



INFLUENCIA DEL ENVASADO EN ATMÓSFERAS MODIFICADAS SOBRE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS Y LA REACCIÓN DE MAILLARD EN NUECES DE MACADAMIA SECAS

Eva Coronel^{1,2}, Karen Martínez¹, Antonella Elizaur¹, Vanessa Resquín¹, Edelira Velazquez^{1,2}, Laura Mereles^{1*}.

Abstract

Macadamia nuts are marketed widely in the food industry, drying and storage conditions are critical to reduce the Maillard's reaction in nuts and thus maintain their organoleptic characteristics, packaging with a suitable modified atmosphere helps maintain these characteristics. The aim of the present work was to determine in which packaging atmosphere the macadamia nuts suffer less Maillard reaction, maintaining the sugars content similar to before packaging, as well as the external and internal color of the same. The sugar content, the external and internal color, moisture and water activity in dried macadamia nuts were analyzed, prior to the packing and after 180 days of packaging in modified atmospheres: CO₂:N₂, CO₂, N₂, air and vacuum. The content of sugars was measured by the Clegg anthrone method, the color by means of digital image analysis, the humidity by the AOCS Ca 2b-08 method using the thermogravimetric balance and the water activity using a thermo-hygrometric probe according to the AOCS method Cc 10c-95. Walnuts packed with the modified atmosphere of CO₂:N₂ maintain the initial sugar content, so they did not participate in the maillard reaction, and the nuts stored under these conditions suffered the least variation in color. Both phenomena were observed despite the fact that in all conditions the humidity and water activity had similar behavior.

Keywords: macadamia, Maillard reaction, physicochemical characters.

Introducción

El Paraguay es un productor y exportador incipiente de nueces de macadamia, nativa de Australia y miembro de la familia Proteaceae. Generalmente, estas nueces cuando están frescas tienen un alto contenido de humedad (20-35%) y son propensas al deterioro por su alto contenido de aceite (55-65%) (Srichanmong y Srzednicki, 2015). La calidad de la macadamia depende de las condiciones de composición inicial antes del secado y los métodos por los cuales son elaborados, envasados y almacenados. Un problema encontrado durante el proceso de secado de las nueces de macadamia es el pardeamiento interno no deseado (Pimentel, 2007; Ozdemir y Dvres, 2000), causado por una acumulación de azúcares reductores (glucosa y fructosa) en el centro del núcleo, que a su vez reaccionan con aminoácidos dando productos de pardeamiento no enzimático a través de reacciones de Maillard (Dominguez, et al., 2007).

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción. San Lorenzo - Paraguay.

²Fundación Facultad de Ciencias Químicas. San Lorenzo - Paraguay

*Autor correspondiente: Departamento de Bioquímica de Alimentos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción, Ruta Mcal. Estigarribia Km. 11,5, Campus Universitario, San Lorenzo Paraguay. Email: lgmereles@gmail.com

Variaciones en la madurez, concentración de azúcares, humedad y condiciones de secado (temperatura y tiempo) pueden explicar por qué se produce pardeamiento después de procesar granos de primera calidad. En un secado muy rápido con frutos de alta humedad a temperatura ≥ 38 °C, la sacarosa (el azúcar predominante en las nueces de macadamia frescas) se hidroliza para producir glucosa y fructosa, sustratos de la reacción de Maillard. En estas condiciones, se desarrolla el color marrón no deseable en los frutos secos. Así también, durante el secado, la temperatura y contenido de humedad puede ser diferente en las partes interior y exterior, resultando en una concentración localizada de reactivos y sustratos para las reacciones de pardeamiento (Pimentel, 2007). Por consiguiente, el pardeamiento se puede desarrollar en el centro del núcleo, o externamente, dependiendo de las condiciones de secado. El secado gradual durante un período de tres semanas, es el proceso normalmente utilizado por los procesadores para evitar que se desarrolle un pardeamiento (Ozdemir y Devres, 2000). Un estudio demostró que la menor oxidación de los lípidos en macadamia tiene lugar en los frutos secos almacenados dentro de la zona de mínima entropía integral ($a_w=0.436$, 35°C), considerada como la actividad de agua en que las nueces de macadamia presentan una mayor estabilidad frente a la oxidación de lípidos y cambios en el color y textura (Domínguez *et al.*, 2007).

El color de las nueces de macadamia varía de blanco a cremoso y es un atributo importante de la calidad, especialmente para la exportación, muchas veces utilizado de manera subjetiva, en los productos secos (humedad $\leq 2\%$), donde los pigmentos marrones aumentan a medida que progresa el proceso de dorado y caramelización (Srichamong y Szrednicki, 2015). El color es una manera efectiva de medir el grado de la reacción de Maillard y oscurecimiento de la nuez. Existen diferentes formas de medir el color, así como diversos instrumentos de medida. Las medidas de color se realizan por transmisión, transmitancia regular, o por reflexión, utilizando en este último caso las geometrías 0/d (incluyendo y excluyendo la componente especular), 0/45 y 45/0. Mediciones del pardeamiento en nueces de macadamia sometidas a secado o tostado, se realizan mayormente por reflexión cuyos resultados se da en valores de $L^*a^*b^*$, la principal limitación de la medición “cuantitativa” de color por este método es el alto costo del equipamiento (Hunter LAB meter), sin embargo, una alternativa actual para medir el color es el uso de técnicas de visión computarizada (Cernadas, *et al* 2017; Yam y Papadakis, 2004; Wall y Gentry, 2007).

Con una cámara digital es posible registrar el color de cualquier píxel de la imagen del objeto utilizando tres sensores de color por píxel. El modelo de color más utilizado es el modelo RGB en el que cada sensor capta la intensidad de la luz en el espectro rojo (R), verde (G) o azul (B), respectivamente, que pueden ser analizados y presentados en un histograma; estos resultados posteriormente pueden ser convertidos al modelo de color $L^*a^*b^*$ (Mery *et al.*, 2006). Para esta conversión la mayoría de los sistemas de visión computarizada descritos en la literatura emplean equipos especializados o algoritmos que no son fácilmente accesibles para la mayoría de los investigadores, problema que se podría subsanar con el empleo de software ya disponible en el mercado (Yam y Papadakis, 2006).

En la literatura se pueden encontrar trabajos sobre secado de nueces de macadamia a diferentes condiciones de humedad y temperatura vs. Tiempo (Birch, *et al.*, 2010; Phatanayindee *et al*, 2012; Borompichaichartkul *et al.*, 2013), sin embargo, el trabajo en otros países no es siempre extrapolable por las diferentes condiciones ambientales, y estudios previos locales demostraron que las nueces una vez secas, deben ser envasadas para no re-absorber humedad y evitar las reacciones de deterioro y no se conocen trabajos sobre envasado de macadamia y sus variaciones fisicoquímicas. Debido a esto, el objetivo del presente trabajo fue determinar en qué atmosfera de envasado las nueces de macadamia secas mantienen sus parámetros fisicoquímicos óptimos y sufren menor reacción de Maillard.

Materiales y métodos

Diseño

Diseño experimental. Las nueces de *Macadamia integrifolia* fueron proveídas por un cultivo en el Departamento de Itapúa, las nueces fueron acondicionadas y pre-secadas con su cáscara en un secadero tipo silo con aire a una temperatura de $38\pm 2^{\circ}\text{C}$ y caudal de $0,932\text{ m}^3/\text{min}$, hasta llegar a una humedad intermedia de $8,0\pm 0,5\%$. Luego se secó con aire a $65,0\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ y caudal de entrada de $2,00\text{ m}^3/\text{min}$ hasta llegar a una humedad final de $1,5\pm 0,3\%$. Las nueces sin cáscara fueron almacenadas en bolsas de polietileno poliamida con 5 diferentes atmosferas; $\text{CO}_2:\text{N}_2$ (50:50), CO_2 , N_2 , vacío y aire. Todos los parámetros evaluados se midieron antes del envasado (tiempo 0) y luego de ser almacenadas con las diferentes atmosferas durante 180 días a temperatura ambiente ($25,5^{\circ}\text{C}$), protegidos de la luz. Las mediciones fueron realizadas en el departamento de Bioquímica de alimentos, dependiente de la Dirección de Investigaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Asunción.

Azúcares

Para determinar el contenido de azúcares solubles se utilizó el método manual de antrona de Clegg, (Dreywood, 1946), donde los azúcares de las muestras de nueces de macadamia secas y desengrasadas fueron homogeneizadas en agua, se filtraron y diluyeron en 100mL de agua destilada y se realizó la reacción con el reactivo antrona al 0,1%, dando un complejo verde-azulado cuya intensidad de absorbancia máxima a 630 nm fue medida en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV1800, Japan). Para la cuantificación se utilizó una curva de calibración de glucosa anhidra. Los resultados fueron expresados en g de glucosa por 100 gramos de nueces de macadamia seca.

Color

Para medir el color externo e interno de las nueces se realizó un análisis de imágenes de fotografías tomadas a nueces de macadamia sin cascara, tal como lo describen Yam & Papadakis (2004) con condiciones propias del trabajo, para ello se utilizó una cabina de luz BYK byko basic® (Columbia, USA), iluminada con una fuente D65 "luz de día" y una cámara fotográfica Canon zoom lens 4x15 5.0-20.0 mm 1:2.8.5.9. La distancia horizontal entre la lente de la cámara y la muestra se mantuvo en 10 cm. Las nueces de macadamia fueron fotografiadas y las imágenes obtenidas por cada nuez posteriormente fueron analizadas en función de su histograma en un software Image J®, donde se obtuvieron los valores de la media de las coordenadas RGB, estos fueron convertidos a coordenadas $L^*a^*b^*$ en el software Adobe Photoshop CC 4.0.1.192. Los resultados se expresaron como el promedio de 12 nueces en cada una de las condiciones de envasado. El valor L^* representa la escala de luminosidad, su valores son entre cero para oscuridad completa y 100 para la claridad completa.

Humedad

Se determinó de acuerdo al método oficial AOCS Ca 2b-08 (2009), por diferencia de peso, pesando 1 g de muestra en una balanza termo gravimétrico XM 60 – HR (Precisa), con calentamiento mediante luz halógena, a 105°C . Todas las mediciones se realizaron por quintuplicado. Los resultados se expresan en g/ 100 de nuez de macadamia.

Actividad de agua

Se midió según el método AOCS Cc 10c-95 (2009), se pesó 10 g de muestra y se determinó la a_w utilizando la sonda higo métrica portátil HygroPalm 23 - AW-A (Rotronic). La actividad de agua es un valor adimensional ya que es la relación existente entre la presión de vapor de agua en la sustancia y la presión de vapor de agua pura. Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado.

Tratamiento estadístico

Todos los resultados fueron registrados en una planilla electrónica Excel 2013 y posteriormente analizados en el programa GraphPad Prism 7.04 (GraphPad Software Inc., CA, USA) para la estadística descriptiva, las diferentes condiciones de envasado se compararon por ANOVA y posteriormente Test de Tukey para un 95% de intervalo de confianza ($p \leq 0,05$).

Resultados y discusión

La humedad y actividad de agua en las nueces de macadamia envasadas en diferentes atmósferas se muestran en la Tabla 1, los resultados indican que no existieron diferencias significativas entre las diferentes condiciones de envasado a los 180 días, pero sí en las nueces envasadas con atmosferas modificadas en relación a las secas.

Por otro lado, el color externo e interno y el contenido de azúcares fue medido en nueces de macadamia secas, antes del envasado y luego de 180 días de almacenamiento a temperatura ambiente (25°C) envasadas con atmosferas modificadas, los resultados se encuentran en la Figura 1.

Se observaron diferencias significativas en los parámetros color interno y externo comparando cada atmósfera de envasado y las nueces secas. Sin embargo, se observó menor variación de color en las nueces envasadas con $\text{CO}_2:\text{N}_2$. Respecto al contenido de azúcares, se observó una diferencia estadísticamente significativa entre las nueces secas y las envasadas en diferentes atmósferas, pero aquellas envasadas en $\text{CO}_2:\text{N}_2$ mostraron menor variación del contenido de azúcares (9.04 g/100g) luego de 180 días de almacenamiento, que las demás formas de envasado. Estos resultados sugieren que la atmósfera $\text{CO}_2:\text{N}_2$ evita de alguna manera que los azúcares reaccionen dando pardeamiento de Maillard, ya que la medición de color interno y externo no demostró una caramelización no deseable. Estudios sobre la influencia de las atmosferas modificadas con diferentes gases en la reacción de Maillard son limitados en la literatura, sin embargo, Birch et al (2010) evaluaron el cambio de color externo y el contenido de azúcares en nueces de macadamia cuando eran calentadas durante 20 minutos a 135°C, observaron que tanto el valor de L^* y el contenido de azúcares disminuye en función del tiempo, estos resultados concuerdan con lo observado en este estudio, donde L^* y azúcares disminuyen significativamente a los 180 días aún en atmósferas modificadas.

Tabla 1. Humedad y actividad de agua en nueces de macadamia secas y envasadas en atmosferas modificadas.

Tratamiento de nueces	Humedad (g/100 g)	Actividad de agua
Secas	1.05±0.18 ^a	0.39±0.010 ^a
CO₂:N₂(50:50)*	2.19±0.21 ^b	0.48±0.003 ^b
N₂*	2.30±0.05 ^b	0.50±0.001 ^b
Vacío*	2.24±0.14 ^b	0.49±0.003 ^b
Aire*	1.98±0.17 ^b	0.48±0.015 ^b
CO₂*	2.02±0.19 ^b	0.47±0.001 ^b

Los valores están expresados la media ± DE. Las nueces analizadas en cada condición no son las mismas. Letras iguales indican que no existen diferencias estadísticamente significativas, (ANOVA y test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$).

*Atmosferas en las que las nueces de macadamia fueron envasadas y almacenadas durante 180 días a temperatura ambiente (25,5°C), protegidas de la luz.

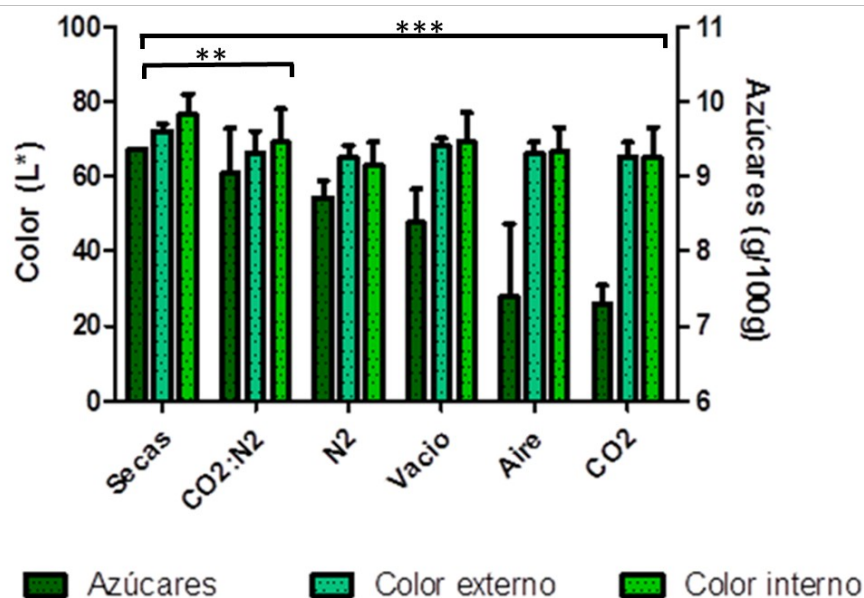


Figura 1. Color externo e interno y azúcares solubles en nueces de macadamia secas, previo al envasado y envasadas en atmósferas modificadas. Los valores están expresados la media $\pm$ DE. Las nueces analizadas en cada condición no son las mismas. Letras iguales indican que no existen diferencias estadísticamente significativas, (ANOVA y test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$). *Expresan los grados de significancia estadística con respecto a las nueces secas previo al envasado.

Conclusión

Las diferentes atmósferas de envasado utilizadas no presentan diferencia significativa en los parámetros humedad y actividad de agua en las nueces de macadamia secas en 180 días de almacenamiento.

Las nueces envasadas en atmósfera modificada con la mezcla de gases CO₂:N₂ (50:50) mantienen el contenido de azúcares poco alterados por la reacción de Maillard, con la menor variación de color u oscurecimiento no deseado. Estas variaciones se observaron aún cuando las condiciones de humedad y actividad de agua no mostraban diferencias entre los métodos de envasado. El análisis de imágenes de color parece un método sensible para cuantificar indirectamente la reacción de Maillard y realizar un seguimiento de este importante parámetro de calidad de exportación.

Referencias bibliográficas

- AOCS (2009). Official Methods and Recommended practices of the AOCS. 6 th edit, 326-326.
- Birch, J., Yap, K., & Silcock, P. (2010). Compositional analysis and roasting behaviour of gevuina and macadamia nuts. International Journal of Food Science and Technology, 45, pp. 81–86.
- Borompichaichartkul, C., Chinprahast, N., Devahastin, S., Wiset, L., Poomsa-ad, N., & Ratchapo, T. (2013). Multistage heat pump drying of macadamia nut under modified atmosphere. International Food Research Journal, 20(5), pp 2199–2203.
- Cernadas E, Fernández-delgado M, González-ru E, Carrión P (2017). Influence of normalization and color space to color texture classification, 61, pp120–38.
- Domínguez I, Azuara E, Vernon-Carter E, et alt. (2007). Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. Journal of Food Engineering, 81, pp 566–571.

Dreywood, R. (1946). Qualitative Test for Carbohydrate Material. *Ind. Eng. Chem. Anal*, Ed 1946, 18 (8), pp 499-499.

Srichamnong W, Szrednicki G. (2015). *Scientia Horticulturae* Internal discoloration of various varieties of Macadamia nuts as influenced by enzymatic browning and Maillard reaction. *Sci Hortic*, 192, pp 180–6.

Horwitz DW. *AOAC Official Methods of Analysis*. (2000), Maryland, USA, 18 th edit (5), pp 1325-1326.

Mery D, Leo K, Pedreschi F, Leo J. Color measurement in $L^* a^* b^*$ units from RGB digital images. (2006), 39, pp. 1084–1091.

Ozdemir, M. y Devres O. (2000). Kinetics of color changes of hazelnuts during roasting. *J. Food Engineering* 44, pp 31-38.

Phatanayindee, S., Borompichaichartkul, C., Szrednicki, G., Craske, J., & Wootton, M. (2012). Changes of Chemical and Physical Quality Attributes of Macadamia Nuts during Hybrid Drying and Processing. *Drying Technology*, 30, pp. 1870–1880.

Pimentel, L (2007). The culture of Macadamia nut. *Rev. Bras. Frutic*, 29 (3), pp. 35-43.

Wall, M., Gentry, T. (2007). Carbohydrate composition and color development during drying and roasting of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*). *Rev. LWT Food Science and Technology*. 40 (4), pp 587–593.

Yam KL, Papadakis SE. A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. *J Food Eng*, 61, pp 137–42.