,98	18,03		12,17
25	20/75	<u>+</u> 0,01	$\pm 0,41$	$\pm 0,82$	<u>+</u> 0,42	$\pm 0,31$		<u>+</u> 0,42
55	Aire	26.70	25.16	25.70	29.00	26.20		25.25
	Vidrio	26,79	25,16	25,78	28,90	26,39		25,25
	Airo	<u>+</u> 0,01	$\pm 0,27$	<u>+</u> 0,55	$\pm 0,10$	<u>+</u> 0,30		<u>+</u> 0,38
		26 70		10.10	16.51	12.03		6.10
	20/70	20,79 + 0.01		+0.27	+0.11	+0.16		+0.09
	Aire	<u> </u>		,	<u> </u>	,10		<u> </u>
			1	1	1	I	L	

Tabla 5.10: Evolución del contenido en humedad en la segunda serie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Temp.	Fnyase		Pérdida de peso (g/100 g muestra inicial s.s.)							
(°C)	Atm.	0 días	18 días	75 días	131 días	196 días	257 días	344 días		

	PA/PP 20/75 Nitrógeno	0,00	0,89	0,34	0,20	0,30	0,57	0,53
5	PA/PP 20/75 Aire	0,00	0,03	0,05	0,30	0,24		0,49
	Vidrio Aire	0,00	0,05	0,06	0,04	0,01	0,11	0,00
	PA/PE 20/70 Aire	0,00	0,11		0,22	0,41	0,44	0,43
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	0,00	0,49	0,66	0,85	1,14	1,17	1,36
	PA/PP 20/75 Aire	0,00	0,08	0,34	0,56	0,60		1,13
15	Vidrio Aire	0,00	0,00	0,14	0,10		0,03	0,00
	PA/PE 20/70 Aire	0,00	0,20	0,24	0,76	0,90	1,07	1,48
	PA/PP 20/75 (*) Aire	0,00	0,15	0,29	0,38	0,62	0,74	0,87
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	0,00	0,71	1,50	1,90	3,18	3,91	5,45
25	PA/PP 20/75 Aire	0,00	0,36	1,20	2,09	3,02	4,54	4,36
	Vidrio Aire	0,00	0,09	0,24	0,32	0,37	0,37	0,11
	PA/PE 20/70 Aire	0,00	0,38	1,93	3,55	5,30	5,90	7,40
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	0,00	1,19		5,05	7,24		11,83
35	PA/PP 20/75 Aire	0,00	1,20	3,74	5,54	8,61		12,69
	Vidrio Aire	0,00	0,71	1,03	2,38	2,42		2,17
	PA/PE 20/70 Aire	0,00	1,63	5,50	9,13	13,50		19,63

Tabla 5.11: Evolución de la pérdida de peso en la segunda serie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

5.3.2. CINÉTICA DE LA VARIACIÓN DE LA a_w Y LA HUMEDAD

Para analizar la cinética de la evolución de estos parámetros se toma como ejemplo los datos hallados para la segunda serie de pasas envasadas en film de PA/PE 20/70 con atmósfera de aire. Muchos de los procesos desarrollados en los alimentos pueden asimilarse a cinéticas de reacción de primer orden, con la excepción principalmente de algunas de las reacciones de pardeamiento no enzimático, la inhibición del enranciamiento y los procesos de pérdida de calidad desarrollados en los alimentos congelados (Gekas, 1992). Se comprueba a continuación si los resultados obtenidos para la evolución de la a_w y la humedad se ajustan a la ecuación característica de los procesos con cinética de primer orden (ecuación 5.1). Para ello, en las figuras 5.25 y 5.26 se representa frente al tiempo para la a_w y la humedad, respectivamente, el logaritmo neperiano del cociente entre el valor a cada tiempo y su valor inicial, a cada temperatura, así como el ajuste mediante un procedimiento de regresión lineal.

Como puede observarse en las figuras 5.25 y 5.26, los valores experimentales se ajustan bien a una recta, siendo la varianza explicada 97,5 % para el conjunto de los datos de la a_w y 92,4 % para los valores de la humedad. Por lo tanto, se puede concluir que la evolución del contenido en humedad y de la a_w a lo largo del período de conservación podría asimilarse a una cinética de primer orden. Evidentemente hay que considerar que ambos parámetros no constituyen variables independientes, estando relacionados mediante la isoterma de equilibrio.

151



Figura 5.25: Evolución de los valores de ln $([a_w]_t/[a_w]_0)$ en pasas envasadas en film de PA/PE 20/70 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Valores calculados ajustando por regresión lineal en conservación a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (- –) y 35°C (——).



Figura 5.26: Evolución de los valores de ln (X_t/X_0) en pasas envasadas en film de PA/PE 20/70 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Valores calculados ajustando por regresión lineal en conservación a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (– –) y 35°C (——).

5.3.3. EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA (a_w), LA HUMEDAD Y LAS PÉRDIDAS DE PESO

A continuación se examina la influencia que sobre la actividad de agua, el contenido en humedad y las pérdidas de peso tienen las distintas condiciones de almacenamiento, así como la relación existente entre las pérdidas de peso y las de agua.

5.3.3.1. Efecto de la temperatura

Para analizar la influencia que tiene la temperatura de almacenamiento en la evolución de la actividad de agua y la humedad se considerará a modo de ejemplo el caso de un film y un envase de vidrio, ya que los resultados varían de forma muy diferente en los envases de vidrio respecto a los de film, como se comprueba en las tablas 5.9 y 5.10. En las figuras 5.27 y 5.28 se representa la evolución de la a_w para la segunda serie de pasas conservadas en film PA/PE 20/70 y en vidrio, respectivamente, ambos con atmósfera de aire. Las figuras 5.29 y 5.30 corresponden a la variación de la humedad para dichas muestras. En las figuras 10.32 y 10.33 del Anexo 10.4, se representa la evolución de la pérdida de peso para estas mismas muestras.

La evolución de los valores de actividad de agua y de humedad es muy similar, para cada tipo de muestra, al estar ambas relacionadas a través de las curvas de equilibrio. Así en el caso de las pasas envasadas en el film PA/PE 20/70, ambos parámetros permanecen prácticamente estables durante todo el período en las muestras almacenadas a 5 y 15°C. A 25°C se produce una ligera disminución en los valores a lo largo del tiempo, siendo ésta mucho más acentuada para 35°C. Para los envases de vidrio, los valores permanecen prácticamente invariables para todo el rango de temperaturas estudiado. Así, del análisis estadístico de los resultados se observa que las diferencias en la evolución de la humedad y la a_w a distintas temperaturas de conservación son mucho más significativas en envase de film PA/PE 20/70 (F=4,9 y p=0,009 para la humedad; F=5,0 y p=0,009 para la a_w) que en vidrio (F=0,06 y p=0,98 para la humedad; F=0,28 y p=0,84 para la a_w).

La dependencia de la evolución de la a_w y de la humedad con la temperatura en los envases con film se debe probablemente al incremento de la presión de vapor del agua a medida que aumenta la temperatura y de los coeficientes de transferencia de materia, con lo que se va produciendo una pérdida mayor de agua de la muestra a temperaturas más altas. La permeabilidad de los films ensayados es suficientemente elevada como para no ofrecer una resistencia importante al flujo de agua originado desde la muestra durante el período de almacenamiento. Por el contrario, en el caso del vidrio no se produce pérdida de agua a través del envase.

El peso permanece casi constante a lo largo del tiempo en el caso de las pasas envasadas en el film PA/PE 20/70 y almacenadas a 5 y 15°C, al igual que ocurre con la humedad. A 25°C la pérdida de peso va aumentando a lo largo del tiempo, teniendo su evolución una mayor pendiente a 35°C. Para los envases de vidrio se observa para todas las temperaturas una variación de orden mucho menor que en el film. En ambos casos, la temperatura tiene una influencia en la evolución de la pérdida de peso muy significativa (F=5,6 y p=0,005 para el film PA/PE 20/70; F=11,8 y p<0,0001 para el vidrio).



Figura 5.27: Evolución de la a_w en pasas envasadas en PA/PE 20/70 con atmósfera de aire para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+).



Figura 5.28: Evolución de la a_w en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+).



Figura 5.29: Evolución de la humedad (b.s.) en pasas envasadas en PA/PE 20/70 con atmósfera de aire para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+).



Figura 5.30: Evolución de la humedad (b.s.) en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+).

5.3.3.2. Efecto del envase

Se presenta en las figuras 5.31 y 5.32 la variación de la humedad para la segunda serie de orejones conservados a 25 y 35°C, respectivamente, en los distintos tipos de envases utilizados en esa serie - vidrio, film PAO/PE 15/100 y film PA/PP 20/75 - todos con atmósfera de aire. Las figuras 5.33 y 5.34 muestran la evolución de la a_w para las mismas muestras. Se toma como ejemplo sólo las temperaturas de 25 y 35°C para poder apreciar mejor la variación en la evolución de estos dos parámetros, ya que a temperaturas más bajas, éstos permanecen casi invariables a lo largo de todo el período de almacenamiento. En las figuras 10.34 y 10.35 del Anexo 10.4, se representa la evolución de la pérdida de peso correspondiente a estas mismas muestras.

Tanto a 25°C como a 35°C se observa que la variación en los valores de a_w y humedad es mucho menor en vidrio que en film. Al comparar la evolución en los experimentos con vidrio con cualquiera de los films se aprecian diferencias estadísticamente más significativas en los resultados a 35°C que a 25°C (F>19 y p<0,003 para a_w a 35°C; F<2,1 y p>0,2 a 25°C); comparando entre sí los dos tipos de plásticos, las diferencias no son significativas (F=2,0 y p=0,26 para a_w a 35°C; F=1,05 y p=0,48 a 25°C).

A continuación se realiza una estimación del flujo máximo de vapor de agua a través del film que se puede alcanzar en las muestras conservadas en las bandejas termoselladas para comprobar si la diferencia de permeabilidad entre ambos films debería influir en la pérdida de agua; primeramente hay que tener en cuenta que el mayor contenido en agua dentro de las bandejas de plástico mantenidas a las temperaturas más altas, en términos absolutos, está en la primera serie de orejones con un total de 22,6 g de agua (calculado de la tabla 4.4); al tener el film una superficie de 0,0177 m², si se perdiera toda el agua durante 335 días se produciría un flujo máximo de 3,8 g/m²/día. Comparando este valor con los de la permeabilidad de los films, que oscilan entre 3,6 y 5,5 g/m²/día a 38°C y 100% de humedad exterior, y al no perder las muestras en ningún caso toda el agua, parece lógico que la disminución en el contenido de humedad de las muestras en films sea muy similar, al ser las permeabilidades de éstos respecto al agua suficientemente elevadas como para permitir la pérdida progresiva de agua a través de la superficie del envase.

En el caso del vidrio, al ser totalmente impermeable, no se produce pérdida de agua. Incluso, a temperaturas elevadas, hay un ligero incremento en el contenido en humedad (Anexo 10.3), aunque poco significativo (F<1,4 y p>0,28 en todas las series estudiadas). Esto puede deberse a que, dentro del rango de trabajo de a_w , los azúcares son los principales componentes que gobiernan la sorción de agua; están implicados en las reacciones de Maillard, generándose agua en estos procesos como uno de los productos de las reacciones, por lo que representarían un incremento en la humedad y como consecuencia en los valores de a_w . Asimismo, estas reacciones se desarrollan en mayor grado a las temperaturas más elevadas (Cañellas et al., 1993).

Se observa que para las muestras en vidrio, la pérdida de peso es mucho menor que para las correspondientes muestras en films, a las mismas temperaturas de almacenamiento. Comparando los dos tipos de plásticos no se puede apreciar diferencias significativas en los valores encontrados (F<2,5 y p>0,14 en todas las series). Al igual que para la humedad, en los films utilizados se producen unas pérdidas de peso similares porque las permeabilidades respecto al agua son comparables y no ofrecen una resistencia considerable al paso del agua, permitiendo así la pérdida progresiva de agua y consecuentemente de peso, a través de la superficie del envase, tanto más rápidamente cuanto mayor sea la temperatura de almacenamiento. En el caso del vidrio, al ser impermeable, no puede haber pérdida de

sustancia hacia el exterior del envase, pero sí puede haber una transferencia de distintos productos volátiles, además de agua, desde el alimento hacia la atmósfera interna del envase que lo rodea.



Figura 5.31: Evolución de la humedad en orejones a 25°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+).



Figura 5.32: Evolución de la humedad en orejones a 35°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+).



Figura 5.33: Evolución de la a_w en orejones a 25°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con atmósfera de aire (+).



Figura 5.34: Evolución de la a_w en orejones a 35°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con atmósfera de aire (+).

5.3.3.3. Efecto de la atmósfera de envasado

Para estudiar la influencia de la atmósfera de envasado en la variación de la actividad de agua y del contenido en humedad, se comparan por un lado las muestras conservadas en film y envasadas inicialmente con atmósfera de nitrógeno con las envasadas en atmósfera de aire; posteriormente se comparan los resultados en muestras conservadas en envase de vidrio que se cerró también inicialmente en unos casos con nitrógeno y en otros con aire. Se toman las temperaturas de conservación más elevadas para visualizar mejor las diferencias, al ser mayor la variación en el contenido de humedad en estas condiciones. Así, en las figuras 5.35 y 5.36 se muestra la variación de la actividad de agua y del contenido en humedad, respectivamente, para la segunda serie de pasas conservadas en film PA/PP 20/75 a 35°C, tanto en atmósfera inicial de aire como de nitrógeno. En las figuras 5.37 y 5.38 se representa la actividad de agua y la humedad para la primera serie de pasas envasadas en este caso en vidrio y a 40°C, también para las dos atmósferas de envasado. La evolución de la pérdida de peso para estas mismas muestras se presenta en las figuras 10.36 y 10.37 del Anexo 10.4.

No se observan grandes diferencias en la evolución de la a_w ni de la humedad al comparar las dos atmósferas, independientemente del envase utilizado, superponiéndose los gráficos correspondientes a las dos atmósferas de envasado inicial (F<2,2 y p>0,18 tanto para la humedad como para la actividad de agua).

En cuanto a la pérdida de peso, para las dos atmósferas se observa una evolución muy similar, independientemente del envase utilizado. Por lo tanto, no parece que la atmósfera de envasado influya de modo apreciable en los intercambios a través del film, ni que tampoco influya en procesos químicos que pudieran desarrollarse y que implicaran una variación en el peso total de la muestra.

Como se ha comentado en los apartados anteriores, la variación en el contenido en humedad parece deberse principalmente a dos causas:

- Transferencia de agua desde el producto hasta el ambiente a través de la superficie del envase.
- Participación del agua en los procesos químicos que se siguen produciendo en el alimento, tanto como producto consumido o generado en estos procesos. Los más

importantes son las reacciones de Maillard, donde se genera agua como producto de reacción, tanto más cuanto mayor sea la temperatura.

A la vista de los resultados, la influencia que pueda tener la atmósfera de envasado en estos dos factores parece muy reducida frente al efecto que tienen el tipo de envase y la temperatura de almacenamiento.



Figura 5.35: Evolución de la a_w en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera inicial de nitrógeno (\diamond) y de aire (\blacktriangle), mantenidas a 35°C.



Figura 5.36: Evolución de la humedad en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera inicial de nitrógeno (\Diamond) y de aire (\blacktriangle), mantenidas a 35°C.



Figura 5.37: Evolución de la a_w en pasas envasadas en vidrio con atmósfera inicial de nitrógeno (\Diamond) y de aire (\blacktriangle), mantenidas a 40°C.



Figura 5.38: Evolución de la humedad en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de nitrógeno (\Diamond) y de aire (\blacktriangle), mantenidas a 40°C.

5.3.3.4. Efecto de la cantidad de muestra

Al aumentar la cantidad de muestra contenida en el interior del envase, se tiene también una mayor cantidad de agua en el mismo volumen, por lo que la atmósfera interior del envase podría cambiar, lo que podría a su vez afectar a los procesos que se desarrollan en el alimento y en los que interviene el agua.

Para analizar este efecto, se muestra en las figuras 5.39 y 5.40 la variación de la actividad de agua y de la humedad, respectivamente, para los orejones envasados en film PAO/PE 15/100 en bandejas con cantidad de muestra standard y con doble cantidad. En las figuras 10.38 y 10.39 del Anexo 10.4 se presenta la variación de la pérdida de peso en bandejas con cantidad de muestra standard y con doble cantidad para los orejones envasados en film PAO/PE 15/100 y también para las pasas en PA/PP 20/75, respectivamente.

El gráfico correspondiente a la muestra standard es prácticamente superponible al de doble cantidad de muestra, tanto para la actividad de agua como para la humedad, por lo que las diferencias no son estadísticamente significativas (F<1,2 y p>0,4, en ambos casos). Para tener alguna influencia en estos parámetros la variación de la cantidad de muestra en el envase tendría que afectar, según lo expuesto en el apartado anterior, o bien a la transferencia de agua a través de la superficie del envase o bien a los procesos químicos que se producen en el alimento en los que interviene el agua. El duplicar la cantidad de muestra supone también un aumento en la cantidad de agua que pasaría a la atmósfera interior del envase y un incremento en la superficie total del alimento a través de la cual se realiza ese flujo de agua. El hecho de que no se aprecie diferencia significativa al variar la cantidad de muestra suficientemente elevada y el incremento de producto que implica más cantidad de agua no afecta a los intercambios; además este aumento de muestra tampoco debe producir un cambio significativo en la composición de la atmósfera interior del envase como para afectar a los procesos de Maillard.

Por otra parte, se observa que mientras la a_w va disminuyendo suavemente, la humedad permanece prácticamente constante. Esto se explica porque nos encontramos en una zona de la curva isoterma en donde a importantes variaciones de a_w corresponden aún ligeros cambios en el contenido en humedad ($a_w < 0.8$ ver fig. 5.3).

En lo que a la pérdida de peso se refiere, se observa que para la cantidad de muestra doble parece que la pérdida de peso a lo largo del tiempo es algo menos importante que para la muestra standard, en los dos tipos de envases y productos analizados. No obstante, esto entra en contradicción con lo encontrado en la pérdida de humedad, principal responsable de las pérdidas de peso, donde la cantidad de muestra en el interior del envase no parecía tener influencia en la variación del contenido en agua. Además, el análisis estadístico de la evolución de las pérdidas de peso para las muestras con cantidad simple y doble nos indica que los resultados no presentan diferencias significativas (F=2,6 y p=0,14).



Figura 5.39: Evolución de la a_w en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire y conservados a 15°C. Valores experimentales para conservación en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle) y con doble cantidad de muestra (\blacksquare).



Figura 5.40: Evolución de la humedad en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire y conservados a 15°C. Valores experimentales para conservación en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle) y con doble cantidad de muestra (\blacksquare).

5.3.3.5. Relación entre la pérdida de peso y la pérdida de agua

Con el fin de conocer si el balance de agua se cierra bien, se ha realizado la comparación entre pérdida de peso y pérdida de agua. Para estudiar la relación existente entre la pérdida de peso y la pérdida de agua en los productos almacenados, en las figura 5.41 y 5.42 se representa para orejones y pasas, respectivamente, la pérdida de peso de cada muestra, expresada como el peso en el momento del análisis menos el peso inicial cuando fue cerrado el envase (g), frente a la correspondiente pérdida en el contenido de agua (g) que se ha producido en cada muestra. Se refleja para cada producto el conjunto de todas las muestras correspondientes a las dos series analizadas y bajo todas las condiciones de almacenamiento.

Los valores negativos de pérdida de agua, es decir, cuando ésta ha aumentado a lo largo del proceso de conservación, podrían explicarse por la generación de agua como producto de reacciones del tipo de Maillard. El no obtener mayores valores de R² podría explicarse por las siguientes causas:

- Al haber una cierta generación de agua como consecuencia de los ya comentados procesos de Maillard, las variaciones en el contenido de agua no pueden corresponder exactamente a las variaciones en el peso.

- Al producirse en los envases de vidrio unas pérdidas de peso no explicables por las pérdidas de humedad - al ser una atmósfera cerrada que no admitiría tanta agua desde el alimento como peso perdido - hay que admitir que las pérdidas de peso, aunque originadas en parte por pérdida de agua, también podrían ser causadas por pérdida de una serie de componentes volátiles que se van originando como consecuencia de los procesos de deterioro del alimento llevados a cabo durante el período de conservación (Núñez y Laencina, 1990; Yang, 1998). Así, por ejemplo, mediante las reacciones de Maillard pueden llegar a formarse más de 2500 compuestos volátiles (Gordon y Davis, 1998).

- La alta dispersión en los resultados experimentales; además, como se puede ver en estas dos gráficas, la mayoría de los valores son de pequeña magnitud, lo que contribuye también a aumentar la importancia relativa de los errores experimentales. En este sentido, el tener pérdidas de agua que no se reflejan en pérdidas de peso debe ser consecuencia de los errores experimentales.



Figura 5.41: Evolución de la pérdida de peso frente a la de agua, para todas las muestras de orejones.



Figura 5.42: Evolución de la pérdida de peso frente a la de agua, para todas las muestras de pasas.

5.3.4. MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO

A continuación se va a aplicar el modelo desarrollado en el apartado 4.9, en primer lugar al caso de las muestras de orejones envasadas en vidrio con atmósfera de aire; seguidamente se utilizará el modelo para analizar los resultados obtenidos para las muestras envasadas en uno de los films ensayados también con aire y posteriormente se aplicará a las muestras conservadas en ese mismo film pero con atmósfera inicial de nitrógeno; para finalizar, se validará el modelo para el caso de envases que difieren sólo en la cantidad de muestra contenida. Este modelo contempla, además de la transferencia de agua a través de la superficie del fruto, la producción de agua como consecuencia de los procesos de Maillard, según cinética de orden cero. El modelo se recoge en las siguientes ecuaciones:

Ecuaciones de modelo:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_{c}A}{M_{SS0} - k_{0}t} \left[C - C_{e} \right] + \frac{(1+X)k_{0}}{M_{SS0} - k_{0}t}$$
(4.10)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_c A}{V} \left[C_e - C \right] - \frac{P' A_F RT}{V P M_v P_s} \left[C - C_{\infty} \right]$$
(4.21)

Condiciones iniciales:

 $X (t=0) = X_0$ (4.22)

$$C (t=0) = C_0$$
 (4.23)

Relación auxiliar:

$$C_e = f(X)$$
 (isoterma de equilibrio) (4.24)

Como se comentó en el apartado 4.9.4, mediante una hoja de cálculo Excel preparada para resolver el modelo, se plantea un problema de optimización en el que se considera como función objetivo la suma del cuadrado de los residuos relativos entre los valores experimentales y los calculados. Se aplica el modelo al conjunto de temperaturas estudiado. En el caso del envase de vidrio se relacionan entre sí los coeficientes de transferencia de materia k_c a las distintas temperaturas ensayadas mediante una ecuación tipo Arrhenius y de igual modo se establece esta relación para las constantes de la reacción de generación de agua por Maillard k_0 . Como parámetros se tienen los factores preexponenciales y las energías de activación de k_c y de k_0 , para los cuales se establece la restricción de que sus valores sean positivos.

A partir de los valores experimentales de la evolución de la humedad para las muestras de la segunda serie de orejones envasados en vidrio con atmósfera inicial de aire (tabla 10.8) se procedió a la identificación de los parámetros del modelo. En la tabla 5.12 se muestran los valores obtenidos para los factores preexponenciales y las energías de activación de las reacciones de Maillard de orden cero y de la transferencia de vapor de agua respecto el alimento, así como las constantes k_0 y k_c a las cuatro temperaturas de conservación, además de la suma del cuadrado de los residuos relativos entre los valores experimentales y los calculados.

Temperatura	Reacción Maillard			Transferencia de agua desde el alimento a la atmósfera interna			Σ Error ²
(°C)	E _a (cal/mol)	A (kg/s)	$\frac{k_0}{(kg/s)}$	E _a (cal/mol)	A (m/s)	k _c (m/s)	∠EII0Irel
5		4,60E28	3,73E-15			7,73E-10	4,60E-04
15	5 404504		1,17E-13	4 700504	2.00520	1,57E-08	5,03E-04
25	5,484E04		2,90E-12	4,798E04	3,90E28	2,61E-07	1,33E-04
35			5,84E-11			3,62E-06	7,89E-04

Tabla 5.12: Valores de k₀, E_a y A para las reacciones de Maillard, de k_c, E_a y A para la transferencia de materia y $\Sigma \text{Error}_{rel}^2$ en la segunda serie de orejones envasados en vidrio con aire.

En la figura 5.43 se exponen los gráficos correspondientes a los resultados experimentales y los obtenidos al aplicar el modelo para las temperaturas de 5 y 35°C en orejones conservados en vidrio y en atmósfera de aire.



Figura 5.43: Evolución de la humedad (b.s.) en orejones envasados en vidrio con atmósfera inicial de aire. Valores experimentales para conservación a 5°C (\blacklozenge) y 35°C (+). Valores calculados mediante el modelo para 5°C (----) y 35°C (----).

En la tabla 10.13 del Anexo 10.5 se recogen los valores de los distintos parámetros calculados mediante este modelo para la segunda serie de orejones envasados en vidrio con atmósfera inicial de aire y conservados a 35°C. Se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La humedad del producto, X, pasa de un valor inicial de 0,27 a 0,31 kg agua/kg s.s. a los 354 días de almacenamiento a 35°C. Esto podría explicarse considerando que esta agua fuera producto de los procesos de pardeamiento de Maillard, que se favorecen con el incremento de la temperatura.

- Con los datos disponibles se puede calcular el agua que pasa desde el alimento a la atmósfera interna durante todo el período de conservación analizado, para compararla posteriormente con la pérdida de peso; para ello se calcula previamente el volumen libre en interior del envase de vidrio, a partir de los datos expuestos en la tabla 4.4; al ser la densidad de estas muestras de orejones 1,177 g/cm³ y el peso contenido en cada envase

71,4 g, el volumen ocupado por la muestra es de 60,7 cm³; como la capacidad total de los frascos de vidrio es 350 cm^3 -apartado 4.2-, el volumen interno libre del envase será 289,3 cm³. Como la humedad en ese ambiente se incrementa en los 354 días en 15,9 g/m³, en valor absoluto se produce una transferencia de agua desde el alimento al ambiente que lo rodea de 4,6E-03 g, que respecto a un peso inicial de 56,4 g de producto en base seca -tabla 4.4-, supone una pérdida de agua de 0,0082 g/100 g muestra s.s. Al comparar con la pérdida de peso producida en esas muestras durante ese mismo tiempo, que según se indica en la tabla 10.11 del Anexo 10.3 es de 0,77 g/100 g muestra s.s., se puede concluir que, como ya se ha comentado, las pérdidas de peso pueden producirse no sólo por la transferencia de agua al ambiente sino también podrían ser causadas por pérdida de una serie de componentes volátiles originados por los procesos de deterioro del alimento, como el dióxido de carbono, etc (Yang, 1998).

En la figura 5.44 se representan los valores experimentales de la humedad frente a los valores calculados por el modelo anterior para las muestras analizadas de la segunda serie de orejones que se han conservados en vidrio y en atmósfera de aire, a las temperaturas de conservación de 5 y 35°C. El obtener un valor bajo de varianza explicada, 62,1%, puede deberse a la alta dispersión en los resultados experimentales en relación con la variación total de la variable. Otra causa importante es la falta de uniformidad en la distribución de los puntos, existiendo una gran acumulación en una zona.



Figura 5.44: Humedad experimental frente a humedad calculada en orejones conservados en vidrio y en atmósfera inicial de aire a 5 y $35^{\circ}C$ (+).

Después de estudiar las muestras en envases de vidrio, y que por tanto no intercambian materia con el exterior, se procedió al estudio de las muestras envasadas en film. Para estas muestras, se fijan para k_0 y k_c los valores obtenidos previamente en el ajuste de las muestras conservadas en vidrio, ya que estos valores no dependen del tipo de envase. Se establece entonces la relación de Arrhenius entre los coeficientes de transmisión de vapor P' a las distintas temperaturas. Los parámetros son ahora el factor preexponencial y la energía de activación de P', para los cuales se establece la restricción de que sus valores sean positivos.

A partir de los valores experimentales de la evolución de la humedad para las muestras de la segunda serie de orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire (tabla 10.8) se procedió a la identificación de los parámetros del modelo para este caso. La tabla 5.13 contiene los correspondientes factores preexponenciales y las energías de activación de los procesos de transmisión de vapor a través del film, así como los valores de P' a las cuatro temperaturas de conservación, además de la suma de los cuadrados de los errores relativos.

Temperatura	Tra	NP 2		
(°C)	E _a (cal/mol)	A (kg/m ² día)	P´ (kg/m²día)	∑Error _{rel} "
5			1,11E-05	5,65E-03
15	4 070504	4 15520	1,69E-04	5,33E-03
25	4,270E04	4,15E28	2,07E-03	3,81E-02
35			2,14E-02	3,42E-02

Tabla 5.13: Valores de P', E_a y A para la transmisión de vapor a través del film y $\sum \text{Error}_{rel}^2$ en la segunda serie de orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con aire.

En la figura 5.45 se muestran los resultados de la evolución del contenido en humedad previstos por el modelo junto con los valores experimentales para el caso de las muestras de orejones envasados en film PAO/PE 15/100 en atmósfera de aire conservados a las temperaturas de 5 y 35°C.



Figura 5.45: Evolución de la humedad (b.s.) en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire. Valores experimentales para conservación a 5°C (\blacklozenge) y 35°C (+). Valores calculados mediante el modelo para 5°C (——) y 35°C (- - -).

En la figura 5.46 se representan los valores experimentales de la humedad frente a los valores calculados por el modelo anterior para los orejones conservados en este film y en atmósfera de aire a las temperaturas de conservación de 5 y 35°C. Se obtiene un valor de varianza explicada de 95,6 %; al igual que en el caso representado en la figura 5.44, el no

obtener un valor mayor puede también deberse a la dispersión en los resultados experimentales, aunque aquí la varianza explicada es mayor que en el caso del vidrio probablemente porque la variación del contenido en humedad en film no es tan pequeña.



Figura 5.46: Humedad experimental frente a humedad calculada en orejones conservados en film PAO/PE 15/100 y en atmósfera inicial de aire a 5 y 35° C (+).

El modelo definido anteriormente se ha utilizado también para analizar los resultados obtenidos para los orejones envasados en film PAO/PE 15/100 pero en este caso, cerrados en atmósfera de nitrógeno. En la tabla 5.14 se presentan los diferentes parámetros identificados a partir del ajuste de los datos experimentales (tabla 10.8), para las muestras mantenidas en estas condiciones.

	Tra	ΣE_{rror}^2			
Temperatura					
(°C)	Ea	А	P´	<u>_Littire</u>]	
	(cal/mol)	(kg/m²día)	(kg/m ² día)		
5			1,38E-05	4,37E-03	
15	4.070504	5 157500	2,10E-04	4,30E-03	
25	4,270E04	5,157E28	2,57E-03	5,65E-02	
35			2,66E-02	2,12E-02	

Tabla 5.14: Valores de P´, E_a y A para la transmisión de vapor a través del film y $\sum \text{Error}_{rel}^2$ en segunda serie de orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con nitrógeno.

Al comparar los valores obtenidos para el factor preexponencial y la energía de activación de los coeficientes de transmisión de vapor P' a las cuatro temperaturas para el envase de film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire (tabla 5.13) con los obtenidos para el mismo film pero con atmósfera de nitrógeno (tabla 5.14), se observa que son muy similares; esto es lo que cabría esperar, al tener que depender P' principalmente del tipo de film y de la temperatura, y no de la atmósfera interna del envase. También se puede observar que los valores obtenidos para este coeficiente de transmisión de vapor P' a 35°C con las dos atmósferas iniciales diferentes son mayores que la permeabilidad del film correspondiente medida con el Permatran a 38°C, que tiene un valor de 3,6 g/m²día, según se indica en la tabla 4.2. Esto puede deberse a que las propiedades de permeabilidad del film hayan variado como consecuencia de las interacciones que haya podido haber con los componentes volátiles que se han liberado desde el alimento; la absorción de estos componentes por parte de los films poliméricos es mayor cuanto mayor es la temperatura (Van Willige, 2002).

En la figura 5.47 se representan los resultados experimentales y obtenidos mediante el modelo para las temperaturas de conservación de 5 y 35°C.



Figura 5.47: Evolución de la humedad (b.s.) en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de nitrógeno. Valores experimentales para conservación a 5°C (\blacklozenge) y 35°C (+). Valores calculados mediante el modelo para 5°C (——) y 35°C (- - -).

En la figura 5.48 se representan los valores experimentales de la humedad frente a los valores calculados por el modelo anterior para orejones conservados en film PAO/PE 15/100 y en atmósfera inicial de nitrógeno a las temperaturas de conservación de 5 y 35°C. El valor obtenido para la varianza explicada, 97,8%, es muy similar al obtenido en la figura 5.46, para las muestras envasadas en atmósfera inicial de aire (95,6%).



Figura 5.48: Humedad experimental frente a humedad calculada en orejones conservados en film PAO/PE 15/100 y en atmósfera inicial de nitrógeno a 5 y 35° C (+).

Para validar el modelo, se ha aplicado también a las muestras de orejones conservadas en film con atmósfera de aire y mantenidas a 15° C tanto con cantidad de muestra simple como con doble cantidad; en éstas la mayor cantidad de muestra dentro del envase implica un menor volumen de espacio libre en su interior. La comparación entre los resultados experimentales y la predicción del modelo para estos envases con cantidad de muestra doble y simple se representa en la figura 5.49. Se observa que tanto en los valores experimentales como en los calculados no hay prácticamente diferencias entre la muestra simple y la doble (F=1,2 y p=0,4). Además, los valores calculados mediante el modelo para ambos casos prácticamente se superponen.



Figura 5.49: Evolución de la humedad (b.s.) en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire y conservados a 15°C. Valores experimentales para cantidad de muestra standard (+) y para doble cantidad (\blacklozenge). Valores calculados para cantidad de muestra simple (——) y doble (– – –).

5.4. EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA

La textura es uno de los parámetros de calidad que más afecta a la aceptabilidad de los alimentos, tanto frescos como procesados. El procesado y almacenamiento a largo plazo generalmente tienen efectos negativos sobre la textura, aunque en algunos casos se consiguen resultados beneficiosos (Seow et al., 1995). Se ha determinado en este trabajo la textura expresada como la fuerza máxima a ejercer por superficie de producto (N/cm²) para comprimir y extrusionar el producto; estas unidades se suelen utilizar en la bibliografía para analizar la textura en albaricoques deshidratados (Simal et al., 1997) y además son las unidades en las que se expresa la penetromía en los frutos (Laguado et al., 1999). Por otra parte, parece interesante referir la fuerza máxima a la unidad de superficie, ya que en el caso de los albaricoques deshidratados es la corteza la que mayor resistencia ofrece a la rotura por compresión-extrusión.

5.4.1. RESULTADOS

En la tabla 5.15 se muestran los resultados de la evolución de la textura para la segunda serie de orejones. Los resultados correspondientes a la primera serie de orejones se recogen en el Anexo 10.6. Sólo se realiza el análisis de textura en los orejones de albaricoque porque en las pasas los resultados vendrían distorsionados por las pepitas. La variedad moscatel romano se caracteriza por sus pepitas relativamente grandes.

En general se observa que a bajas temperaturas de conservación la textura permanece sin cambios importantes en todas las condiciones de envasado. A las temperaturas más elevadas se produce un aumento en los valores texturales, más acentuado en el caso de los envases de film.

Temp. Envase

valores texturales (N/cm²)
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	ഭവ	Atm	0	14	18	66	75	131	157	106	222	243	284	211	354
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Atm.	u días	días	días	días	días	días	días	días	días	días	204 días	J44 días	días
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			20	22	ulus	22	ulus	ulus	41	ulus	45	ulas	45	ulus	27
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		PA0/FE 15/100	- 30 -⊥ 8	33 ± 2		5∠ ⊥3			41 ± 2		43 ± 5		4J + 1		51 ⊥1
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Nitrógeno	<u>+</u> 0	<u><u> </u></u>		<u> </u>			<u><u> </u></u>		<u> </u>		<u>+</u> 1		<u>-</u>
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$P\Delta 0/PF$	38	40	<u> </u>	34	<u> </u>	<u> </u>	14	<u> </u>	47	<u> </u>	38	<u> </u>	38
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		15/100	+ 8	+4		+ 5			+ 3		+6		+ 2		+ 3
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	5	Aire	<u> </u>	<u>-</u> ·		<u> </u>			<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Vidrio	38	34		34			39	1	51		42		37
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		10110	+ 8	+ 7		+ 6			+ 5		+ 9		+ 1		+ 4
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Aire	<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>			<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		PA/PP	39		38		38	39		41		40		43	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		20/75	<u>+</u> 5		<u>+</u> 3		<u>+</u> 9	<u>+</u> 6		<u>+</u> 4		<u>+</u> 3		<u>+</u> 4	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Aire													
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		PA0/PE	38	38		37			43		49		38		38
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		15/100	<u>+</u> 8	<u>+</u> 5		<u>+</u> 5			<u>+</u> 4		<u>+</u> 4		<u>+</u> 7		<u>+</u> 3
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Nitrógeno	<u> </u>												
$15 \frac{15/100}{Aire} \pm 8 \pm 2 \qquad \pm 6 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 2 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 2 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 2 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 2 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad \pm 3 \qquad \pm 4 \qquad$		PA0/PE	38	38		33			36		41		39		33
$15 \frac{Aire}{Vidrio} \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		15/100	<u>+</u> 8	<u>+</u> 2		<u>+</u> 6			<u>+</u> 3		<u>+</u> 4		<u>+</u> 2		<u>+</u> 4
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Aire	<u> </u>	\vdash	 	\square	 	 	ļ	ļ	<u> </u>			 	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	15	Vidrio	38	37		36			36		45		38		42
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	15	A *	<u>+</u> 8	<u>+</u> 5		<u>+</u> 4			<u>+</u> 6		<u>+</u> 8		<u>+</u> 1		<u>+</u> 3
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Aire	- 20	───	1.7	───	20	20	 	41	───			4.7	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		PA/PP	39		45		38	39		41		45		45	
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		20/75 Aire	<u>+</u> 5		<u>+</u> 3		<u>+</u> 1	<u>+</u> 3		$\pm \angle$		<u>+</u> 4		<u>+</u> /	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			20	30	──	34	──	<u> </u>	20	<u> </u>	42		26		27
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		PAU/FE 15/100 (*)	S	59 ±6		54 ⊥ 3			ענ ⊥ 7		4∠ ⊥ 5		50 ⊢3) 1 ⊥ 5
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Aire	<u>+</u> 0	<u>+</u> 0		<u> </u>			<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		PA0/PE	38	36	├	36	├	ł	42	 	58	<u> </u>	40	ł	54
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		15/100	+ 8	+ 5		+ 4			+ 7		+ 12		+7		+10
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Nitrógeno	<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>			<u> </u>		<u> </u>		<u> </u>		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		PA0/PE	38	33		38		<u> </u>	42	<u> </u>	54		50	<u> </u>	52
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		15/100	+ 8	+ 5		+ 3			+ 4		+ 3		+ 6		+ 9
Vidrio 38 34 36 34 53 46 46 46 Aire ± 8 ± 4 ± 4 ± 2 ± 2 ± 6 ± 9 ± 10 PA/PP 39 42 43 41 48 47 54 ± 4 20/75 ± 5 ± 7 ± 2 ± 5 ± 4 ± 2 ± 4 ± 2 ± 4 Aire $15/100$ ± 8 ± 3 ± 5 ± 9 ± 30 ± 40 ± 40 Nitrógeno $15/100$ ± 8 ± 1 ± 8 ± 5 ± 14 ± 15 ± 10 35 $Aire$ 33 34 36 466 83 100 $15/100$ ± 8 ± 1 ± 8 ± 5 ± 14 ± 15 Aire $15/100$ ± 8 ± 1 ± 6 ± 6 ± 5 ± 14 ± 15 Aire 100 ± 8 ± 4 ± 6 ± 6 ± 5 ± 5 ± 5 A	25	Aire	_	-		-			-		-		_		-
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Vidrio	38	34		36			34	1	53		46		46
Aire Image: Aire			+ 8	<u>+</u> 4		<u>+</u> 4			<u>+</u> 2		<u>+</u> 6		<u>+</u> 9		<u>+</u> 10
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Aire													
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		PA/PP	39		42		43	41		48		47		54	
Aire Image: Constraint of the state in the state		20/75	<u>+</u> 5		<u>+</u> 7		<u>+</u> 2	<u>+</u> 5		<u>+</u> 4		<u>+</u> 2		<u>+</u> 4	
$35 \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Aire	<u> </u>					ļ		Ļ	Ļ				
$35 \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		PA0/PE	38	32		40			57		90				96
$35 \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		15/100	± 8	<u>+</u> 3		<u>+</u> 5			<u>+</u> 9		<u>+</u> 30				<u>+</u> 40
$35 \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Nitrógeno	<u> </u>			<u> </u>		 		ļ				<u> </u>	
$35 \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		PA0/PE	38	34		36			46		83				100
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	25	15/100	<u>+</u> 8	<u>+</u> 1		<u>+</u> 8			<u>+</u> 5		<u>+</u> 14				<u>+</u> 15
Vidrio 38 33 34 39 60 43 Aire ± 8 ± 4 ± 6 ± 6 ± 5 ± 5 PA/PP 39 45 41 65 ± 13 ± 6 ± 13	55	Aire	- 20		──		──	 	- 20	 		 		 	12
Aire ± 8 ± 4 ± 6 ± 6 ± 5 ± 5 PA/PP 39 45 41 65 20/75 ± 5 ± 5 ± 6 ± 13		Vidrio	38	33		34			39		60				43
Alle 45 41 PA/PP 39 45 ± 6 20/75 ± 5 ± 6		Airo	<u>+</u> ð	<u>+</u> 4		<u>+</u> 0			<u>+</u> 0		<u>+</u> 3				<u>+</u> 3
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			20	──	45	──	41	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>	
		PA/FF 20/75	- 39 ⊥ 5		45 ± 5		41 + 6					± 13			
Aire		Aire	<u>+</u> 5		<u>+</u> 5		<u>+</u> 0					± 15			

 Tabla 5.15: Evolución de los valores texturales en la segunda serie de orejones de albaricoques

 (*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

5.4.2. RELACIÓN ENTRE LA TEXTURA Y LA HUMEDAD.

Dado que frecuentemente se relaciona la variación de la textura con la humedad, en la figura 5.50 se representa conjuntamente la evolución de la humedad y la textura en orejones para un envase de film PA/PP 20/50 con atmósfera de aire a temperaturas de 5 y 40°C. Las gráficas correspondientes a las temperaturas de 15 y 25°C se muestran en la figura 10.40 del Anexo 10.7. Los datos correspondientes de la humedad se muestran en la tabla 10.7 del Anexo 10.3 y los de la textura en la tabla 10.14 del Anexo 10.6.

En la figura 5.51 se muestra la evolución indicada anteriormente también en orejones para una temperatura de 35°C con un film de PA/PP 20/75 y con vidrio, ambos con aire; las gráficas correspondientes al film PAO/PE 15/100 con atmósfera inicial de aire y de nitrógeno se representan en la figura 10.41 del Anexo 10.7. Los datos de la humedad se presentan en la tabla 10.8 del Anexo 10.3 y los de la textura en la tabla 5.15.

Se observa que a medida que disminuye el contenido de agua de las muestras se produce un incremento de los valores texturales. Esta relación es la que cabría esperar teniendo en cuenta que al estar las muestras menos hidratadas, el contenido en sólidos irá aumentando, con lo que habrá que ejercer mayor fuerza para producir la compresiónextrusión de las muestras.

Así, al comparar la evolución producida a distintas temperaturas para un film concreto, figura 5.50, se comprueba que el valor de la textura va aumentando a medida que aumenta la temperatura, al ir disminuyendo la humedad.

Al analizar la tendencia a una temperatura concreta, por ejemplo a 35°C - figura 5.51 - , se observa que para un envase de vidrio, donde la permeabilidad al agua es nula, tanto la humedad como la textura varían a lo largo del tiempo en una proporción menor que en los envases de film, en los cuales, para esta temperatura relativamente elevada, al ser importante la permeabilidad del agua a través del envase de film, se produce una pérdida de humedad que genera, como se ha indicado, un incremento en los valores de la textura. Sin embargo, el análisis estadístico de los resultados obtenidos indica que la influencia del

envase en la textura sólo ha sido significativa con un intervalo de confianza mayor del 95% en las muestras de la segunda serie de orejones mantenidas a 15°C (F=3,8 y p=0,04).

Debido a esta relación, se puede ver en las tablas de los valores texturales (tabla 10.14 del Anexo 10.6 y tabla 5.15) que, al igual que en el caso de la humedad, en los envases de film los valores de textura para todas las muestras almacenadas a 5 y 15°C permanecen casi invariables, produciéndose a 25°C un ligero aumento, correspondiendo a la pequeña disminución en el contenido en agua, mucho más acusados a 35-40°C. Para el vidrio, los valores en general aumentan ligeramente a lo largo del tiempo; este aumento es mayor cuanto más elevada es la temperatura de conservación. La influencia de la temperatura se aprecia en mayor grado al analizar las muestras de la primera serie de orejones envasadas en film PA/PP 20/50 con atmósfera inicial de aire (F=3,6 y p=0,03).

En las características texturales de un producto influye el contenido en humedad, la aparición de cambios estructurales en el estado de los azúcares y los cambios en la composición del producto; todos estos factores están de manera determinante influenciados por la temperatura. Dado que en el envase de vidrio se ha visto que para todas las temperaturas los valores texturales varían en menor grado que en el caso de los films, se puede afirmar que en todo el rango de temperaturas estudiado el factor determinante en la variación de la fuerza máxima de compresión-extrusión es la pérdida de agua, tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura. No obstante, el hecho de que a las temperaturas de 35 y 40°C la humedad de la muestra conservadas en vidrio aumente y sin embargo los valores de textura incluso sufran un ligero incremento, estaría en principio en contradicción con la disminución que debería producirse en la fuerza máxima al estar las muestras más hidratadas. Esto podría deberse a la aparición de algunos cambios en la estructura del producto por debajo de estas temperaturas de conservación y por encima de los 25°C. Para comprobarlo se realizarán termogramas, para analizar la posible aparición de transiciones de fase.

No se aprecian diferencias significativas al comparar los valores texturales en envases con distinta cantidad de muestra (F=1,4 y p=0,34) ni en los que difieren sólo en la atmósfera inicial con la que fueron cerrados (F<2,1 y p>0,19), como cabría esperar al no encontrarse tampoco diferencias en los resultados de la pérdida de agua en el producto.



Figura 5.50: Orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Evolución de la humedad a 5°C ($-\diamond-$) y 40°C (-+-) y de la textura a 5°C ($-\diamond-$) y 40°C (-+-).



Figura 5.51: Orejones conservados a 35°C con aire. Evolución de la humedad en vidrio (—*—) y en film PA/PP 20/75 (— + —) y de la textura en vidrio (--*--) y en film PA/PP 20/75 (--+--).

Para observar la correlación existente entre la humedad y la textura a distintas temperaturas y con distintos tipos de envase y atmósferas de envasado, se representa en la figura 5.52 los valores del contenido en humedad frente a los valores texturales correspondientes a las muestras de la primera serie de orejones con atmósfera inicial de aire conservados a 5 y 40°C en film PA/PE 20/50 y en vidrio y los de la segunda serie de orejones conservados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno y conservados a 5 y 35°C. Se comprueba que existe una correlación altamente significativa entre estos dos parámetros.



Figura 5.52: Evolución del contenido en humedad en función de la fuerza máxima, para las muestras de orejones en distintas condiciones de conservación. Valores experimentales (\blacktriangle) y línea de tendencia de tipo exponencial (——).

5.5. <u>COLOR</u>

El color de los alimentos sufre durante el almacenamiento diversos cambios que pueden resultar en ocasiones perjudiciales para la calidad y aceptabilidad del mismo, tanto mayores cuanto más elevadas sean la temperatura y humedad relativa bajo las que se conservan. En el caso de los alimentos deshidratados, se debe permitir una buena retención del color característico del producto fresco (Kanawade y Narain, 1993).

En los análisis realizados con las muestras se han determinado las tres coordenadas de color L*a*b*. La coordenada L* representa la luminosidad, correspondiendo los valores extremos al negro y al blanco; a* y b* son las coordenadas de cromaticidad, variando a* desde el verde al rojo y b* desde el azul al amarillo.

5.5.1. RESULTADOS

A modo de ejemplo, en la tabla 5.16 se exponen los datos de la evolución de la coordenada de color L* en la cara exterior de la primera serie de orejones. Los resultados de L* correspondientes a la cara interior para esta serie, así como de las otras dos coordenadas de color tanto en la cara exterior como interior se muestran en el Anexo 10.8, junto con los valores obtenidos para L* en la cara exterior en el caso de la segunda serie de orejones y las dos de pasas.

Se observa en estas tablas que, para el caso de los orejones, a temperatura de conservación de 5°C los valores de las coordenadas de color permanecen casi constantes. A medida que aumenta la temperatura, los valores de las coordenadas disminuyen en mayor grado. Para cada temperatura, L*, a* y b* evolucionan de forma muy similar en los diferentes envases y atmósferas iniciales de envasado. En el caso de las pasas, a las temperaturas de 5 y 15°C, la coordenada de color L* va aumentando a lo largo del tiempo, siendo este aumento más acentuado a 5°C. Esto podría deberse a la cristalización de los azúcares sobre la superficie del fruto -"sugaring"- , como se comenta posteriormente. A 25°C se produce en general una ligera disminución en los valores de L*, que se hace más pronunciada al aumentar la temperatura de conservación hasta 35 ó 40°C. Al igual que para los orejones, la evolución es muy similar en los diferentes envases y atmósferas iniciales de

envasado para cada temperatura, lo que parece indicar que el factor determinante que influye en los procesos de pardeamiento, como consecuencia principalmente de las reacciones de Maillard, es la temperatura, que llega a enmascarar el posible efecto secundario que pudieran tener los demás factores de la conservación, como tipo envase, atmósfera de envasado, etc.

Tomp	Envoco					Coorde	nada L*				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP										
	20/50	42 <u>+</u> 4	46 <u>+</u> 3	47 <u>+</u> 2		48 <u>+</u> 4		43 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 4	41 <u>+</u> 2	44 <u>+</u> 4
5	Aire										
	Vidrio										
		42 <u>+</u> 4					45 <u>+</u> 2				43 <u>+</u> 4
	Aire										
	PA/PP										
	20/50	42 <u>+</u> 4	48 <u>+</u> 5	46 <u>+</u> 5		46 <u>+</u> 3		42 <u>+</u> 3	39 <u>+</u> 2	38 <u>+</u> 3	42 <u>+</u> 4
15	Aire										
	Vidrio										
		42 <u>+</u> 4					49 <u>+</u> 3				39 <u>+</u> 4
	Aire										
	PA/PP	10 1				10 0		07 4	22 2	07 0	
25	20/50	42 ± 4	44 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 4		42 <u>+</u> 3		37 ± 4	33 <u>+</u> 3	27 ± 3	24 ± 4
25	Aire										
	V1dr10	12 1					41 + 2				25 . 4
	Aire	42 <u>+</u> 4					41 <u>+</u> 3				23 <u>+</u> 4
	PA/PP										
	20/50	42 + 4	40 + 5	24 + 2	21 + 2	22 + 3		20 + 1	17 + 2	18 + 2	17 + 2
40	Aire	_				_		_	_	_	_
	Vidrio										
		42 + 4					20 ± 4				18 <u>+</u> 1
	Aire										

Tabla 5.16: Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en la primera serie de orejones de albaricoque.

5.5.2. SELECCIÓN DE LA COORDENADA DE COLOR

En la figura 5.53 se muestra la evolución a lo largo del tiempo de la coordenada L* para el caso de los orejones envasados en film PA/PP 20/50 con atmósfera inicial de aire a 5 y 40°C. En las figuras 10.42 y 10.43 del Anexo 10.9, se representa la evolución de las coordenadas a* y b*, respectivamente, para estas mismas muestras. En estas gráficas se observa que la evolución en las tres coordenadas de color es muy similar.



Figura 5.53: Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en orejones envasados en film PA/PP 20/50 con aire a 5°C (*) y 40°C (---*---).

Al obtenerse valores de a* y b* muchos menores que de L*, especialmente a las temperaturas de conservación más elevadas - como puede observarse en las tablas 5.16 y 10.15-10.19 del Anexo 10.8 -, los errores relativos son menores para esta coordenada. Además, al medir el oscurecimiento de la muestra, la coordenada L* parece ser un buen indicativo de los procesos de pardeamiento, como indican diversos autores, para los que existe una gran correlación entre los procesos generadores de los cambios de color y la evolución del factor de luminosidad L* (Bolin y Steele, 1987; Cañellas et al., 1993; Rosselló et al., 1994; Simal et al., 1999; Joubert et al., 2001).

En el caso de los orejones se ha realizado el análisis tanto en la cara exterior como en la interior. En ambas caras la coordenada de color evoluciona de una forma similar, como se ve en la figura 5.54, donde se representa la evolución de la coordenada L* en las muestras anteriores en la cara externa e interna para las muestras conservadas a 5 y 40°C. En la figura 10.44 del Anexo 10.9, se representa la evolución de L* a 15 y 25°C para estas mismas muestras. Se estudiarán los cambios en la parte exterior, con el fin de unificar criterio para establecer la evolución del color, ya que en las pasas, por razones evidentes, sólo se han realizado los análisis en esta zona.



Figura 5.54: Evolución de la coordenada L* en orejones envasados en film PA/PP 20/50 con aire en la parte interior del fruto para conservación a 5°C (\diamond) y 40°C (+) y en la parte exterior a 5°C ($-\diamond$ —) y 40°C ($-\ast$ —).

Por estas razones se evalúa la variación en los valores de la coordenada L* como representativa de los cambios de color producidos tanto en los orejones como en las pasas durante el almacenamiento, como consecuencia de los procesos desarrollados en estos alimentos. En el caso de los orejones se estudiará la evolución del color en la cara exterior.

5.5.3. EVOLUCIÓN DEL COLOR

5.5.3.1. Relación entre color y SO₂

De acuerdo con la bibliografía, la velocidad de pardeamiento, especialmente en el caso de fruta deshidratada, es inversamente proporcional al contenido en SO_2 del producto (Salunkhe et al., 1973). Además, la adición de sulfito al producto, antes de someterlo al proceso de deshidratación, inhibe el pardeamiento enzimático durante el secado y también proporciona cierta protección frente al pardeamiento no enzimático durante el almacenamiento, disminuyendo también la oxidación química (Bolin y Steele, 1987).

Así pues, cabe esperar que la pérdida del aditivo SO_2 conforme avanza el período de conservación tenga una influencia sobre la coordenada de color L*. En la figura 5.55 se

muestra la evolución del contenido en SO₂ y la variación de la coordenada de color L* en la primera serie de orejones conservados en film PA/PP 20/50 en aire a 5 y 40°C. Se considera el caso de los orejones por no darse el fenómeno de "sugaring" que modifica el valor de L*. Se representan sólo dos temperaturas para visualizar con mayor claridad las diferencias, al ser las temperaturas extremas las consideradas.



Figura 5.55: Evolución del contenido en SO₂ en orejones conservados en film de PA/PP 20/50 con aire a temperaturas de 5°C (--- \blacktriangle ----) y 40°C (--- \Rightarrow ----) y de la coordenada de color L* a 5°C (\triangle) y 40°C (+).

Se observa que a medida que disminuye el contenido en SO₂ se produce también una disminución paralela en los valores de la coordenada L*, lo que representa un oscurecimiento de la muestra. Esta relación es lógica, ya que al bajar el contenido en el agente reductor, las muestras están expuestas con mayor facilidad a procesos de pardeamiento (Bolin y Steele, 1987). Puesto que un aumento en la temperatura de almacenamiento conlleva un aumento en la pérdida de SO₂ (Sanjuán et al., 1996; Cañellas et al., 1993), paralelamente se origina una disminución en los valores de la coordenada L*. La influencia de la temperatura en la variación de la coordenada L* es muy significativa en todas las condiciones de envasado analizadas (F>5,0 y p<0,01).

Esa misma tendencia se observa en todas las muestras, tal como se refleja en la figura 5.56, donde se aprecia cómo la coordenada de color L* varía en función del

contenido en SO_2 . En esta figura se han representado los resultados obtenidos en el conjunto de todas las muestras de orejones estudiadas, correspondientes a las dos series analizadas y todas las condiciones de almacenamiento. En la figura 5.57 se muestran los valores correspondientes a las pasas. El encontrar una mayor correlación entre ambos parámetros en el caso de los orejones que en las pasas puede deberse a una menor variabilidad natural en los orejones y también a fenómenos como el "sugaring" en las pasas.



Figura 5.56: Evolución de la coordenada de color L* en función del contenido en SO₂, para el conjunto de todas las muestras de orejones. Valores experimentales (\blacktriangle) y ajuste (——).



Figura 5.57: Evolución de la coordenada de color L* en función del contenido en SO₂, para el conjunto de todas las muestras de pasas. Valores experimentales (\blacktriangle) y ajuste (——).

5.5.3.2. Efecto de la atmósfera de envasado y del envase

Puesto que la variación del color puede estar ligada a fenómenos de oxidación, es lógico pensar que la atmósfera inicial en el envase pueda influir en la evolución del color. En la figura 5.58 se representa la variación de la coordenada de color L* en la segunda serie de orejones conservados en film PAO/PE 15/100 con aire y con nitrógeno, a 5 y 25°C.



Figura 5.58: Evolución de la coordenada de color L* en orejones conservados en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno a temperaturas de 5°C (---×---) y 25°C (---+---) y con aire a 5°C (\bullet) y 25°C (\bullet).

Sin embargo, de acuerdo con la figura 5.58, no se observa el efecto que la atmósfera de envasado pueda tener en la evolución de la coordenada L*, al ser prácticamente coincidentes la evolución de esta coordenada para ambas atmósferas. En apartados posteriores se analizará la evolución de la composición de la atmósfera interna del envase, para comprobar si la diferencia en la composición de la atmósfera inicial con la que se cerraron los envases se sigue manteniendo a lo largo del período de conservación y pudiera influir en la evolución de los diferentes parámetros de calidad.

En este sentido, ya que también el tipo de envase podría influir en la composición de la atmósfera interna en función de su diferente permeabilidad a los gases, es interesante comprobar si el color evoluciona de igual forma en los distintos envases utilizados, como cabría esperar al no observarse influencia de la atmósfera sobre la coordenada de color. Para ello, en la figura 5.59 se representa la variación de la coordenada de color L* en orejones conservados en dos tipos de film y en vidrio. Se observa que, para cada temperatura, la disminución en los valores de la coordenada L* es muy similar en el vidrio y en los diferentes tipos de films.

El análisis estadístico de los resultados indica que ni el tipo de envase ni la atmósfera inicial de envasado influye de forma muy significativa en la evolución de la coordenada L* (F<4,1 y p>0,06 para el envase; F<2,6 y p>0,13 para la atmósfera).

Al afectar al contenido en humedad el tipo de envase - como ya se vio en el apartado 5.3.3.2. - y dado que éste no influye significativamente en la coordenada de color, se puede concluir que las variaciones de color no deben estar ligadas de forma importante a las pérdidas de agua en el alimento.



Figura 5.59: Evolución de la coordenada de color L* en orejones conservados con aire a 5°C en film de PAO/PE 15/100 (\triangle), film de PA/PP 20/75 (\blacklozenge), vidrio (*), y a 25°C en film de PAO/PE 15/100 (--- \triangle ---), film de PA/PP 20/75 (--- \blacklozenge ---), vidrio (--- \updownarrow ---).

5.5.3.3. Efecto de la cantidad de muestra

En la figura 5.60 se presenta la evolución de la coordenada L* en orejones envasados en film con distinta cantidad de muestra.

Las diferencias observadas entre ambas evoluciones no parece tengan relación con la cantidad de muestra en el interior del envase al no ser estadísticamente significativas (F=1,5 y p=0,33). La cantidad de oxígeno alrededor de la muestra, dentro del envase, debe ser suficiente en ambos casos como para desencadenar los procesos de pardeamiento en el mismo grado; por lo tanto, la variación de la cantidad de muestra contenida en el interior del envase no parece modificar la atmósfera interna de forma significativa, como para afectar a los procesos influenciados por la composición de esta atmósfera.



Figura 5.60: Evolución de la coordenada de color L* en orejones conservados a 15°C en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle), con doble cantidad de muestra (\blacksquare).

5.5.3.4. Efecto "sugaring"

En las dos series de pasas analizadas, se observó la presencia de unos pequeños granos blancos, producidos por la cristalización de los azúcares sobre la superficie del fruto, lo que se conoce con el nombre de "sugaring". Esta cristalización se puede producir tanto en la piel del fruto como en la pulpa y puede llegar a ser reversible mediante un calentamiento suave (Kader et al., 2002). Este desorden fisiológico produce una evidente pérdida de aceptabilidad del alimento para el consumidor final.

En la figura 5.61 se muestra la evolución de la coordenada de color L* en pasas conservadas en film PA/PP 20/75 y en vidrio. Se observa que para cada temperatura, prácticamente se superponen los valores correspondientes al film con los del vidrio, no encontrándose diferencias significativas entre ambos envases (F<4,1 y p>0,05 a todas las temperaturas de conservación). Por lo tanto, el tipo de envase no parece modificar considerablemente la atmósfera interna, como para afectar al grado de cristalización de los azúcares.

En esta gráfica se observa que la coordenada L* aumenta durante las primeras semanas del período de almacenamiento en las muestras conservadas a las temperaturas más

bajas. Así, cuanto menor es la temperatura, se produce un incremento en la coordenada L* durante todo el período de conservación, debido probablemente a la cristalización de los gránulos blancos de azúcar. Como es conocido que la incidencia y severidad del "sugaring" aumenta con la temperatura y el tiempo (Kader et al., 2002), en este caso, pudiera ocurrir que a temperaturas más altas el blanqueamiento producido sea neutralizado por el pardeamiento generado por los procesos de Maillard, con lo que L* puede permanecer prácticamente constante a la temperatura de 25°C, o incluso disminuir - oscurecimiento de las muestras - al pasar a temperaturas mayores, 35°C.



Figura 5.61: Evolución de la coordenada de color L* en pasas conservadas con aire en film de PA/PP 20/75 a 5°C (\diamond), 15°C (\triangle), 25°C (\ast), 35°C (+) y en vidrio a 5°C ($-\diamond$ --), 15°C ($-\Delta$ --), 25°C ($-\ast$ --) y 35°C ($-\ast$ --).

5.6. CONTENIDO EN AZÚCAR

Los azúcares intervienen en reacciones asociadas al pardeamiento no enzimático, entre las que destacan las reacciones de Maillard de condensación amino-carbonilo que originan productos coloreados (Wedzicha, 1984). Estas reacciones afectan a la calidad del alimento en tres formas, principalmente: originando cambios en el color y sabor, conduciendo a la reducción en la calidad nutritiva del alimento - al consumir hidratos de carbono y aminoácidos - y dando lugar en las últimas etapas a la formación de componentes de propiedades antinutricionales (Goddard, 1994).

5.6.1. RESULTADOS

En la tabla 5.17 se expone los datos experimentales sobre la evolución de los azúcares en la segunda serie de pasas. Los resultados correspondientes a la primera de pasas y a las dos series de orejones de albaricoque se muestran en el Anexo 10.10.

El análisis estadístico de los resultados de la evolución del contenido en azúcares reductores indica que ninguno de los factores estudiados - temperatura, envase, atmósfera de envasado - influye de forma significativa ni en la evolución de los distintos azúcares ni en la variación de la relación entre ellos. Esto puede deberse a la gran variabilidad en los resultados obtenidos, ya que el análisis del contenido en azúcar se ha realizado por cromatografía líquida mediante un método destructivo, por lo que las muestras se han tomado cada vez de envases diferentes, no realizándose el seguimiento a lo largo del tiempo en un sólo envase. Aunque esto ocurre para muchos otros parámetros analizados (SO₂, humedad, textura, etc), en este caso sólo se ha realizado un análisis por muestra, por lo que los errores analíticos pueden ser mayores.

En términos generales, para los orejones tanto la sacarosa como la fructosa y glucosa van aumentando a lo largo del tiempo a las temperaturas de 5 y 15°C; a 25 y 35°C la sacarosa disminuye, aumentando la fructosa y glucosa. En las pasas, a todas las temperaturas, el contenido en fructosa y glucosa se va incrementando a lo largo del tiempo, pero de forma más acusada en el caso de la glucosa. En los apartados siguientes se analiza las posibles causas de estas variaciones en los distintos azúcares.

Temp. (°C)	Envase Atm.		Conteni	do en los azúc	cares (mg / g s	sólido seco)	fructosa glucosa	
		0 días	18 días	75 días	131 días	196 días	257 días	344 días

	PA/PP	326,6			365,3	380,5	348,1	383,7
	20/75	316,1			368,0	390,1	344,6	328,6
	Nitrógeno							
	PA/PP	326,6			373,6	368,2	359,4	389,9
	20/75	316,1			356,3	384,8	345,0	333,2
5	Aire							
	Vidrio	326,6			376,8	372,4	354,8	359,6
	<u>.</u> .	316,1			367,8	375,3	348,8	307,1
	Aire	226.6	266.5	220.0		204.4	240.4	200.2
	PA/PE 20/70	320,0 316 1	300,5 249.7	239,9		384,4 202.4	349,4	380,3 327 8
	20/70 Aire	510,1	540,7	500,5		393,4	541,9	527,0
	PA/PP	326.6	329.1	370.5	361.2	364.4	331.9	382.3
	20/75	316.1	320.6	361.7	334.8	374.9	332.2	338.2
	Nitrógeno	510,1	320,0	501,7	55 1,0	371,9	552,2	550,2
	PA/PP	326.6	357.6	378.9	354.7	344.2	326.7	386.5
	20/75	316,1	336,3	370,0	341,4	344,8	320,6	325,4
	Aire							
	Vidrio	326,6		357,4	373,1	371,5	323,8	381,3
15		316,1		343,2	355,3	378,1	326,3	341,5
	Aire							
	PA/PE	326,6	374,6	400,0	375,1	371,0	341,1	398,3
	20/70	316,1	351,9	387,2	349,1	368,2	341,3	378,2
	Aire	226.6	0.55.0	2.62.0	244.4	241.5	200.4	202.6
	PA/PP	326,6	377,2	363,0	366,6	341,7	299,4	382,6
	20/73(*)	510,1	554,0	550,2	541,9	558,0	295,7	571,5
	PA/PP	326.6	356.4	335.7	365.5	380.9	329.7	363.0
	20/75	316.1	327.6	311.5	329.3	381.4	322.5	352.2
	Nitrógeno	010,1	021,0	011,0	023,0	001,1	011,0	001,1
	PA/PP	326,6	345,5	321,3	326,3	356,0	310,5	370,9
	20/75	316,1	326,9	306,3	303,4	345,3	304,7	364,8
25	Aire							
	Vidrio	326,6			356,9	375,3	320,7	356,1
		316,1			332,5	371,0	307,1	342,1
	Aire							
	PA/PE	326,6			355,9	370,4	333,0	369,1
	20/70	316,1			334,4	375,5	319,4	406,4
		376.6	363.4	342.7	362.2	340.7		337.3
	20/75	320,0	305,4	342,7	338.6	349,7		337,5 334 A
35	Nitrógeno	510,1	555,7	520,2	550,0	550,0		554,4
	PA/PP	326.6	365.0		359.5	352.5		349.5
	20/75	316,1	339,7		339,8	356,0		346,3
	Aire							
	Vidrio	326,6	328,8	386,5	358,8	331,1		350,0
		316,1	308,7	362,9	339,3	344,7		345,9
	Aire							
	PA/PE	326,6	326,9	366,3	336,9	337,0		345,2
	20/70	316,1	310,1	347,7	323,4	349,5		344,7
	Aire							

Tabla 5.17: Evolución de los azúcares en la segunda serie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

5.6.2. EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN AZÚCAR

5.6.2.1. Comparación de la evolución del contenido en los distintos azúcares

En las figuras 5.62, 5.63 y 5.64, se muestra la evolución del azúcar total y los tipos de azúcares que se encuentran en los orejones y las pasas, fructosa y glucosa en el caso de las pasas y sacarosa además en orejones, así como la relación fructosa/glucosa.

En el caso de los orejones, la hidrólisis de la sacarosa origina una disminución en su contenido a lo largo del tiempo, con lo que se genera como resultado un incremento en los niveles de fructosa y de glucosa.

En los orejones, se encuentran resultados contradictorios en cuanto a la evolución del contenido en azúcar total, al comparar los resultados obtenidos a 25°C en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno y en film de PA/PP 20/75 con aire - figuras 5.62 y 5.63, respectivamente -, ya que mientras que en el primer caso los valores aumentan a lo largo del tiempo, en el segundo disminuyen ligeramente; en cuanto a la relación fructosa/glucosa, en ambos casos aumenta a lo largo del período de conservación. En las pasas - figura 5.64 - el azúcar total permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo y la relación fructosa/glucosa disminuye ligeramente.

El aumento en los niveles de azúcar total también fue encontrado por Gee (1980) durante la conservación de uva deshidratada y podría explicarse por la generación de agua como producto de las reacciones de Maillard (Cañellas et al., 1993), que hace que la cantidad de materia seca vaya disminuyendo conforme se desarrollan estos procesos, por lo que, al expresar los resultados de los azúcares sobre materia seca, se produce un incremento en su concentración. La cantidad de agua generada en cada envase en el caso de estas muestras de la segunda serie de orejones representadas en las figuras 5.62 y 5.63, se puede calcular mediante el valor de k_0 determinado en el apartado 5.3.4 para esta serie de orejones; dado que a 25°C el valor de k_0 es 2,90E-09 g/s y a 35°C es 5,84E-08 g/s, a los 354 días del final del período de almacenamiento, el agua generada como consecuencia de los procesos de Maillard sería 0,089 g a 25°C y 1,79 g a 35°C. Teniendo cuenta que la cantidad de sólido seco del que se parte en cada muestra es de 56,4 g - tabla 4.4 -, se puede concluir que hasta una temperatura de conservación de 25°C, la generación de agua como consecuencia de los procesos de pardeamiento de Maillard no justificaría un aumento apreciable en el contenido en azúcares, como consecuencia de la disminución de la cantidad de sólido seco de las

muestras. La disminución de la cantidad de sólido seco también podría deberse a la liberación de componentes volátiles que se van originando como consecuencia de los procesos de deterioro del alimento, como se indica en el apartado 5.3.3.5. No obstante, el encontrar resultados contradictorios en cuanto a la evolución del contenido en azúcar total en las distintas muestras analizadas puede ser debido a los errores experimentales referidos en el apartado 5.6.1. Además, las diferencias encontradas en los resultados de los análisis del contenido en azúcares no son en ningún caso estadísticamente significativas (p>0,05).

En cuanto a la relación fructosa/glucosa, hay que tener en cuenta que los azúcares reductores intervienen como reactivos en procesos de pardeamiento no enzimáticos del tipo reacciones de Maillard, mediante condensaciones amino-carbonilo y que los dos azúcares reaccionan según la misma relación estequiométrica. Según Hayashi y Namiki (1985), en estos procesos la reactividad de la glucosa es ligeramente superior a la de la fructosa, por lo que la relación aumenta. También Wedzicha (1984) afirma que en los alimentos el pardeamiento debido a la fructosa tiene menor importancia que el debido a la glucosa.



Figura 5.62: Evolución en orejones conservados en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno a 25°C del contenido en azúcar total (--- \diamond ---), glucosa (--- \blacktriangle ---), fructosa (--- \ast ---), sacarosa (--- \ast ---) y relación fructosa/glucosa (--- \diamond ---).



Figura 5.63: Evolución en orejones conservados en film de PA/PP 20/75 con aire a 25°C del contenido en azúcar total (--- \diamond ---), glucosa (--- \blacktriangle ---), fructosa (--- \ast ---), sacarosa (--- \ast ---) y relación fructosa/glucosa (--- \diamond ---).



Figura 5.64: Evolución en pasas conservadas en vidrio con aire a 35°C del contenido en azúcar total (--- \diamond ---), glucosa (--- \blacktriangle ---), fructosa (--- \ast ---) y relación fructosa/glucosa (--- \diamond ---).

5.6.2.2. Relación entre contenido en azúcar, SO₂ y color

Dada la relación que existe entre el pardeamiento y las reacciones de Maillard, y teniendo en cuenta que en estas reacciones intervienen como reactivos los azúcares, es interesante analizar la relación que pueda existir entre la evolución de la relación fructosa/glucosa y la coordenada de color. Se toma esta relación para minimizar errores de

análisis, al disponer, como ya se ha comentado, de un sólo análisis para cada toma de muestra. Como se ha comprobado que la coordenada de color está muy ligada al contenido de las muestras en SO₂, también se estudiará cómo afecta la variación de este aditivo a esa relación de azúcares.

En la figura 5.65 se representan todos los valores hallados experimentalmente para la coordenada de color L* frente a la relación fructosa/glucosa, obtenidos para las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación; también se añade la curva de tendencia ajustando por regresión exponencial, al ser éste el ajuste que da un mayor coeficiente de correlación. Así mismo se presenta en la figura 5.66 la evolución de esta coordenada frente al contenido en fructosa y en la figura 10.45 del Anexo 10.11 la correspondiente a la glucosa. En orejones, tanto para la relación fructosa/glucosa como para la fructosa, existe una buena correlación con la coordenada L*, aunque no la hay para la glucosa. En las pasas no se obtiene en ningún caso una buena correlación (figuras 10.46-10.48 del Anexo 10.11). En los orejones se produce un desdoblamiento de la sacarosa mientras que ésta no existe en las pasas.

En la figura 5.67 se muestra el conjunto de los valores experimentales para el contenido en SO₂ frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos asimismo para las dos series de orejones en todos los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación analizados, incluyendo también el ajuste por el procedimiento de regresión exponencial. En la figura 5.68 se representa el contenido en SO₂ frente al de fructosa. La figura 10.49 del Anexo 10.11 corresponde a la glucosa. Los resultados muestran que en orejones, al igual que para la coordenada L*, también para el contenido en SO₂ se observa que existe una correlación tanto con la relación fructosa/glucosa como con el contenido en fructosa.

En las figuras 5.65 y 5.67 se observa que, según cabría esperar, debido a la mayor reactividad de la glucosa frente a la fructosa en los procesos de pardeamiento no enzimático, el cociente fructosa/glucosa va aumentando a medida que disminuye el valor de la coordenada L* - se van oscureciendo las muestras por los procesos de pardeamiento que tienen lugar - y también conforme baja el contenido en SO_2 - disminuye el agente antioxidante que preserva frente a esos procesos -.

Sin embargo, en el caso de las pasas no se observa una relación estadísticamente significativa entre contenido en SO_2 y en los distintos azúcares (figuras 10.50-10.52 del Anexo 10.11).

Las diferencias entre orejones y pasas quizás se puedan relacionar con el hecho de que las pasas tengan una reactividad frente a los procesos de Maillard menor que los orejones de albaricoque, en las condiciones de conservación llevadas a cabo en este estudio. Por ello, en el caso de las pasas, la variación total de las variables referidas a los azúcares podrían ser del mismo o menor orden que los errores experimentales cometidos en la determinación del contenido en azúcar. Además, la gran dispersión observada se puede atribuir en gran medida a la variabilidad natural, al corresponder cada punto a experimentos distintos, siendo además cada fruto individualmente considerado diferente.

Por lo tanto, basándose en los resultados correspondientes a los orejones, se puede concluir que estos tres parámetros - coordenada de color L*, relación fructosa/glucosa y contenido en SO₂ - están muy directamente relacionados. Así, a menor contenido en SO₂ en mayor grado se producirán las reacciones de Maillard, con lo que las muestras se oscurecerán y los azúcares reaccionarán en mayor medida, aumentando la relación entre fructosa y glucosa en base a la diferente reactividad de estos dos azúcares.



Figura 5.65: Valores globales experimentales de la coordenada de color L* frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos de las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 5.66: Valores globales experimentales de la coordenada de color L* frente al contenido en fructosa obtenidos de las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 5.67: Valores globales experimentales del SO₂ frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos de las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 5.68: Valores globales experimentales del SO₂ frente al contenido en fructosa obtenidos de las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).

5.6.2.3. Influencia de la temperatura

Se representa en la figura 5.69 la evolución de la relación fructosa/glucosa en orejones conservados en film PA/PP 20/75 con aire a las distintas temperaturas de almacenamiento.

En los orejones, la relación fructosa/glucosa aumenta a medida que se eleva la temperatura de almacenamiento (fig. 5.69), aunque la influencia de ésta no llegue a un nivel de confianza del 95% (F<2,5 y p>0,1 para las distintas condiciones de envasado de la segunda serie de orejones). Al verse favorecidos los procesos de pardeamiento con el aumento de la temperatura, como se vio en el apartado 5.5.3, este aumento conllevará un incremento en los valores de esa relación, debido a la mayor reactividad de la glucosa frente a la fructosa en las reacciones de Maillard.

Dado que en las pasas no se observa una mayor reactividad de la glucosa frente a la fructosa, se representa la evolución en el tiempo del contenido en azúcar total para la primera serie de pasas conservadas en film con aire en la figura 5.70 y para la segunda serie de pasas conservadas en vidrio con aire en la figura 5.71. No se observa en ninguna de estas dos figuras una clara tendencia en la evolución del contenido en azúcar a lo largo del tiempo

en función de la temperatura ni en envase de film (F=2,5 y p=0,09) ni en el de vidrio (F=1,4 y p=0,28).



Figura 5.69: Evolución de la relación fructosa/glucosa en la segunda serie de orejones conservados en film PA/PP 20/75 con aire a 5°C (--- \bullet ---), 15°C (--- \bullet ---), 25°C (--- \bullet ---) y 35°C(---×---).



Figura 5.70: Evolución del contenido en azúcar total en la primera serie de pasas conservadas en film PA/PE 20/75 con aire a 5°C (--- \bullet ---),15°C (--- \bullet ---), 25°C (--- \bullet ---) y 40°C(---×---).



Figura 5.71: Evolución del contenido en azúcar total en la segunda serie de pasas conservadas en vidrio con aire a 5°C (--- \diamond ---), 15°C (--- \blacksquare ---), 25°C (--- \land ---) y 35°C(--- \times ---).

5.6.2.4. Efecto de la atmósfera, envase y cantidad de muestra

Dado que en el apartado anterior se ha visto que los valores de la relación fructosa/glucosa varían en función de la temperatura para el caso de los orejones, se toma como ejemplo los orejones para analizar la evolución de la relación fructosa/glucosa en distintas atmósferas de envasado. La figura 5.72 representa las variaciones que se registran en la relación fructosa/glucosa en una de las series de orejones.

Al igual que para el caso de la coordenada de color L* no se observaba efecto de la atmósfera sobre su evolución (figura 5.58), tampoco para la relación fructosa/glucosa se observa diferencia en la evolución al comparar las dos atmósferas iniciales de envasado a lo largo de todo el período de conservación (figura 5.72), ya que a temperatura de conservación de 5°C es mayor la relación fructosa/glucosa al final del período de conservación en atmósfera de nitrógeno, mientras que a 25°C es mayor en aire. En ambos casos, el análisis estadístico revela que las diferencias son muy poco significativas al comparar los resultados obtenidos para ambas atmósferas (F=2,5 y p=0,15 a 5°C; F=1,4 y p=0,36 a 25°C).

Por tanto no parece que la atmósfera de envasado tenga un efecto determinante ni en la evolución del color ni en la de los azúcares que componen este tipo de alimentos.



Figura 5.72: Evolución de la relación fructosa/glucosa en la segunda serie de orejones conservados en film de PAO/PE 15/100 con nitrógeno a temperaturas de 5°C (---×---) y 25°C (---×---) y con aire a 5°C (×) y 25°C (\diamond).

La figura 5.73 representa la evolución de la relación fructosa/glucosa en orejones conservados a 15°C en distintos tipos de envases y también con distinta cantidad de muestra.

En todos los casos la evolución es muy similar, no encontrándose diferencias significativas al comparar entre los distintos envases los resultados obtenidos (F=0,06 y p=0,9) ni entre distinta cantidad de muestra (F=1,2 y p=0,4). Esto es lo que cabría esperar ya que al haber visto anteriormente que la atmósfera no tiene una influencia significativa en la evolución de estos azúcares, tampoco la debe tener el que en el interior del envase haya menor cantidad de oxígeno por haber más muestra o que la permeabilidad del envase a los gases sea diferente.



Figura 5.73: Evolución de la relación fructosa/glucosa en la segunda serie de orejones conservados a 15°C con aire, en film de PA/PP 20/75 (--- \Box ---), vidrio (---O---) y PAO/PE 15/100 con cantidad de muestra standard (--- \Diamond ---) y con doble cantidad de muestra (--- \times ---).

5.7. <u>COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE</u>

En los procesos de pardeamiento no enzimático del tipo de las reacciones de Maillard, se forman una serie de compuestos dicarbonilos que actúan directamente sobre los aminoácidos que se descarboxilan liberando CO₂ (Núñez y Laencina, 1990). Como se ha visto en el apartado 5.3.4, en los envases de vidrio se producen unas pérdidas de peso no explicables por las pérdidas de humedad y que podrían ser causadas por pérdida también de una serie de componentes volátiles que se van originando como consecuencia de los procesos de deterioro del alimento ocurridos durante el período de conservación. En este sentido, Gordon y Davis (1998) afirman que mediante las reacciones de Maillard pueden llegar a formarse más de 2500 compuestos volátiles. Por otra parte, el oxígeno interviene en una gran parte de los procesos de deterioro de los alimentos. Teniendo en cuenta además que las velocidades de transferencia del dióxido de carbono desde el alimento y de absorción por éste de oxígeno se cuadriplican cada 10°C que aumenta la temperatura

(Salunkhe et al., 1973), es evidente la importancia que tiene la atmósfera interna del envase para conocer mejor los procesos de deterioro que se llevan a cabo en el alimento.

5.7.1. RESULTADOS

Los análisis de la atmósfera interna consistieron en la determinación de la concentración de CO_2 y O_2 en el interior del envase; se llevaron a cabo las mediciones sólo en las segundas series de orejones y pasas, únicamente en los envases de film.

En la tabla 5.18 se expone los datos obtenidos sobre la evolución de estos gases en la segunda serie de pasas. En el Anexo 10.12 se muestran los datos correspondientes a la segunda serie de orejones.

Temn	Envase		C	oncentración de	ogases (% vol/v	O ₂	
(°C)	Atm.		C	oncentración uc		CO ₂	
		14 días	84 días	126 días	190 días	251 días	343 días
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	5,6 0,653	19,2 0,108	19,4 0,052	19,6 0,136	19,2 0,044	19,6 0,040
5	PA/PP 20/75 Aire	19,9 0,139	20,3 0,042	19,9 0,055	19,6 0,044	19,8 0,042	19,6 0,043
	PA/PE 20/70 Aire	19,8 0,180	20,2 0,087	19,8 0,068	19,6 0,071	19,8 0,054	19,6 0,048
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	14,8 0,059	20,0 0,058	19,0 0,062	19,4 0,047	18,6 0,048	18,9 0,048
	PA/PP 20/75 Aire	19,7 0,155	20,1 0,052	19,6 0,061	19,2 0,089	18,4 0,048	19,5 0,027
15	PA/PE 20/70 Aire	19,7 0,196	19,9 0,097	19,4 0,076	19,4 0,050	18,8 0,054	19,6 0,044
	PA/PP 20/75 (*) Aire	20,0 0,152	20,1 0,081	19,6 0,063	19,5 0,062	18,9 0,048	19,6 0,048
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	14,4 0,086	19,9 0,062	19,2 0,065	19,5 0,049	19,1 0,055	19,8 0,046
25	PA/PP 20/75 Aire	19,8 0,150	20,0 0,050	19,5 0,065	19,7 0,071	19,6 0,053	19,9 0,047
	PA/PE 20/70 Aire	19,4 0,072	19,9 0,056	18,9 0,086	18,7 0,073	19,1 0,049	19,8 0,050
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	6,6 0,150	17,9 0,176	18,4 0,194	18,7 0,190	18,4 0,159	19,0 0,153
35	PA/PP 20/75 Aire	19,2 0,148	19,2 0,166	18,6 0,178	19,0	18,3 0,132	19,0 0,141
	PA/PE 20/70 Aire	19,3 0,209	19,9 0,120	19,2 0,093	19,4 0,101	19,3 0,063	19,7 0,061

Tabla 5.18: Evolución de los gases en el interior del envase para la segunda serie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

5.7.2. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE

Tal como se ha visto en los apartados anteriores, durante la conservación de los orejones de albaricoque y de las uvas pasas, se han desarrollado una serie de procesos físico-químicos que determinan los cambios en la composición de la atmósfera interna del envase con la que inicialmente fueron cerrados. Estos cambios están determinados por las condiciones de almacenamiento que se examinan a continuación.

5.7.2.1. Efecto de la atmósfera de envasado y de la temperatura

Se representa en las figuras 5.74 y 5.75 la evolución de la concentración del O_2 en el interior de los envases que contienen orejones y que se sellaron inicialmente unos con aire y otros con nitrógeno. En las figuras 10.53 y 10.54 del Anexo 10.13 se representan las gráficas correspondientes a la evolución del CO₂ para esos mismos envases.

Cuando la atmósfera de envasado inicialmente es nitrógeno, a todas las temperaturas se produce un incremento de la concentración de oxígeno durante las primeras semanas de conservación hasta llegar en todos los casos a un nivel de concentración similar al del exterior, es decir, al del aire del ambiente. Cuanto mayor es la temperatura, antes se alcanza ese nivel. Esto concuerda con el hecho de que la permeabilidad a los gases de los films es mayor a medida que aumenta la temperatura, incrementándose el flujo de oxígeno desde el exterior cuanto mayor sea la temperatura de almacenamiento, hasta equilibrarse las concentraciones. Cuando se llega a ese equilibrio, las diferencias de concentración a las distintas temperaturas son mínimas.

Para el caso de envasado inicial con aire, para todas la temperaturas estudiadas se ve que a lo largo de todo el período de conservación la variación en los niveles de oxígeno es muy pequeña; se comprueba además que cuanto mayor es la temperatura, menor la concentración de O₂, debido probablemente a que se ven favorecidos algunos procesos que desarrollan estos alimentos durante su conservación, generándose otros tipos de gases y consumiéndose oxígeno, ya que además las muestras están menos protegidas frente a los procesos oxidativos, al contener menos cantidad del agente reductor SO₂ (apartado 5.2.2.). Para las muestras de orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 (figura 5.75), el efecto de la temperatura en la evolución de la concentración de O_2 en la atmósfera interna es muy significativo (F=21,0 y p<0,0001).

En la figura 10.55 del Anexo 10.13 se representa la gráfica correspondiente a la evolución de la concentración de O₂ en pasas envasadas con N₂ en film PA/PP 20/75. En esta gráfica se observa que antes de los 90 días se ha alcanzado para todas las temperaturas el nivel de concentración de oxígeno estable. Esto contrasta con lo encontrado para el caso de orejones (figura 5.74), donde este nivel de equilibrio se alcanza entre los 120 y 200 días, según la temperatura. Esto podría explicarse por la mayor tasa de respiración que tienen los albaricoques frente a las uvas (Crisosto et al., 2003) que alargaría en aquéllos el tiempo necesario para alcanzar ese nivel en la concentración de oxígeno; aunque aquí se trata de productos deshidratados con una tasa de respiración muy baja (menor de 5 mg CO₂/kg h a 5°C), el diferente comportamiento del fruto fresco en lo referente a los procesos respiratorios, puede determinar también diferencias en los frutos deshidratados, aunque minorizadas por el menor contenido en agua.

A partir de estos datos se puede concluir que el efecto que el nitrógeno pueda tener en un envase con film, sólo se apreciaría hasta 120 ó 200 días de conservación, dependiendo de la temperatura en el caso de los orejones y sólo hasta 90 días en el de las pasas.

Como se observa en las figuras 10.53-10.54 del Anexo 10.13, la concentración de CO_2 , tanto en atmósfera inicial de nitrógeno como de aire, se incrementa con el tiempo, alcanzando mayores valores cuanto más alta es la temperatura. El CO_2 se genera por tanto y en cambio el O_2 es consumido (figura 5.75). La influencia de la temperatura en la evolución de la concentración de CO_2 es mucho más significativa en atmósfera de aire que en nitrógeno, ya que conforme aumenta la temperatura se ven más favorecidos esos procesos en el caso del aire (F=54,8 y p<0,0001 para el aire; F=6,8 y p=0,002 para el nitrógeno). Cabe destacar que la variación de la concentración de CO_2 a lo largo del tiempo presenta un máximo más apreciable en la curva correspondiente a la temperatura de 35°C (figura 10.54). Este máximo es, según Fishman et al. (1995), una característica intrínseca de la curva de evolución del CO_2 en un envase con film que tenga mayor permeabilidad al CO_2 que al O_2 , y se alcanza como consecuencia de los dos procesos que determinan su concentración: la respiración del fruto y la permeación a través del film.



Figura 5.74: Evolución de la concentración de O_2 en la segunda serie de orejones envasados con N_2 en film PAO/PE 15/100 y conservados a 5°C (---+---), 15°C (---=---), 25°C (---+---) y 35°C (---+---).



Figura 5.75: Evolución de la concentración de O_2 en la segunda serie de orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y conservados a 5°C (---+---), 15°C (---=---), 25°C (---+---) y 35°C (---+---).

5.7.2.2. Efecto del envase

En las figuras 5.76 y 5.77 se representa la evolución de la concentración de O_2 y CO_2 , respectivamente, en orejones envasados con aire en film de PAO/PE 15/100 y en PA/PP 20/75. La permeabilidad del primero respecto a ambos gases es muy superior a la del segundo (tabla 4.2). Se observa que a mayor temperatura, la diferencia de concentración de los gases entre los dos films aumenta. En el caso del O_2 , la concentración es menor en el film más permeable, al contrario de lo que cabría esperar, al tener menos dificultad la entrada de este gas desde el exterior, donde su nivel es mayor. Sin embargo, para el CO_2 y a temperatura más elevada, la concentración es mayor en el film más permeable, cuando también sería previsible que fuera al contrario, ya que se ofrecería en este caso menos resistencia a la salida de este gas, que se genera en los procesos desarrollados en estos alimentos. El no encontrar una relación clara entre permeabilidad y concentración de O_2 y CO_2 puede deberse a que las diferencias no son muy significativas (F<2,2 y p>0,24 para el O_2 ; F<5,1 y p>0,05 para el CO_2). También se observa en la figura 5.77 el máximo en la curva de la evolución de la concentración de CO_2 a 35°C, comentado anteriormente.



Figura 5.76: Evolución de la concentración de O_2 en la segunda serie de orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 conservados a 5°C (--- \diamond ---) y 35°C (--- \times ---) y en film PA/PP 20/75 a 5°C (\diamond) y 35°C (\times).



5.7.2.3. Efecto de la cantidad de muestra

En la figura 5.78 y 5.79 se representa la evolución de las concentraciones de O_2 y CO_2 presentes en la atmósfera interior, respectivamente, en envases con diferente cantidad de muestra para las pasas. Las correspondientes a los orejones se presentan en las figuras 10.56 y 10.57 del Anexo 10.13.

No se observan diferencias significativas en la evolución de la concentración de estos gases en envases con distinta cantidad de muestra ni en las pasas ni en los orejones (F<1,9 y p>0,25 para el O₂; F<1,4 y p>0,38 para el CO₂). Al ser mayor el contenido de muestra, se aumentaría la cantidad de gases generados como consecuencia de los procesos que desarrollan estos alimentos durante su conservación. No obstante, al no haber diferencia en las concentraciones entre las bandejas con distinta cantidad de muestra, cabe pensar que, a la temperatura de 15°C la variación en la concentración en la atmósfera interior del envase tanto de O₂ como de CO₂ es demasiado pequeña como para apreciarse diferencias importantes según la cantidad de fruta contenida en el envase.


Figura 5.78: Evolución de la concentración de O_2 en la primera serie de pasas envasadas con aire en film PA/PE 20/75 y conservadas a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard (--- \blacktriangle ---) y con doble cantidad de muestra (--- \blacklozenge ---).



Figura 5.79: Evolución de la concentración de CO_2 en la primera serie de pasas envasadas con aire en film PA/PE 20/75 y conservadas a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard (--- \blacktriangle ---) y con doble cantidad de muestra (--- \blacklozenge ---).

5.8. TRANSICIONES DE FASE DE SEGUNDO ORDEN

En todos los parámetros de calidad analizados durante el período de conservación tanto de orejones como de pasas, se observa que en las muestras almacenadas a 35-40°C se producen los cambios más drásticos. Así, por ejemplo, en los valores texturales de las muestras envasadas en film se comprueba que, mientras para las temperaturas de conservación entre 5-25°C la fuerza máxima es muy similar a cada tiempo de conservación, a 35-40°C se llega a multiplicar por cinco al final del período de conservación. Además el hecho de que a las temperaturas de 35 y 40°C la humedad de las muestra envasadas en vidrio aumente y sin embargo los valores de textura permanezcan constantes o incluso sufran un ligero incremento podría indicar la aparición de algunos cambios en las características del producto en ese intervalo de temperaturas. Es decir, cabe pensar que pueda existir en el intervalo objeto del estudio algún cambio de fase.

Los cambios en la microestructura y fase de los alimentos influyen de forma determinante en los parámetros de calidad de los mismos. Una de las técnicas más empleadas para el estudio de los cambios de fase es la DSC (Differential Scanning Calorimetry). Esta técnica posibilita el estudio de las interacciones entre los distintos componentes de un alimento a nivel molecular y atómico (Gordon y Davis, 1998). Tal como se vio anteriormente, se pueden distinguir fases en los alimentos tales como gomosas o vítreas. Los cambios de fase ocurren a determinadas temperaturas.

A la temperatura de transición vítrea, hay un cambio drástico en la movilidad molecular, que va a afectar también a las propiedades difusionales del sólido; esto convierte al estado físico de los constituyentes en un determinante de la estabilidad del producto.

Para determinar la existencia de esta transición de fase se ha realizado un estudio calorimétrico en el intervalo de temperaturas que abarcan las de almacenamiento de este trabajo tanto en orejones como en pasas.

En las figuras 5.80 y 5.81 se exponen los termogramas entre 0 y 50°C en el caso de los orejones y entre 0 y 60°C en el de las pasas, respectivamente. A la vista de estos gráficos observamos que se producen unas inflexiones que pueden corresponder a las transiciones de fase de segundo orden de algún componente de las muestras que afectará a las características de estabilidad del producto durante su almacenamiento. Estas inflexiones se identifican en los $(31,9 \pm 0,3)$ °C en los orejones y a $(32,3 \pm 0,7)$ °C en las pasas.

Se puede por tanto concluir de este estudio calorimétrico, que tal vez existan algunos componentes, tanto en las pasas como en los orejones, que experimentan transiciones de fase en el intervalo de temperaturas de interés en la manipulación o almacenamiento de este tipo de productos. Este hecho es importante para entender mejor los resultados de la evolución de los parámetros de las muestras analizados durante el almacenamiento, como por ejemplo es el caso de la textura y humedad, indicados anteriormente. Resulta pues aconsejable que la temperatura de almacenamiento de estos productos no supere los 30°C. Dada la composición de los productos estudiados, cabe pensar que esta transición vítrea observada se deba a los azúcares presentes.



Figura 5.80: Termograma por DSC correspondiente a muestras de orejones de albaricoque con velocidad de barrido de 5°C/min.



Figura 5.81: Termograma por DSC correspondiente a muestras de pasas con velocidad de barrido de 5°C/min.

5.9. <u>VIDA ÚTIL DE LOS OREJONES DE ALBARICOQUE Y DE LAS UVAS</u> <u>PASAS</u>

Los alimentos son perecederos por naturaleza. Durante el procesado y almacenamiento tienen lugar numerosos cambios que pueden afectar de manera negativa a la calidad del producto; así, después de un período de almacenamiento prolongado, algunos parámetros de calidad pueden alcanzar niveles no deseados. En ese instante el alimento se considera no apto para el consumo y se dice que ha alcanzado el final de su vida útil (Singh, 1994). En este apartado se analiza la vida útil de los orejones y las pasas objeto del estudio, en función de las condiciones de almacenamiento.

En primer lugar se ha de considerar el marco existente que establece las características mínimas de comercialización de estos productos. Existen publicadas unas

normas de calidad por parte del Codex Alimentarius para las uvas pasas (Codex, 1981a) y para los orejones de albaricoque (Codex, 1981b). Hay también un reglamento de la Comisión Europea (CE, 1999) que establece las características mínimas de comercialización de las pasas.

En el Anexo 10.14 se exponen de forma resumida estas normativas en los aspectos más relacionados con los parámetros analizados en este trabajo. Como puede observarse, no se fijan valores concretos para características tales como textura, color o contenido en azúcar. Por ello, para poder establecer la vida útil en las distintas condiciones de almacenamiento consideradas, se fija a continuación en la tabla 5.19 los valores extremos de los diferentes parámetros analizados en base a la aceptabilidad del alimento. Estos valores se fueron estableciendo, de acuerdo a sus propiedades organolépticas, a medida que se realizaban las distintas tomas de muestras y análisis a lo largo de todo el período de almacenamiento, mediante un grupo de catadores seleccionados con experiencia previa en el análisis sensorial, aunque no entrenados en el análisis de estos productos en concretos. En la tabla 5.19 no se especifican valores para el contenido en SO₂ ya que éstos dependen en gran parte de los valores de partida y lo más importante es que no superen los límites establecidos en las normativas anteriores, que son de 2000 mg/kg para orejones y 1500 mg/kg para pasas, muy superiores a los niveles iniciales de sulfitado en todos los casos. Tampoco se establecen valores para los azúcares, ya que la variación a lo largo del tiempo no ha sido muy grande; por otra parte, para la relación entre los contenidos de fructosa/glucosa que se ha analizado no parece práctico fijar unos niveles extremos, ya que lo más interesante en este caso parece ser analizar su evolución y no su valor absoluto.

Por otra parte, en ningún caso se detectó la aparición de deterioro por microorganismos, como cabría esperar al ser productos protegidos con SO_2 y con una a_w menor de 0,8; según Salunkhe (1973), por debajo de este nivel de a_w el alimento es poco susceptible al deterioro microbiano.

PARÁMETRO	OREJONES	PASAS	
a _w mín	0,57	0,57	
Humedad (% b.s.) mín	15	15	
Textura (N/cm ²) máx	50	-	
Coordenada L* máx	35	28	

Tabla 5.19: Características límites de aceptabilidad en pasas y orejones de albaricoque.

En base a las características fijadas en la tabla 5.19, se clasifican en la tabla 5.20 las distintas condiciones de envasado, en función del período de tiempo en el que se mantienen todos los parámetros analizados dentro de los límites de aceptación.

A la vista de los resultados expuestos en la tabla 5.20, se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Para minimizar los procesos de deterioro y alargar la vida útil de este tipo de alimentos se ha de realizar un tratamiento previo con el fin de sulfitar el producto hasta conseguir unos niveles elevados de contenido en SO₂.
- Para un contenido en SO₂ por debajo de 1000 ppm, si se desea conseguir una vida útil de 12 meses (de acuerdo con los valores de la tabla 5.19) para este tipo de alimentos, sería necesario realizar una conservación a una temperatura que no sobrepase los 25°C.

- Para un contenido en SO₂ por debajo de 1000 ppm, si se mantiene el producto a 35°C condiciones ambientales en países muy cálidos no se llegará a superar los 3 meses de vida útil. Esto podría estar relacionado con las transiciones de fase de segundo orden que parecen tener lugar en el intervalo de temperaturas entre 30 y 35°C.
- La atmósfera inicial de envasado de nitrógeno en vez de aire no mejora de forma evidente el proceso de conservación de este tipo de alimentos. Esto podría deberse a que al tratarse de atmósfera modificada, no controlada, tras los primeros meses del período de conservación la composición de la atmósfera interna es muy similar, con independencia de la atmósfera inicial de envasado.
- Al comparar la vida útil alcanzada en el caso de los orejones con la de las pasas, parece que éstas tengan una vida útil mayor. Esto podría estar relacionado con la mayor tasa de respiración que tienen los albaricoques frente a las uvas (Crisosto et al., 2003).
- El empleo de un envase de vidrio o de los diferentes tipos de films utilizados en este estudio, no parece determinante en la duración de la vida útil del producto. Así, dada las ventajas de los films respecto al vidrio, tales como bajo costo, funcionalidad, ligereza, etc, parece más interesante el uso de bandejas termoselladas con films poliméricos.

VIDA ÚTIL	OREJONES	PASAS	
(meses)	(Contenido en SO ₂ < 1000 ppm b.s.)	(Contenido en SO ₂ < 400 ppm b.s.)	
< 3	Botes de vidrio aire 35, 40°C Film PA/PP 20/50 aire 40°C Film PAO/PE 15/100 aire 25, 35°C Film PAO/PE 15/100 N ₂ 35°C Film PA/PP 20/75 aire 35°C	Botes de vidrio aire 35, 40°C Botes de vidrio N_2 40°C Film PA/PE 20/75 aire 40°C Film PA/PP 20/75 aire 35°C Film PA/PP 20/75 N_2 35°C Film PA/PE 20/70 aire 35°C	
3	Botes de vidrio aire 25°C		
6	Film PA/PP 20/75 aire 15, 25°C Film PA/PP 20/50 aire 25°C	Film PA/PE 20/75 aire 25°C	
9	Botes de vidrio aire 15°C		
12	Botes de vidrio aire 5°C Film PA/PP 20/50 aire 5, 15°C Film PAO/PE 15/100 aire 5, 15°C Film PAO/PE 15/100 N ₂ 5, 15, 25°C Film PA/PP 20/75 aire 5°C	Botes de vidrio aire 5, 15, 25°C Botes de vidrio N_2 5,15, 25°C Film PA/PE 20/75 aire 5, 15°C Film PA/PP 20/75 aire 5, 15, 25°C Film PA/PP 20/75 N_2 5, 15, 25°C Film PA/PE 20/70 aire 5, 15, 25°C	

 Tabla 5.20: Condiciones de envasado clasificadas según la extensión de la vida útil.

6.- CONCLUSIONES

Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos, las conclusiones que se extraen de este trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Las isotermas de equilibrio de albaricoques y pasas no son significativamente diferentes; tampoco se observan diferencias significativas al comparar las curvas obtenidas para albaricoques de distinto grado de madurez.
- Los tratamientos aplicados previamente al proceso de deshidratación parcial han resultado adecuados para la obtención de un producto apto tanto desde el punto de vista de su comercialización directa como de su conservación. En el caso de los albaricoques se realizó una inmersión en disolución de metabisulfito potásico al 3% a 40-49°C, seguida de inmersión en ácido acético al 1% a 25°C; en el caso de la uva se realizó una inmersión en disolución de hidróxido sódico al 0,6% a 100°C, luego en agua a 25°C, en disolución de metabisulfito potásico al 4% a 25°C y finalmente en ácido acético 1% a 25°C.
- Se han establecido una serie de controles físico-químicos adecuados para la comprobación de la evolución de la calidad de las muestras conservadas. Los parámetros controlados han sido humedad, contenido en SO₂, azúcares reductores, pérdida de peso, actividad de agua, color y textura (sólo orejones).
- Se ha observado que el contenido en SO₂ y la humedad de las muestras influyen de forma determinante en los demás parámetros analizados, por lo que han sido tratados con mayor profundidad. Del primero dependen en gran medida el color y la evolución de los azúcares; del segundo dependen principalmente la textura.
- Se ha desarrollo un modelo matemático, llegándose a obtener un sistema de dos ecuaciones diferenciales, que junto a unas condiciones iniciales y teniendo en cuenta las isotermas de equilibrio, permite simular de forma adecuada el proceso de pérdida de agua de las muestras durante el período de almacenamiento en las distintas condiciones experimentales estudiadas.
- La evolución del contenido en SO₂ parece responder a un modelo cinético de primer orden para procesos reversibles.

- El factor que más afecta en la variación del contenido de SO₂ es la temperatura de almacenamiento; así, cuanto mayor es ésta, mayor es el ritmo de pérdida del aditivo. Su evolución a diferentes temperaturas, para un determinado envase y atmósfera, parece seguir una relación del tipo Arrhenius, con valores medios para la energía de activación de 23 kcal/mol en los orejones y de 17 kcal/mol para las pasas. Frente a este factor, es mínima la influencia que puedan ejercer otros factores, especialmente cuanto más elevada es la temperatura de conservación.
- La evolución temporal tanto de la actividad de agua como de la humedad se ajustan bien a un modelo cinético de primer orden para procesos irreversibles.
- La evolución de la actividad de agua y de la humedad se ven fuertemente afectadas por la temperatura de almacenamiento, cuando la muestra se conserva en envase de film, produciéndose una disminución en sus valores a lo largo del tiempo, mayor cuanto más alta es la temperatura de almacenamiento. Esta relación no se observa en el envase de vidrio, donde a temperaturas elevadas se produce incluso un incremento en el contenido en humedad de las muestras. Esto puede explicarse por el desarrollo de procesos donde se genera agua como producto de reacción, tanto más cuanto mayor sea la temperatura, principalmente del tipo de las reacciones de Maillard.
- La pérdida de peso que se registra durante el proceso de conservación es atribuible en gran parte a la pérdida de humedad. Se observan las mayores disminuciones en el contenido en humedad en los envases de film, independientemente de la atmósfera de envasado y proporcionalmente al incremento de la temperatura.
- Al producirse en los envases de vidrio unas pérdidas de peso no explicables por las pérdidas de humedad - al ser una atmósfera cerrada que no admitiría tanta agua desde el alimento como peso perdido - hay que admitir que las pérdidas de peso también podrían ser causadas por pérdida de una serie de componentes volátiles que se van originando como consecuencia de los procesos de deterioro del alimento llevados a cabo durante el período de conservación.

- A medida que disminuye el contenido en agua de las muestras de orejones se produce un incremento significativo de los valores texturales. Así, en el caso de los films, el valor de la textura va aumentando a medida que aumenta la temperatura, al ir paralelamente disminuyendo la humedad. Para el vidrio, los valores permanecen constantes a las temperaturas más bajas y aumentan ligeramente a las temperaturas de conservación más altas, si bien el incremento es menor que el producido en los films.
- El hecho de que a las temperaturas de 35 y 40°C la humedad de las muestras conservadas en vidrio aumente y sin embargo los valores de textura incluso sufran un ligero incremento, puede deberse a la aparición de cambios en la estructura del producto por debajo de estas temperaturas de conservación.
- La coordenada de color L* resulta representativa de los cambios de color que sufren las muestras durante el período de almacenamiento, especialmente debidos a procesos de pardeamiento. Su evolución está muy ligada a la del contenido en SO₂, ya que al disminuir la concentración de este agente reductor, las muestras están expuestas con mayor facilidad a procesos de pardeamiento, produciéndose un oscurecimiento de las mismas. Como un aumento en la temperatura de almacenamiento conlleva una pérdida en el contenido en SO₂, paralelamente se origina una disminución en los valores de la coordenada L*.
- En el caso de los orejones, se ha encontrado una correlación entre el cociente fructosa/glucosa, contenido en SO₂ y la coordenada de color L*, debido al desarrollo de las reacciones de Maillard. Así, cuanto menor es el contenido en SO₂, los azúcares reaccionarán en mayor medida, aumentando la relación fructosa/glucosa en base a la mayor reactividad de la glucosa en los procesos de Maillard, que originan a su vez un pardeamiento de la muestra con la consiguiente disminución de la coordenada L*.
- En los envases con film, cuando la atmósfera de envasado inicialmente es nitrógeno, a todas las temperaturas se produce un incremento de la concentración de oxígeno durante las primeras semanas de conservación hasta llegar en todos los casos a un nivel de concentración similar al del exterior, es decir, al del aire. Cuanto mayor es la temperatura, antes se alcanza ese nivel de equilibrio. En lo

referente a la concentración de CO₂, los valores más elevados se alcanzan a las temperaturas de conservación más altas.

- La cantidad de muestra contenida en el interior de los envases no parece afectar a ninguno de los parámetros de calidad analizados.
- El análisis calorimétrico de las muestras de los albaricoques y uvas utilizados en este estudio, reflejan la existencia de transiciones de fase de segundo orden a unas temperaturas entre los 30 y 35°C.

7.- RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados del presente trabajo, pueden sugerirse las siguientes líneas de investigación futuras con el fin de completar y extender los resultados alcanzados:

- Estudiar la influencia de distintos niveles iniciales de SO₂ de las muestras así como de diferentes métodos de sulfitación en la evolución de los demás parámetros de calidad durante la conservación.
- Determinar los mecanismos de pérdida de SO₂ a distintas temperaturas de conservación, cuantificando la importancia de cada uno de ellos. Para ello se precisa de técnicas analíticas adecuadas que analicen de forma selectiva los distintos compuestos de azufre presentes según su combinación con los componentes del alimento.
- Analizar el efecto del grado de deshidratación inicial en la conservación del producto.
- Comprobar si utilizando distintos pretratamientos y temperaturas de secado se puede evitar la aparición del efecto "sugaring" en las pasas durante la conservación; este fenómeno perjudica la aceptación del producto hasta llegar a hacerlo no apto comercialmente.
- Verificar si el grado de madurez inicial de la fruta que se va a procesar tiene alguna influencia en la evolución de la calidad del producto deshidratado durante su conservación. Se puede proceder a realizar un experimento análogo al actual partiendo de fruta con dos grados de madurez extremos.
- Estudiar y cuantificar el tipo de reacciones que originan los fenómenos de pardeamiento en el período de conservación, poniendo especial atención a la influencia que puedan tener las distintas temperaturas de almacenamiento.
- Llevar a cabo un estudio similar al presente utilizando diferentes mezclas de gases en los envases de vidrio, incluyendo el CO₂, para comprobar cuál es la composición inicial que mejores resultados proporciona.
- Valorar el efecto que sobre los componentes nutritivos de este tipo de alimentos tiene la conservación en diferentes atmósferas de envasado, así como la influencia del envase en la evolución de la atmósfera.

- Comparar los resultados obtenidos mediante envases utilizados en este trabajo, vidrio y bandejas de polipropileno con film termosellado, con los que se obtendrían con bolsas de plástico amoldables al contenido y envasado al vacío.
- Profundizar en el estudio de la temperatura de transición vítrea, tratando de identificar los componentes y procesos implicados en esa transición.

8.- NOMENCLATURA

Nomenclatura

А	Área intercambio entre alimento y atmósfera interna recipiente	m^2
$A_{\rm F}$	Área del film	m^2
A	Factor preexponencial ecuación Arrhenius	
a*	Coordenada de color en el sistema CIELab	
a _w	Actividad de agua	
b*	Coordenada de color en el sistema CIELab	
С	Constante de Guggenheim (ec. GAB)	
С	Concentración de agua en la atmósfera interna del envase	kg/m ³
C_0	Concentración inicial de agua en la atmósfera interna del envase	kg/m ³
Ce	Concentración de eq. de agua en la interfase atmósfera-alimento	kg/m ³
C^{∞}	Concentración de agua en el ambiente exterior al recipiente	kg/m ³
C_A	Concentración del reactivo a tiempo t	kg/m ³
C_{Ao}	Concentración inicial del reactivo	kg/m ³
C _{Ae}	Concentración del reactivo en el equilibrio	kg/m ³
C_B	Concentración del producto a tiempo t	kg/m ³
c _p	Calor específico	J/kg K
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido	
E_a	Energía de activación	kcal/mol
Κ	Factor relativo al calor total de sorción multicapa (ec. GAB)	
k	Constante cinética de reacción	
K _C	Constante de equilibrio	
K^*_{C}	Factor preexponencial en la ecuación de Van´t Hoff	
k _c	Coeficiente de transferencia de materia	m/s
k_0	Constante generación agua por reacción de Maillard	kg/s
k_0	Constante cinética de reacción de orden cero	kg m ⁻³ s ⁻¹
\mathbf{k}_1	Constante cinética de reacción directa de primer orden	s ⁻¹
k´ı	Constante cinética de reacción inversa de primer orden	s ⁻¹
k_2	Constante cinética de reacción de segundo orden	$m^3 kg^{-1} s^{-1}$
L*	Coordenada de color en el sistema CIELab	
M_{SS}	Masa de sólido seco	kg
M_{SS0}	Masa de sólido seco inicial	kg
M_{W}	Masa de agua en el producto	kg

$m_{\rm v}$	Flujo de agua por unidad de área alimento		kg/m ² s
m _F	Flujo de agua a través del envase por unidad de área		kg/m ² s
n	Orden de reacción		
n_V	Número de kmoles de vapor de agua		kmol
Ρ´	Coeficiente transmisión de vapor a través del film		kg/m ² s
Ps	Presión de saturación	atm	
$P_{\rm V}$	Presión de vapor		atm
PM_{V}	Peso molecular del vapor de agua		18 kg/kmol
PA	Poliamida		
PP	Polipropileno		
PAO	Poliamida orientada		
PE	Polietileno		
PPO	Polifenoloxidasa		
Q_{st}	Calor isostérico		kJ/mol
q_{st}	Calor isostérico neto		kJ/mol
r	Velocidad de reacción		
R	Constante de los gases		8,31 J/mol K
Т	Temperatura		Κ
T_{g}	Temperatura de transición vítrea		Κ
TG	Termogravimetría		
t	Tiempo		S
V	Volumen atmósfera en el interior del recipiente		m ³
Х	Humedad del alimento en base seca		kg agua/kg s.s.
X_0	Humedad inicial del alimento en base seca		kg agua/kg s.s.
Xe	Humedad del alimento en el equilibrio en base seca (ec. G	AB)	kg agua/kg s.s.
X_{m}	Humedad de la monocapa en base seca (ec. GAB)		kg agua/kg s.s.
ΔH	Calor de reacción		J/mol
ΔH_{vap}	Entalpía de vaporización de agua		J/mol
φ	Humedad relativa en el interior del envase		

 φ_{∞} Humedad relativa en el exterior del envase

9.- BIBLIOGRAFÍA

- Abdelhaq, E. H. y Labuza, T.P. 1987. Air drying characteristics of apricots. J. Food Sci., 52, (2), 342-345, 360.
- Abdelhaq, E.H., Gourama, H., Uyttendaele, M. y Debevere, J. M. 1998. Effects of modified atmosphere packaging and preservatives on the shelf-life of high moisture prunes and raisins. *Int. J. Food Microbiol.*, **41**, (3), 177-184.
- Adams, J. B. 1991. Review: enzyme inactivation during heat processing of food-stuffs. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **26**, 1-20.
- Aguilera, J.M., Chirife, J., Flink, J.M. y Karel, M. 1975. Computer simulation of nonenzymatic browning during potato dehydration. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **8**, 128-133.
- Aguilera, J.M., Oppermann, K. y Sánchez, F. 1987. Kinetics of browning of sultana grapes. *J. Food Sci.*, **52**, (4), 990-993, 1025.
- Ahmed, J., Kaur, A. y Shivhare, U.S. 2002. Colour degradation kinetics of spinach, mustard leaves and mixed puree. *J. Food Sci.*, **67**, 1088-1091.
- Ahmed, J., Shivhare, U.S. y Singh, P. 2004. Colour kinetics and rheology of coriander leaf puree and storage characteristics of the paste. *Food Chem.*, **84**, 605-611.
- Alzamora, S.M., Chirife, J. y Voillaz, P. 1979. A simplified model for predicting the temperatures of foods during air dehydration. *J. Fd Technol.* **14**, 369-380.
- Ames, J.M. 1998. Applications of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chem.*, **62**, (4), 431-439.
- AOAC, 1990. Official method of analysis of the Association of Official Analytical Chemist N° 934.06. Arlington (USA).
- Aucejo, S. 2000. Estudio y caracterización del efecto de la humedad en las propiedades barrera de estructuras poliméricas hidrofílicas. Tesis doctoral. Universidad de Valencia.
- Ayranci, E., Ayranci, G. y Dogantan, Z. 1990. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *J. Food Sci.*, **55**, 1591-1593, 1625.
- Babsky, N.E., Toribio, J.L. y Lozano, J.E. 1986. Influence of storage on the composition of clarified apple juice concentrate. *J. Food Sci.*, **51**, (3), 564-567.
- Ballantyne, A., Stark, R. y Selman, J.D. 1988. Modified atmosphere packaging of broccoli florets. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **23**, 353-360.
- Barrett, D.M. 2002. Processing of horticultural crops. En *Postharvest technology of horticultural crops*, ed. A.A. Kader. University of California, Oakland, pp 465-479.

- Barron, F.H., Harte, B., Giacin, J., Hernández, R. y Segerlind, L. 1993. Finite element computer simulation of oxygen diffusion in packaged liquids. *Packaging Technol. Sci.*, **6**, 311-321.
- Barth, M.M., Kerbel, E.L., Perry, A.K. y Schmidt, S.J. 1993. Modified atmosphere packaging affects ascorbic acid, enzyme activity and market quality broccoli. *J. Food Sci.*, **58**, (2), 140-143.
- Bastrash, S., Makhlouf, J., Castaigne, F. y Willemot, C. 1993. Optimal controlled atmosphere conditions for storage of broccoli florets. J. Food Sci., 58, (2), 338-341, 360.
- Belarbi, A., Aymard, C., Meot, J.M., Themelin, A. y Reynes, M. 2000. Water desorption isotherms for eleven varieties of dates. *J. Food Engng.*, **43**, (2), 103-107.
- Bell, L.N., Fu, B. y Labuza, T.P. 1992. Criteria for experimental kinetic design and prediction of food shelf life. En Advances in food engineering, ed. R.P. Singh and M.A. Wirakartakusumah. CRC Press, Boca Raton, pp 539-559.
- Ben-Shalom, N., Plat, D., Levi, A. y Pinto, R. 1992. Influence of pH treatment on pectic substances and firmness of blanched carrots. *Food Chem.*, **44**, 251-254.
- Berna, A., Rosselló, C., Mulet, A. y Catalá, P. 1988. Deshidratación de alimentos por energía solar. I. Descripción de un prototipo experimental y ensayos exploratorios con zanahorias. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 28, (2), 241-250.
- Berna, A., Rosselló, C., Cañellas, J. y Mulet, A. 1991. Drying kinetics of Majorcan seedless grape variety. *Technology Today*, (3), 134-137.
- Bishov, S.J., Henick, A.S., Giffee, J.W., Nii, I.T., Prell, P.A. y Wolf, M. 1971. Quality and stability of some freeze-dried foods in "zero" oxygen headspace. *J. Food Sci.*, **36**, 532-535.
- Bolin, H.R. y Boyle, F.P. 1972. Effect of storage and processing on sulfur dioxide in preserved fruit. *Food Prod. Dev.*, **6**, (7), 82-84.
- Bolin, H.R. y Stafford, A.E. 1974. Effect of processing and storage on provitamin A and vitamin C in apricots. J. Food Sci., **39**, 1034-1036.
- Bolin, H.R. 1980. Relation of moisture to water activity in prunes and raisins. *J. Food Sci.*, **45**, 1190-1192.
- Bolin, H.R. y Jackson, R. 1985. Factors affecting sulfur dioxide binding in dried apples and apricots. *J. Food Proc. Pres.*, **9**, 25-34.
- Bolin, H.R., Steele, R.J. y Davis, E.G. 1985. Headspace sulfur dioxide and the storage of dried apples. J. Food Sci., 50, 1649-1651, 1671.
- Bolin, H.R. y Steele, R.J. 1987. Nonenzymatic browning in dried apples during storage. J. *Food Sci.*, **52**, (6), 1654-1657.

- Bolin, H.R. 1989. Composition of commercial U.S. and Turkish dried apricots. J. Food Composition and Analysis, 2, (1), 37-40.
- Bolin, H.R., Huxsoll, C.C. 1993. Partial drying of cut pears to improve freeze/thaw texture. *J. Food Sci.*, **58**, (2), 357-360.
- Brecht, J.K., Sabaa-Srur, A.U.O., Sargent, S.A. y Bender, R.J. 1993. Hypochlorite inhibition of enzymic browning of cut vegetables and fruits. *Acta Horticulturae*, 343, 341-344.
- Cameron, A.C., Talasila, P.C. y Joles, D.W. 1995. Predicting film permeability needs for modified atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. *HortScience*, **30**, (1), 25-34.
- Canet, W. y Espinosa, J. 1983. Influencia del proceso de congelación sobre la textura de vegetales. Efecto del escaldado y la velocidad de congelación sobre la textura de zanahoria. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, **23**, (4), 531-540.
- Canet, W., Gil M.J., Alique R. y Alonso J. 1991. Efecto de diferentes escaldados en la textura y contenido de ácido ascórbico de coles de Bruselas congeladas. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, **31**, (1), 46-55.
- Cañellas, J., Rosselló, C., Simal, S., Soler, L. y Mulet, A. 1993. Storage conditions affect quality of raisins. *J. Food Sci.*, **58**, (4), 805-809.
- Carbonell, J.V., Piñaga, F., Miguel, J.J. y Peña, J. 1981. Deshidratación de alimentos por energía solar. I. Funcionamiento del secadero con almacenamiento de energía en lecho adsorbente y selección de sustancias adsorbentes. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 21, (3), 395-410.
- Cardelli, C. y Labuza, T.P. 2001. Application of Weibull hazard analysis to the determination of the shelf life of roasted and ground coffee. *Lebensm.-Wiss. U.- Technol.*, **34**, (5), 273-278.
- Cardelli, C. y Labuza, T.P. 2003. Predicting algorithms for oxygen uptake and shelf life of dry foods and the application to coffee. http://www.fsci.umn.edu/Ted_Labuza/PDF_files/papers/CoffeeAlgoritms.pdf
- Carlin, F., Nguyen-The, C., Hilbert, G. y Chambroy, Y. 1990. Modified atmosphere packaging of fresh, "ready-to-use" grated carrots in polymeric films. J. Food Sci., 55, (4), 1033-1038.
- Castillo, M.D., Martínez, E.J., González, H.H.L., Pacin, A.M. y Resnik, S.L. 2003. Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black beans varieties. *J. Food Engng.*, **60**, 343-348.
- Catalá, R. y Gavara, R. 1996. Review: Alternative high barrier polymers for food packaging. *Food Sci. and Technol. Intern.* **2**, 281-291.

CDTI 1993. Cuadernos del CDTI. Memorias. Ministerio de Industria, 202-228.

- CE 1999. Reglamento (CE) Nº 1666/1999 de la Comisión. En Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L 197, 32-35, Bruselas.
- Chen, X.D. 1998. A temperature dependence function of equilibrium sorption isotherms established by a reaction engineering approach. J. Food Engng., **37**, 259-269.
- Chirife, J. 1983. Fundamentals of drying mechanism during air dehydration of foods. pp. 73-102. En *Advances in drying I*, ed. A.S. Mujumdar. Hemisphere Publishing Corp., New York.
- Church, N. 1994. Developments in modified-atmosphere packaging and related technologies. *Trends Food Sci. Technol.*, **5**, (11), 345-352.
- Clydesdale, F.M. 1998. Color: origin, stability, measurement and quality. En *Food storage stability*, ed. I.A. Taub and R.P. Singh. CRC Press, Boca Raton, 175-190.
- Codex, 1981a. Norma del Codex para las uvas pasas. Codex Stan 67-1981.
- Codex, 1981b. Norma del Codex para los albaricoques secos. Codex Stan 130-1981.
- Costell, E. 1992. Influencia del envase en la aceptabilidad de los alimentos. Métodos sensoriales. *Rev. Esp. Cienc. Tecnol. Aliment.* **32**, (5), 493-507.
- Crank, J. 1975. The mathematics of diffusion. 2nd. Edition. Clarendon Press. Oxford.
- Crisosto, C.H., Mitcham, E.J. y Kader, A.A. 2003. Recommendations for Maintaining Postharvest Quality. *http://postharvest.ucdavis.edu/Produce/Producefacts*
- Danehy, J.P. 1986. Maillard reactions: nonenzymatic browning in food systems with special reference to the development of flavor. *Advances in food research*, **30**, 77-138.
- Davis, E.G., McBean, D.McG., Rooney, M.L. y Gipps, P.G. 1973. Mechanisms of sulphur dioxide loss from dried fruits in flexible films. *J. Fd Technol.*, **8**, 391-405.
- Davis, E.G., McBean, D.McG. y Rooney, M.L. 1975. Packaging foods that contain sulphur dioxide. *CSIRO Fd Res. Q.*, **35**, 57-62.
- Debeaufort, F., Martin-Polo, M. y Voilley, A. 1993. Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. *J. Food Sci.*, **58**, (2), 426-434.
- Del Nobile, M.A. 2001. Packaging design for potato chips. J. Food Engng., 47, (3), 211-215.
- DeVries, J.W., Ge, H., Ebert, F.J. y Magnuson, J.M. 1986. Analysis for total sulfite in foods by using rapid distillation followed by redox titration. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 69, (5), 827-830.

- Di Matteo, M., Cinquanta, L., Galiero, G. y Crescitelli, S. 2000. Effect of a novel physical pretreatment process on the drying kinetics of seedless grapes. *J. Food Engng.*, **46**, (2), 83-89.
- Eissen, W., Mühlbauer, W. y Kutzbach, H.D. 1985. Solar drying of grapes. Drying Technology, 3, (1), 63-74.
- Escardino, A. 2000. Ingeniería de los reactores químicos. Notas de clase. Ed. Universidad Jaime I, Castellón.
- Escardino, A. y Berna, A. 2003. Introducció a l'enginyeria dels reactors químics. Ed. Universitat de València.
- Femenía, A., Sánchez, E.S., Simal S. y Rosselló, C. 1998. Effects of drying pretreatments on the cell wall composition of grapes tissues. J. Agric. Food Chem., 46, (1), 271-276.
- Femenía, A., Sánchez, E.S., Simal S. y Rosselló, C. 1999. Effect of temperature on the cell wall composition of raisins during storage under a modified atmosphere. *European Food Research and Technology*, **209**, (3-4), 272-276.
- Fernandes, L.I. y McLellan, M.R. 1992. Packaging effects on applesauce in multilayer polymeric films and glass. J. Food Sci., 57, (3), 671-674.
- Fernández-Salguero, J. y Gómez, R. 1992. Aportación al estudio de los alimentos españoles de humedad baja. *Alimentaria*, 83-85.
- Fishman, S., Rodov, V., Peretz, J. y Ben-Yehoshua, S. 1995. Model for gas exchange dynamics in modified-atmosphere packages of fruits and vegetables. J. Food Sci., 60, (5), 1078-1083, 1087.
- Fishman, S., Rodov, V. y Ben-Yehoshua, S. 1996. Mathematical model for perforation effect on oxygen and water vapor dynamics in modified-atmosphere packages. *J. Food Sci.*, **61**, (5), 956-961.
- Floros, J.D. y Chinnan, M.S. 1990. Difusion phenomena during chemical (NaOH) peeling of tomatoes. J. Food Sci., 55, (2), 552-553.
- Fogler, H.S. 1999. *Elements of chemical reaction engineering*. 3^a Ed., Prentice Hall. New Jersey (USA).
- García-Reverter, J. 1996. *Deshidratación de vegetales por aire caliente: efecto de la contracción y la porosidad en el secado de la coliflor*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- García-Reverter, J., Bourne, M.C. y Mulet, A. 1994. Low temperature blanching affects firmness and rehydration of dried cauliflower florets. *J. Food Sci.*, **59**, (6), 1181-1183.

- Gee, M. 1980. Some flavor and color changes during low temperature dehydration of grapes. J. Food Sci., 45, 146-147.
- Gekas, V. 1992. Transport phenomena of foods and biological materials. CRC Press, Boca Raton.
- Gerschenson, L.N., Alzamora, S.M. y Chirife, J. 1986. Kinetics of sorbic acid loss during storage of peaches preserved by combined factors. *J. Fd Technol.*, **21**, 517-519.
- Ghena, N., Ceausescu, M.E., Bogdan, M., Ionescu, L., Burloi, N. y Panait, E. 1978. Studies on the maintenance of apricot quality under refrigeration and modified atmosphere conditions. *Acta Horticulturae*, **85**, 343-351.
- Giovannoni, J. 2001. Molecular biology of fruit maturation and ripening. *Annual Review of Plant Physiology and Molecular Biology*, **52**, 725-749.
- Goldade, V. A., Aleshkevich, E.N., Bezrukov, S.S., Pinchuk, L. S., Rechits, G.V. y Kestelman, V.N. 1995. Polymeric packaging film for food products. *Packaging Technol. Sci.*, 8, 149-158.
- Goddard, M.R. 1994. The storage of thermally processed foods in containers other than cans. En *Shelf life evaluation of foods*, ed. C.M.D. Man and A.A. Jones. Blackie Academic & Professional, London, pp 256-574.
- Gordon, J. y Davis, E.A. 1998. Biochemical processes: carbohydrate instability. En *Food* storage stability, ed. I.A. Taub and R.P. Singh. CRC Press, Boca Raton, pp 105-124.
- GraphPad Instat Version 2.02. 1993. GraphPad Software.
- Greenspan, L. 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueos solutions. J. of Research of the National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry, 81, A(1), 89-96.
- Guerrero, L. y Núñez, M.J. 1991. El proceso de secado en los alimentos. *Alimentación, equipos y tecnología*, Diciembre, 111-115.
- Gunawan, M.I. y Barringer, S.A. 2000. Green colour degradation of blanched broccoli (*Brassica Oleracea*) due to acid and microbial growth. J. Food Processing and Preservation, 24, 253-263.
- Ha, Y.D. y Lee, M.O. 1988. Some properties of polyphenol oxidase from potatoes (Solanum tuberosum) and inhibition of this enzyme system by sulphites. *Journal of the Korean Society of Food and Nutrition*, **17**, (3), 198-204.
- Haard, N.F. 1998. Foods as cellular systems: impact on quality and preservation. En *Food storage stability*, ed. I.A. Taub and R.P. Singh. CRC Press, Boca Raton, pp 39-74.

- Harel, S., Kranner, J., Juven, B.J. y Golan, R. 1978. Long-term preservation of highmoisture dried apricots with and without chemical preservatives. *Lebensm.-Wiss.* U.-Technol., 11, (4), 219-221.
- Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S., Ho, J.C. y Teng, A.B.W. 1991. Drying characteristics of tomatoes. J. Food Engng., 14, 259-268.
- Hayashi, T. y Namiki, M. 1985. Role of sugar fragmentation in the Maillard reaction. Cap.
 3. En Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems, ed. M. Fujimaki, M. Namiki y H. Kato. Elsevier, Tokio, pp 29-38.
- Hernández, R.J. y Giacin, J.R. 1998. Factors affecting permeation, sorption and migration processes in package-product system. En *Food storage stability*, ed. I.A. Taub and R.P. Singh. CRC Press, Boca Raton, pp 269-329.
- Hodge, J.E. 1953. Chemistry of browning reactions in model systems. J. Agric. Food Chem., 1, 928-943.
- Howard, L.R., Yoo, K.S., Pike, L.M. y Miller, G.H. 1994. Quality changes in diced onions stored in film packages. J. Food Sci., 59, (1), 110-112, 117.
- Hung, T.V., Liu, L.H., Black, R.G. y Trewhella, M.A. 1993. Water absorption in chickpea (*C. arietinum*) and field pea (*P. sativum*) cultivars using the Peleg model. *J. Food Sci.*, **58**, (4), 848-852.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. 1982. Handbook of food isotherms: water sorption parameters for food and food components. Academic Press, New York.
- INSHT 1999. Fichas Internacionales de Seguridad Química. http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspnsyn.htm
- Jacxsens, L., Devlieghere, F., De Rudder, T. y Debevere, J. 2000. Designing equilibrium modified atmosphere packages for fresh-cut vegetables subjected to changes in temperature. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **33**, (3), 178-187.
- Jaime, M.P. 2002. Intercambio gaseoso en la conservación de productos vegetales en atmósferas protectoras. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Jayaraman, K.S. y Das Gupta, D.K. 1992. Dehydration of fruits and vegetables: recent developments in principles and techniques. *Drying Technology*, **10**, (1), 1-50.
- Jenkins, W.A. y Harrington, J.P. (Ed.) 1991. *Packaging foods with plastics*. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster (USA).
- Johnson J.R., Braddock, R.J. y Chen, C.S. 1995. Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: experimental rate constants. J. *Food Sci.*, **48**, 1617-1621.

- Joubert, E., Wium, G.L. y Sadie, A. 2001. Effect of temperature and fruit-moisture content on discolouration of dried, sulphured Bon Chretien pears during storage. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **36**, (1), 99-105.
- Kader, A.A., Zagory, D. y Kerbel, E.L. 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **28**, (1), 1-30.
- Kader, A.A. 1992. Atmósferas modificadas durante el transporte y almacenamiento de frutas y hortalizas frescas. *Alimentación, equipos y tecnología*, Junio, 94-101.
- Kader, A.A. 2002. Postharvest biology and technology: an overview. En *Postharvest technology of horticultural crops*, ed. A.A. Kader. University of California, Oakland, pp 39-47.
- Kader, A.A., Mitcham, E.J. y Crisosto C.H. 2002. Dried fruits and nuts: recomendations for mantaining postharvest quality. http://rics.ucdavis.edu/postharvest2/Produce/ProduceFacts/Fruit/Driedfruit.shtml.
- Kanawade, V.L. y Narain, M. 1993. Effect of pre-treatment and drying air temperature on quality of peas dehydrated in fluidized bed dryer. J. Food Sci. Technol. **30**, (2), 118-120.
- Karel, M. 1984. Environmental effects on chemical changes in foods. *Food Technol.* **38**, (3), 51.
- Khalloufi, S., El Maslouhi, Y. y Ratti, C. 2000. Matematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *J. Food Sci.*, **65**, (5), 842-848.
- Khedkar, D.M. y Roy, S.K. 1983. Absorption and retention of sulphur-dioxide in raw mango slices during drying and dehydration. *J. Food Sci. and Technol.*, **20**, Jan./Feb., 38-39.
- Khedkar, D.M. y Roy, S.K. 1989. Storage studies in dried and dehydrated raw mango slices. *Acta Horticulturae*, **231**, 721-730.
- Kluter, R.A., Nattress, D.T., Dunne, C.P. y Popper, R.D. 1994. Shelf life evaluation of cling peaches in retort pouches. *J. Food Sci.*, **59**, (4), 849-854, 865.
- Koelsch, C. 1994. Edible water vapor barriers: properties and promise. *Trends Food Sci. Technol.*, **5**, March, 76-81.
- Konopacka, D. y Plocharski, W.J. 2001. Effect of raw material storage time on the quality of apples chips. *Drying Technology*, **19**, (3-4), 559-570.
- Labuza, T.P. 1973. Effects of dehydration and storage. Food Technol., January, 20-26, 51.
- Labuza, T.P. y Hyman, C.R. 1998. Moisture migration and control in muti-domain foods. *Trends Food Sci. Technol.*, **9**, 47-55.
- Labuza, T.P. 2003a. Accelerated shelf life testing.

http://fscn.che.umn.edu/Ted_Labuza/PDF_files/Presentations/ASLT.pdf

- Labuza, T.P. 2003b. Literature review on water activity and glass transition. http://www.fsci.umn.edu/Ted_Labuza/PDF_files/Papers/Aw_and_Glass_Transition . PDF
- Ladania, M.S. y Dhillon, B.S. 1989. Effect of packaging and in-package SO₂ generators on shelf life of perlette grapes at ambient and refrigerated conditions. *J. Food Sci. Technol.* **26**, (1), 4-7.
- Laguado, N., Rendiles, E., Marín, M., Arenas, L. y Castro, C. 1999. Crecimiento de frutos de guayabo (Psidium guajava L.) del tipo criolla roja. Etapa I. *Rev. Fac. Agron.* (*LUZ*), **16**, (1), 30-35.
- Lee, C.Y., Bourne, M.C. y Van Buren, J.P. 1979. Effect of blanching treatments on the firmness of carrots. J. Food Sci., 44, (2), 615-616.
- Lee, D.S., Haggar, P.E., Lee, J. y Yam, K.L. 1991. Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics. J. Food Sci., 56, (6), 1580-1585.
- Lee, H.S. y Nagy, S. 1988. Quality changes and nonenzymic browning intermediates in grapefruit juice during storage. *J. Food Sci.*, **53**, (1), 168-172, 180.
- Lee, L., Arul, A., Lencki, R. y Castaigne, F. 1995. A review on modified atmosphere packaging and preservation of fresh fruits and vegetables: physiological basis and practical aspects. Part I. *Packag. Tecnol. Sci.*, **8**, 315-331.
- Lewicki, P.P. 1998. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. J. *Food Process Engineering*, **21**, 127-144.
- Lievonen, S.M., Laaksonen, T.J. y Roos, Y.H. 1998. Glass transition and reaction rates: nonenzymatic browning in glassy and liquid systems. J. Agric. Food Chem., 46, 2778-2784.
- Lievonen, S.M. y Roos, Y.H. 2003. Comparison of dielectric properties and non-enzymatic browning kinetics around glass transition. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **4**, 297-305.
- Lockhart, H.E. 1997. A paradigm for packaging. Packag. Technol. Sci., 10, 237-252.
- López, A., Wood, C.B. y Boyd, E.N. 1976. Changes in some monocarbonyl classes during processing and storage of sweet potato flakes. *J. Food Sci.*, **41**, 524-527.
- Lozano de González, P.G., Barret, D., Wrolstad, R.E. y Durst, R.W. 1993. Enzymatic browning inhibited in fresh and dried apple rings by pineapple juice. *J. Food Sci.*, **58**, (2), 399-404.

- Ma, S., Silva, J.L., Hearnsberger, J.O. y Garner, J.O. 1992. Prevention of enzymatic darkening in frozen sweet potatoes [Ipomoea batatas (L.) Lam.] by water blanching: relationship among darkening, phenols and polyphenol oxidase activity. J. Agric. Food Chem., 40, 864-867.
- Madarro, A., Piñaga, F., Carbonell, J.V. y Peña, J.L. 1981. Deshidratación de frutas y hortalizas con aire ambiente. I. Ensayos exploratorios con zanahorias. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, **21**, (4), 525-533.
- Marsh, K. S. 2001. Looking at packaging in a new way to reduce food losses. *Food Technol.* 55, (2), 48-52.
- Maskan, M. y Gögüs, F. 1998. Sorption isotherms and drying characteristics of mulberry (*Morus alba*). J. Food Engng., **37**, 437-449.
- Mazza, G. 1983. Dehydration of carrots: effects of pre-drying treatments on moisture transport and product quality. *J. Fd Technol.* **18**, 113-123.
- McBean, D.McG., Johnson, A.A. y Pitt, J.I. 1964. The absorption of sulfur dioxide by fruit tissue. *J. Food Sci.*, **29**, (3), 257-265.
- McDaniel, M.R., Lederer, C.L., Flores, J.H. y Heatherbell, D.A. 1990. Effect of sulphur dioxide and storage temperature on the sensory properties of clarified apple juice. *J. Food Sci.*, **55**, (3), 728-730,745.
- McLaughlin, C.P. y Magee, T.R.A. 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Engng.*, **35**, 267-280.
- Microsoft Excel 97. 1997. Manual del ususario. Microsoft Corporation.
- Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1983. Dynamic optimization of dehydration processes: minimizing browning in dehydration of potatoes. *J. Food Sci.*, **48**, 1617-1621.
- Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1984a. Optimization of nutrient retention during processing: ascorbic acid in potato dehydration. J. Food Sci., 49, 1262-1266.
- Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1984b. A dynamic test for kinetic models of chemical changes during processing: ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes. *J. Food Sci.*, **49**, 1267-1270, 1274.
- Mizrahi, S., Labuza, T.P. y Karel, M. 1970. Feasibility of accelerated tests for browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.*, **35**, 804-807.
- Mohamed, S. y Hussein, R. 1994. Effect of low temperature blanching, cysteine-HCl, Nacetyl-L-cysteine, Na metabisulphite and drying temperatures on the firmness and nutrient content of dried carrots. J. Food Processing and Preservation, 18, 343-348.
- Mulet, A. 1994. Drying modelling and water diffusivity in carrots and potatoes. J. Food Engng., 22, 329-348.

- Mulet, A., Berna, A. y Rosselló, C. 1989. Drying of carrots I. Drying models. Drying Technology, 7, (3), 537-557.
- Nielsen, T.J., Jägerstad, I.M., Öste, R.E. y Wesslén, B.O. 1992. Comparative absorption of low molecular aroma compounds into commonly used food packaging polymer films. J. Food Sci., 57, (2), 490-492.
- Nijhuis, H.H., Torringa, E., Luyten, H., René, F., Jones, P., Funebo, T. y Ohlsson, T. 1996. Research needs and opportunities in the dry conservation of fruits and vegetables. *Drying Technology*, **14**, (6), 1429-1457.
- Núñez, J.M. y Laencina, J. 1990. Reacciones de Maillard en alimentos. *Alimentación, equipos y tecnología*, Abril, 103-109.
- Núñez, J.M., Laencina, J., Guzmán, G. y De Godos, A.M. 1990. Inhibición del pardeamiento de zumo concentrado de limón por dióxido de azufre. *Alimentación, equipos y tecnología*, Diciembre, 105-108.
- Pala, M., Mahmutoglu, T. y Saygi, B. 1996. Effect of pretreatments on the quality of openair and solar dried apricots. *Nahrung.*, **40**, (3), 137-141.
- Quintero-Ramos, A., Bourne, M.C. y Anzaldúa-Morales, A. 1992. Texture and rehydration of dehydrated carrots as affected by low temperature blanching. J. Food Sci., 57, (5), 1127-1128, 1139.
- Ramírez-Jiménez, A., Guerra-Hernández, E. y García-Villanova, B. 2003. Evolution of nonenzymatic browning during storage of infant rice cereal. *Food Chem.*, **83**, 219-225.
- Raman, R. 1985. Chemical Process Computations. Elsevier Editorial. London.
- Richardson, K.C. 1976. Shelf life of packaged foods. CSIRO Fd Res. Q., 36, 1-7.
- Risbo, J. 2003. The dynamics of moisture migration in packaged multi-component food systems I: shelf life predictions for a cereal-raisin system. *J. Food Engng.*, **58**, (3), 239-246.
- Rizvi, A.F. y Tong, C.H. 1997. Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. J. Food Sci., 62, (1), 1-7.
- Roberts, A.C. y McWeeny, D.J. 1972. The uses of sulphur dioxide in the food industry. *J. Fd Technol.*, **7**, 221-238.
- Rocha, T., Lebert, A. y Marty-Audouin, C. 1993. Effect of pretreatments and drying conditions on drying rate and colour retention of Basil (Ocimum basilicum). *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 26, (5), 456-463.
- Rodríguez, N. y Zaritzky, N.E. 1986. Modeling of sulfur dioxide uptake in pre-peeled potatoes of different geometrical shapes. J. Food Sci. 51, (3), 618-622.

- Rodríguez, M. 1994. Envasado bajo atmósfera protectora. *Alimentación, equipos y tecnología*, Enero-Febrero, 43-49.
- Romero, R. y Zúnica, L. 1993. Estadística. Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Roos, Y.H. 2000. Glass transition. http://www.ucc.ie/acad/departments/foodtech/3.PDF
- Roos, Y.H. y Karel, M. 1991. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *J. Food Sci.* **56**, (1), 38-43.
- Rosselló, C., Berna, A., Santiesteban, I., Cañellas, J. y Mulet, A. 1989. Effects of dipping time, concentration and pH values of the bisulfite in the apricots. 5th International Congress on Engineering and Food, Colonia.
- Rosselló, C., Cañellas, J., Mulet, A. y Berna, A. 1990. Utilización de secaderos solares para la deshidratación de albaricoque. *Fruticultura Profesional.* **30**, 114-118.
- Rosselló, C., Cañellas, J., Santiesteban, I. y Mulet, A. 1993. Simulation of the absorption process of sulphur dioxide in apricots. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **26**, (4), 322-328.
- Rosselló, C., Mulet, A., Simal, S., Torres, A. y Cañellas, J. 1994. Quality of dried apricots: effect of storage temperature, light and SO₂ content. *J. Sci. Food Agric.* **65**, 121-124.
- Rossello, C., Simal, S., Sanjuán, N. y Mulet, A. 1997. Nonisotropic mass transfer model for green bean drying. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, (2), 337-342.
- Saguy, I. y Karel, M. 1980. Modeling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technol.*, February, 78-85.
- Salunkhe, D.K., Do, J.Y. y Bolin, H.R. 1973. Developments in technology and nutritive value of dehydrated fruits, vegetables and their products. *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, November, 153-192.
- Samaniego-Esguerra, C.M., Boag, I.F. y Robertson, G.L. 1991a. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *J. Food Engng.*, **13**, 115-133.
- Samaniego-Esguerra, C.M., Boag, I.F. y Robertson, G.L. 1991b. Kinetics of quality deterioration in dried onions and green beans as a function of temperature and water activity. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **24**, (1), 53-58.
- Sánchez, E.S., Sanjuán, N., Simal, S. y Rosselló, C. 1997. Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat of desorption for potato. J. Sci. Food Agric. 74, 57-63.

- Sánchez del Ángel, S., Moreno, E. y Valdivia, M.A. 2003. Study of denaturation of corn proteins during storage using differential scanning calorimetry. *Food Chem.*, **83**, 531-540.
- Sanjuán, N., Bon, J., Bermejo, M.V., Tarrazó, J. y Mulet, A. 1996. Influencia de las condiciones de almacenamiento en la calidad de orejones de albaricoques deshidratados. En Anales del I Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, ed. E. Ortega, E. Parada y P. Fito, Tomo II, pp 312-318.
- Sanjuán, N. 1998. Influencia de las condiciones de proceso y almacenamiento en la calidad del bróculi deshidratado. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Santamaría, J.M., Herguido, J., Menéndez, M.A. y Monzón, A. 1999. Ingeniería de reactores. Ed. Síntesis, Madrid.
- Sapers, G.M. 1993. Browning of foods: control by sulfites, antioxidants and other means. *Food Technol.*, October, 75-84.
- Sapru, V. y Labuza, T. 1996. Moisture transfer simulation in packaged cereal-fruit systems. *J. Food Engng.*, **27**, 45-61.
- Savoie, E., Gagnon, J.C., Doyon, G. J. y Brunet, F. 1993. Evaluation of the ethylene permeability of polyvinyl chloride (PVC). *Packaging Tecnol. Sci.*, **6**, 195-202.
- Sayavedra-Soto, L.A. y Montgomery, M.W. 1988. Response contour diagrams to describe effects of moisture, storage temperature and sulfur dioxide on color of dried apples. *J. Food Sci.*, **53**, (2), 643-644.
- Schuchmann, H., Roy, I. y Peleg, M. 1990. Empirical models for moisture sorption isotherms at very high water activities. J. Food Sci., 55, 759-762.
- Seow, C.C., Vasanti Nair, C.K. y Lee, B.S. 1995. Effects of processing on textural properties of food phytosystems. En *Food preservation by moisture control: fundamentals and applications*, ed. G.V. Barbosa-Cánovas & J. Welti-Chanes. ISOPOW practicum II, pp 697-728.
- Sereno, A.M., Sá, M.M. y Figueiredo, A.M. 1998. Glass transitions and state diagrams for freeze-dried and osmotically dehydrated apple. 11th International Drying Symposium, Halkidiki (Greece).
- Simal, S., Berna, A., Mulet, A. y Rosselló, C. 1993. A method for the calculation of heat transfer coefficient in potato drying. *J. Sci. Food Agric.* **63**, 365-367.
- Simal, S., Sánchez, E., Femenía, A. y Rosselló, C. 1997. Effects of gas composition and packaging material on dehydrated apricot quality. En *Engineering and food*, Vol II, ed. Jowitt. Sheffield Academic Press. pp 25-28.
- Simal, S., Sánchez, E.S., Benedito, J. y Rosselló, C. 1999. Effect of temperature and gas composition on the shelf-life of dehydrated apricots. *Food Sci. Technol. Int.* 5, (5), 377-383.

- Simal, S., Femenía, A., Llull, P. y Rosselló, C. 2000. Dehydration of aloe vera: simulation of drying curves and evaluation of functional properties. *J. Food Engng.*, **43**, 109-114.
- Simpson, R., Almonacid, S. y Acebedo, C. 2001. Development of a mathematical model for MAP systems applied to nonrespiring foods. *J. Food Sci.*, **66**, (4), 561-567.
- Simpson, R., Almonacid, S., Acebedo, C. y Cortes, C. 2004. Simultaneous heat and mass transfer applied to non-respiring foods packed in modified atmosphere. *J. Food Engng.*, **61**, 279-286.
- Singh, R.P. 1994. Scientific principles of shelf life evaluation. En Shelf life evaluation of foods, ed. C.M.D. Man and A.A. Jones. Blackie Academic & Professional, London, pp 3-26.
- Singh, R.P., Lund, D.B. y Buelow, F.H. 1980. Storage stability of intermediate moisture apples: kinetics of quality change. J. Food Sci., 48, 939-944.
- Speck, P., Escher, F. y Solms, J. 1977. Effect of salt pretreatment on quality and storage stability of air-dried carrots. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **10**, 308-313.
- Stafford, A.E. y Bolin, H.R. 1972. Improves fruit resulfuring. *Food Engng.*, November, 128-130.
- Stafford, A.E., Bolin, H.R. y Mackey, B.E. 1972. Absorption of aqueous bisulfite by apricots. J. Food Sci., 37, 941-943.
- Stanley, D.W., Bourne, M.C., Stone, A.P. y Wismer, W.V. 1995. Low temperature blanching effects on chemistry, firmness and structure of canned green beans and carrots. *J. Food Sci.*, **60**, (2), 327-333.
- Steinbuch, E. 1976. Improvement of texture of frozen vegetables by stepwise blanching treatments. J. Fd Technol., **11**, 313-315.
- Swanson, M.A. 2000. Drying fruits and vegetables. Ed. Pacific Northwest Extension Publications. University of Idaho (USA).
- Taylor, S.T., Higley, N.A. y Bush, R.K. 1986. Sulfites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity and hypersensitivity. *Advances in food research*, **30**, pp 1-76.
- Toribio, J.L. y Lozano, J.E. 1984. Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. *J. Food Sci.*, **49**, 889-892.
- Treybal, R.E. 1980. Operaciones de transferencia de masa. McGraw Hill. Mexico.
- Tsami, E. 1991. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. J. Food Engng., 14, 327-335.

- Tulasidas, T.N., Raghavan, G.S.V. y Mujumdar, A.S. 1995a. Microwave drying of grapes in a single mode cavity at 2450 MHz-I: Drying kinetics. *Drying Technology*, 13, (8&9), 1949-1971.
- Tulasidas, T.N., Raghavan, G.S.V. y Mujumdar, A.S. 1995b. Microwave drying of grapes in a single mode cavity at 2450 MHz - I: Quality and energy aspects. *Drying Technology*, 13, (8&9), 1973-1992.
- Valero, E., Varón, R. y García-Carmona, F. 1992. Kinetic study of the effect of metabisulfite on polyphenol oxidase. J. Agric. Food Chem., 40, 904-908.
- Van Buren, J.P. 1979. The chemistry of the texture in fruits and vegetables. *J. Texture Studies.*, **10**, 1-23.
- Van Willige, R.W.G. 2002. Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials. Tesis doctoral. Universidad de Wageningen, The Netherlands.
- Vega-Mercado, H. y Barbosa-Cánovas, G.V. 1989. Modelling of the sorption kinetics and the browning reaction of freeze-dried pineapple pulp. En *Engineering and Food*, Vol. 1, ed. W.E.L. Spiess and H. Schubert. Elsevier. New York, p. 593.
- Verlinden, B.E., De Barsy, T., De Baerdemaeker, J. y Deltour, R. 1996. Modelling the mechanical and histological properties of carrot tissue during cooking in relation to texture and cell wall changes. *J. Texture Stu.* **27**, (1), 15-28.
- Verlinden, B.E. y De Baerdemaeker, J. 1997. Modeling low temperature blanched carrot firmness based on heat induced processes and enzyme activity. *J. Food Sci.*, **62**, (2) 213-218, 229.
- Villota, R., Saguy, I. y Karel, M. 1980. An equation correlating shelf life of dehydrated vegetable products with storage conditions. *J. Food Sci.*, **45**, 398-399, 401.
- Villota, R. y Hawkes, J.G. 1992. Reaction kinetics in food systems. En *Handbook of food engineering*, ed. D.R. Heldman and D.B. Lund. Marcel Dekker, New York, pp 39-144.
- Wang, N. y Brennan, I.G. 1992. Effect of water binding on the drying behaviour of potato. En *Drying '92*, ed. A.S. Mujumdar. Elsevier, Amsterdam, pp 1350-1359.
- Wedzicha, B.L. (Ed.) 1984. *Chemistry of Sulphur Dioxide in Foods*. Elsevier App. Sci. Pu. London.
- Wedzicha, B.L. 1987. Review: Chemistry of sulphur dioxide in vegetable dehydration. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **22**, 433-450.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L. y Jung, G. 1985. Sorption isotherms and water activity of food materials. Elsevier, New York.
- Yahia, E.M. y Carrillo-López, A. 1993. Responses of avocado fruit to insecticidal O₂ and CO₂ atmospheres. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **26**, 307-311.

- Yamauchi, N. y Watada, A.E. 1993. Pigment changes in parsley leaves during storage in controlled or ethylene containing atmosphere. J. Food Sci., 58, (3), 616-618, 637.
- Yang, T.C.S. 1998. Ambient storage. En *Food storage stability*, ed. I.A. Taub and R.P. Singh. CRC Press, Boca Raton, pp 435-458.
- Zhao, Y.S. y Poulsenk, P. 1988. Diffusion in potato drying. J. Food Engng., 7, (4), 249-262.
10.- ANEXOS

Γ

RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN SO₂ PARA LAS DOS SERIES DE OREJONES Y LA PRIMERA DE PASAS

Temn	Fnyaça		-		Contenid	o en SO ₂	en ppm (l	base seca)			
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
5	PA/PP 20/50 Aire	904 <u>+</u> 50	886 <u>+</u> 30	780 <u>+</u> 58		783 <u>+</u> 11		829,2 <u>+</u> 0,8	871 <u>+</u> 13	793 <u>+</u> 6	875 <u>+</u> 21
	Vidrio Aire	904 <u>+</u> 50					738 <u>+</u> 18				802 <u>+</u> 4
15	PA/PP 20/50 Aire	904 <u>+</u> 50	897 <u>+</u> 46	708 <u>+</u> 47		614 <u>+</u> 18		773 <u>+</u> 56	571,2 <u>+</u> 0,4	525,2 <u>+</u> 0,8	564 <u>+</u> 6
	Vidrio Aire	904 <u>+</u> 50					660 <u>+</u> 30				546 <u>+</u> 31
25	PA/PP 20/50 Aire	904 <u>+</u> 50	792 <u>+</u> 35	550 <u>+</u> 20		390 <u>+</u> 53		381 <u>+</u> 8	185 <u>+</u> 2	82 <u>+</u> 1	91,4 <u>+</u> 0,8
	Vidrio Aire	904 <u>+</u> 50					368 <u>+</u> 12				123 <u>+</u> 39
40	PA/PP 20/50 Aire	904 <u>+</u> 50	460 <u>+</u> 30	112 <u>+</u> 4	123 <u>+</u> 5	95,4 <u>+</u> 0,1		71 <u>+</u> 3	76 <u>+</u> 5	52,2 <u>+</u> 0,1	41 <u>+</u> 6
	Vidrio	904 <u>+</u> 50					82 <u>+</u> 1				65,3 <u>+</u> 0,6

Tabla 10.1: Evolución del contenido de SO₂ en la primera serie de orejones de albaricoque.

Temp. (°C)	Envase Atm.				(Conteni	do en S	O ₂ en J	opm (ba	nse seca)			
Temp. (°C)	PA0/PE Envase T5/100 Atm. Nitrogeno	621 días + 22	14 613 días + 16	18 días	66 517 días <u>+</u> 16	75 días	131 días	157 630 días + 60	196 días	222 547 días + 20	243 días	284 448 días + 17	344 días	354 404 dias + 5
5	PA0/PE 15/100 Aire	621 <u>+</u> 22	670 <u>+</u> 19		441 <u>+</u> 25			425 <u>+</u> 11		283 <u>+</u> 29		389 <u>+</u> 11		396 <u>+</u> 16
	Vidrio Aire	621 <u>+</u> 22	596 <u>+</u> 12		493 <u>+</u> 4			539 <u>+</u> 2		530 <u>+</u> 4		438 <u>+</u> 7		411 <u>+</u> 11
	PA/PP 20/75 Aire	499 <u>+</u> 7		495 <u>+</u> 45		489 <u>+</u> 11	437 <u>+</u> 13		478 <u>+</u> 12		319 <u>+</u> 6		333 <u>+</u> 9	
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	621 <u>+</u> 22	478 <u>+</u> 18		442 <u>+</u> 12			274 <u>+</u> 26		193 <u>+</u> 1		194 <u>+</u> 9		118 <u>+</u> 6
	PA0/PE 15/100 Aire	621 <u>+</u> 22	563 <u>+</u> 4		408 <u>+</u> 22			332 <u>+</u> 13		285,5 <u>+</u> 0,2		115 <u>+</u> 9		120 <u>+</u> 11
15	Vidrio Aire	621 <u>+</u> 22	455 <u>+</u> 3		390,0 <u>+</u> 0,4			227 <u>+</u> 17		151 <u>+</u> 19		223 <u>+</u> 9		93 <u>+</u> 11
	PA/PP 20/75 Aire	499 <u>+</u> 7		464 <u>+</u> 3		291 <u>+</u> 17	250 <u>+</u> 10		187,3 <u>+</u> 0,4		88 <u>+</u> 13		94,4 <u>+</u> 0,5	
	PA0/PE 15/100 (*) Aire	621 <u>+</u> 22	533 <u>+</u> 22		379 <u>+</u> 9			248 <u>+</u> 17		224 <u>+</u> 10		141 <u>+</u> 5		67 <u>+</u> 5
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	621 <u>+</u> 22	466 <u>+</u> 13		165 <u>+</u> 5			142 <u>+</u> 15		66,5 <u>+</u> 0,4		118,0 <u>+</u> 0,3		47 <u>+</u> 8
	PA0/PE 15/100 Aire	621 <u>+</u> 22	434 <u>+</u> 3		213 <u>+</u> 1			115 <u>+</u> 28		106,5 <u>+</u> 0,3		79,0 <u>+</u> 0,4		65 <u>+</u> 2
	Vidrio Aire	621 <u>+</u> 22	472 <u>+</u> 48		172 <u>+</u> 6			141 <u>+</u> 13		95,7 <u>+</u> 0,6		75 <u>+</u> 9		59 <u>+</u> 8
	PA/PP 20/75 Aire	499 <u>+</u> 7		354 <u>+</u> 25		94,9 <u>+</u> 0,2	65 <u>+</u> 18		96 <u>+</u> 9		53,3 <u>+</u> 0,5		72 <u>+</u> 9	
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	621 <u>+</u> 22	387 <u>+</u> 9		100 <u>+</u> 2			127 <u>+</u> 14		69 <u>+</u> 8				91 <u>+</u> 1
	15/100 Aire	621 <u>+</u> 22	219 <u>+</u> 3		85 <u>+</u> 3			97 <u>+</u> 13		61,9 <u>+</u> 0,2				93 <u>+</u> 3
	Aire	621 <u>+</u> 22	189 <u>+</u> 1		73 <u>+</u> 5			139 <u>+</u> 18		69 <u>+</u> 20				
	PA/PP 20/75 Aire	499 <u>+</u> 7		220 <u>+</u> 23		73 <u>+</u> 10					99 <u>+</u> 20			143 <u>+</u> 29

Tabla 10.2: Evolución del contenido de SO2 en la segunda serie de orejones de albaricoque.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Temn	Fnyase				Contenid	o en SO ₂	en ppm (l	oase seca))		
(°C)	Atm.	0 días	22 días	35 días	56 días	71 días	112días	121días	179días	240días	335días
	PA/PE 20/75 Aire	135 <u>+</u> 7		103 <u>+</u> 8		85 <u>+</u> 11		66 <u>+</u> 6	71 <u>+</u> 2	60 <u>+</u> 5	63 <u>+</u> 1
5	Vidrio Aire	135 <u>+</u> 7						97 <u>+</u> 3	83 <u>+</u> 12	74 <u>+</u> 12	55 <u>+</u> 3
	Vidrio Nitrógeno	135 <u>+</u> 7						117,7 <u>+</u> 0,4	82,8 <u>+</u> 0,0	86 <u>+</u> 2	73 <u>+</u> 4
	PA/PE 20/75 Aire	135 <u>+</u> 7		60 <u>+</u> 10		65 <u>+</u> 4		57,5 <u>+</u> 0,1	48 <u>+</u> 2	44 <u>+</u> 3	47 <u>+</u> 6
15	Vidrio Aire	135 <u>+</u> 7		72 <u>+</u> 8		63,6 <u>+</u> 0,0		58,8 <u>+</u> 0,4	49 <u>+</u> 2	51 <u>+</u> 5	36 <u>+</u> 3
	Vidrio Nitrógeno	135 <u>+</u> 7		78 <u>+</u> 1		78 <u>+</u> 2		72 <u>+</u> 9	43 <u>+</u> 9	45,9 <u>+</u> 0,1	48 <u>+</u> 1
	PA/PE 20/75 Aire	135 <u>+</u> 7	71 <u>+</u> 6		39 <u>+</u> 4		41 <u>+</u> 2		38 <u>+</u> 8	35 <u>+</u> 3	24,7 <u>+</u> 0,7
25	Vidrio Aire	135 <u>+</u> 7	86 <u>+</u> 7		54 <u>+</u> 9		37 <u>+</u> 2		40,5 <u>+</u> 0,7	43 <u>+</u> 7	36 <u>+</u> 1
	Vidrio Nitrógeno	135 <u>+</u> 7	104 <u>+</u> 6		46 <u>+</u> 4		46 <u>+</u> 10		49 <u>+</u> 5	45 <u>+</u> 2	40 <u>+</u> 3
	PA/PE 20/75 Aire	135 <u>+</u> 7	54 <u>+</u> 8		43,1 <u>+</u> 0,3		35 <u>+</u> 4		26,8 <u>+</u> 0,0	24 <u>+</u> 1	39,6 <u>+</u> 0,4
40	Vidrio Aire	135 <u>+</u> 7	63 <u>+</u> 12		47 <u>+</u> 6		35 <u>+</u> 1		42 <u>+</u> 2	32 <u>+</u> 2	31 <u>+</u> 2
	Vidrio Nitrógeno	135 <u>+</u> 7	51 <u>+</u> 4		38,8 <u>+</u> 0,1		41 <u>+</u> 1		36 <u>+</u> 2	32,1 <u>+</u> 0,6	31 <u>+</u> 1

Tabla 10.3: Evolución del contenido de SO₂ en la primera serie de pasas.

Anexos

ANEXO 10.2

EVOLUCIÓN DEL SO $_2$ EN OREJONES Y PASAS PARA DISTINTOS ENVASES Y ATMÓSFERAS



Figura 10.1: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones conservados a 15°C en film PAO/PE 15/100. Valores experimentales con atmósfera de nitrógeno (\diamond) y con aire (\blacktriangle). Modelo 2 con nitrógeno (——) y con aire (--).



Figura 10.2: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones conservados a 25°C en film PAO/PE 15/100. Valores experimentales con atmósfera de nitrógeno (\diamond) y con aire (\blacktriangle). Modelo 2 con nitrógeno (——) y con aire (--).



Figura 10.3: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas conservadas a 15°C en vidrio. Valores experimentales con atmósfera de aire (*) y con nitrógeno (\diamond). Modelo 2 con atmósfera de aire (- - -) y con nitrógeno (——).



Figura 10.4: Influencia de la atmósfera en la evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas conservadas a 25°C en vidrio. Valores experimentales con atmósfera de aire (*) y con nitrógeno (\diamond). Modelo 2 con atmósfera de aire (- - -) y con nitrógeno (——).



Figura 10.5: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (*) y 40°C (+). Modelo 2 a 5°C (---), 15°C (- -), 25°C (- -) y 40°C (---).



Figura 10.6: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 5°C con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/50 (\diamond) y vidrio (*). Modelo 2 en film PA/PP 20/50 (—) y vidrio (– –).



Figura 10.7: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 15°C con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/50 (\diamond) y vidrio (*). Modelo 2 para conservación en: film PA/PP 20/50 (——) y vidrio (– –).



Figura 10.8: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 25°C con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/50 (\diamond) y vidrio (*). Modelo 2 en film PA/PP 20/50 (——) y vidrio (– –).



Figura 10.9: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 40°C con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/50 (\diamond) y vidrio (*). Modelo 2 en film PA/PP 20/50 (—) y vidrio (– –).



Figura 10.10: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 35°C (----).



Figura 10.11: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 35°C (----).



Figura 10.12: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (*) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 35°C (-----).



Figura 10.13: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones envasados en film PA/PP 20/75 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 35°C (----).



Figura 10.14: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 5°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en film PAO/PE 15/100 con nitrógeno (——), film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (- – -) y film PA/PP 20/75 con aire (——).



Figura 10.15: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 15°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en film PAO/PE 15/100 con nitrógeno (——), film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (- – –) y film PA/PP 20/75 aire (——).



Figura 10.16: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 25°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en film PAO/PE 15/100 con nitrógeno (——), film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (- – -) y film PA/PP 20/75 con aire (——).

Anexos



Figura 10.17: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en orejones a 35°C. Valores experimentales para conservación en: film PAO/PE 15/100 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PP 20/75 con aire (+). Modelo 2 en film PAO/PE 15/100 con nitrógeno (——), film PAO/PE 15/100 con aire (– –), vidrio con aire (- – -) y film PA/PP 20/75 con aire (——).



Figura 10.18: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (*) y 40°C (+). Modelo 2 a 5°C (---), 15°C (---), 25°C (---) y 40°C (---).



Figura 10.19: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de nitrógeno. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 40°C (+). Modelo 2 a 5°C (---), 15°C (---) y 40°C (---).



Figura 10.20: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en film PA/PE 20/75 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 40°C (+). Modelo 2 a 5°C (----), 15°C (----), 25°C (----) y 40°C (----).



Figura 10.21: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 5°C. Valores experimentales para conservación en: vidrio con atmósfera de aire (*), vidrio con nitrógeno (\diamond) y film PA/PE 20/75 con aire (+). Modelo 2 en vidrio con atmósfera de aire (- - -), vidrio con nitrógeno (—) y film PA/PE 20/75 con aire (—).



Figura 10.22: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 15°C. Valores experimentales para conservación en: vidrio con atmósfera de aire (*), vidrio con nitrógeno (\diamond) y film PA/PE 20/75 con aire (+). Modelo 2 en vidrio con atmósfera de aire (- - -), vidrio con nitrógeno (—) y film PA/PE 20/75 con aire (—).



Figura 10.23: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 25°C. Valores experimentales para conservación en: vidrio con atmósfera de aire (*), vidrio con nitrógeno (\diamond) y film PA/PE 20/75 con aire (+). Modelo 2 en vidrio con atmósfera de aire (- - -), vidrio con nitrógeno (—) y film PA/PE 20/75 con aire (—).



Figura 10.24: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 40°C. Valores experimentales para conservación en: vidrio con atmósfera de aire (*), vidrio con nitrógeno (\diamond) y film PA/PE 20/75 con aire (+). Modelo 2 en vidrio con atmósfera de aire (- -), vidrio con nitrógeno (—) y film PA/PE 20/75 con aire (—).



Figura 10.25: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera de nitrógeno. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (- –) y 35°C (——).



Figura 10.26: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (– –) y 35°C (——).



Figura 10.27: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas envasadas en PA/PE 20/70 con atmósfera de aire. Valores experimentales para conservación a: 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+). Modelo 2 a 5°C (——), 15°C (– –), 25°C (– –) y 35°C (——).



Figura 10.28: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 5°C. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/75 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PA/PP 20/75 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (*) y film PA/PE 20/70 con aire (+). Modelo 2 en film PA/PP 20/75 con nitrógeno (——), film PA/PP 20/75 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PE 20/70 con aire (–—).



Figura 10.29: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 15°C. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/75 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PA/PP 20/75 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (*) y film PA/PE 20/70 con aire (+). Modelo 2 en film PA/PP 20/75 con nitrógeno (——), film PA/PP 20/75 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PE 20/70 con aire (——).



Figura 10.30: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 25°C. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/75 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PA/PP 20/75 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (*) y film PA/PE 20/70 con aire (+). Modelo 2 en film PA/PP 20/75 con nitrógeno (——), film PA/PP 20/75 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PE 20/70 con aire (——).



Figura 10.31: Evolución del contenido en SO₂ (ppm) en pasas a 35°C. Valores experimentales para conservación en: film PA/PP 20/75 con atmósfera de nitrógeno (\diamond), film PA/PP 20/75 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (\ast) y film PA/PE 20/70 con aire (+). Modelo 2 en film PA/PP 20/75 con nitrógeno (——), film PA/PP 20/75 con aire (– –), vidrio con aire (– –) y film PA/PE 20/70 con aire (——).

RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA (a_w), HUMEDAD Y PÉRDIDA DE PESO PARA LAS DOS SERIES DE OREJONES Y LA PRIMERA DE PASAS

Tomp	Envoco					a	w				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP	0,757	0,764	0,755		0,759		0,767	0,758	0,750	0,742
	20/50	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002		<u>+</u> 0,004		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,005
5	Aire										
	Vidrio	0,757					0,754				0,758
		<u>+</u> 0,001					<u>+</u> 0,000				<u>+</u> 0,003
	Aire										
	PA/PP	0,757	0,738	0,748		0,739		0,752	0,757	0,740	0,736
	20/50	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,002		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,001
15	Aire										
	Vidrio	0,757					0,731				0,745
		<u>+</u> 0,001					<u>+</u> 0,001				<u>+</u> 0,003
	Aire										
	PA/PP	0,757	0,739	0,730		0,747		0,732	0,719	0,713	0,714
	20/50	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,006		<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,001
25	Aire										
	Vidrio	0,757					0,730				0,737
		<u>+</u> 0,001					<u>+</u> 0,001				<u>+</u> 0,003
	Aire										
	PA/PP	0,757	0,706	0,680	0,655	0,664		0,635	0,537	0,506	0,482
	20/50	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,006	<u>+</u> 0,005
40	Aire										
	Vidrio	0,757					0,733				0,787
		<u>+</u> 0,001					<u>+</u> 0,003				<u>+</u> 0,002
	Aire										

Tabla 10.4: Evolución de a_w en la primera serie de orejones de albaricoque.

Temn	Fnyasa							aw						
(°C)	Atm.	0 días	14 días	18 días	66 días	75 días	131 días	157 días	196 días	222 días	243 días	284 días	344 días	354 días

I				1	0 = 40	1	i	0 = 40	i	0	i	0	i	0 500
	PA0/PE	0,778	0,769		0,769			0,760		0,754		0,751		0,733
	15/100	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
	Nitrógeno	0,000	0,001		0,001			0,002		0,004		0,004		0,002
	PA0/PE	0,778	0,762		0,767			0,762		0,749		0,757		0,739
	15/100	+	+		+			+		+		+		+
5	Aire	0,000	0,001		0,005			0,001		0,004		0,001		0,001
-	Vidrio	0.778	0.772		0.768			0.769		0.754		0.751		0.734
		+	+		+			+		+		+		+
	Aire	$0, \frac{1}{000}$	$0, \frac{1}{003}$		0, 004			$0, \frac{1}{002}$		$0, \frac{1}{000}$		0, 003		$0, \frac{1}{003}$
	PA/PP	0.767	0,005	0.758	0,001	0.760	0.753	0,002	0.742	0,000	0.737	0,005	0 741	0,005
	20/75	0,707		0,750		0,700	0,755		0,742		0,757		0,741	
	20/75 Airo	$\int_{-\infty}^{\infty}$		$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1000}$		$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1004}$	10003		$^{\pm}$		$\int_{-\infty}^{\infty}$		$\frac{\pm}{0.014}$	
		0,000	0.765	0,001	0766	0,004	0,003	0.754	0,007	0.744	0,000	0.741	0,014	0.729
	PA0/PE	0,778	0,765		0,700			0,734		0,744		0,741		0,758
	15/100	<u>+</u>	$\frac{\pm}{2}$		$\frac{\pm}{0.001}$			$\frac{+}{0.001}$		$\frac{\pm}{0.01}$		$\frac{\pm}{2}$		$\frac{\pm}{0.001}$
	Nitrogeno	0,000	0,002		0,001			0,001		0,004		0,002		0,001
	PA0/PE	0,778	0,766		0,768			0,766		0,753		0,747		0,737
	15/100	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
	Aire	0,000	0,003		0,001			0,001		0,001		0,004		0,000
	Vidrio	0,778	0,757		0,769			0,770		0,741		0,750		0,732
15		<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
	Aire	0,000	0,000		0,001			0,001		0,001		0,001		0,000
	PA/PP	0,767		0,755		0,756	0,750		0,735		0,730		0,732	
	20/75	<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>	+		<u>+</u>		+		+	
	Aire	0,000		0,002		0,002	0,001		0,006		0,000		0,014	
	PA0/PE	0,778	0,771		0,772			0,762		0,748		0,745		0,737
	15/100 (*)	+	+		+			+		+		+		+
	Aire	0,000	0,005		0,001			0,006		0,001		0,004		0,000
	PA0/PE	0.778	0.760		0.759			0.740		0.718		0.708		0.715
	15/100	+	+		+			+		+		+		+
	Nitrógeno	0.000	0.004		0.001			0.004		0.001		0.006		0.024
	PA0/PE	0 778	0 764	<u> </u>	0 754			0 744		0.723		0,707		0.683
	15/100	+	+		+			+		+		+		+
25	Aire	$0, \frac{1}{000}$	$0, \frac{1}{001}$		$0, \frac{1}{003}$			$0, \frac{1}{001}$		$0, \frac{1}{000}$		$0, \frac{1}{007}$		$0, \frac{1}{0,0}$
	Vidrio	0.778	0.764		0.763			0.752		0.741		0.731		0,001
	Vidilo	0,778	0,704		0,705			0,752		0,741		0,751		0,700
	Airo	0 000	1000		$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1000}$			10003		0.001		0 004		$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2}}$
		0,000	0,000	0.756	0,001	0.746	0.720	0,005	0.672	0,001	0.706	0,004	0.606	0,009
	PA/PP 20/75	0,707		0,750		0,740	0,729		0,072		0,700		0,090	
	20/75	$\frac{\pm}{0.000}$		$\frac{\pm}{0.002}$		$\frac{\pm}{0.001}$	$\frac{\pm}{0.007}$		$\frac{\pm}{0.022}$		$\frac{\pm}{0.06}$		$\frac{\pm}{0.004}$	
	Aire	0,000	0.754	0,003	0 7 2 7	0,001	0,007	0.701	0,025	0.660	0,006		0,004	
	PA0/PE	0,778	0,754		0,/3/			0,701		0,660				
	15/100	<u>+</u>	$\frac{\pm}{2}$		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>				
	Nitrogeno	0,000	0,004		0,001			0,001		0,003				
	PA0/PE	0,778	0,757		0,734			0,702		0,675				
	15/100	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>				
35	Aire	0,000	0,001		0,002	ļ		0,002		0,002				
	Vidrio	0,778	0,757		0,754			0,754		0,760				0,754
		<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>				<u>+</u>
	Aire	0,000	0,004		0,001			0,001		0,005				0,023
	PA/PP	0,767		0,743		0,730					0,640			
	20/75	+		<u>+</u>		<u>+</u>					+			
	Aire	0,000		0,001		0,001					0,040			

Tabla 10.5: Evolución de a_w en la segunda serie de orejones de albaricoque.

(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Tomp	Envoco					a	w				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	35 días	56 días	71 días	112días	121días	179días	240días	335días
	PA/PE	0,650		0,659		0,678		0,698	0,683	0,704	0,704
	20/75	<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,003		<u>+</u> 0,002		<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,002
	Aire										
_	Vidrio	0,650		0,676		0,679		0,694	0,691	0,707	0,706
5		<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,004		<u>+</u> 0,005		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,010	<u>+</u> 0,000
	Aire		ļ								
	Vidrio	0,650		0,668		0,683		0,696	0,689	0,705	0,704
		<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,005		<u>+</u> 0,011		<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,006	<u>+</u> 0,001
	Nitrógeno										
	PA/PE	0,650		0,645		0,675		0,688	0,678	0,699	0,705
	20/75	<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,006		<u>+</u> 0,017		<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,011	<u>+</u> 0,000
	Aire	0.170		0.110		0.10.1		0.400	0.400	0.100	
1.7	Vidrio	0,650		0,662		0,686		0,698	0,688	0,698	0,710
15		$\pm 0,000$		$\pm 0,013$		$\pm 0,011$		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,000
	Aire	0.550	ļ	0.550		0.504		0.702	0.504	0.500	0.700
	Vidrio	0,650		0,660		0,684		0,702	0,684	0,698	0,708
	N T (/	<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,018		<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,003	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,000
	Nitrogeno	0.650	0.620		0.624		0.674		0.640	0.664	0.622
	PA/PE	0,650	0,639		0,624		0,674		0,642	0,664	0,633
	20/75	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,005		<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,018	<u>+</u> 0,000
	Aire	0.650	0.640		0.624		0.670		0.602	0.707	0.710
25	Viario	0,650	0,640		0,654		0,670		0,692	0,707	0, / 10
23	Aino	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,004	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001
	Vidrio	0.650	0.640		0.642		0 600		0 695	0.707	0.702
	VIGNO	0,650	0,049		0,043		0,000		0,085	0,707	0,702
	Nitrógono	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,004		<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001
		0.650	0.656		0.527		0.507		0.414	0.456	0.456
	7A/FE 20/75		0,000		0,337		0,507		0,414	0,430	0,450
	20/75 Aire	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,007		<u>+</u> 0,002	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,000
	Vidrio	0.650	0.676		0.638		0.689		0.692	0.703	0.703
40	v luiio	± 0.000	± 0.003		+ 0.000		± 0.005		± 0.092	± 0.003	± 0.003
10	Aire	<u>+</u> 0,000	<u>+</u> 0,005		<u>+</u> 0,000		<u>+</u> 0,001		<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0,005	<u>+</u> 0,005
	Vidrio	0.650	0.692		0.634		0.687		0.682	0.708	0.708
	VIGINO	+0.000	+0.001		± 0.002		+0.004		+ 0.002	+0.000	+0.000
	Nitrógeno	<u> </u>	<u> </u>		1 0,002		<u> </u>		<u>-</u> 0,001	<u> </u>	<u> </u>

Tabla 10.6: Evolución de a_w en la primera serie de pasas.

Tomn	Fnyaca			Co	ntenido e	n humeda	ad (g/100g	g sólido se	co)		
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP	30,90	31,15	32,94		25,56		28,07	28,39	27,57	24,99
	20/50	<u>+</u> 0,17	<u>+</u> 0,20	<u>+</u> 0,03		<u>+</u> 0,11		<u>+</u> 0,19	<u>+</u> 0,28	<u>+</u> 0,30	<u>+</u> 0,21
5	Aire										
	Vidrio	30,90					25,85				26,73
	l	<u>+</u> 0,17					<u>+</u> 0,10				<u>+</u> 0,16
	Aire										
	PA/PP	30,90	28,00	31,31		23,52		26,71	28,29	26,49	23,93
	20/50	<u>+</u> 0,17	<u>+</u> 0,01	<u>+</u> 0,13		<u>+</u> 0,20		<u>+</u> 0,30	<u>+</u> 0,23	<u>+</u> 0,11	<u>+</u> 0,10
15	Aire										
	Vidrio	30,90					23,72				25,03
	l	<u>+</u> 0,17					<u>+</u> 0,06				<u>+</u> 0,22
	Aire			<u> </u>							
	PA/PP	30,90	28,79	29,38		25,53		25,17	23,84	24,10	22,31
	20/50	<u>+</u> 0,17	<u>+</u> 0,16	<u>+</u> 0,23		<u>+</u> 0,05		$\pm 0,14$	$\pm 0,11$	<u>+</u> 0,15	<u>+</u> 0,19
25	Aire			<u> </u>							
	Vidrio	30,90					23,99				25,86
		<u>+</u> 0,17					<u>+</u> 0,07				<u>+</u> 0,02
	Aire		ļ'			ļ					
	PA/PP	30,90	25,15	25,30		17,41		15,80	10,60	6,59	4,08
	20/50	<u>+</u> 0,17	<u>+</u> 0,22	<u>+</u> 0,05		<u>+</u> 0,08		<u>+</u> 0,23	$\pm 0,14$	$\pm 0,10$	<u>+</u> 0,16
40	Aire										
	Vidrio	30,90					25,93				32,22
		<u>+</u> 0,17					$\pm 0,11$				$\pm 0,15$
	Aire										

Tabla 10.7: Evolución del contenido en humedad en la primera serie de orejones de albaricoque.

Temn	Fnyase				Cor	ntenido	en hun	nedad (g/100g s	sólido s	eco)			
(°C)	Atm.	0 días	14 días	18 días	66 días	75 días	131 días	157 días	196 días	222 días	243 días	284 días	344 días	354 días

	PA0/PE	27,14	26,58		27,51			28,16		27,11		27,89		28,31
	15/100	+	<u>+</u>		+			+		+		+		+
	Nitrógeno	0,01	0,14		0,27			0,08		0,08		0,13		0,58
	PA0/PE	27,14	25,94		27,13			27,48		26,83		28,54		27,94
	15/100	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
5	Aire	0,01	0,15		0,28			0,13		0,27		0,05		0,18
	Vidrio	27,14	26,23		27,51			28,86		26,94		27,75		27,67
		<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
	Aire	0,01	0,11		0,03			0,04		0,41		0,24		0,18
	PA/PP	26,11		27,20		28,24	27,39		27,36		27,38		26,57	
	20/75	$\frac{\pm}{20}$		$\frac{\pm}{100}$		$\frac{\pm}{20}$	$\frac{\pm}{20}$		$\frac{\pm}{27}$		$\frac{\pm}{15}$		$\frac{\pm}{12}$	
	Aire	0,38	25.60	0,48	27.15	0,29	0,20	27.10	0,37	26.60	0,45	26.20	0,12	
	PA0/PE	27,14	25,69		27,15			27,10		26,69		26,39		
	15/100 Nitrágano	$\frac{\pm}{0.01}$	$\frac{\pm}{0.22}$		$\frac{+}{72}$			$\frac{\pm}{15}$		$\frac{\pm}{0.42}$		$\frac{\pm}{0.24}$		
		27.14	0,55		0,72			0,45		0,45		0,24		28 50
	15/100	27,14	20,11		27,05			20,12		27,12		27,17		28,39
	Aire	0.01	$0 \frac{\pm}{42}$		013			$0^{\pm}{24}$		$0 \frac{\pm}{10}$		$0^{\pm}{26}$		$0 \frac{\pm}{19}$
	Vidrio	27 14	25.82		26.89			0,24		26 77		27 58		28.85
15	Viuno	+	+		+					+		+		+
	Aire	0.01	0.02		0.41					0.38		0.32		0.00
	PA/PP	26.11	- , -	26.97	- 7	27.68	26.85		26.10		28.23		26.22	- ,
	20/75	+		+		+	+		+		+		+	
	Aire	0,38		0,37		0,37	0,44		0,05		0,12		0,06	
	PA0/PE	27,14	26,68		27,71			27,42		26,95		28,84		28,07
	15/100 (*)	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
	Aire	0,01	0,06		0,20			0,28		0,40		0,17		0,16
	PA0/PE	27,14	26,41		25,63			24,96		23,28		23,27		24,61
	15/100	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>		<u>+</u>
	Nitrógeno	0,01	0,47		0,06			0,33		0,28		0,08		0,21
	PA0/PE	27,14	26,00		25,33			26,34		23,38		24,07		
25	15/100	$\frac{\pm}{0.01}$	$\frac{\pm}{25}$		$\frac{\pm}{80}$			$\frac{\pm}{27}$		$\frac{\pm}{22}$		$\frac{\pm}{0.07}$		
23	Aire	0,01	0,35		0,80			0,27		0,33		0,07		26.54
	V1dr10	27,14	26,93		27,18			27,31		26,56		27,67		26,54
	Δire	$\frac{\pm}{0.01}$	$0 \frac{\pm}{12}$		$\frac{\pm}{0.08}$			$\frac{\pm}{0.68}$		$0 \frac{\pm}{17}$		0.37		$\frac{\pm}{0.21}$
	$P\Delta/PP$	26.11	0,12	28.13	0,00	26.35	24.83	0,00	19.87	0,17	24.13	0,57	21.45	0,21
	20/75	+		+		+	+		+		+		+	
	Aire	0.38		0.33		0.43	0.10		0.36		0.15		0.21	
	PA0/PE	27.14	25.92	- ,	23.34	- , -	- , -	20.07	- ,	15.71	- , -		- 7	9.61
	15/100	+	+		+			+		+				, +
	Nitrógeno	0,01	0,16		0,08			0,39		0,62				0,16
	PA0/PE	27,14	25,38		23,52			20,95		16,52				10,85
	15/100	<u>+</u>	<u>+</u>		<u>+</u>			<u>+</u>		<u>+</u>				<u>+</u>
35	Aire	0,01	0,08		0,63			0,40		0,84				0,34
	Vidrio	27,14	26,81		25,83			30,02		28,42				32,07
		+	<u>+</u>		+			+		+				+
	Aire	0,01	0,16		0,20			0,37		0,24				0,33
	PA/PP	26,11		25,63		24,08					19,39			
	20/75	$\frac{\pm}{20}$		$\frac{\pm}{77}$		$\frac{\pm}{22}$					$\frac{\pm}{10}$			
	Aire	0,38		0,57		0,22					0,19			

Tabla 10.8: Evolución del contenido en humedad en la segunda serie de orejones de
albaricoque.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Tomp	Envoco			Co	ntenido e	n humeda	ad (g/100g	g sólido se	eco)		
(°C)	Atm.	0 días	22 días	35 días	56 días	71 días	112días	121días	179días	240días	335días
	PA/PE 20/75 Aire	17,70 <u>+</u> 0,13		19,71 <u>+</u> 0,17		19,78 <u>+</u> 0,34		15,92 <u>+</u> 0,22	18,43 <u>+</u> 0,52	17,27 <u>+</u> 0,33	15,66 <u>+</u> 0,81
5	Vidrio	17,70 <u>+</u> 0,13		19,86 <u>+</u> 0,20		20,96 <u>+</u> 0,17		15,34 <u>+</u> 1,04	17,27 <u>+</u> 0,26	17,87 <u>+</u> 0,28	16,82 <u>+</u> 0,03
	Vidrio	17,70 <u>+</u> 0,13		19,59 <u>+</u> 0,58		20,96 <u>+</u> 0,33		16,84 <u>+</u> 0,29	17,66 <u>+</u> 0,37	17,12 <u>+</u> 0,57	15,94 <u>+</u> 0,46
	Nitrógeno PA/PE	17,70		18,98		20,28		14,60	16,98	16,15	15,97
	20/75 Aire	<u>+</u> 0,13		<u>+</u> 0,52		<u>+</u> 0,12		<u>+</u> 0,50	<u>+</u> 0,06	<u>+</u> 0,12	<u>+</u> 0,26
15	Aire	$\pm 0,13$		$\pm 0,42$		$\pm 0,30$ $\pm 0,21$		+ 0,24	$\pm 0,32$	+ 0,78	$\pm 0,30$
	Vidrio	17,70 <u>+</u> 0,13		19,98 <u>+</u> 0,35		21,06 <u>+</u> 0,24		16,24 <u>+</u> 0,55	18,84 <u>+</u> 0,18	17,20 <u>+</u> 0,31	15,91 <u>+</u> 0,43
	Nitrógeno PA/PE	17.70	17.95		18/11		17.96		13.22	13 19	11.14
	20/75 Aire	$\pm 0,13$	$\pm 0,43$		$\pm 0,23$		$\pm 0,27$		$\pm 0,11$	$\pm 0,29$	$\pm 0,51$
25	Vidrio	17,70 <u>+</u> 0,13	18,58 <u>+</u> 0,37		19,59 <u>+</u> 0,13		20,55 <u>+</u> 0,24		16,29 <u>+</u> 0,12	17,33 <u>+</u> 0,81	16,86 <u>+</u> 0,87
	Vidrio	17,70 + 0.13	18,71 + 0.21		19,42 + 0.66		18,99 + 0.26		16,03 + 0.82	17,06 + 0.28	16,35 + 0.32
	Nitrógeno	<u>-</u> 0,15	<u> </u>		<u> </u>		<u>-</u> 0,20		<u>-</u> 0,02	<u> </u>	<u> </u>
	PA/PE 20/75 Aire	17,70 <u>+</u> 0,13	15,42 <u>+</u> 0,42				8,47 <u>+</u> 0,21		2,27 <u>+</u> 0,21	1,56 <u>+</u> 0,28	1,15 <u>+</u> 0,17
40	Vidrio	17,70 <u>+</u> 0,13	17,89 <u>+</u> 0,53		19,70 <u>+</u> 0,33		$20,10 \\ \pm 0,25$		17,14 <u>+</u> 0,11	17,50 <u>+</u> 0,91	18,92 <u>+</u> 0,64
	Vidrio	17,70 <u>+</u> 0,13	18,12 <u>+</u> 0,04		19,16 <u>+</u> 0,42		20,00 <u>+</u> 0,28		18,03 <u>+</u> 0,40	18,35 <u>+</u> 0,82	18,39 <u>+</u> 0,38
40	Vidrio Aire Vidrio Nitrógeno	$ \begin{array}{r} 17,70 \\ \pm 0,13 \\ 17,70 \\ \pm 0,13 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 17,89 \\ \pm 0,53 \\ 18,12 \\ \pm 0,04 \end{array} $		$ \begin{array}{r} 19,70 \\ \pm 0,33 \\ 19,16 \\ \pm 0,42 \end{array} $		$20,10 \\ \pm 0,25 \\ 20,00 \\ \pm 0,28$		$ \begin{array}{r} 17,14 \\ $	$ \begin{array}{r} 17,50 \\ \pm 0,91 \\ 18,35 \\ \pm 0,82 \end{array} $	

 Tabla 10.9: Evolución del contenido en humedad en la primera serie de pasas.

Temn	Fnyasa			Pér	dida de p	eso (g/100	g muest	ra inicial	b.s.)		
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP										
	20/50	0,00	0,06	0,04				0,00	0,08	0,132	0,12
5	Aire										
	Vidrio										
		0,00					0,00				0,00
	Aire										
	PA/PP										
	20/50	0,00	0,08	0,51		0,52		0,18	0,68	1,03	0,48
15	Aire										
	Vidrio										
		0,00					0,00				0,04
	Aire										
	PA/PP										
25	20/50	0,00	0,39	1,13		1,82		1,88	3,17	4,66	6,10
25	Aire										
	Vidrio	0.00					0.04				0.05
	A	0,00					0,04				0,05
	Aire										
	PA/PP	0.00	2.22	5 40	7 40	0.00		12.17	19.07	27.20	20.00
40	20/50	0,00	2,23	5,42	7,42	8,68		12,17	18,97	27,20	30,00
40	Alre Vidria										
	v idrio	0.00					0.00				0.67
	Aire	0,00					0,09				0,07

Tabla 10.10: Evolución de la pérdida de peso en la primera serie de orejones de albaricoque.

Temp. (°C)	Envase Atm.	Pérdida de peso (g/100 g muestra inicial b.s.)												
		0 días	14 días	18 días	66 días	75 días	131 días	157 días	196 días	222 días	243 días	284 días	344 días	354 días
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	0,00	0,60		0,31			0,46		0,72		0,56		0,67

-	PA0/PE 15/100 Aire	0,00	0,08		0,11			0,20		0,36		0,41		0,20
5	Vidrio	0,00	0,01		0,08			0,00		0,14		0,09		0,14
	PA/PP 20/75 Aire	0,00		0,09		0,11	0,24		0,04		0,15		0,24	
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	0,00	0,38		0,72			0,39		1,11		1,12		1,72
	PA0/PE 15/100 Aire	0,00	0,17		0,36			0,55		0,70		0,78		0,75
15	Vidrio Aire	0,00	0,11		0,14			0,09		0,14		0,13		0,13
	PA/PP 20/75 Aire	0,00		0,25		0,34	0,30		0,86		0,98		1,05	
	PA0/PE 15/100 (*) Aire	0,00	0,10		0,15			0,34		0,38		0,42		0,52
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	0,00	0,76		0,00			2,22		4,04		5,75		6,41
25	PA0/PE 15/100 Aire	0,00	0,34		2,40			2,14		3,41		5,05		5,07
	Aire	0,00	0,11		0,14			0,10		0,05		0,17		0,17
	PA/PP 20/75 Aire	0,00		0,37		1,24	2,02				3,51		5,91	
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	0,00	1,47		4,09			9,52		13,51				21,03
35	AU/PE 15/100 Aire	0,00	1,31		3,94			9,17		12,4				20,67
	Aire	0,00	0,19		0,14			0,13		0,28				0,77
	20/75 Aire	0,00		0,92		3,43					12,76			

Tabla 10.11: Evolución de la pérdida de peso en la segunda serie de orejones de
albaricoque.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Tomn	Fnyaça	Pérdida de peso (g/100 g muestra inicial b.s.)											
(°C)	Atm.	0 días	22 días	35 días	56 días	71 días	112días	121días	179días	240días	335días		
5	PA/PE 20/75 Aire	0,00		0,15		0,20		0,00	0,00	0,05	0,00		
	Vidrio Aire	0,00		0,15		0,27		0,08	0,01	0,16	0,04		
	Vidrio Nitrógeno	0,00		0,05		0,22		0,06	0,02	0,01	0,07		
	PA/PE 20/75 Aire	0,00		0,00		0,09		0,00	0,00	0,00	0,00		
15	Vidrio Aire	0,00		0,01		0,08		0,14	0,15	0,04	0,46		
	Vidrio Nitrógeno	0,00		0,12		0,09		0,00	0,11	0,20	0,11		
	PA/PE 20/75 Aire	0,00	0,00		0,05		1,40		2,59	3,83	5,48		
25	Vidrio Aire	0,00	0,26		0,25		0,02		0,27	0,00	0,00		
	Vidrio Nitrógeno	0,00	0,04		0,00		1,02		0,11	0,15	0,48		
	PA/PE 20/75 Aire	0,00	2,14		5,51		11,08		16,58	16,62	17,90		
40	Vidrio Aire	0,00	0,08		0,13		0,09		0,28	0,38	0,26		
	Vidrio Nitrógeno	0,00	0,00		0,33		0,14		0,34	0,28	0,52		

 Tabla 10.12: Evolución de la pérdida de peso en la primera serie de pasas.

ANEXO 10.4

EVOLUCIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA DISTINTAS CONDICIONES DE CONSERVACIÓN



Figura 10.32: Evolución de la pérdida de peso en pasas envasadas en PA/PE 20/70 con atmósfera de aire para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (\ast) y 35°C (+).



Figura 10.33: Evolución de la pérdida de peso en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de aire para conservación a 5°C (\diamond), 15°C (\blacktriangle), 25°C (*) y 35°C (+).



Figura 10.34: Evolución de la pérdida de peso en orejones a 25°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (*) y film PA/PP 20/75 con aire (+).



Figura 10.35: Evolución de la pérdida de peso en orejones a 35°C, para conservación en: film PAO/PE 15/100 con aire (\blacktriangle), vidrio con aire (*) y film PA/PP 20/75 con aire (+).



Figura 10.36: Evolución de la pérdida de peso en pasas envasadas en PA/PP 20/75 con atmósfera de nitrógeno (\Diamond) y de aire (\blacktriangle), mantenidas a 35°C.



Figura 10.37: Evolución de la pérdida de peso en pasas envasadas en vidrio con atmósfera de nitrógeno (\diamond) y de aire (\blacktriangle), mantenidas a 40°C.



Figura 10.38: Evolución de la pérdida de peso en orejones envasados en film PAO/PE 15/100 con atmósfera de aire a15°C. Valores experimentales para conservación en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle) y con doble cantidad de muestra (\blacklozenge).



Figura 10.39: Evolución de la pérdida de peso en pasas envasadas en film PA/PP 20/75 con atmósfera de aire a 15°C. Valores experimentales para conservación en bandeja con cantidad de muestra standard (\blacktriangle) y con doble cantidad de muestra (\blacklozenge).

RESULTADOS DEL MODELO DEL PROCESO DE PÉRDIDA DE HUMEDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE OREJONES ENVASADOS EN VIDRIO

t (días)	X kg agua/kg s.s.	C kg/m ³	dX/dt kg agua/kg (s.s.) s	dC/dt kg/m ³ s	a _w	C _e kg/m ³
0	0,2714	0,01346	-1,553E-08	3,271E-06	0,719	0,02818
50	0,2770	0,02836	1,334E-09	4,099E-11	0,724	0,02836
100	0,2828	0,02853	1,343E-09	4,010E-11	0,728	0,02853
150	0,2887	0,02870	1,355E-09	3,923E-11	0,733	0,02870
200	0,2945	0,02887	1,367E-09	3,839E-11	0,737	0,02887
250	0,3005	0,02903	1,380E-09	3,758E-11	0,741	0,02903
300	0,3065	0,02920	1,393E-09	3,679E-11	0,745	0,02920
354	0,3130	0,02936	1,407E-09	3,596E-11	0,750	0,02937

Tabla 10.13: Resultados del modelo de pérdida de humedad aplicado a las muestras de la segunda serie de orejones envasados en vidrio, atmósfera inicial de aire y temperatura 35°C.

RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA PARA LA PRIMERA SERIE DE OREJONES

Tomp	Envoco	valores texturales (N/cm ²)											
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días		
	PA/PP												
	20/50	30 <u>+</u> 2	31 <u>+</u> 3	31 <u>+</u> 7		27 <u>+</u> 5		25 <u>+</u> 2	30 <u>+</u> 4	29 <u>+</u> 5	30 <u>+</u> 5		
5	Aire												
	Vidrio												
		30 <u>+</u> 2					30 <u>+</u> 2				29 <u>+</u> 5		
	Aire												
	PA/PP												
	20/50	30 <u>+</u> 2	29 <u>+</u> 3	29 <u>+</u> 3		28 <u>+</u> 2		29 <u>+</u> 3	31 <u>+</u> 7	30 <u>+</u> 3	30 <u>+</u> 3		
15	Aire												
	Vidrio												
		30 <u>+</u> 2					29 <u>+</u> 5				31 <u>+</u> 4		
	Aire												
	PA/PP	a a a		a a a		a a a			40.0	10 1	40 7		
25	20/50	30 ± 2	31 ± 4	30 ± 5		30 ± 3		31 ± 3	40 <u>+</u> 8	40 <u>+</u> 6	49 <u>+</u> 5		
25	Aire												
	Vidrio	20 . 2					20 . 4				20 . 2		
	Airo	30 ± 2					30 ± 4				39 <u>+</u> 3		
	PA/PP 20/50	20 + 2	22 + 1	12 . 9	16 2	40 + 7		54 6	160 -	220 -			
40	20/30 Aire	30 <u>+</u> 2	33 <u>+</u> 1	43 <u>+</u> 0	40 <u>+</u> 3	49 <u>+</u> /		54 ± 0	100 <u>+</u> 50	130 <u>+</u>			
40	Vidrio								50	150			
	v lui lu	30 ± 2					29 ± 9				29 ± 3		
	Aire	<u> 50 1</u> 2					<u> </u>				<u> </u>		

Tabla 10.14: Evolución de los valores texturales en la primera serie de orejones de albaricoque.



EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA Y LA HUMEDAD EN OREJONES

Figura 10.40: Orejones envasados en film de PA/PP 20/50 con atmósfera de aire. Evolución de la humedad a 15°C ($-\blacktriangle$) y 25°C ($-\ast$ --) y de la textura a 15°C ($-\blacktriangle$ --) y 25°C ($-\ast$ --).



Figura 10.41: Orejones conservados a 35°C en film PAO/PE 15/100. Evolución de la humedad con atmósfera inicial de nitrógeno ($-\diamond$ --) y con aire ($-\blacktriangle$ --) y con aire ($-\clubsuit$ --) y con aire ($-\clubsuit$ --).
RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LAS COORDENADAS DE COLOR

Tomp	Envoco					Coorde	nada a*				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
5	PA/PP 20/50 Aire	20 <u>+</u> 2	22 <u>+</u> 3	21 <u>+</u> 3		21 <u>+</u> 3		19 <u>+</u> 1	17 <u>+</u> 2	19 <u>+</u> 2	18 <u>+</u> 2
	Vidrio Aire	20 <u>+</u> 2					21 <u>+</u> 3				18 <u>+</u> 3
15	PA/PP 20/50 Aire	20 <u>+</u> 2	20 <u>+</u> 3	21 <u>+</u> 2		22 <u>+</u> 3		16 <u>+</u> 2	17 <u>+</u> 2	16 <u>+</u> 1	17 <u>+</u> 1
	Vidrio Aire	20 <u>+</u> 2					22 <u>+</u> 3				16 <u>+</u> 1
25	PA/PP 20/50 Aire	20 <u>+</u> 2	21 <u>+</u> 2	19 <u>+</u> 3		16 <u>+</u> 3		15 <u>+</u> 2	12 <u>+</u> 2	7 <u>+</u> 2	5 <u>+</u> 2
	Vidrio Aire	20 <u>+</u> 2					19 <u>+</u> 2				5 <u>+</u> 2
40	PA/PP 20/50 Aire	20 <u>+</u> 2	16 <u>+</u> 3	5 <u>+</u> 2	2 <u>+</u> 1	2 <u>+</u> 2		0,7 <u>+</u> 0,6	0,4 <u>+</u> 0,3	0,2 <u>+</u> 0,3	0,5 <u>+</u> 0,4
	Vidrio	20 <u>+</u> 2					1,4 <u>+</u> 0,6				0,5 $\pm 0,5$

Tabla 10.15: Evolución de la coordenada de color a* en la parte exterior en la primera serie de orejones de albaricoque.

Tomp	Envoco					Coorde	nada b*				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP										
	20/50	35 <u>+</u> 5	40 <u>+</u> 4	41 <u>+</u> 3		42 <u>+</u> 2		33 <u>+</u> 4	35 <u>+</u> 5	33 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 5
5	Aire										
	Vidrio										
		35 <u>+</u> 5					37 <u>+</u> 5				34 <u>+</u> 5
	Aire										
	PA/PP										
	20/50	35 <u>+</u> 5	42 <u>+</u> 7	38 <u>+</u> 5		38 <u>+</u> 4		32 <u>+</u> 4	30 <u>+</u> 3	28 <u>+</u> 5	34 <u>+</u> 5
15	Aire										
	Vidrio										
		35 <u>+</u> 5					41 <u>+</u> 5				29 <u>+</u> 4
	Aire										
	PA/PP		a a r	24.4							~ -
25	20/50	35 <u>+</u> 5	38 <u>+</u> 5	36 <u>+</u> 4		31 <u>+</u> 4		26 <u>+</u> 4	21 <u>+</u> 4	11 + 3	9 <u>+</u> 5
25	Aire										
	V1dr10	25 . 5					21 . 5				0.1
	A inc	33 <u>+</u> 3					31 <u>+</u> 3				8 <u>+</u> 4
	PA/PP 20/50	35 + 5	20 + 6	7 ± 4	4 + 2	5 3		2 . 2	1 + 2	1 + 1	1 + 1
40	20/30 Aire	<u> </u>	29 ± 0	/ <u>+</u> +	4 <u>+</u> 2	<u>5 +</u> 5		2 <u>+</u> 2	1 ± 2	1 ± 1	1 ± 1
40	Vidrio										
	viuno	35 + 5					3 + 1				1 + 1
	Aire	<u> </u>					<u> </u>				1 <u>-</u> 1

Tabla 10.16: Evolución de la coordenada de color b* en la parte exterior en la primera serie de orejones de albaricoque.

Tomp	Envoco					Coorde	nada L*				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP										
	20/50	49 <u>+</u> 6	52 <u>+</u> 3	49 <u>+</u> 5		49 <u>+</u> 2		49 <u>+</u> 4	50 <u>+</u> 4	48 <u>+</u> 4	49 <u>+</u> 5
5	Aire										
	Vidrio										
		49 <u>+</u> 6					48 <u>+</u> 5				48 <u>+</u> 5
	Aire										
	PA/PP										
	20/50	49 <u>+</u> 6	51 <u>+</u> 4	50 <u>+</u> 3		50 <u>+</u> 4		47 <u>+</u> 3	44 <u>+</u> 5	42 <u>+</u> 6	46 <u>+</u> 6
15	Aire										
	Vidrio	10 6					40 -				
	<u>.</u> .	49 <u>+</u> 6					49 <u>+</u> 5				45 <u>+</u> 5
	Aire										
	PA/PP 20/50	10 + 6	40 + 5	16 1		40 + 2		42 + 7	25 1 4	28 1 4	27 . 2
25	20/30 Airo	49 <u>+</u> 0	49 <u>+</u> 3	40 <u>+</u> 4		40 <u>+</u> 2		42 <u>+</u> /	55 <u>+</u> 4	20 <u>+</u> 4	21 ± 3
23	Vidrio										
	VIUIIO	49 + 6					44 + 3				28 ± 6
	Aire	17 - 0					· · <u>·</u> ·				20 - 0
	PA/PP										
	20/50	49 + 6	39 + 3	23 + 4	19 + 3	17 + 2		18 + 2	15 + 2	16 + 3	14 + 2
40	Aire									_	_
	Vidrio										
		49 <u>+</u> 6					16 <u>+</u> 5				17 <u>+</u> 2
	Aire										

Tabla 10.17: Evolución de la coordenada de color L* en la parte interior en la primera serie de orejones de albaricoque.

Temp	Fnyaça				÷	Coorde	nada a*			÷	÷
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP										
	20/50	15 <u>+</u> 3	13 <u>+</u> 2	14 <u>+</u> 2		14 <u>+</u> 2		13 <u>+</u> 1	13 <u>+</u> 2	13 <u>+</u> 2	14 <u>+</u> 2
5	Aire										
	Vidrio										
		15 <u>+</u> 3					14 <u>+</u> 2				15 <u>+</u> 2
	Aire	ļ		ļ							
	PA/PP										
1.5	20/50	15 <u>+</u> 3	12 <u>+</u> 1	14 ± 2		14 <u>+</u> 2		13 <u>+</u> 1	14 <u>+</u> 1	14 ± 2	14 <u>+</u> 2
15	Aire		<u> </u>								
	Vidrio	15 . 2					14 . 0				14.1
	A :	15 ± 3					14 <u>+</u> 2				14 <u>+</u> 1
		<u> </u>									
	PA/PP 20/50	15 + 3	13 + 3	14 + 2		12 + 2		14 + 2	12 1 2	0 + 3	8 1 2
25	20/30 Aire	15 <u>+</u> 5	13 <u>+</u> 3	14 ± 2		12 ± 2		14 <u>+</u> 2	13 <u>+</u> 2	9 <u>+</u> 3	0 <u>+</u> 2
23	Vidrio	1	-								
	Vidito	15 + 3					14 + 1				8 + 4
	Aire	10 - 0					1 · <u>-</u> 1				<u> </u>
	PA/PP							0.6		0.0	0.1
	20/50	15 <u>+</u> 3	13 ± 2	5 <u>+</u> 3	2 ± 1	2 ± 1		0,6	0,2	0,0	0,1
40	Aire							<u>+</u> 0,6	<u>+</u> 0,5	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$
	Vidrio										0.0
		15 <u>+</u> 3					1 <u>+</u> 1				0,0
	Aire										$\pm 0,2$

Tabla 10.18: Evolución de la coordenada de color a* en la parte interior en la primera serie de orejones de albaricoque.

Tomn	Fnyasa					Coorde	nada b*				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	62 días	77 días	97 días	111días	139días	230días	294días	342días
	PA/PP										
	20/50	47 <u>+</u> 6	47 <u>+</u> 3	46 <u>+</u> 6		44 <u>+</u> 6		45 <u>+</u> 5	45 <u>+</u> 5	43 <u>+</u> 4	43 <u>+</u> 4
5	Aire										
	Vidrio										
		47 <u>+</u> 6					43 <u>+</u> 6				41 <u>+</u> 6
	Aire										
	PA/PP										
	20/50	47 <u>+</u> 6	45 <u>+</u> 5	46 <u>+</u> 4		45 <u>+</u> 8		40 <u>+</u> 4	39 <u>+</u> 4	36 <u>+</u> 8	37 <u>+</u> 7
15	Aire										
	Vidrio										•••••
		47 <u>+</u> 6					44 <u>+</u> 6				28 <u>+</u> 4
	Aire										
	PA/PP	17 . 6	11.0	10 . 5		22 . 5		24 . 7	22.0	14.0	12 . 5
25	20/50	4/ <u>+</u> 0	44 <u>+</u> 6	40 <u>+</u> 5		32 <u>+</u> 5		34 <u>+</u> /	23 <u>+</u> 6	14 <u>+</u> 6	12 ± 5
23	Vidrio										
	vidrio	17 + 6					25 + 4				12 + 8
	Aire	47 ± 0					<u> </u>				12 ± 0
	PA/PP							0.0		1.0	
	20/50	47 <u>+</u> 6	33 <u>+</u> 6	6 <u>+</u> 5	1 ± 2	2 ± 1		-0,2	-1 <u>+</u> 1	-1,0	-1 <u>+</u> 1
40	Aire							<u>+</u> 0,8		<u>+</u> 0,4	
	Vidrio										1.0
		47 <u>+</u> 6					0 <u>+</u> 2				$^{-1,0}$
	Aire										$\pm 0,3$

 Tabla 10.19: Evolución de la coordenada de color b* en la parte interior en la primera serie de orejones de albaricoque.

Tomp	Envoco						Coo	rdenad	a L*					
(°C)	Atm.	0 días	14 días	18 días	66 días	75 días	131 días	157 días	196 días	222 días	243 días	284 días	344 días	354 días
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	42 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 4		43 <u>+</u> 4			42 <u>+</u> 4		42 <u>+</u> 3		44 <u>+</u> 3		41 <u>+</u> 3

5	PA0/PE 15/100 Aire	42 <u>+</u> 4	43 <u>+</u> 4		43 <u>+</u> 4			42 <u>+</u> 3		$40 \\ \pm 4$		43 <u>+</u> 3		40 <u>+</u> 3
5	Vidrio Aire	42 <u>+</u> 4	42 <u>+</u> 4		43 <u>+</u> 2			43 <u>+</u> 3		42 <u>+</u> 2		41 <u>+</u> 2		44 <u>+</u> 3
	PA/PP 20/75 Aire	42 <u>+</u> 4		43,6 <u>+</u> 1,3		42 <u>+</u> 4	42 <u>+</u> 5		42 <u>+</u> 3		41 <u>+</u> 4		39 <u>+</u> 4	
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	42 <u>+</u> 4	42 <u>+</u> 2		43 <u>+</u> 4			38 <u>+</u> 3		36 <u>+</u> 4		37 <u>+</u> 2		36 <u>+</u> 4
	PA0/PE 15/100 Aire	42 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 4		41 <u>+</u> 4			40 <u>+</u> 2		39 <u>+</u> 4		33 <u>+</u> 2		35 <u>+</u> 3
15	Vidrio Aire	42 <u>+</u> 4	43 <u>+</u> 3		41 <u>+</u> 4			39 <u>+</u> 2		35 <u>+</u> 4		35 <u>+</u> 4		33 <u>+</u> 3
	PA/PP 20/75 Aire	42 <u>+</u> 4		41 <u>+</u> 3		42 <u>+</u> 3	37 <u>+</u> 3		38 <u>+</u> 3		34 <u>+</u> 2		30 ± 2	
	PA0/PE 15/100 (*) Aire	42 <u>+</u> 4	46 <u>+</u> 3		43 <u>+</u> 3			39 <u>+</u> 2		39 <u>+</u> 4		38 <u>+</u> 3		37 <u>+</u> 4
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	42 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 4		36 <u>+</u> 3			27 <u>+</u> 2		24 <u>+</u> 3		24 <u>+</u> 3		22 <u>+</u> 3
25	PA0/PE 15/100 Aire	42 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 3		37 <u>+</u> 2			28 <u>+</u> 2		24 <u>+</u> 2		21,7 <u>+</u> 1,4		22,4 <u>+</u> 1,9
	Vidrio Aire	42 <u>+</u> 4	43 <u>+</u> 3		35 <u>+</u> 2			26 <u>+</u> 2		24,4 <u>+</u> 1,7		22 <u>+</u> 2		23 <u>+</u> 3
	PA/PP 20/75 Aire	42 <u>+</u> 4		40 <u>+</u> 3		32 <u>+</u> 4	26 <u>+</u> 3		24,4 <u>+</u> 1,9		22 ± 2		21 <u>+</u> 2	
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	42 <u>+</u> 4	40 <u>+</u> 2		24 <u>+</u> 3			19 <u>+</u> 2		19 <u>+</u> 2		19 <u>+</u> 2		19 <u>+</u> 2
35	PA0/PE 15/100 Aire	42 <u>+</u> 4	36 <u>+</u> 3		25 <u>+</u> 2			20 <u>+</u> 3		20 <u>+</u> 3		20 <u>+</u> 3		20 <u>+</u> 3
35	Vidrio Aire	42 <u>+</u> 4	37 <u>+</u> 4		23 <u>+</u> 2			20 <u>+</u> 2		20 ± 2		$\begin{array}{c} 20 \\ \underline{+} \ 2 \end{array}$		$\begin{array}{c} 20 \\ \underline{+} 2 \end{array}$
	PA/PP 20/75 Aire	42 <u>+</u> 4		35 <u>+</u> 3		23 <u>+</u> 3					18,3 <u>+</u> 1,9			

Tabla 10.20: Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en la segundaserie de orejones de albaricoque.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Temn	Fnyase					Coorde	nada L*				
(°C)	Atm.	0 días	22 días	35 días	56 días	71 días	112días	121días	179días	240días	335días
	PA/PE 20/75 Aire	31 <u>+</u> 4		26 <u>+</u> 5		29 <u>+</u> 6		28 <u>+</u> 6	30 <u>+</u> 7	32 <u>+</u> 9	34 <u>+</u> 7
5	Vidrio Aire	31 <u>+</u> 4		31 <u>+</u> 5		31 <u>+</u> 5		35 <u>+</u> 6	35 <u>+</u> 6	36 <u>+</u> 6	41 <u>+</u> 5
	Vidrio Nitrógeno	31 <u>+</u> 4		29 <u>+</u> 6		31 <u>+</u> 5		35 <u>+</u> 8	35 <u>+</u> 6	34 <u>+</u> 6	35 <u>+</u> 10
	PA/PE 20/75 Aire	31 <u>+</u> 4		28 <u>+</u> 6		28 <u>+</u> 5		29 <u>+</u> 6	28 <u>+</u> 6	27 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 7
15	Vidrio Aire	31 <u>+</u> 4		28 <u>+</u> 4		34 <u>+</u> 5		33 <u>+</u> 5	33 <u>+</u> 5	33 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 4
	Vidrio Nitrógeno	31 <u>+</u> 4		30 <u>+</u> 5		32 <u>+</u> 6		33 <u>+</u> 6	31 <u>+</u> 4	30 <u>+</u> 4	33 <u>+</u> 6
	PA/PE 20/75 Aire	31 <u>+</u> 4	26 <u>+</u> 5		28 <u>+</u> 5		29 <u>+</u> 5		30 <u>+</u> 3	27 <u>+</u> 5	25 <u>+</u> 4
25	Vidrio Aire	31 <u>+</u> 4	28 <u>+</u> 4		32 <u>+</u> 5		30 <u>+</u> 5		29 <u>+</u> 4	28 <u>+</u> 4	27 <u>+</u> 3
	Vidrio Nitrógeno	31 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 6		32 <u>+</u> 5		29 <u>+</u> 4		30 <u>+</u> 3	30 <u>+</u> 4	28 <u>+</u> 4
40	PA/PE 20/75 Aire	31 <u>+</u> 4	25 <u>+</u> 4		23 <u>+</u> 4		20 <u>+</u> 3		19 <u>+</u> 2	20 <u>+</u> 2	19 <u>+</u> 2
	Vidrio Aire	31 <u>+</u> 4	30 <u>+</u> 5		26 <u>+</u> 2		19 <u>+</u> 2		13 <u>+</u> 2	11 <u>+</u> 2	11 <u>+</u> 3
	Vidrio Nitrógeno	31 <u>+</u> 4	28 <u>+</u> 4		$\begin{array}{c} 26 \\ \pm 3 \end{array}$		21 <u>+</u> 3		15 <u>+</u> 2	12 ± 2	$12 \\ \pm 2$

Tabla 10.21: Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en la primera serie de pasas.

Temn	Fnyase			(Coordenada L	*		
(°C)	Atm.	0 días	18 días	75 días	131 días	196 días	257 días	344 días
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	34 <u>+</u> 3	35 <u>+</u> 3	41 <u>+</u> 4	43 <u>+</u> 4	44 <u>+</u> 2	45 <u>+</u> 3	45 <u>+</u> 3

5	PA/PP 20/75 Aire	34 <u>+</u> 3	35 <u>+</u> 4	42 <u>+</u> 3	45 <u>+</u> 2	46 <u>+</u> 3	44 <u>+</u> 3	47 <u>+</u> 2
	Vidrio Aire	34 <u>+</u> 3	37 <u>+</u> 4	42 <u>+</u> 3	43 <u>+</u> 3	46 <u>+</u> 5	48 <u>+</u> 3	47 <u>+</u> 3
	PA/PE 20/70 Aire	34 <u>+</u> 3	35 <u>+</u> 4	43 <u>+</u> 4	45 <u>+</u> 3	45 <u>+</u> 5	48 <u>+</u> 3	47 <u>+</u> 3
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	34 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 4	41 <u>+</u> 4	39 <u>+</u> 4	38 <u>+</u> 4	38 <u>+</u> 3	39 <u>+</u> 4
	PA/PP 20/75 Aire	34 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 4	41 <u>+</u> 4	39 <u>+</u> 4	39 <u>+</u> 5	39 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 3
15	Vidrio Aire	34 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 3	$40 \\ \pm 3$	41 <u>+</u> 3	39 <u>+</u> 5	38 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 4
	PA/PE 20/70 Aire	34 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 4	40 ± 4	$40 \\ \pm 4$	$\begin{array}{c} 40 \\ \underline{+} \ 4 \end{array}$	38 <u>+</u> 3	39 <u>+</u> 3
	PA/PP 20/75 (*) Aire	34 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 3	$40 \\ \pm 4$	$\begin{array}{c} 40 \\ \underline{+} \ 4 \end{array}$	$40 \\ \pm 3$	38 <u>+</u> 4	39 <u>+</u> 3
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	34 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 2	37 <u>+</u> 4	37 <u>+</u> 6	33 <u>+</u> 4	33 <u>+</u> 5
25	PA/PP 20/75 Aire	34 <u>+</u> 3	34 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 4	36 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 4
	Vidrio Aire	34 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 3	37 <u>+</u> 4	37 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 4	31 <u>+</u> 4	30 <u>+</u> 4
	PA/PE 20/70 Aire	34 <u>+</u> 3	35 <u>+</u> 3	38 <u>+</u> 3	36 <u>+</u> 4	39 <u>+</u> 6	37 <u>+</u> 5	33 <u>+</u> 5
	PA/PP 20/75 Nitrógeno	34 <u>+</u> 3	33 <u>+</u> 2	33 <u>+</u> 3	27 <u>+</u> 2	24 <u>+</u> 4		
35	PA/PP 20/75 Aire	34 <u>+</u> 3	33 <u>+</u> 3	27 <u>+</u> 2	23 ± 2	$\frac{18}{\pm 2}$		
	Vidrio	34 <u>+</u> 3	32 ± 2	27 <u>+</u> 3	20 ± 2	$\frac{16}{\pm 1}$		
	PA/PE 20/70 Aire	34 <u>+</u> 3	32 <u>+</u> 2	28 <u>+</u> 3	24 <u>+</u> 2	19 <u>+</u> 2		

Tabla 10.22: Evolución de la coordenada de color L* en la parte exterior en la segundaserie de pasas.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

ANEXO 10.9

EVOLUCIÓN DE LAS COORDENADAS DE COLOR a*, b* Y L* EN LA PRIMERA SERIE DE OREJONES



Figura 10.42: Evolución de la coordenada de color a* en la parte exterior en la primera serie de orejones envasados en film PA/PP 20/50 con aire a 5°C (\diamond) y 40°C ($-\diamond$).



Figura 10.43: Evolución de la coordenada de color b* en la parte exterior en la primera serie de orejones envasados en film PA/PP 20/50 con aire a 5°C (+) y 40°C (— + —).



Figura 10.44: Evolución de la coordenada L* en la primera serie de orejones envasados en film PA/PP 20/50 con aire en la parte interior del fruto para conservación a 15°C (\blacktriangle) y 25°C (*) y en la parte exterior a 15°C ($- \measuredangle - -$) y 25°C (- * - -).

RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN AZÚCAR PARA LAS DOS SERIES DE OREJONES Y LA PRIMERA DE PASAS

Temp.	Envase		Contenido en los	azúcares (mg / g só	fructosa lido seco) glucosa	
(°C)	Atm.				sacarosa	
		111 días	139 días	230 días	294 días	342 días
	PA/PP		41,3	49,9	59,0	50,2
	20/50		90,7	107,2	124,8	107,9
5	Aire		358,7	343,4	302,2	250,2
	Vidrio					49,1
						110,0
	Aire					236,4
	PA/PP		75,5	64,8	79,1	74,3
	20/50		130,5	114,9	148,4	123,0
15	Aire		359,2	323,3	259,8	180,8
	Vidrio	72,0				75,4
		129,6				142,0
	Aire	336,1				193,8
	PA/PP			88,7	134,9	151,8
	20/50			129,6	178,2	210,6
25	Aire			120,2	135,0	128,7
	Vidrio	4,9				67,6
		129,5				95,6
	Aire	224,5				48,1
	PA/PP				184,6	
	20/50				144,9	
40	Aire				-	
	Vidrio					138,9
						107,7
	Aire			1		

Tabla 10.23: Evolución de los azúcares en la primera serie de orejones de albaricoque.

 No se dispone de los resultados a tiempo inicial.

Temp.	Envase			C	ontenid	o en los	s azúca	res (mg	/ g sóli	do seco	fructos) gluco sacaro	sa sa osa		
(°C)	Atm.	0 días	14 días	18 días	66 días	75 días	131 días	157 días	196 días	222 días	243 días	284 días	344 días	354 días
	PA0/PE	48.9	69.9		77.8			62.1		55.3		116.4		95.0
	15/100	80,1	113,6		144,0			105,9		125,3		131,9		140,3
	Nitrógeno	-	167,1		245,0			269,7		215,5		313,9		345,8
	PA0/PE	48,9	60,5		89,0			59,8		67,7		94,8		91,2
	15/100	80,1	97,0		148,2			107,6		139,8		119,6		150,8
5	Aire	-	119,6		205,4			266,1		254,9		351,3		289,6
	Vidrio	48,9	64,1		83,6			62,1		53,5		96,4		85,9
		80,1	107,4		145,8			109,1		115,0		150,7		116,7
	Aire	-	153,7		237,3			209,6		252,6		402,4		234,4
	PA/PP	90,6		31,5		80,4	51,1		87,2		91,8		96,2	
	20/75	171,6		92,9		149,8	105,7		118,9		136,7		129,5	
	Aire	219,1		158,1		332,1	247,4		330,4		279,5		274,5	
	PA0/PE	48,9	88,2		77,3			102,2		96,2		123,7		112,2
	15/100	80,1	183,9		117,2			132,5		146,3		152,0		164,5
	Nitrógeno	-	255,3		166,1			331,5		172,5		264,2		324,4
	PA0/PE	48,9	57,1		78,6			93,8		103,6		113,0		
	15/100	80,1	95,8		138,2			130,2		165,3		136,4		
	Aire	-	137,5		206,8			309,0		2/8,6		295,7		126.9
15	v idrio	48,9	55,5		80,4			113,3		101,9		115,9		126,8
15	Airo	80,1	96,9		140,2			141,2		145,7		140,2		173,9
-		- 00.6	147,0	68.4	200,1	101.6	00.8	243,9	111.0	220,3	122.2	556,2	138.3	223,1
	20/75	90,0 171.6		150 5		138.0	174 A		126.8		123,3		158,5	
	Aire	219.1		247.2		247.2	364.9		339.4		235.9		231.8	
	PA0/PE	48.9	80.8	2.7,2	86.8	2.7,2	501,2	110.6	557,1	94.0	200,9	106.2	231,0	
	15/100 (*)	80.1	142.5		154.4			143.1		141.0		129.4		
	Aire	-	191,7		214,4			270,5		359,4		349,9		
	PA0/PE	48,9	80,3		91,1			138,3		145,5		164,1		145,3
	15/100	80,1	130,9		144,5			155,3		167,1		146,7		171,3
	Nitrógeno	-	184,6		197,7			192,6		165,3		216,2		104,9
	PA0/PE	48,9	62,7		111,4			145,2		135,2		170,2		148,7
	15/100	80,1	92,5		186,4			164,7		167,1		166,4		163,1
25	Aire	-	143,7		204,0			246,5		212,2		181,1		96,5
	Vidrio	48,9	54,6		96,4			140,8		135,8		169,3		130,5
		80,1	80,8		154,9			154,6		163,7		158,8		143,5
	Aire	-	115,1	(2.2.2	188,3	115.0	100.1	158,5	1.12.1	195,1	120.0	106,0	1 68 6	70,8
	PA/PP	90,6		62,2		117,3	122,4		143,4		139,0		167,6	
	20/75	1/1,0		148,8		146,7	156,1		147,4		160,6		136,6	
		48.0	00.2	229,1	02.0	221,7	202,3	170.7	155,5		147,1		120,9	
	PA0/PE 15/100	40,9 80.1	90,5		92,0			170,7						
	Nitrógeno	80,1	207.5		211.3			53.2						
		/8.9	82.3		138.2			160 /						
	15/100	80.1	129 3		200 7			137 5						
35	Aire	-	183.9		123.1			67.1						
	Vidrio	48.9	91.9		122.3			205.0						
		80,1	155,9		169,0			179,2						
	Aire	-	166,4		78,2			63,2						
	PA/PP	90,6		90,1		159,3					193,7			
	20/75	171,6		151,2		155,8					180,4			
	Aire	219,1		185,5		102,1					91,4			

Tabla 10.24: Evolución de los azúcares en la segunda serie de orejones de albaricoque.(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

Temp.	Envase	Contenido en los azúcares (mg / g sólido seco) fructosa									
(°C)	Atm.								glucosa		
(-)		0 días	22 días	35 días	56 días	71 días	112días	121días	179días	240días	335días
5	PA/PE	235,2		285,3		344,0		350,3	337,4		392,8
	20/75	273,3		304,8		365,0		361,1	347,1		445,5
	Aire	l									
	Vidrio	235,2				233,1		225,7	364,6		160,5
		273,3				252,2		243,1	385,9		175,5
	Aire										
	Vidrio	235,2				276,2		349,1	169,6		327,5
		273,3				284,1		356,9	179,2		358,2
	Nitrógeno										
	PA/PE	235,2		213,6		289,1		215,7	346,7		300,4
	20/75	273,3		228,6		311,1		223,7	351,6		337,8
15	Aire										
	Vidrio	235,2		331,7		309,9		248,1	244,2		383,7
		273,3		350,1		329,8		249,9	258,0		426,0
	Aire										
	Vidrio	235,2		296,8		361,5		305,2	136,4		362,0
		273,3		334,1		384,8		314,2	143,3		422,1
	Nitrógeno										
	PA/PE	235,2	271,4		291,6		238,9		159,5		304,3
	20/75	273,3	284,6		325,6		246,4		163,2		336,6
	Aire										
25	Vidrio	235,2	210,0		252,9		305,9		202,2		317,3
		273,3	218,9		292,3		321,9		212,1		363,5
	Aire										
	Vidrio	235,2			309,3		192,6		153,3		264,4
		273,3			346,6		202,3		158,7		310,9
	Nitrógeno										
Γ	PA/PE	235,2	267,7		304,1		260,3		236,9		246,7
40	20/75	273,3	276,0		343,1		260,1		228,4		264,1
	Aire										
	Vidrio	235,2	234,4		256,6	Γ	197,3		160,0		265,0
		273,3	255,3		293,4		204,1		160,8		292,4
	Aire										
	Vidrio	235,2	240,1		154,8		346,8		170,7		286,4
		273,3	251,4		178,9		347,6		168,8		297,8
	Nitrógeno										

 Tabla 10.25: Evolución de los azúcares en la primera serie de pasas.

EVOLUCIÓN DE LA COORDENADA DE COLOR L* Y DEL CONTENIDO EN SO₂ FRENTE A LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN AZÚCAR EN OREJONES Y PASAS



Figura 10.45: Valores globales experimentales de la coordenada de color L* frente al contenido en glucosa obtenidos de las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.46: Valores globales experimentales de la coordenada de color L* frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos de las dos series de pasas en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.47: Valores globales experimentales de la coordenada de color L* frente al contenido en fructosa obtenidos de las dos series de pasas en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.48: Valores globales experimentales de la coordenada de color L* frente al contenido en glucosa obtenidos de las dos series de pasas en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.49: Valores globales experimentales del SO₂ frente al contenido en glucosa obtenidos de las dos series de orejones en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.50: Valores globales experimentales del SO₂ frente a la relación fructosa/glucosa obtenidos de las dos series de pasas en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.51: Valores globales experimentales del SO₂ frente al contenido en fructosa obtenidos de las dos series de pasas en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).



Figura 10.52: Valores globales experimentales del SO₂ frente al contenido en glucosa obtenidos de las dos series de pasas en los distintos tipos de envases, atmósferas y temperaturas de conservación (\blacktriangle); ajuste por regresión exponencial (——).

RESULTADOS DE LA EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE EN LA SEGUNDA SERIE DE OREJONES

	Envase Atm.						O ₂					
Temp.		Concentración de gases (% vol/vol)										
(0)		13 días	21 días	87 días	125 días	193 días	245 días	300 días	352 días			
5	PA0/PE 15/100 Nitrógeno		2,3	6,9 0,105	12,2 0,099	18,8 0,084	19,6 0,080	19,4 0,188	18,9 0,059			
	PA0/PE 15/100 Aire	19,7	19,3 -	19,6 0,148	20,1 0,049	17,8 0,040	19,8 0,076	19,7 0,047	18,9 0,044			
	PA/PP 20/75 Aire	20,3 0,107		18,8 0,054	19,8 0,062	19,8 0,064	19,2 0,063		19,7 0,061			
	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	2,7	4,3	11,1 0,131	14,8 0,126	16,8 0,045	19,0 0,080	19,3 0,286	19,1 0,052			
15	PA0/PE 15/100 Aire	19,6 -	19,5 0,303	19,4 0,156	19,9 0,058	20,3 0,047	18,8 0,139	19,2 0,105	18,3 0,090			
	PA/PP 20/75 Aire	20,2 0,153		20,2 0,088	19,6 0,063	19,3 0,236	19,0 0,068		19,3 0,031			
	PA0/PE 15/100 (*) Aire	19,5 -	19,3 0,076	20,3 0,046	20,3 0,067	20,3 0,045	19,7 0,061	19,7 0,257	18,3 0,053			
25	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	3,9 -	6,5 -	16,5 0,223	17,7 0,320	18,5 0,313	18,7 0,296	18,9 0,290	18,3 0,109			
	PA0/PE 15/100 Aire	19,3 -	19,7 0,458	18,8 0,283	20,0 0,063	19,4 0,313	19,6 0,074	19,7 0,239				
	PA/PP 20/75 Aire	19,8 0,187		19,4 0,068	19,3 0,089	19,5 0,224	18,9 0,075		19,5 0,084			
35	PA0/PE 15/100 Nitrógeno	5,9 0,270	8,9 0,402	19,1 0,248	19,7 0,175	18,8 0,159	19,0 0,217	19,4 0,315	18,3 0,149			
	PA0/PE 15/100 Aire	18,4 0,560	17,9 0,643	15,4 0,998	16,8 0,991	16,9 1,042	16,8 1,108	17,5 0,961	17,5 0,781			
	PA/PP 20/75 Aire	19,3 0,352		17,9 0,689	18,2 0,589	18,8 0,216						

Tabla 10.26: Evolución de los gases en el interior del envase para la segunda serie de orejones de albaricoque.

(*): Bandejas con doble cantidad de muestra.

EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA INTERNA DEL ENVASE PARA DISTINTAS CONDICIONES DE ENVASADO EN OREJONES Y PASAS



Figura 10.53: Evolución de la concentración de CO_2 en orejones envasados con N_2 en film PAO/PE 15/100 y conservados a 5°C (--- \diamond ---), 15°C (--- \blacksquare ---), 25°C (--- \Rightarrow ---).



Figura 10.54: Evolución de la concentración de CO_2 en orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y conservados a 5°C (--- \diamond ---), 15°C (--- \blacksquare ---), 25°C (---+---) y 35°C (--- \ast ---).



Figura 10.55: Evolución de la concentración de O_2 en pasas envasadas con N_2 en film PA/PP 20/75 y conservadas a 5°C (---+---), 15°C (---+---), 25°C (---+---) y 35°C (---+---).



Figura 10.56: Evolución de la concentración de O_2 en orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y conservados a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard (--- \blacksquare ---) y con doble cantidad de muestra (--- \blacklozenge ---).



Figura 10.57: Evolución de la concentración de CO_2 en orejones envasados con aire en film PAO/PE 15/100 y conservados a 15°C en bandeja con cantidad de muestra standard (--- \blacksquare ---) y con doble cantidad de muestra (--- \blacklozenge ---).

NORMAS DE CALIDAD PARA UVAS PASAS Y OREJONES DE ALBARICOQUE

NORMA DEL CODEX PARA LOS ALBARICOQUES SECOS CODEX STAN 130-1981

Contenido de humedad	Albaricoques secos sulfurados 25% como máximo
Color	Característico de la variedad y del tipo de tratamiento
Sabor y olor	Característicos del producto
Defectos	Exentos de daños, roturas, moho y frutas no maduras
Aditivos alimentarios	Dosis máxima de dióxido de azufre 2000 mg/kg

NORMA DEL CODEX PARA LAS UVAS PASAS CODEX STAN 67-1981

Contenido de humedad	Tipo Moscatel Málaga 31% máximo Forma de presentación sin pepitas 19% máximo Todas las demás formas de presentación y tipos 18% máximo
Color	Característico de la variedad y del tipo de tratamiento
Sabor y madurez	Característicos del producto
Defectos	Uvas pasas con cristales de azúcar externos o internos que estén muy visibles y afecten seriamente al aspecto: máximo 15% en peso
Aditivos alimentarios	Dosis máxima de dióxido de azufre 1500 mg/kg

REGLAMENTO (CE) Nº 1666/1999 PARA LAS UVAS PASAS

Contenido de humedad	Tipo Moscatel Málaga 13% mínimo - 31% máximo
	Variedades con pepitas 25% maximo Variedades sin pepitas y pasas corinto 18% máximo
Sabor, textura y color	Claramente buenos
Defectos	Cristales de azúcar: máximo 15% en peso