PRINCIPADO DE ASTURIAS

CONSEJERIA DE AGRICULTURA
Y PESCA

INFORMACIÓN
TÉCNICA

5 / 90

EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE PECTINA A LO LARGO DE LA MADURACIÓN Y DESARROLLO DE LA MANZANA.

Consecuencias prácticas para la recolección y posterior elaboración de sidra y otros derivados de la manzana.

A A. V V.
CENTRO DE EXPERIMENTACIÓN AGRARIA
(Unidad de sidras)
VILLAVICIOSA

634.11
MAN - EVO
R- 7.035

EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE PECTINA A LO LARGO DE: LA MADURACIÓN Y DESARROLLO DE LA MANZANA. CONSECUENCIAS PRÁCTICAS PARA LA RECOLECCIÓN Y POSTERIOR ELABORACIÓN DE SIDRA Y OTROS DERIVADOS DE LA MANZANA.

Juan José MANGAS ALONSO (1)
Enrique DAPENA DE LA FUENTE (1)
Manuel SUÁREZ RODRÍGUEZ (1)
Javier MORENO FERNÁNDEZ (1)
Domingo BLANCO GOMIS (2)
Mª. D. GUTIÉRREZ ÁLVAREZ (2)

RESUMEN

En cinco variedades asturianas de manzana de reconocida aptitud sidrera se determinó la evolución, a lo largo de la maduración, de diferentes fracciones de sustancias pécticas, pectina soluble al agua (PSA), pectina soluble al oxalato (PSO), pectina soluble al ácido clorhídrico (PSAC), así como el contenido en sólidos insolubles al alcohol (SIA).

Se ha observado que la concentración de SIA disminuye durante ese período incrementándose notablemente las fracciones PSA y PSO en la fase final de maduración como consecuencia del aumento de la actividad enzimática del fruto.

Así mismo, la fracción PSAC experimentó un descenso al finalizar la maduración que fue correlativo al aumento en las fracciones PSA v PSO.

Se ha constatado una buena correlación del aumento de la PSA .y disminución del PSAC can la pérdida de coloración al aplicar el test de yodo, que dada su sencillez puede ser fácilmente utilizada por el productor y transformador para definir el momento de maduración, recolección v elaboración de la manzana.

PALABRAS CLAVE

Manzana, maduración, pectina.

(1) Centro de Experimentación Agraria, apartado 13, 33300 Villaviciosa (Asturias).

(2) Departamento de Química-Física y Analítica, Facultad de Química. Universidad de Oviedo.

INTRODUCCION

Las sustancias pécticas están formadas por un esqueleto central de ácido (a-D) galacturónico con inserciones periódicas de L-ramnosa, en la que se enlazan lateralmente cadenas de azúcares neutros que constan fundamentalmente de L-arabinosa, D-galactosa y D-xilosa (MEURENS, 1977; SAULNIER y BRILLÓUET, 1988). Estas cadenas se concentran en zonas concretas del esqueleto central del ramnogalacturonano (DE VRIES y col., 1982), enlazando las pectinas con los polisacáridos hemicelulósicos, habiendo sido también descrito, en las células parenquimatosas de la manzana, la presencia de complejos formados por pectinas, hemicelulosas, proteínas y polisacáridos neutros (STEVENS y SELVENDRAN, 1984).

Durante el transcurso del proceso de maduración de la manzana, los componentes de la pared celular y de la lámina media de la célula vegetal experimentan notables variaciones estructurales que ocasionan cambios en la textura de los frutos. Las sustancias pécticas, hemicelulosa y celulosa son sometidas a procesos de despolimerización que contribuyen al ablandamiento del tejido vegetal (PROCTOR y PENG, 1989).

A medida que la manzana madura, la actividad de determinadas enzimas (pectin esterasa, S-galactosidasa, etc.) aumenta, habiéndose también descrito un incremento de la fracción soluble de la pectina, que es consecuencia de la ruptura de los enlaces interpolímeros (BARTLEY, 1974).

El conocimiento de la evolución de las diferentes fracciones de sustancias pécticas, pectina soluble al agua (PSA), pectina soluble al oxalato (PSO) y pectina soluble al ácido clorhídrico (PSAC) a lo largo de la maduración del fruto, presenta un gran interés. Por un lado, el rendimiento en jugo del fruto está condicionado por el estado de madurez que presenta, habiendo sido descrita la relación que existe entre la ruptura de los enlaces interpolímeros, el hinchamiento higroscópico de la pared celular, el ablandamiento de la misma y la disminución del rendimiento en jugo (KNEE, 1973).

Por otro lado, la proporción de pectina soluble que se incorpora al mosto al prensar la manzana influye notablemente, tanto en el proceso de clarificación prefermentativa que tiene lugar durante la fabricación de la sidra, como en la calidad de ésta. La acción de la pectin esterasa y el calcio provoca la desmetilación de *los ácidos pectínicos y la formación del pectato cálcico, cuya retracción posterior atrapa partículas en suspensión y microorganismos (CALVEZ y col., 1978).

Este proceso ocasiona la formación de un "sombrero" de color marrón que hace disminuir la cantidad de nitrógeno existente en el medio líquido, bien por haber sido retenidas moléculas nitrogenadas de alto peso molecular, bien por células de levaduras que hayan consumido parte del nitrógeno asimilable al efectuar la proteosíntesis durante su desarrollo.

Así mismo, la pectina soluble interviene activamente en el proceso de clarificación del zumo de manzana, al ser un coloide protector que generalmente está asociado a proteínas formando partículas electronegativas (YAMASAKI y col., 1964).

En el Centro de Experimentación Agraria de Villaviciosa se está llevando a cabo un programa sobre manzano de sidra en el que se están abordando entre otros aspectos el estudio del proceso de maduración de determinadas variedades. Dicho estudio permitirá definir con mayor exactitud el momento óptimo de maduración de la manzana de uso industrial, lo que repercutirá favorablemente en la obtención de mayores rendimientos en el procesado del fruto -así como en la calidad de los productos derivados obtenidos.

El objeto de este trabajo fue determinar la evolución de las fracciones PSA, PSO y PSAC en el transcurso del proceso de maduración de cinco variedades de manzana asturianas, que son habitualmente utilizadas para la fabricación, de sidra, estudiando al mismo tiempo su implicación en el comportamiento posterior del fruto en el proceso de elaboración de la sidra y otros derivados de la manzana, en particular el zumo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo de los frutos

Cinco variedades de manzana, Collaos (acidulada), Raxao (ácida), Durón Arroes (dulce), Picona Rayada (dulce-amarga) y Meana (amargo-acidulada), pertenecientes a la colección existente en el Centro de Experimentación Agraria de Villaviciosa (Asturias), fueron muestreadas a lo largo de su maduración, entre los meses de septiembre y diciembre de 1987.

Las muestras de manzana eran inmediatamente procesadas para su posterior análisis:

Preparación de los sólidos insolubles al alcohol

Los sólidos insolubles al alcohol (SIA) fueron preparados según el método desarrollado en La Station de Recherches Cidricoles et de Biotechnologie Végetale de Rennes. (INRA).

Entre 100 y 200 gramos de manzana se mezclaron con etanol en ebullición en proporciones tales que la papilla resultante contuviera el 60% (P/P) de etanol.

La mezcla fue filtrada a través de una membrana porosa de vidrio (G-3) y lavada posteriormente con 1 litro de etanol en ebullición y 1 litro de etanol a temperatura ambiente y de la misma graduación 60°. En el último lavado se efectuó el

test de Molish con el fin de conocer la ausencia de azúcares solubles en la torta de filtración. El residuo resultante se dejó secar toda la noche a una temperatura de 40[1]. A partir del peso de residuo seco se evaluó el porcentaje de SIA presente en la muestra.

Extracción de las fracciones de pectina ([1])

Entre 0,6 - 1,0 g de SIA molido fueron secuencial mente extraídos del modo siguiente:

1.-Pectina soluble al agua: Se efectuaron tres extracciones con agua (240 ml) a, 25°C durante 30, 30 y 15 minutos respectivamente. Los extractos fueron enrasados a 1 litro con agua destilada para su posterior análisis.

2.-Pectina soluble al Oxalato: Se efectuaron tres extracciones con oxalato amónico al 0,75'/. (120 ml) a 25°C durante 30, 15 y 15 minutos respectivamente. Los extractos fueron enrasados a 500 ml con agua destilada para su posterior análisis.

3.-Pectina soluble al ácido clorhídrico: Se efectuaron tres extracciones con HCL N/20 (240 ml) a 85°C durante 45 minutos cada una. Los extractos fueron enrasados a 1 litro con agua destilada para su posterior análisis.

(1) Método desarrollado en la Station de Recherches Cidricoles et de Hiotechnologie Végetale de Rennes (INRA)

Análisis de pectina

El contenido en pectina se determinó como ácido galacturónico total, de acuerdo con el método de KINTNER y VAN BUREN (1982) y THIBAULT (1979), por incubación con ácido sulfúrico y el consiguiente desarrollo de color mediante el metahidroxidifenilo en medio alcalino. Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 520 nm en un Pekín Elmer mod. Landa 5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las cinco variedades estudiadas se ha observado una disminución del SIA a lo largo del proceso de maduración, tal como se puede observar en la figura 1.

Así mismo, se ha constatado que en la fase final de la maduración se presentan pequeñas variaciones en el contenido de SIA (figura 1) lo que puede estar relacionado con la existencia de una estabilización en el tamaño del fruto en dicha fase, que haría disminuir el efecto de dilución.

Al estudiar la evolución de las diferentes fracciones de sustancias pécticas a lo largo de la maduración, se ha observado que tanto la fracción PSA como PSO se incrementan de forma notable en la fase final (figuras 2 y 3). El incremento de la fracción PSA es muy elevado en las variedades Meana y Picona Rayada.

Sólidos insolubles en alcohol

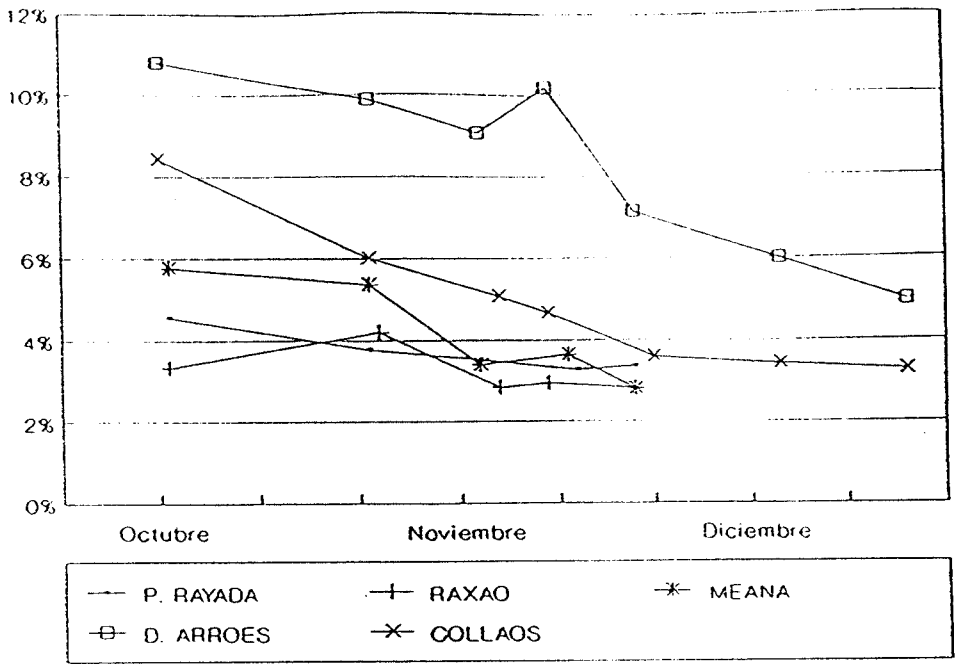


Figura 1- Cambios en el contenido de SIA a lo largo de la maduración de cinco variedades de manzana de sidra.

Pectina soluble en agua

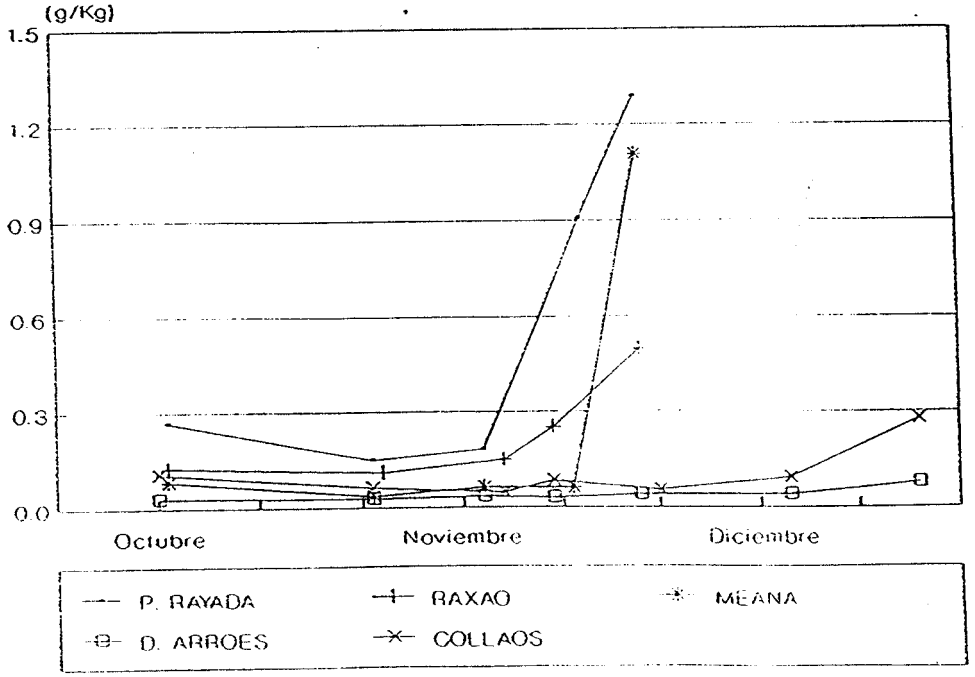


Figura 2- Evolución de la fracción PSA a lo largo de la maduración de cinco variedades de manzana de sidra.

Pectina soluble en ác. Oxálico

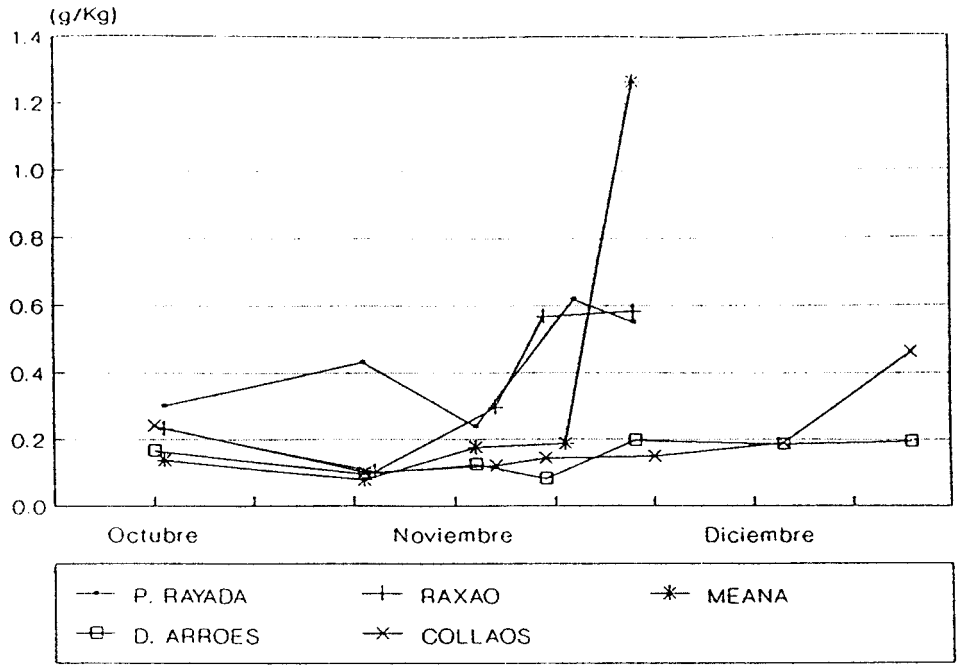


Figura 3- Evolución de la fracción PSO a lo largo de la maduración de cinco variedades de manzana de sidra.

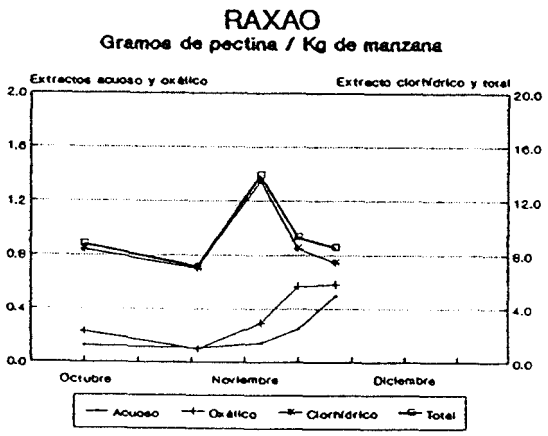
Estos datos nos indican la existencia de una importante actividad enzimática en la última fase de la maduración de la manzana, que conlleva un incremento de la fracción soluble al agua, tal como ha sido descrito por PROCTOR y PENG (1989) en arándano y por KNEE (1973) en manzana.

Ase mismo, el aumento de la fracción soluble al oxalato sugiere un incremento en la actividad pectin-esterásica, cuya función es desmetilar los ácidos pectínicos para formar ácido péctico que, o bien es complejado por el Cae^{-}, constituyendo la fracción PSO, o es degradado por poligalacturonasas.

También se puede observar en determinadas variedades, (figura 3) que el aumento de la fracción PSO está limitado en

la fase final, hecho que puede estar motivado por un insuficiente aporte de Cal-"a la pared celular, al ser transportado éste desde la pared al interior de la célula.

La fracción PSAC representa la mayor parte de la pectina extraída. Como se puede apreciar en las figuras 4 y 5, existe un aumento en su contenido a lo largo de la maduración del fruto hasta la fase final de la madurez, en que su contenido disminuye a la vez que las fracciones PSA y PSO se incrementan, como era de prever al solubilizarse los carbohidratos estructurales de la pared de la célula vegetal. Esta disminución de la PSAC determina el ablandamiento del fruto.



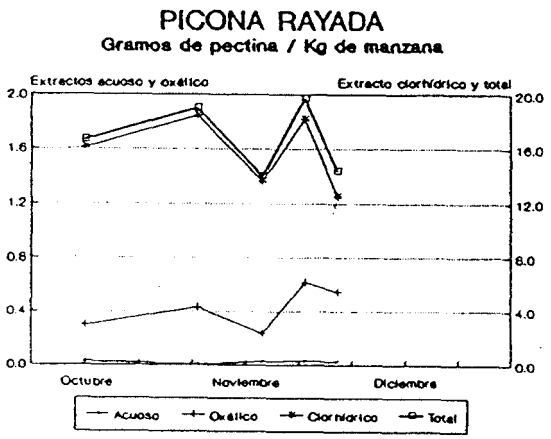


Figura 4. Evolución de las diferentes fracciones de pectina, así como de la pectina total extraída, a lo largo de la maduración de dos variedades de manzana de sidra.

Pectina soluble en ác. Clorhídrico

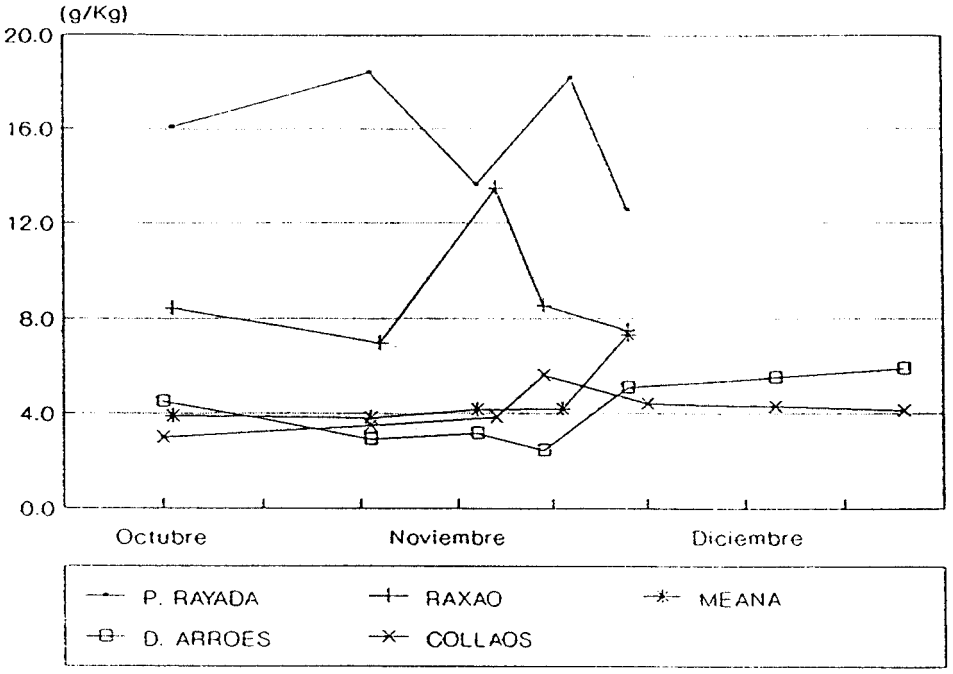


Figura 5- Evolución de la fracción PSAC a lo largo de la maduración de cinco variedades de manzana de sidra.

Por otro lado, la disminución de la fracción PSAC en la fase final de la maduración, en especial en las variedades Picona Rayada y Raxao, es mayor que la suma de las fracciones PSA y PSO (figura 4), lo que parece indicar la existencia de una despolimerización de los polisacáridos pécticos de la pared celular.

En función de los contenidos de PSA y PSAC podemos definir como momentos óptimos de procesado de fruto para las variedades estudiadas los siguientes:

- Collaos: 5-10 de Diciembre
- Durón Arroes: 25 de Diciembre-5 de Enero
- Meana: 15 de Noviembre
- Picona Rayada: 10 de Noviembre

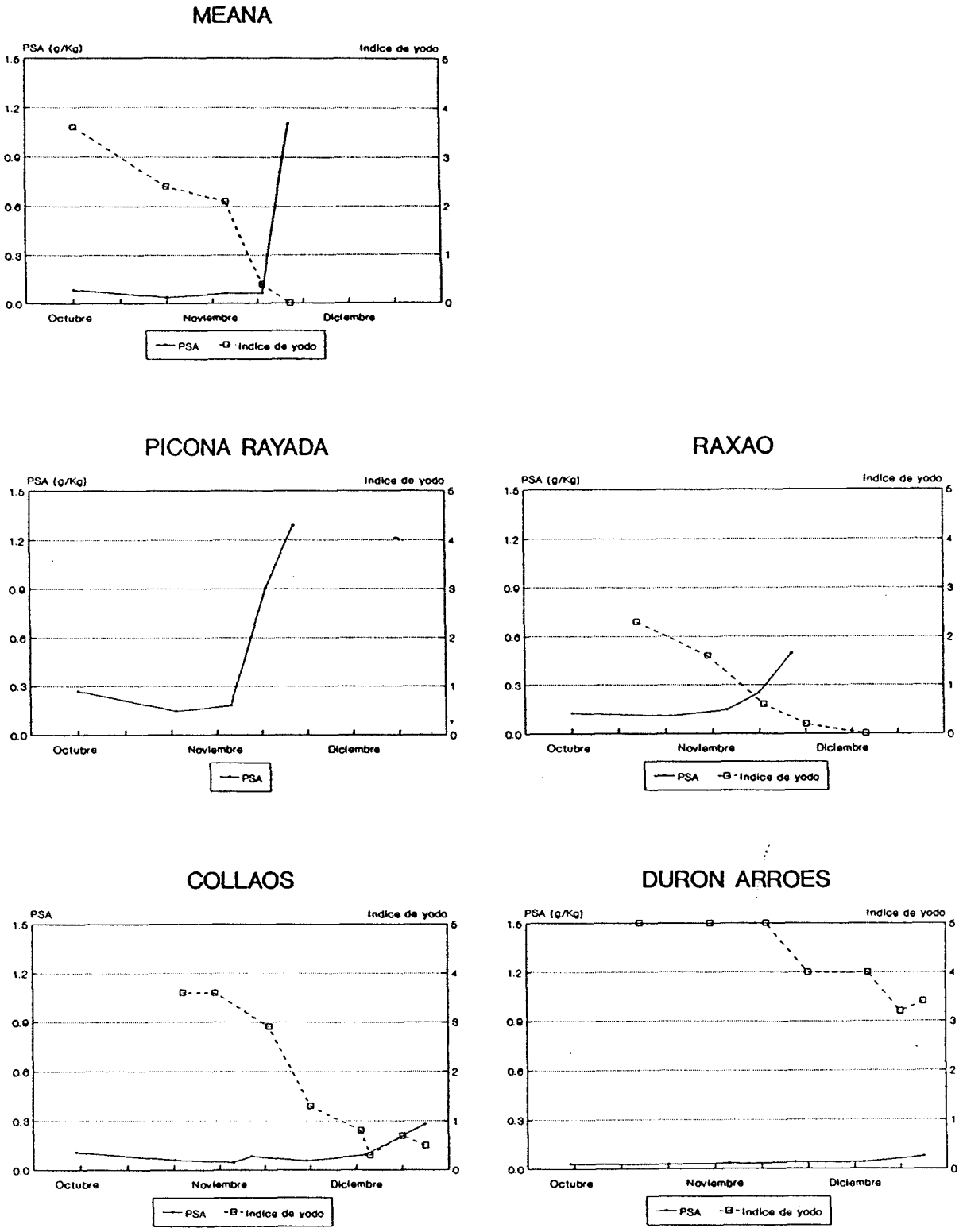


Figura 6- Evolución de la fracción PSA y de la degradación del almidón (test del yodo) en las cinco variedades de manzana de sidra.

- Raxao: S de Noviembre

Así mismo, el seguimiento a lo largo de la maduración de las variedades en estudio de determinados parámetros bioquímicos, como los azúcares y ácidos orgánicos mayoritarios, junto con la degradación del almidón (test del yodo), nos ha permitido definir unos momentos óptimos de madurez que son concordantes con los anteriormente descritos (MANGAS y col., 1990). En particular, resulta de gran interés el paralelismo existente entre la degradación del almidón y el incremento, en la fase final de la maduración, de la PSA (Fig. 6).

CONCLUSIONES

Este estudio sugiere que la fracción de pectina soluble al agua, y por tanto, aquella que es susceptible de ser extraída durante el procesamiento del fruto, se incrementa de forma notable en la fase final de la maduración de las variedades estudiadas, con la consiguiente repercusión tecnológica en la clarificación y las características sensoriales de la sidra elaborada.

Así mismo, este incremento está correlacionado con una disminución de la pectina insoluble (fracción extraída mediante ácido clorhídrico diluido), lo que indica un mayor ablandamiento de la manzana que afectará al grado de deterioro que puede sufrir al ser recogida o durante su manipulación, a la mayor facilidad de penetración de hongos y otros

Microorganismos hacia el interior del fruto y a la cantidad de jugo extraído en la molienda y prensado del mismo.

Resulta por tanto de gran interés el seguimiento de la fracción de pectina soluble al agua y la fracción PSAC a lo largo de la maduración de la manzana en las variedades de mayor interés agronómico y tecnológico, con el fin de definir más adecuadamente el momento óptimo de recolección y de utilización industrial.

Así mismo, conviene resaltar la concordancia existente en la fase final de la maduración entre el incremento de la fracción PSA junto con, la disminución de la fracción PSAC (protopectina) y el descenso de la coloración al aplicar el test del yodo, lo que parece indicar que dicho test es un índice adecuado para determinar el momento óptimo de maduración industrial de las citadas variedades, resultando a la vez de fácil determinación por parte de los productores.

BIBLIOGRAFIA

BARTLEY I.M., 1974. Beta-galactosidase activity in ripening apples. Phytochemistry 13: 2107-2111

CALVEZ J., BARON A., DRILLEAU J.F., 1978. Description des principaux facteurs intervenant dans la defecation des mouts de pommes. C.R. Acad. Aqric. 63:1196-1203

DE VRIES J.A., ROMBOUTS F.M., VORAGEN A.G.J., PILNIK W., 1982. Enzymic degradation of apple pectins. Carbohydrate Polymers 2:25-33.

KINTHER P.K., VAN BUREN J.P., 1982. Carbohydrate interference and its correction in pectin analysis using the m-hydroxydiphenyl method. Journal of food Science 47:756-759

KNEE M., 1973. Polysaccharide changes in cell walls of ripening apples. Phytochemistry 12:1543-1549.

MANGAS ALONSO J., DAPENA DE LA FUENTE E., NOVAL VALLINA A., DÍAZ CAMPILLO E., MORENO FERNÁNDEZ J., BLANCO GOMIS D., GUTIÉRREZ ÁLVAREZ M.D., MORAN GUTIÉRREZ M.J., 1990. Estudio bioquímico del proceso de-maduración en variedades de manzano de sidra asturianas: Aplicación a la determinación del momento óptimo de madurez. (Campaña 1987-88). Información técnica. Consejería de Agricultura y Pesca del Principado de Asturias. MEURENS M., 1977. Les substances pectiques dans la technologie des jus de pommes. Revue des Fermentations et des Industries Alimentaires, 3-13.

PROCTOR A., PENG L.C., 1989. Pectin transitions during blueberry fruit development and Ripening. J. Food Sci. 54: 385387.

SAULNIER L., BRILLOUET J.M., 1988. Structural, studies of pectic substances from the pulp of grape berries. Carbohydrate Research 182:63-78.

STEVENS B.J.H., SELVENDRAN R.R., 1984. Structural features of cell-wall polymers of the apple. Carbohydrate Research 135: 155-166.

THIBAULT J.F., 1979. Automatisation du dosage des substances pectiques par la m6thode au M6tahydroxydiphenyl. Lebensm. wiss. u. Technol. 12:247-251.

YAMASAKI M., YASUI T., ARIMA K., 1964. Pectic enzymes in the clarification of apple juice. Part. I. Study on the clarification in a simplified model. Agr. Biol. Chem. 28: 779-787.