

Método de evaluación del contenido de constituyentes del aroma de naranja en el condensado acuoso: Influencia de las variables operativas

J. A. PINO

Dpto. de Frutas y Vegetales, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba

Recibido: 7 de octubre de 1976

Recibido: 4 de mayo de 1979

Recibido: 6 de febrero de 1980

ABSTRACT. This paper gives a detailed study of the variables of a method to evaluate the orange aroma component content in the aqueous condensate based in potassium bromate-bromide titration. The operative variables under study are temperature, acid concentration, indicator concentration and agitation of the solution. The results obtained by this method was compared with gas chromatography analysis of the orange aqueous condensate.

RESUMEN. En el trabajo se presenta un estudio detallado de las variables de un método de evaluación del contenido de constituyentes del aroma de naranja en el condensado acuoso basado en la valoración con bromato-bromuro de potasio. Se estudian las variables operativas: temperatura, concentración del ácido, concentración del indicador y agitación de la solución. Se comparan los resultados obtenidos por este método con el análisis por cromatografía de gases del condensado acuoso de naranja.

INTRODUCCION

La recuperación y concentración de los componentes volátiles del aroma durante la concentración del jugo de naranja con vista a adicionarlos al producto concentrado para mejorar el sabor y el aroma, es un proceso que se ha hecho común en la industria¹⁻⁵. Junto con este interés en mejorar la calidad del jugo concentrado ha surgido la necesidad de determinar la fortaleza de las esencias acuosas obtenidas. Por otra parte, en el estudio de la composición del aroma de dichas esencias o del con-

densado acuoso es necesario utilizar distintos métodos de extracción de aromas y la eficiencia de éstos debe seguirse por algún método de evaluación del contenido de constituyentes volátiles del aroma.

Varios métodos analíticos han sido desarrollados para evaluar la fortaleza de las esencias acuosas. Uno de ellos es el método de Jansen⁶ y de Charley⁷ basados en la destilación seguida por una oxidación con dicromato de las sustancias volátiles en el destilado.

Dougherty⁸ reporta un método de demanda química de oxígeno para determinar el contenido de compuestos oxidables. Otras técnicas de análisis se basan en la determinación colorimétrica del contenido de compuestos terpénicos oxigenados, ésteres y aldehídos alifáticos⁹⁻¹². Todos estos métodos presentan ciertas desventajas como son: un período de tiempo largo en el análisis, complejidad, medida del contenido de compuestos que no son buen índice de la fortaleza del aroma, etc. En 1975, Moshonas y Shaw¹³ reportaron un método de evaluación de la fortaleza para la esencia acuosa de naranja basado en la adición de bromo a los constituyentes volátiles insaturados por valoración con una solución de bromato-bromuro de potasio. Este es un método analítico fácil y rápido de evaluación cuyo fundamento está dado por el alto porcentaje de compuestos insaturados en la composición química del aroma de naranja.

La principal dificultad de esta técnica de valoración radica en la determinación del punto final. Generalmente se utilizan azo-indicadores, tales como el anaranjado de metilo, que se destruyen por un exceso de bromo^{14,15}. Esta irreversibilidad del indicador da la posibilidad de que el color del indicador desaparezca antes de alcanzar el punto final de la valoración; por lo que se hace necesario fijar ciertas variables operativas de manera que los resultados sean reproducibles y exactos.

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de la influencia de las variables operativas (temperatura, concentración del ácido, concentración del indicador y agitación) sobre el método de evaluación del contenido de constituyentes aromáticos por valoración con solución de bromato-bromuro de potasio en el condensado acuoso de naranja obtenido de la concentración del jugo natural. Es necesario señalar que en éste trabajo no se estudia la posible interacción entre dichas variables.

También se comparan los resultados obtenidos por este método volumétrico con el análisis por cromatografía de gases de las muestras.

MATERIALES Y METODOS

Para la realización de este estudio se utilizaron los siguientes reactivos: Solución estándar 0.0250 N de bromato y bromuro de potasio preparada según se describe en Métodos de Análisis¹⁶ de la AOAC.

Solución de ácido clorhídrico al 37% diluido con 1.5, 2 y 2.5 volúmenes de agua respectivamente.

Indicador anaranjado de metilo al 0.02 y 0.1% en agua.

Las determinaciones se realizaron con una bureta de 10 ml con subdivisiones de 0.02 ml. La agitación se realizó mediante un agitador magnético.

Procedimiento

En un erlenmeyer de 150 ml se colocan 50 ml de condensado acuoso. Se adicionan 10 ml de ácido clorhídrico y una gota del indicador. Se valora con constante agitación con la solución estándar de bromato-bromuro de potasio hasta desaparición del color. La valoración se realiza con control de la temperatura.

Para el análisis por cromatografía de gases se prepararon extractos concentrados de aroma a partir del condensado acuoso por extracción con éter etílico como ha sido reportado previamente¹⁷. El análisis por cromatografía de gases se realizó en un equipo Packard-Becker Mod. 419 con doble detector de ionización por llama con las siguientes condiciones de análisis: columna de acero inoxidable de 2 m \times 4 mm rellena con porolita impregnada al 7% con Adipato de polietilenglicol; temperatura 2 minutos 80°C y programación 80-200°C a 5°C/minuto de argón 25 ml/minuto. El análisis cuantitativo se realiza por el método de estandarización interna utilizando un integrador digital para el cálculo del área.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se determinó el contenido de constituyentes volátiles del aroma de naranja por valoración con solución de bromato-bromuro de potasio de

ocho muestras diferentes del condensado acuoso obtenido de la concentración del jugo de naranja de planta Libertad en Colón, Matanzas.

Las variables estudiadas fueron las siguientes:

Método de comparación

Temperatura: B₁ 5 °C, B₂ 15 °C, B₃ 25 °C

Concentración del ácido: C₁ solución HCL 1:1.5; C₂ solución HCL 1:2 y C₃ solución HCL 1:2.5

Agitación: D₁ con agitación rápida y D₂ con agitación lenta.

Indicador: E₁ solución al 0.2% y E₂ solución al 0.1%.

En la Tabla I aparecen las variables ensayadas en cada experiencia y en la Tabla II se reportan los resultados obtenidos expresados en ml gastados de solución de bromato-bromuro de potasio.

La tendencia a dar valores por exceso o por defecto para cada variable ensayada se puede determinar por la suma algebraica de cada una de las desviaciones de cada muestra y para cada variable ensayada. Estas se reportan en la Tabla III.

TABLA I
Variables ensayadas

variables ensayadas	temperatura (°C)	conc. del ácido	agitación	indicador
A	25	C ₂	D ₁	E ₁
B ₁	5	C ₂	D ₁	E ₁
B ₂	15	C ₂	D ₁	E ₁
C ₁	25	C ₁	D ₁	E ₁
C ₃	25	C ₃	D ₁	E ₁
D ₂	25	C ₂	D ₂	E ₁
E ₂	25	C ₂	D ₁	E ₂

TABLA II

Resultados obtenidos con las variables ensayadas

variables ensayadas	1	2	3	4	5	6	7	8
A	2.56	5.10	5.69	4.27	6.88	4.25	1.99	3.57
B ₁	4.88	6.94	6.50	5.83	8.28	5.07	4.07	5.00
B ₂	3.32	6.10	5.76	5.00	7.75	4.69	2.44	4.10
C ₁	2.38	5.00	5.63	4.00	6.36	3.98	1.73	3.53
C ₃	3.04	5.16	5.89	4.34	7.13	4.35	2.23	3.80
D ₂	2.47	4.99	5.57	4.05	6.17	4.02	1.75	3.45
E ₂	2.48	5.00	5.58	4.26	6.81	4.20	1.77	3.55

TABLA III

Tendencia de cada variable ensayada

variable ensayada	tendencia
A	0
B ₁	12.26
B ₂	4.81
C ₁	-1.70
C ₃	1.57
D ₂	-1.84
E ₂	-0.66

Según se observa en la Tabla III, una disminución de la temperatura conduce a un aumento de los ml gastados de solución, así operando a 5°C se obtienen los valores más altos de ml gastados (temperaturas entre 0-5°C no dan variaciones significativas). Un aumento de la acidez provoca una disminución de los ml gastados de solución. De forma similar, un aumento de la concentración del indicador conduce a una disminución de los ml gastados de solución. De esta manera, la concentración de ácido 1:2 y la solución de indicador al 0.1% propuestas por Moshonas y Shaw¹⁸ parecen no ser las más apropiadas, pues favorecen la reacción de destrucción del indicador en lugar de la halogenación de los componentes insaturados del aroma de naranja. Una agitación lenta determina valores muy por debajo de los reales por lo que se hace necesario mantener una agitación constante y vigorosa.

Utilizando un test no paramétrico de Wilcoxon¹⁸ para determinar la mayor o menor influencia de las variables ensayadas, pudo comprobarse que las variables estudiadas presentan significación estadística para $p < 0.01$.

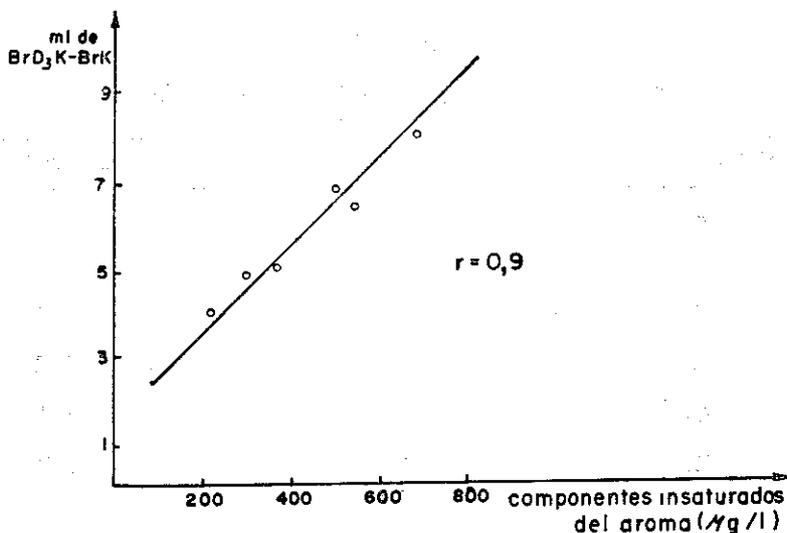


Fig. 1. Correlación entre gasto de solución de biomato-bromuro de potasio y la concentración de los componentes insaturados del aroma.

La posibilidad de relacionar esta técnica volumétrica con el análisis por cromatografía de gases fue estudiada. Con este fin, se analizaron seis muestras diferentes de condensado acuoso por ambas técnicas, relacionándose los ml gastados de solución con la concentración de los componentes insaturados del aroma de naranja en cada extracto analizado por cromatografía de gases¹⁷ Fig. 1. Para la técnica volumétrica se operó con las siguientes condiciones: temperatura 5 °C; soluciones de HCL 1:2.5 y de indicador al 0,02% y agitación constante. La alta correlación encontrada es una buena medida de la exactitud de la técnica volumétrica con las condiciones utilizadas como métodos de evaluación de los constituyentes volátiles del aroma de naranja.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, las variables operativas: temperatura, concentración del ácido, concentración del indicador y agitación son de mucha influencia por lo que se impone un control riguroso de éstas.

La alta correlación encontrada entre el análisis por cromatografía de gases y el método volumétrico ensayado permite la utilización de éste como un método exacto de determinar la fortaleza del condensado acuoso de naranja. Sugerimos para este método de determinación operar con las siguientes condiciones: temperatura 5 °C; solución HCL 1:2.5; agitación constante y vigorosa y solución de indicador al 0.02%.

RECONOCIMIENTOS

Agradecemos a los compañeros de Planta Libertad por el suministro del condensado acuoso, así como al técnico Roberto del Pozo por la realización de los análisis.

REFERENCIAS

1. BOMBEN J., KITSON J. AND MORGAN A. *Food Technology*, 20, 125 1966.
2. MANNHEIM H., BOMBEN J., GUADAGNI D. AND MORGAN A. *Food Technology* 31, 1967.
3. WOLFORD R., ATKINS C., DOUGHERTY N. AND MACDOWELL A. *Trans. Citrus Eng. Conf.*, 14, 64, 1968.

4. WOLFORD R. AND ATTAWAY J. *J. Agric. Food Chem.*, 15, 369, 1967.
5. VELDHIJTS M., BERRY R., WAGNER C., LUND E. AND BRYAN W. *J. Food Sci.*, 37, 108, 1972.
6. JANSEN M. *Oroc. Scientific. Tech. Commis. Int. Fed. Fruit Juice Producers* 3, 63, 1961.
7. CHARLEY V. *IBID*, 4, 365, 1962.
8. DOUGHERTY M. *Food Technology*, 22, 1145, 1964.
9. ATTAWAY J., WOLFORD R., DOUGHERTY M. AND EDWARDS, G. *J. Agric. Food Chem.*, 15, 688, 1967.
10. PELEG Y. AND MANNHEIM C. *J. Agric. Food Chem.* 18, 176, 1969.
11. ISMAIL M. AND WOLFORD R. *J. Food Sci.*, 35, 300, 1970.
12. PETRUS D., DOUGHERTY M. AND WOLFORD R. *J. Agric. Food Chem.*, 18, 908, 1970.
13. MOSHONAS M. AND SHAW P. *Flavours* march/april, 133, 1975.
14. KOLTHOFF I. Y SANDELL E. *Tratado de química analítica*, 674, Ed. Rev. Habana, 1968.
15. ALEXEYEV V. *Quantitative Analysis*, 283, MIR Publishers, Moscow, 1969.
16. *Official Methods of Analysis* 874, 11th ed. AOAC, Washington D. C., 1970.
17. PINO J., TÁPANES R. Y PÉREZ J. *Revista Cenic Ciencias Físicas*, 8, 39, 1977.
18. WILCOXON F. *Some rapid approximate stastitcal procedure* N. York 1949.