



Instituto Nacional de
Tecnología Agropecuaria

Desarrollos tecnológicos en el marco del Programa Nacional de Agroindustria y Agregado de Valor

Proyecto específico 1130043 (2013-2019)

Andrea Biolatto
Silvina Guidi
Mariana Nanni
Liliana Troilo



Ministerio de Agroindustria
Presidencia de la Nación

BIOACTIVOS NATURALES EN MERMELADAS DE CIRUELAS

G. Reich¹, M. Murano¹, J. González¹, V. Pettinari¹, G. Barbagallo¹, M. Cirio¹, M. Villarreal¹, E. Kneetemann¹,
G. Valentini², G. Corbino², R. Dománico¹

¹Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Área Bioactivos Naturales. Av. Gral. Paz 5445 San Martín Bs As

²Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Estación Experimental Agropecuaria San Pedro. San Pedro. Ruta 9. Km 170

Correo electrónico: corbino.graciela@inta.gov.ar

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo elaborar a escala de laboratorio mermeladas de ciruela con propiedades funcionales. Para tal fin se elaboraron mermeladas ajustando ciertos parámetros de elaboración para lograr un producto con mejor calidad nutricional que las disponibles en el mercado. Por otro lado, se obtuvieron tres concentrados de ciruelas en polvo mediante distintos procesos. Uno de estos concentrados fue utilizado para aditivar una de las mermeladas elaboradas. Por último se midió la actividad antioxidante (AA) y el contenido de antocianinas (AC) en las mermeladas de elaboración propia y se las comparó con las mermeladas comercializadas en CABA y GBA. Los valores de AA y AC de las mermeladas de elaboración propia fueron significativamente superiores a los obtenidos de las mermeladas comerciales. El concentrado de ciruela utilizado para aditivar una de las mermeladas resultó tener una elevada concentración de AC y aumentó notoriamente el contenido de AA y AC en la mermelada aditivada con dicho concentrado.

Palabras clave: bioactivos, mermeladas de ciruela, actividad antioxidante, antocianinas.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop plum jams with functional properties at laboratory scale. For this purpose, jams were prepared by adjusting certain processing parameters to achieve a product with better nutritional quality than those available in the market. Three plum powder concentrates were obtained by different processes. One of these concentrates was used to add one of the elaborated jams. Finally, the antioxidant activity (AA) and the content of anthocyanins (AC) were measured in the homemade jams and compared with the jams marketed in CABA and GBA. The AA and AC values of the homemade jams were significantly higher than those obtained from commercial jams. The plum concentrate used to add one of the jams was found to have a high concentration of AC and markedly increased the content of AA and AC in the jam added with the concentrate.

Keywords: bioactives, plum jams, antioxidant activity, anthocyanins.

INTRODUCCIÓN

Las antocianinas son moléculas bioactivas ampliamente distribuidas en la naturaleza, responsables de conferir el color rojo característico de muchas frutas como arándanos, cerezas, frambuesas, ciruelas entre otras. Presentan además propiedades beneficiosas para la salud como su actividad hipocolesterolémica (1), antiplaquetaria (2) y antioxidante (3).

Los ciruelos son un grupo numeroso y diverso de especies frutales (4). Existe una gran variabilidad en el color del fruto, tanto de la piel como de la pulpa. El color de la piel puede variar de negro, púrpura o rojo a verde o amarillo. La pulpa puede ser amarilla o roja. Los cultivares de piel negra/morada y pulpa roja se los denomina comúnmente sanguíneos (5).

Los frutos de ciruelo son fuente de carbohidratos (glucosa, fructosa y sacarosa), fibras, vitaminas, taninos, enzimas y minerales (potasio, fósforo, calcio y magnesio). Contienen pectina, sorbitol y diversos fitoquímicos, tales como flavonoides, compuestos fenólicos y antocianinas. Se informa la presencia de los ácidos neoclorogénico y clorogénico, quercetin 3-rutinosido, quercetin 3-xilosido, quercetin 3-galactósido, quercetin 3-rhamnósido, ácido 3-hidroxycumaroil quínico, procianidina B1 y procianidina B2 (3, 6, 7, 8). Las principales antocianinas encontradas en las ciruelas son cianidin 3-glucósico, cianidin 3-rutinosido, cianidin 3-xilosido, peonidin 3-rutinosido y peonidin 3-glucósico (9, 10).

Para llevar adelante una dieta saludable, la Organización Mundial de la Salud recomienda ingerir al menos cinco porciones de frutas y hortalizas al día. El aporte a la dieta de los compuestos antioxidantes de las frutas es muy importante y varía de acuerdo a la forma en que se consume, fresca o procesada.

Uno de los productos de estante más comúnmente obtenido a partir de la fruta es la mermelada, producida tanto en forma casera como a nivel industrial. Durante el procesamiento factores físicos y biológicos como el aumento de la temperatura y la actividad enzimática, pueden destruir los ácidos fenólicos y antocianinas. Numerosos estudios demostraron que en el proceso de elaboración sólo un 10-20% de los compuestos bioactivos presentes en la fruta fresca permanece en el producto final (11), disminuyendo de este modo sus propiedades funcionales.

El agregado a los alimentos de concentrados de frutas enriquecidos en componentes bioactivos, podría mejorar el nivel de estos en el producto final. Para lograr este objetivo es necesario trabajar en todas las etapas involucradas en la elaboración de una mermelada o dulce, debido a que las condiciones del proceso, pueden influir en los resultados.

En el marco del Proyecto Específico “Estrategias para la diferenciación de alimentos y obtención de nuevos productos alimentarios” del PNAIyAV 1130043 de INTA, la Estación Experimental Agropecuaria San Pedro junto al Centro de Agroalimentos del INTI, están llevando adelante diferentes líneas de trabajo de agregado de valor a la producción de ciruelas, entre los que podemos mencionar: concentrados de antocianinas, laminado de frutas y mermeladas con mayor calidad nutricional.

El objetivo de este trabajo fue: 1- Obtener concentrados de ciruela en polvo con la finalidad de utilizarlos para aditivar mermeladas de ciruela elaboradas a escala de laboratorio y 2- Comparar las mermeladas elaboradas con otras comerciales disponibles en CABA y GBA.

MATERIALES Y MÉTODOS

Químicos

Los reactivos 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), Trolox, cloruro de potasio y acetato de sodio fueron adquiridos en la firma Sigma-Aldrich (Argentina).

Material vegetal: Frutos de ciruelas de pulpa y piel morada de la variedad Piamontesa fueron cosechados de plantas cultivadas en lotes experimentales pertenecientes a la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) INTA San Pedro (Buenos Aires, Argentina 33° 44' 34.7" S, 59° 47' 34.4" W), en enero de 2016 (Figura 1). Las variedades de pulpa amarilla fueron adquiridas en el supermercado.

La fruta fue transportada inmediatamente al laboratorio de Poscosecha y Calidad de F y H (EEA INTA San Pedro) donde se realizaron análisis de calidad. A los frutos seleccionados se les determinó los parámetros físico-químicos peso (P), color de la piel, firmeza (F), pH, sólidos soluble totales (SST) y acidez titulable (AT). En el laboratorio Agroalimentos del INTI se procedió a la elaboración de los concentrados y mermeladas y a efectuar los análisis químicos de los productos obtenidos.

Obtención de concentrados de ciruela

Se utilizó la variedad de ciruela tipo sanguínea Piamontesa y se obtuvieron tres tipos de concentrados: ciruela en polvo, extracto de fruta en polvo y concentrado de AC. La ciruela en polvo se obtuvo a partir del homogenato de la fruta, el cual se liofilizó bajo condiciones específicas. El extracto soluble se obtuvo a partir de solución extractante que permitió solubilizar los principios activos, previo a su liofilización. El concentrado AC se obtuvo por separación cromatografía y posterior liofilizado.

Elaboración de las mermeladas

Se elaboraron cuatro mermeladas con las siguientes formulaciones: I: ciruela de pulpa amarilla, cáscara roja (variedad comercial), azúcar regular. II: ciruela tipo remolacha variedad Piamontesa, azúcar regular. III: Ciruela remolacha, reducida en azúcar (light). IV: Ciruela remolacha reducida en azúcar (light) con concentrado de AC (aditivada).

Las formulaciones a escala laboratorio, se elaboraron ajustando parámetros del proceso (temperatura y tiempo de cocción) y orden de agregado de los ingredientes.

Ensayo del radical DPPH •+

La capacidad antioxidante (CA) se determinó mediante el método del DPPH, el cual se basa en la utilización del radical libre 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazilo (12). Se analizaron diez tipos de mermeladas de ciruela comerciales y cuatro muestras de mermelada de elaboración propia. La disminución de la absorbancia fue medida en un espectrofotómetro (Perkin Elmer Modelo Lambda 25) a 517 nanómetros luego de 30 minutos de reacción. Los resultados se expresaron como micromoles TE (equivalentes Trolox) /100 g mermelada.

Antocianinas

El contenido de antocianinas (AC) se determinó de acuerdo al método del pH diferencial (AOAC) (13), basado en el cambio de absorptividad molar que ocurre al enfrentar una solución de antocianinas a dos tampones diferentes. Los resultados fueron expresados en mg equivalentes de cianidin 3-glucósico (CGE) /100 g de mermelada.

Análisis estadístico

Los datos se sometieron a un análisis de variancia (ANOVA) y al test de Tuckey para identificar diferencias entre medias, utilizando el programa *InfoStat versión 2013*.



Figura 1. Ciruela variedad Piamontesa (E.E.A INTA San Pedro)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizó la capacidad antioxidante y el contenido de antocianinas de las cuatro mermeladas de ciruela de elaboración propia y de las mermeladas de marca comercial adquiridas en el mercado y seleccionadas al azar. Los extractos y concentrados fueron evaluados a través del contenido de antocianinas.

Los resultados se muestran en la tabla 1 y 2. En la figura 2 se observan los distintos colores de las muestras de mermeladas comerciales comparadas con una de elaboración propia y los productos para aditar.

Las mermeladas elaboradas en el Laboratorio de Agroalimentos (INTI), presentaron un contenido de antocianinas significativamente superior a las mermeladas comerciales. El mayor valor de antocianinas lo presentó el formulado IV, correspondiente a la mermelada aditivada (44.8 mg CGE/100 g de mermelada) valor que supera en alrededor del 50% a la formulación III (19.7 mg CGE /100 g de mermelada) y a la II (17.9 mg CGE /100 g de mermelada). Todas estas mermeladas poseen como materia prima a la ciruela tipo remolacha. La formulación I, preparada con ciruela de piel roja y pulpa amarilla y azúcar regular, presentó AC, superior a la formulación II. Los fitoquímicos, generalmente, se encuentran más concentrados en la piel que en la pulpa (5). El contenido de antocianinas varía considerablemente entre variedades, las cuales se asocian con un amplio rango de intensidad de color. Variedades de piel negro oscuro y pulpas amarillas pueden presentar altos contenido de antocianinas, pudiendo alcanzar el fruto completo valores de hasta 30 mg/100 g (5). Asimismo, no se detectaron AC en cuatro de las mermeladas comerciales, tres de ellas pertenecientes a la línea reducida en azúcar.

El concentrado presentó el mayor AC, siendo su valor 100 veces superior a la ciruela y al extracto en polvo.

Las mermeladas de elaboración propia, presentaron mayor AA (660-2.370 μ moles TE/100 g de mermelada) respecto a las comerciales (230-560 μ moles TE/100 g de mermelada). La AA de las mermeladas INTI light superaron ampliamente a las mermeladas con azúcar. Comparando la formulación II y III, mermeladas de ciruela de tipo sanguínea, con azúcar regular y reducida en azúcar respectivamente, se puede observar que esta última posee mayor AA y AC. Howard y colaboradores (16) hallaron que la mermelada de arándano reducida en azúcar retenía mayores niveles de antocianinas que las mermeladas con azúcar.

Los resultados de actividad antioxidante y contenido de antocianinas de ciruela en fresco, los cuales coinciden con estudios anteriores realizados por el grupo de trabajo, mostraron que la variedad de ciruela Piamontesa presentó valores AA de 2.138 μ moles TE/100 g de pesos fresco (PE) y una AC de 33.0 mg CGE/100 de peso fresco (PE). La mermelada INTI-light aditivada, mantiene la AA y supera el AC respecto a la fruta fresca. Las formulaciones I, II y III, presentan AA y CA, muy por debajo de los valores de la fruta fresca. En coincidencia con nuestros resultados, Kim y Padilla-Zakour (11) al analizar los cambios que se producían en la actividad antioxidante y en el contenido de antocianinas de frutos frescos de cereza, ciruelo y frambuesa respecto a sus mermeladas, hallaron una disminución significativa de la actividad antioxidante y del contenido de antocianinas. Resultados similares fueron hallados para frutilla y arándano bajo diferentes tipos de procesamiento (14, 15). La disminución puede ser atribuida a la destrucción de compuestos antioxidantes tales como la vitamina C y a las antocianinas (3). Esto último se evidencia por la rápida pérdida del color y degradación de los pigmentos (14).

Tabla 1. Contenido de antocianinas y capacidad antioxidante de mermeladas de ciruela de elaboración propia e industrial (I-X)

Muestras	Contenido de Antocianinas (mg/100 g mermelada)	Actividad Antioxidante. (μ mol TE/ 100 g mermelada)
INTI – I	21.1	660
INTI – II	17.9	850
I	0.3	230
II	0.5	280
III	0.2	260
IV	0.6	280
V	0.3	400
VI	0.5	300
VII	-	560
INTI Light- III	19.7	1.500
VIII Light	-	320
IX Light	-	130
X Light	-	320
INTI-Light IV (Aditivada)	44.8	2.370

Tabla 2. Contenido de antocianinas de ciruela en polvo, extracto en polvo y concentrado de AC

Muestra	mg de AC/100g polvo
Ciruela en polvo	20.70
Extracto en polvo	28.10
Concentrado de AC	2.55



A



B

Figura 2. A-Mermeladas de ciruela de elaboración propia (centro de la foto) e industrial.

B-Ciruela en polvo.

CONCLUSIONES

Los procesos involucrados en la producción de una mermelada, ruptura del tejido de la fruta, calentamiento, condiciones de alta acidez y azúcar, generan pérdidas de compuestos bioactivos.

Los menores valores hallados, en general, en la actividad antioxidante y en el contenido de antocianinas de los productos comerciales respecto a los elaborados en el laboratorio, nos indicaría que un ajuste de ciertos parámetros involucrados en la elaboración de este producto tradicional, puede contribuir a mejorar la calidad del mismo.

La evaluación de actividad antioxidante y en particular la cuantificación del contenido de antocianina, podría ser un indicador del proceso de elaboración y de la calidad de la mermelada.

Los tres concentrados de ciruela en polvo obtenidos podrían utilizarse para distintas aplicaciones alimentarias con el propósito de incrementar la calidad funcional de los productos obtenidos.

Por último, se propone en posteriores etapas de este proyecto aplicar la metodología a otras frutas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece los aportes realizados por el Proyecto Específico 1130043 “Estrategias para la Diferenciación de Alimentos y el Desarrollo de Nuevos Productos Alimentarios (PNAIyAV-INTA), para realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. Tinker, L.F, Davis P.A., Schneeman, B.O (1994). Prune fiber or pectin compared with cellulose lowers plasma and liver lipids in rats with diet-induced hyperlipidemia. *The Journal of Nutrition*. 01 124(1):31-40.
2. Santhakumar, A.B., Kundur, A.K., Sabapathy, S., Stanly, R., Singh, I. (2015). The potential of anthocyanin-rich Queen Garnet plum juice supplementation in alleviating thrombotic risk under induced oxidative stress conditions. *Journal of Functional Foods*.14:747-757.
3. Piga, A., Del Caro, A., Corda, G. (2003). From plums to prunes: influence of drying parameters of polyphenols and antioxidants activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51: 12, 3675-3681.
4. Blazek, J. (2007). A survey of the genetic resources used in plum breeding. *Acta Horticulturae*. 734: 31-45.
5. Fanning, K.J., Topp, B., Russell, D., Stanley, R., Netzel, M. (2014). Japanese plums (*Prunus salicina* Lindl.) and phytochemicals – breeding, horticultural practice, postharvest storage, processing and bioactivity *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 94: 2137-2147.
6. Kim, D.O., Jeong, S.W., Lee, C.Y. (2003). Antioxidants capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food Chemistry*. 81: 321-326.

PROYECTO INTEGRADOR Optimización de calidad integral y otras estrategias de agregado de valor.

7. Stacewicz- Sapuntzakis, M, Bowen, P.E., Hussain, E.A., Damayanti-Wood, B.I., Farnsworth, N.R. (2001). Chemical Composition and Potential Health Effects of Prunes: A Functional Food? *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 41: 251-286.
8. Vasantha Rupasinghe, H.P., Jayasankar, S., Lay, W. (2006). Variation in total and antioxidant capacity among European plum genotypes. *Scientia Horticulturae*. 108: 243-246.
9. Basanta, M. F., Marin, A., De Leo, S.A., Gerschenson, L. N., Erlejman, A.G., Rojas, A.M. (2016). Antioxidant Japanese plum (*Prunus salicina*) microparticles with potential for food preservation. *Journal of Functional Foods* 24. 187-196.
10. Usenik, V., Štampar, F., Veberič, R. (2009). Anthocyanins and fruit colour in plums (*Prunus domestica* L.) during ripening. *Food Chemistry*. 114. 529-534.
11. Kim, D.O., Padilla-Zakour, O.I. (2004). Jam processing effect on phenolics and antioxidant capacity in anthocyanin-rich fruits: cherry-plum and raspberry. *Journal Food Science*.69: 9. 395-400.
12. Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C. (1995). Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*.28: 25-30.
13. Lee, J., Durst, R.W., Wrolstad, R.E. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study *Journal of AOAC International*. 88: 5, 1269-1278.
14. Levaj, B., Kovacevic, D. B., Bituh, M., Dragovic-Uzelac, V. (2012). Influence of jam processing upon the contents of phenolics and antioxidant capacity in strowbweey fruit (*Fragaria ananassa* x Duch.). *Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*. 7. 18-22.
15. Brownmiller, C., Howard, L-R., Prior, R. (2008). Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity off processed blueberry products. *Journal of Food Science*. 73:5. 72-79.
16. Howard, L. R., Castrodale, CH., Brownmiller, C., Mauromoustakos, A. (2010). Jam Processing and Storage Effects on Blueberry Polyphenolics and Antioxidant Capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58 (7). 4022–4029.