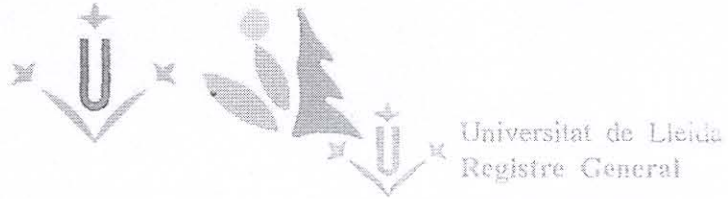


(243) "1995" Piq

UNIVERSITAT DE LLEIDA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRÀRIA DE LLEIDA

1600/24642



19 SET. 1995

E: 3898

S:

TESI DOCTORAL



TECNOLOGIA POSTCOLLITA DE L'AVELLANA.

ASSECATGE I FRIGOCONSERVACIÓ DE L'AVELLANA
(*Corylus avellana* L.)

Maria Teresa Piqué Ferré
Juny 1995

010-43360

3.2.2.2. Índex de peròxids

L'índex de peròxids és una determinació que permet avaluar l'estat d'oxidació inicial d'un oli, ja que els hidroperòxids de seguida es transformen per a donar lloc als compostos secundaris de l'enranciment oxidatiu.

L'evolució de l'índex de peròxids en la campanya 90/91, per a les diferents experiències d'emmagatzematge refrigerat de l'avellana, es representa gràficament a la figura 3.21. Per a les tres varietats estudiades -*Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana*-, l'índex de peròxids es manté pròxim a zero al llarg de l'emmagatzematge no superant-se en general el valor de 0,5, que és el que s'aconsella per a que l'avellana tingui una bona aptitud a la industrialització (Arcoleo, 1991). Tenint en compte que l'índex de peròxids inicial de l'avellana era zero, s'ha donat un increment, encara que molt lleuger, d'aquest índex amb el temps d'emmagatzematge; això també s'ha observat en d'altres estudis que s'han dut a terme sobre l'emmagatzematge de l'avellana, en què s'ha posat de manifest que a mesura que augmenta el temps d'emmagatzematge el contingut de l'antioxidant α -tocoferol disminueix mentre que el contingut en peròxids augmenta (Me i Radicati, 1993). D'altra banda, s'observa que, en general, els valors de l'índex de peròxids són més alts en augmentar la temperatura de frigoconservació, independentment de la humitat relativa.

L'evolució de l'índex de peròxids no s'ha estudiat en les campanyes 91/92 i 92/93 ja que s'ha vist que la determinació de l'índex de peròxids és poc precisa quan es treballa amb valors baixos; per això, en la campanya 92/93 es completa l'estudi de l'estat d'oxidació de l'avellana amb la determinació del període d'inducció.

Com l'índex de peròxids només s'ha determinat en la campanya 90/91, no s'ha realitzat l'anàlisi de la varianza (ANOVA) dels resultats ja que no es disposa de suficients dades experimentals per a fer aquesta anàlisi estadística d'una manera correcta, és a dir, amb suficients graus de llibertat per a l'error.

Dels resultats obtinguts es desprèn que el contingut en hidroperòxids és baix si s'emmagatzema l'avellana en condicions de refrigeració durant un any.

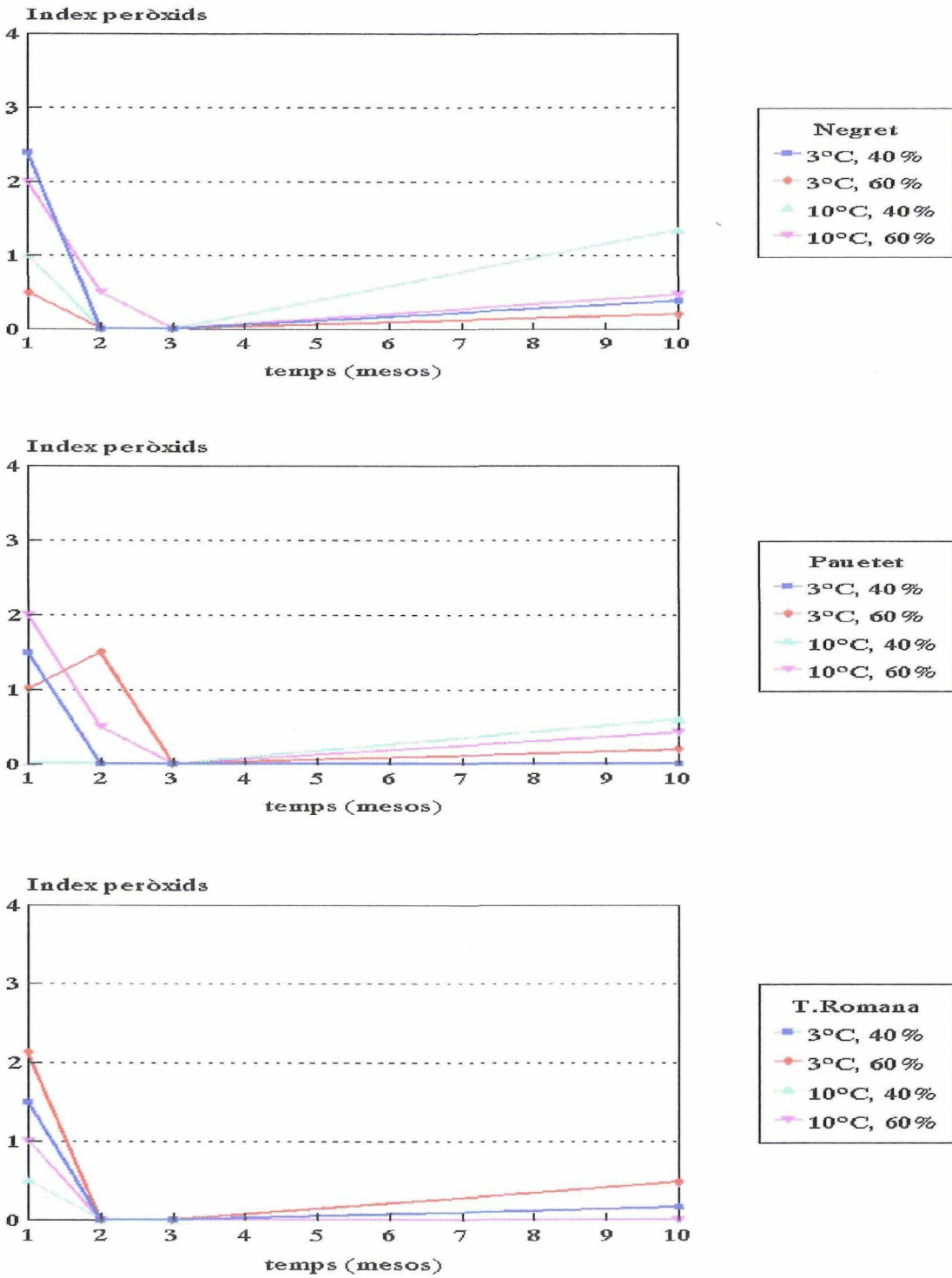


FIGURA 3.21. Evolució de l'índex de peròxids de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 90/91) frigoconservada.

3.2.2.3. Coeficients d'extinció (K_{232} i K_{270})

Tots els greixos contenen al menys una petita quantitat d'àcid linoleic que en oxidar-se dona un hidroperòxid que absorbeix prop de 232 nm. L'extinció específica a aquesta longitud d'ona (K_{232}) dona una idea del contingut d'aquests hidroperòxids encara que, per consideracions anàlogues a les de l'índex de peròxids, aquesta mesura no és molt estable. En canvi, quan l'oxidació es troba en un estat més avançat en que apareixen les α -diacetones i les α -cetones insaturades, que absorbeixen prop de 270 nm, la mesura de l'oxidació és molt més estable; és per això que el valor de K_{270} es considera com a complement de l'índex de peròxids (I.N.I.A., 1979).

L'evolució dels coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} durant l'emmagatzematge refrigerat de l'avellana, en les campanyes 90/91, 91/92 i 92/93, apareix en les figures 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 i 3.27. Tot i que en la campanya 92/93 s'han obtingut uns valors per ambdós índexs lleugerament superiors als de les campanyes 90/91 i 91/92, en general s'observa una mateixa tendència en l'evolució d'aquests índexs per a les tres varietats estudiades -*Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana*-.

En l'emmagatzematge refrigerat de l'avellana no s'aprecia un augment significatiu del coeficient d'extinció K_{232} amb el temps de frigoconservació, la qual cosa es correspon amb els baixos valors obtinguts per a l'índex de peròxids (apartat 3.2.2.2); en canvi, en l'emmagatzematge a condicions ambient (25°C i 50% HR de mitja) s'observa un augment significatiu d'aquest índex respecte dels valors inicials, la qual cosa indica que l'avellana sofreix un procés d'oxidació primària durant l'emmagatzematge. Keme *et al.* (1980) van obtenir resultats similars per avellana de la varietat *Tonda Gentile delle Langue*.

Quant al coeficient d'extinció K_{270} , en general aquest índex augmenta amb el temps d'emmagatzematge, tot i que els valors obtinguts no varien gaire respecte dels valors inicials; la qual cosa indica que si s'emmagatzema l'avellana a 0-10°C i 40-60% HR, després d'un any d'emmagatzematge l'enranciment oxidatiu de l'avellana és molt baix.

L'anàlisi de la variança (ANOVA) dels resultats dels coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} obtinguts als 3 mesos i al final del període de frigoconservació de l'avellana -considerant els factors varietat, temperatura i humitat relativa-, així com el test de separació de mitges (LSD) amb un nivell de confiança del 95%, apareixen a les taules 3.27, 3.28, 3.29 i 3.30.

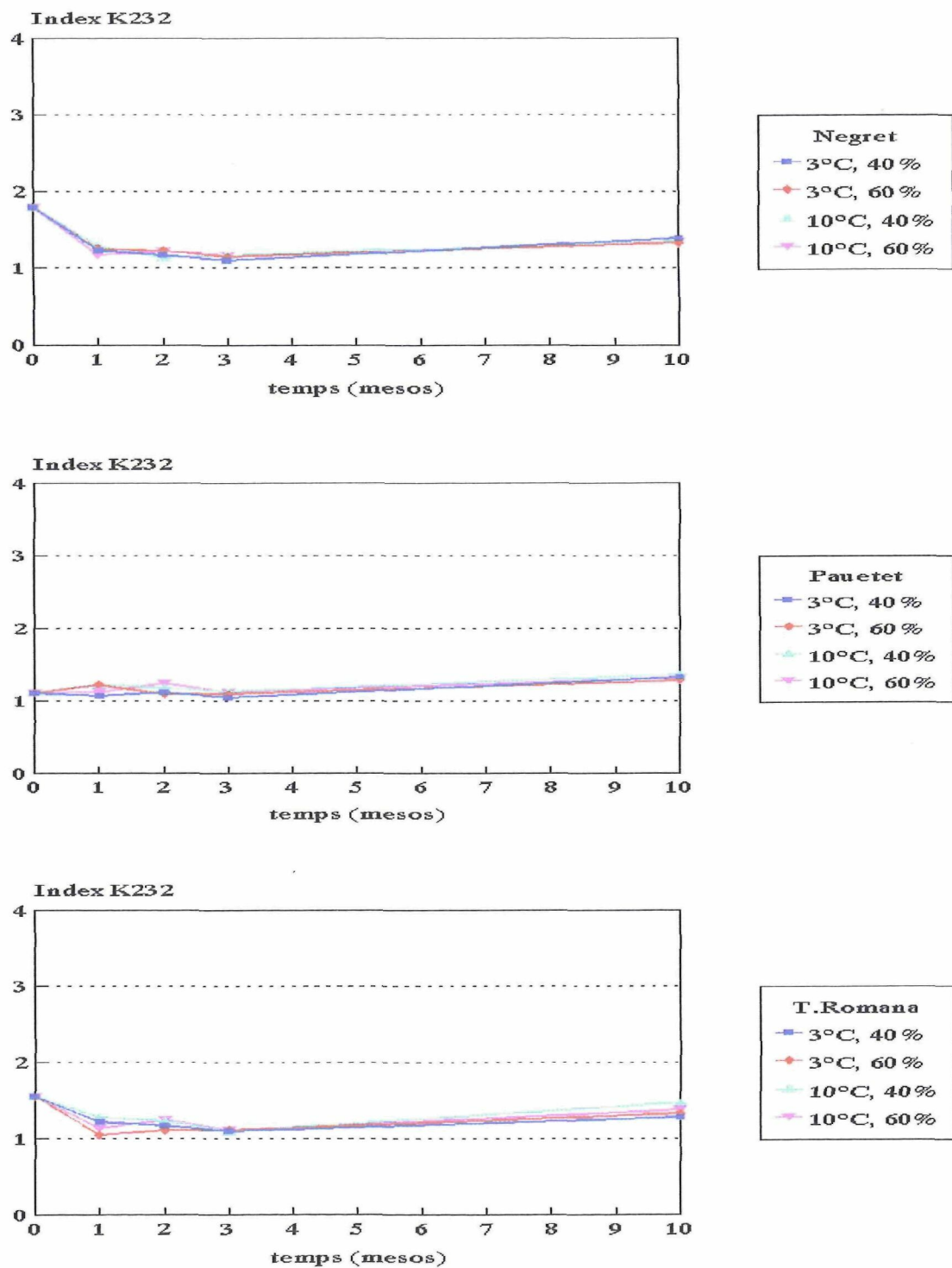


FIGURA 3.22. Evolució de l'índex K_{232} de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 90/91) frigoconservada.

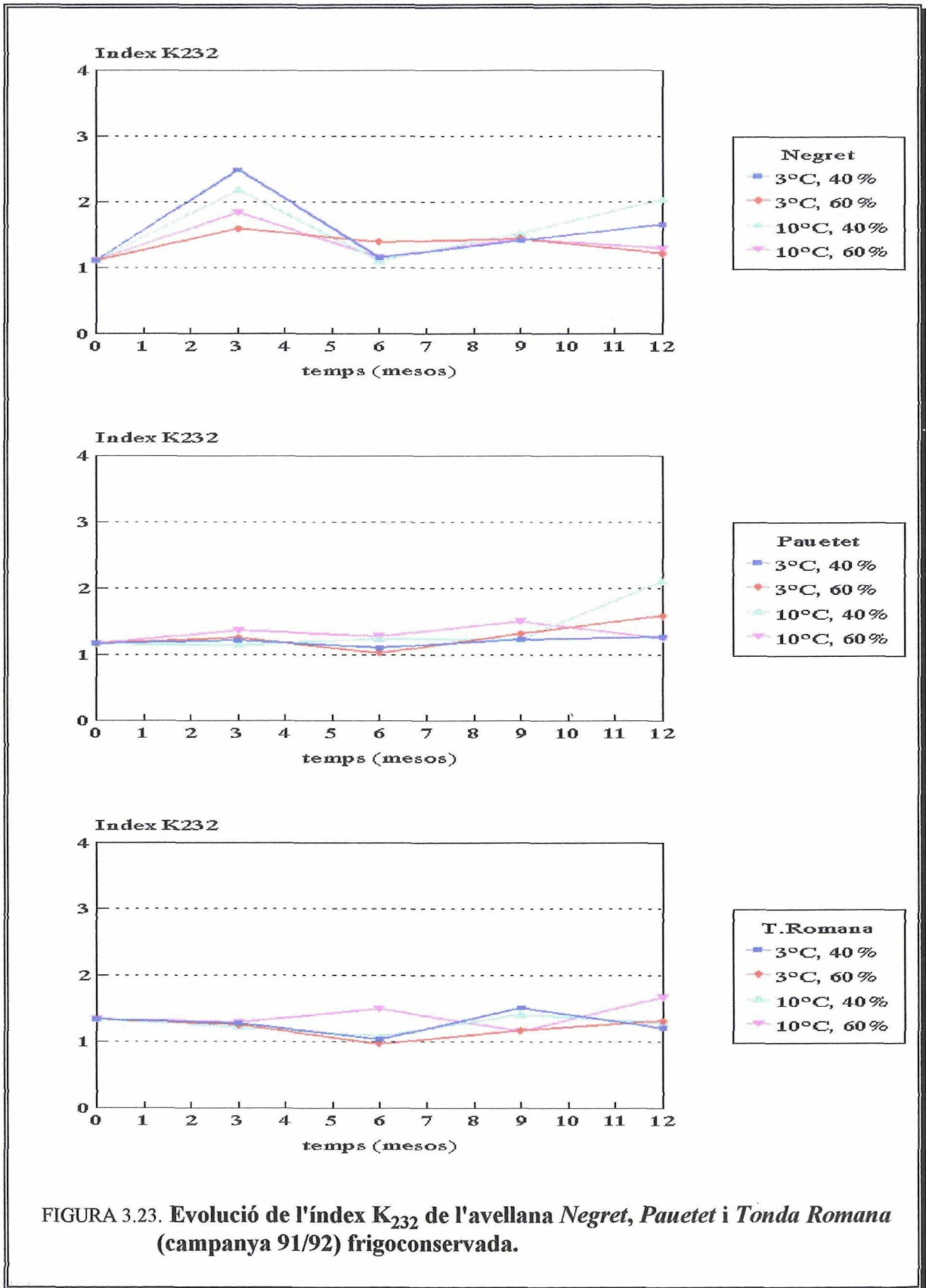


FIGURA 3.23. Evolució de l'índex K₂₃₂ de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 91/92) frigoconservada.

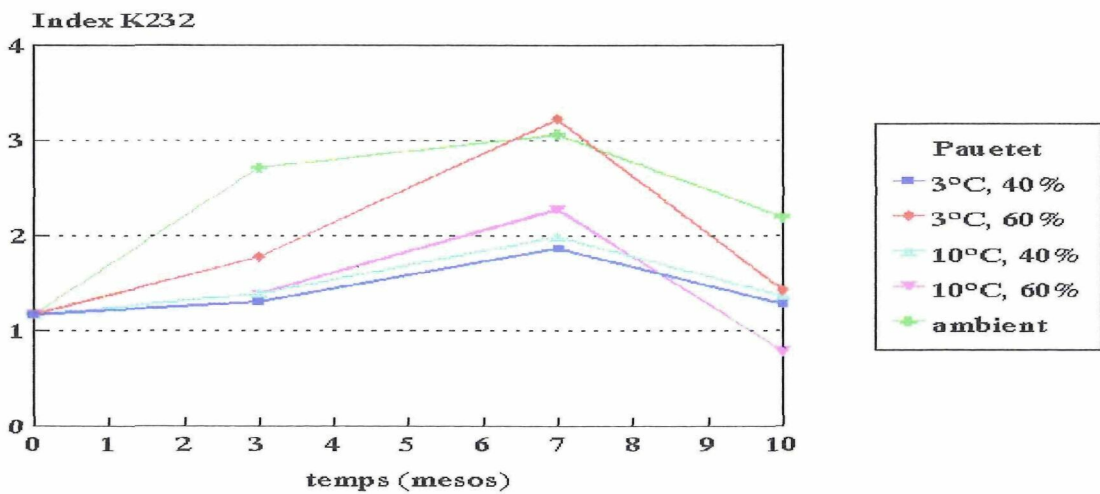
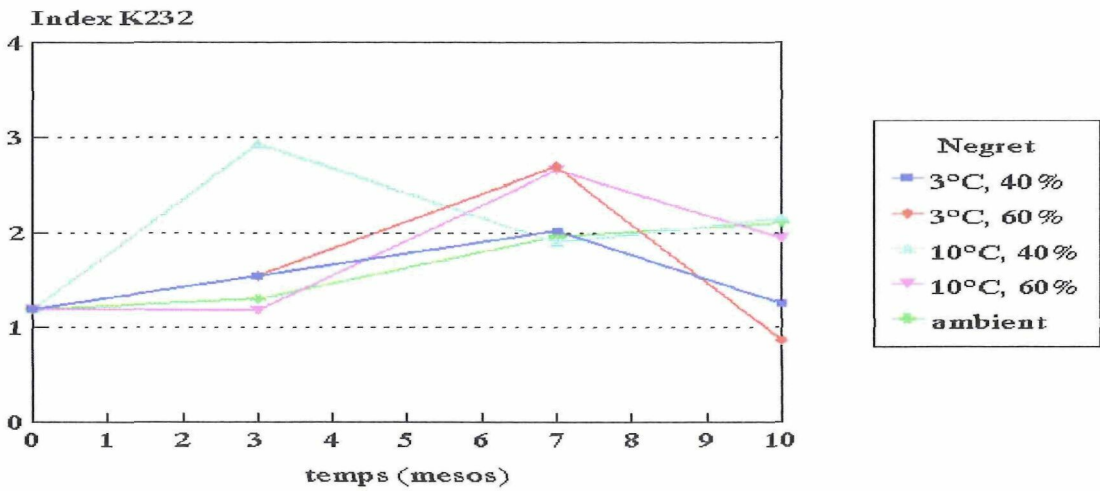


FIGURA 3.24. Evolució de l'índex K_{232} de l'avellana *Negret* i *Pauetet* (campanya 92/93) frigoconservada i emmagatzemada en condicions ambient.

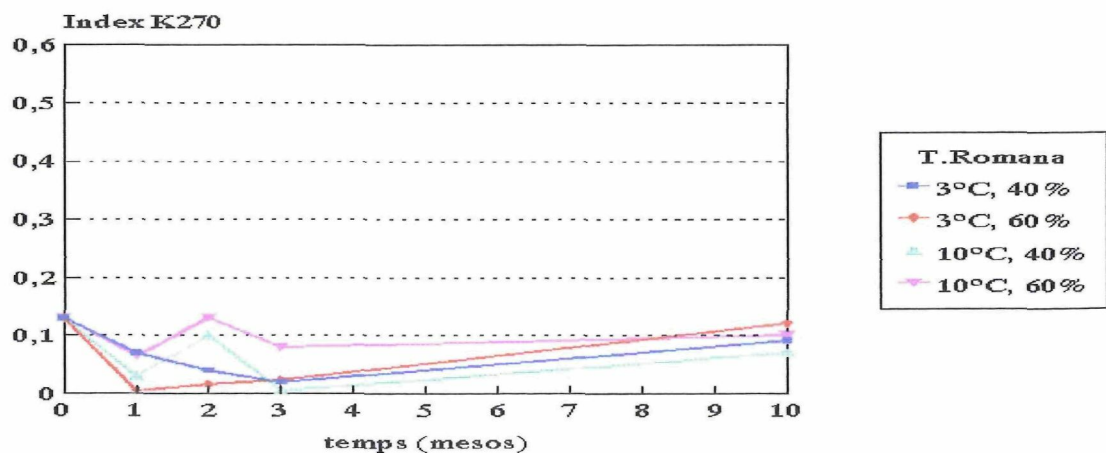
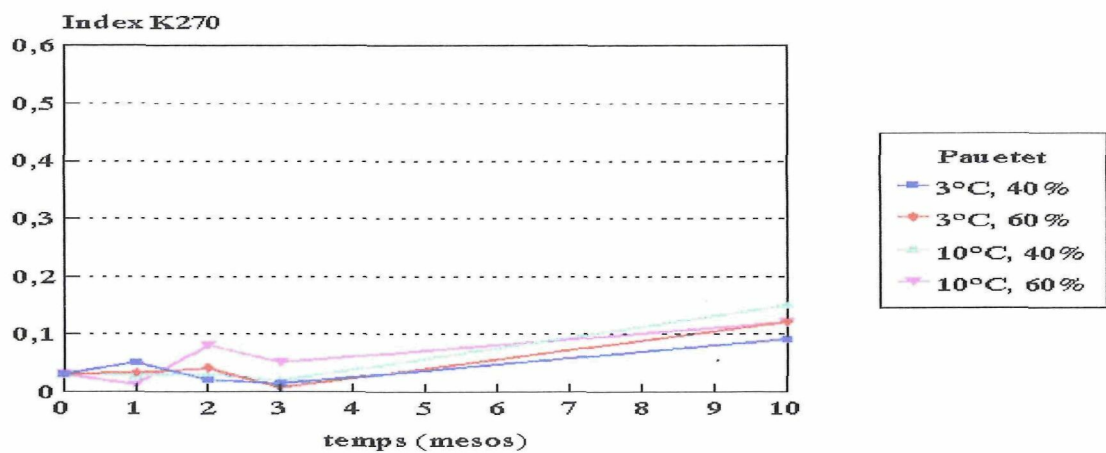
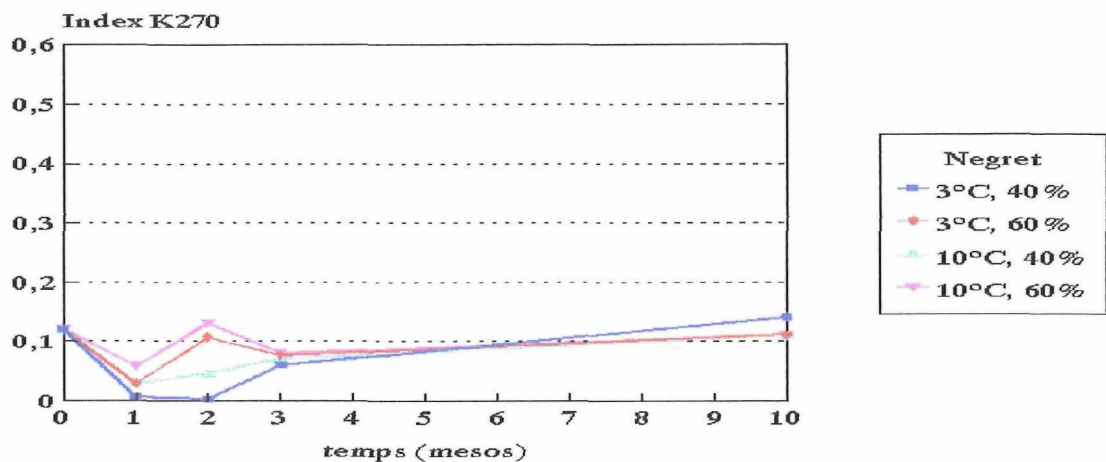


FIGURA 3.25. Evolució de l'índex K_{270} de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 90/91) frigoconservada.

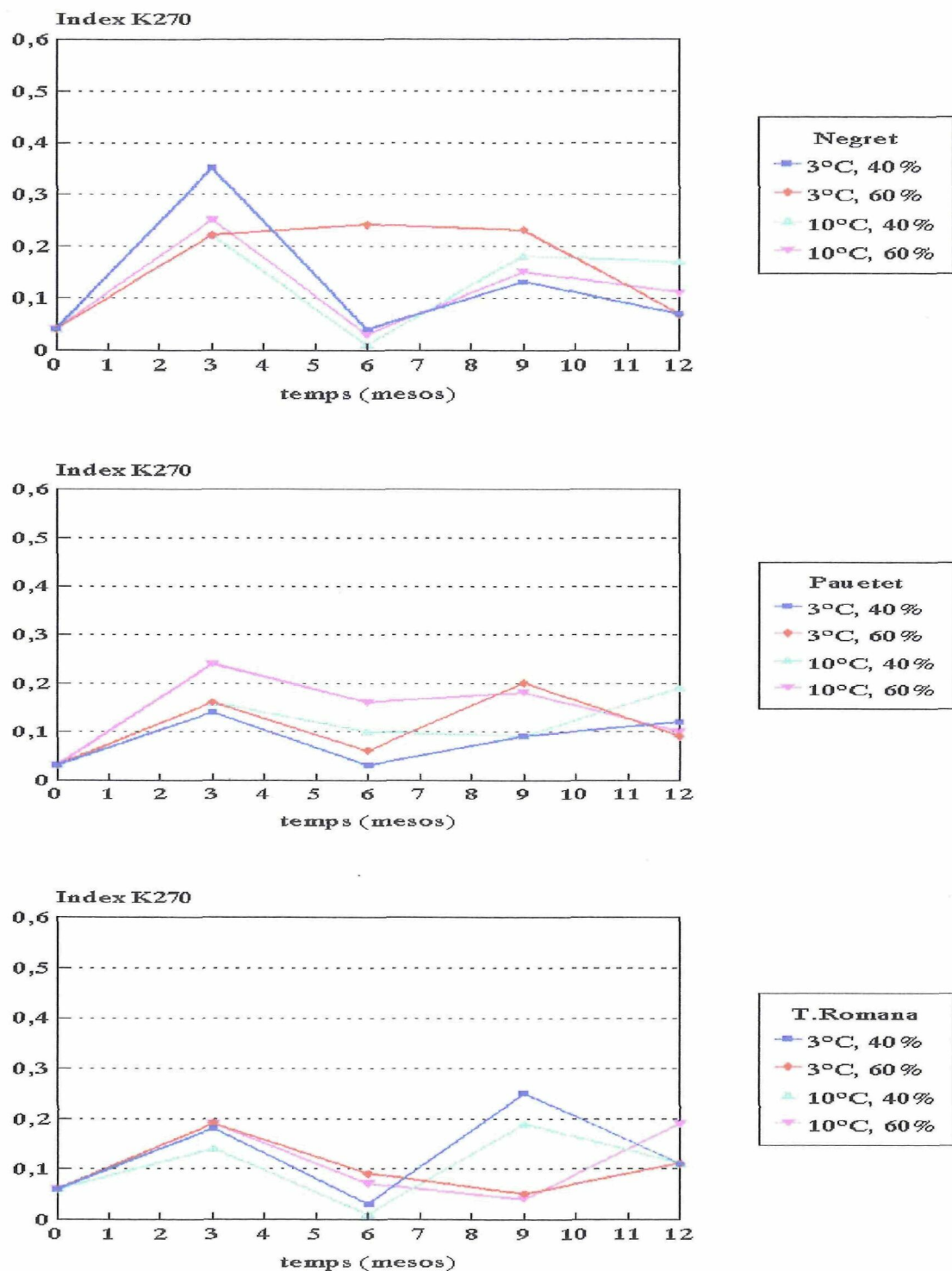


FIGURA 3.26. Evolució de l'índex K_{270} de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 91/92) frigoconservada.

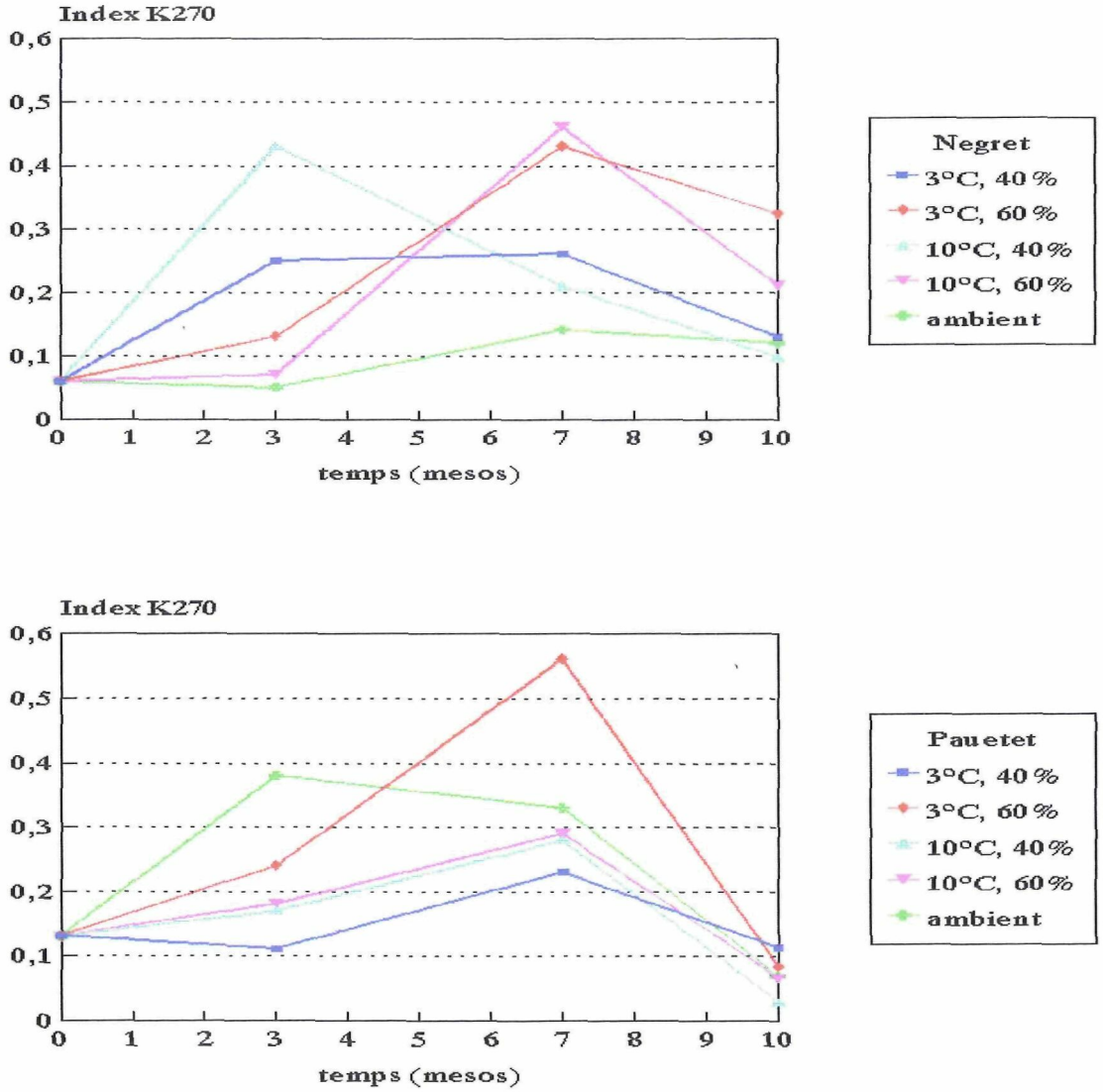


FIGURA 3.27. Evolució de l'índex K_{270} de l'avellana *Negret* i *Pauetet* (campanya 92/93) frigoconservada i emmagatzemada en condicions ambient.

TAULA 3.27. Valors de F obtinguts en l'anàlisi de la varianza (ANOVA) de l'índex K_{232} de l'avellana frigoconservada.

Font de variació	F (3 mesos)	F (final)
Factors principals:		
Varietat	4,049 *	0,750 NS
Temperatura	0,106 NS	3,864 NS
Humitat relativa	0,592 NS	1,634 NS
Interaccions:		
Varietat x Temperatura	0,212 NS	1,652 NS
Varietat x Humitat relativa	1,850 NS	1,418 NS
Temperatura x Humitat relativa	0,298 NS	1,005 NS
Varietat x Temperatura x Humitat relativa	0,205 NS	1,353 NS

** significatiu al 99% * significatiu al 95% NS no significatiu

TAULA 3.28. Separació de mitges (LSD) segons els factors varietat, temperatura i humitat relativa, de l'índex K_{232} de l'avellana frigoconservada.

		MITJA (3 mesos)	MITJA (final)
Varietat:	<i>Negret</i>	1,654 \pm 0,120	1,482 \pm 0,079
	<i>Pauletet</i>	1,266 \pm 0,120	1,358 \pm 0,079
	<i>Tonda Romana</i>	1,176 \pm 0,146	1,362 \pm 0,097
Temperatura:	3°C	1,341 \pm 0,105	1,304 \pm 0,070
	10°C	1,390 \pm 0,105	1,498 \pm 0,070
Humitat relativa:	40%	1,423 \pm 0,105	1,464 \pm 0,070
	60%	1,308 \pm 0,105	1,338 \pm 0,070

TAULA 3.29. Valors de F obtinguts en l'anàlisi de la varianza (ANOVA) de l'índex K_{270} de l'avellana frigoconservada.

Font de variació	F (3 mesos)	F (final)
Factors principals:		
Varietat	1,462 NS	0,865 NS
Temperatura	0,066 NS	0,054 NS
Humitat relativa	0,013 NS	0,602 NS
Interaccions:		
Varietat x Temperatura	0,035 NS	0,041 NS
Varietat x Humitat relativa	1,312 NS	0,721 NS
Temperatura x Humitat relativa	0,007 NS	0,006 NS
Varietat x Temperatura x Humitat relativa	0,091 NS	0,237 NS

** significatiu al 99% * significatiu al 95% NS no significatiu

TAULA 3.30. Separació de mitges (LSD) segons els factors varietat, temperatura i humitat relativa, de l'índex K_{270} de l'avellana frigoconservada.

		MITJA (3 mesos)	MITJA (final)
Varietat:	<i>Negret</i>	0,184 ± 0,032	0,137 ± 0,017
	<i>Pauletet</i>	0,124 ± 0,032	0,106 ± 0,017
	<i>Tonda Romana</i>	0,103 ± 0,040	0,112 ± 0,021
Temperatura:	3°C	0,132 ± 0,029	0,116 ± 0,015
	10°C	0,142 ± 0,029	0,121 ± 0,015
Humitat relativa:	40%	0,139 ± 0,029	0,110 ± 0,015
	60%	0,135 ± 0,029	0,127 ± 0,015

L'anàlisi de la varianza del coeficient d'extinció K_{232} mostra que, si bé als 3 mesos de frigoconservació de l'avellana el factor varietat té una influència significativa, al final de l'emmagatzematge cap dels factors controlats influeix significativament en la variació d'aquest índex, encara que de tots ells el factor temperatura és el que presenta un nivell de significació més alt ($p = 0,0634$). Amb la prova LSD s'ha obtingut una mitja del coeficient d'extinció K_{232} més alta per a la varietat *Negret*, la temperatura de 10°C i la humitat relativa de 40%.

Quant al coeficient d'extinció K_{270} , l'anàlisi de la varianza indica que cap dels factors controlats té una influència significativa sobre aquest índex. La prova LSD també dona una mitja més alta del coeficient d'extinció K_{270} per a la varietat *Negret* i la temperatura de 10°C.

Encara que no se'n poden treure conclusions d'aquests resultats ja que com s'ha vist ni el factor varietat ni el factor temperatura són significatius, si que són justificables si es té en compte que la varietat *Negret* és la que ha presentat uns continguts més alts en àcid linoleic i en coure -factors que afavoreixen l'enranciment oxidatiu- (apartat 2.2.2); a més, aquesta varietat també ha presentat durant l'emmagatzematge uns índexs d'acidesa una mica més alts que els de les altres dues varietats, la qual cosa indica un contingut en àcids grassos lliures susceptibles d'ésser oxidats més alt (apartat 3.2.2.1). Quant a la temperatura, un increment de la temperatura afavoreix l'enranciment oxidatiu (Karel, 1984).

D'altra banda, el fet de que els coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} s'hagin mantingut en uns valors baixos al llarg de l'emmagatzematge, tant en condicions de frigoconservació com en condicions ambient, es pot explicar tenint en compte la influència de l'activitat d'aigua en l'enranciment oxidatiu: l'oxidació dels lípids és màxima per a activitats d'aigua inferiors a la de la capa monomolecular i per a activitats d'aigua elevades. Durant l'emmagatzematge, el contingut d'humitat de l'avellana en gra ha variat entre 3,5 % i 5,5 % (b.s.); aquest contingut d'humitat és superior a l'obtingut per a la capa monomolecular segons la teoria de B.E.T. (apartat 3.1.2.2.2) i es correspon aproximadament amb l'interval d'activitat d'aigua entre 0,40 i 0,65, que és un interval en què la velocitat d'oxidació és baixa.

3.2.2.4. Període d'inducció

El període d'inducció, que és un paràmetre que dona l'estabilitat de l'oli davant l'enranciment oxidatiu, s'ha determinat en la campanya 92/93. L'evolució del període d'inducció durant

l'emmagatzematge de l'avellana, apareix a la figura 3.28.

Els resultats obtinguts indiquen que l'estabilitat de l'oli de l'avellana és major a mesura que augmenta el temps d'emmagatzematge, independentment de la varietat i de les condicions de frigoconservació; també s'observa aquest mateix comportament per a l'avellana emmagatzemada a condicions ambient (25°C i 50% HR de mitja). Aquests resultats corroboren els resultats obtinguts en l'estudi de l'evolució dels coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} (apartat 3.2.2.3) en què pràcticament no s'ha observat un enranciment oxidatiu de les mostres, ja que l'estabilitat al procés oxidatiu és major.

Estudis fets sobre l'emmagatzematge refrigerat de nou en closca tampoc han posat de manifest una influència del factor varietat ni de les condicions de frigoconservació; però, l'evolució del període d'inducció ha estat diferent de l'observada en avellana, ja que es dona una disminució de l'estabilitat de l'oli de la nou durant els primers 4 mesos d'emmagatzematge refrigerat i posteriorment el valor del període d'inducció es manté constant fins al final de l'emmagatzematge (López *et al.*, 1994). De totes maneres, tant en l'emmagatzematge refrigerat d'avellana en gra com en el de nou en closca s'obtenen uns períodes d'inducció alts -al voltant de 5 h a 120°C i de 5 h a 100°C, respectivament- al cap d'un any de frigoconservació, la qual cosa indica que ambdós fruits secs presenten una bona conservació en aquestes condicions.

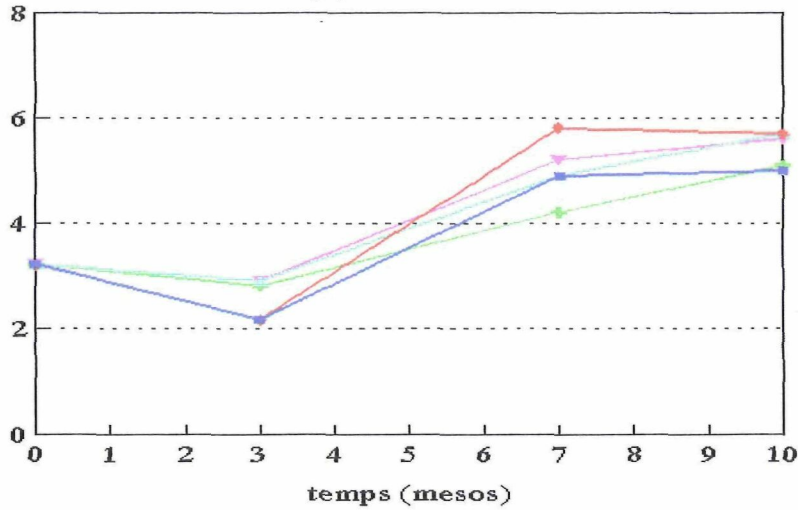
3.2.3. Activitat enzimàtica

3.2.3.1. Lipasa

L'evolució de l'activitat de la lipasa s'ha determinat en mostres d'avellana en gra frigoconservada durant la campanya 90/91. Els resultats obtinguts apareixen gràficament a les figures 3.29 i 3.30.

Els resultats mostren una clara influència del factor humitat relativa sobre l'activitat de la lipasa durant l'emmagatzematge refrigerat de l'avellana.

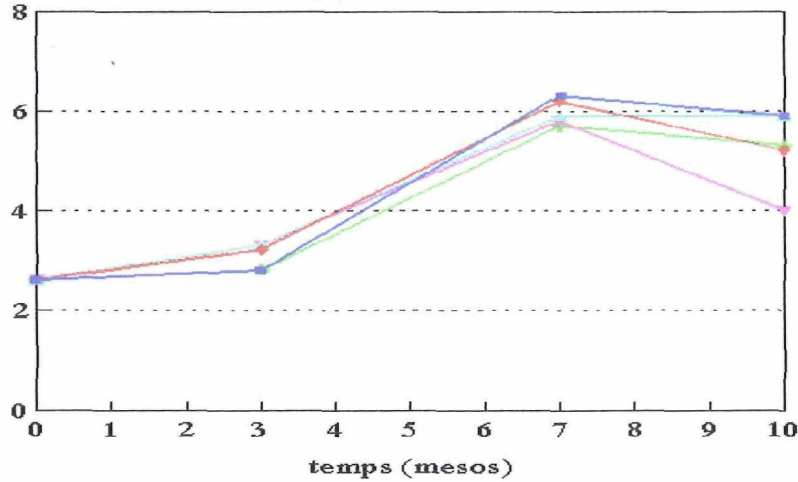
Període d'inducció (h)



Negret

- 3°C, 40%
- 3°C, 60%
- 10°C, 40%
- 10°C, 60%
- ambient

Període d'inducció (h)



Pauetet

- 3°C, 40%
- 3°C, 60%
- 10°C, 40%
- 10°C, 60%
- ambient

FIGURA 3.28. Evolució del període d'inducció de l'avellana *Negret* i *Pauetet* (campanya 92/93) frigoconservada i emmagatzemada en condicions ambient.

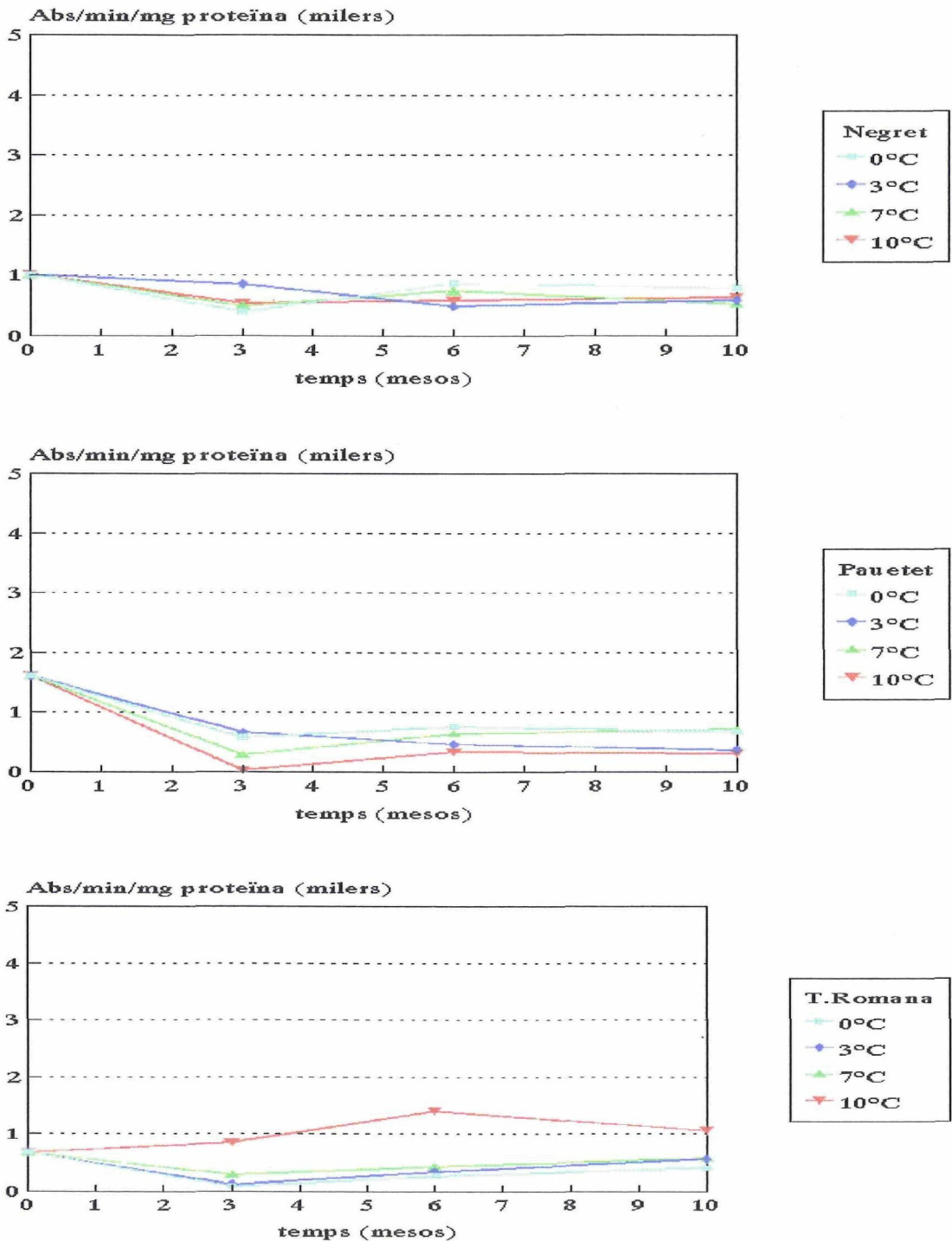


FIGURA 3.29. Evolució de l'activitat lipasa de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 90/91) frigoconservada a 40% d'humitat relativa.

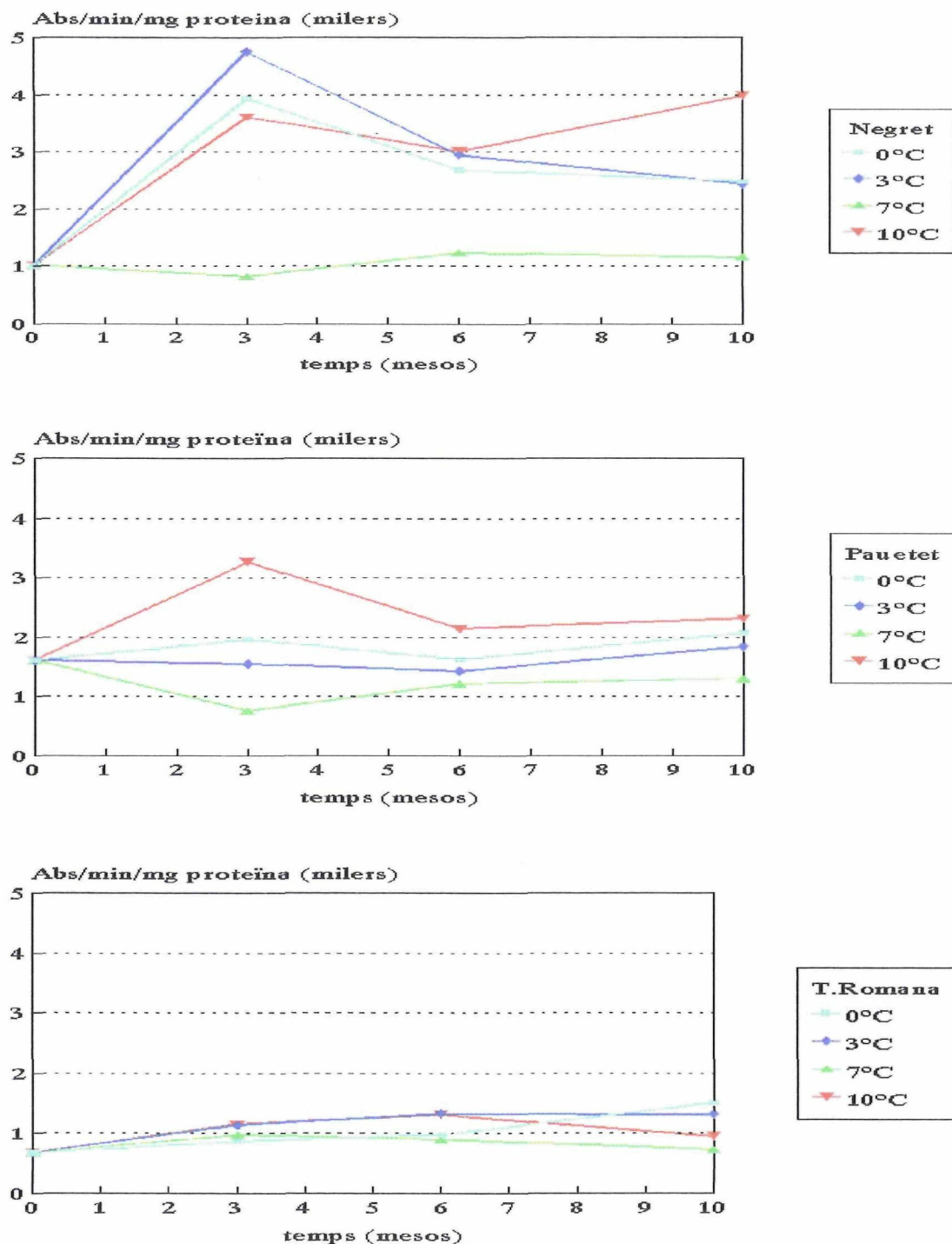


FIGURA 3.30. Evolució de l'activitat lipasa de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 90/91) frigoconservada a 60% d'humitat relativa.

L'activitat de la lipasa augmenta amb el temps de frigoconservació si l'avellana s'emmagatzema a la humitat relativa del 60%, mentre que es manté o disminueix lleugerament si s'emmagatzema a 40% HR.

En l'emmagatzematge refrigerat a 60% HR s'observa una influència del factor varietat en l'evolució de l'activitat de la lipasa. La varietat *Negret* és la que ha presentat un augment més significatiu de l'activitat de la lipasa, excepte a 7°C; en canvi, la varietat *Pauetet*, que és la que inicialment presentava un contingut més alt en lipasa, i la varietat *Tonda Romana* s'han mantingut en uns valors d'activitat de la lipasa propers als inicials. D'altra banda, per a les tres varietats s'observa uns valors més alts de l'activitat de la lipasa si s'emmagatzema l'avellana a la temperatura de 10°C, encara que en l'interval de temperatures controlat no s'aprecia una influència significativa d'aquest factor sobre l'activitat de la lipasa.

Com s'ha dit, per a les tres varietats s'obtenen uns valors de l'activitat de la lipasa més alts a la humitat relativa del 60%, verificant-se que l'activitat enzimàtica augmenta en augmentar l'activitat d'aigua del producte. De totes maneres, aquesta major activitat que presenta la lipasa a 60% HR no s'ha traduït en un increment significatiu de l'índex d'acidesa de les mostres frigoconservades, però és un fet que cal tenir en compte ja que posa de manifest que l'activitat de la lipasa augmenta a mesura que augmenta la humitat relativa d'emmagatzematge de l'avellana i que, per tant, les humitats relatives superiors a 60% poden afavorir l'enranciment hidrolític de l'avellana. En canvi, la relació entre l'activitat de la lipasa i l'índex d'acidesa sí que s'ha posat de manifest per als factors varietat i temperatura, ja que el valor mig més alt de l'índex d'acidesa s'ha obtingut per a la varietat *Negret* i la temperatura de 10°C (Taula 3.26 de l'apartat 3.2.2.1).

3.2.3.2. Peroxidasa

L'evolució de l'activitat de la peroxidasa de les mostres d'avellana en gra frigoconservades durant la campanya 90/91 apareixen a les figures 3.31 i 3.32.

La peroxidasa és un enzim que pot afavorir l'enranciment oxidatiu de l'avellana ja que intervé en la descomposició dels hidroperòxids. En les experiències de frigoconservació realitzades no s'ha observat un increment de l'activitat de la peroxidasa amb el temps d'emmagatzematge.

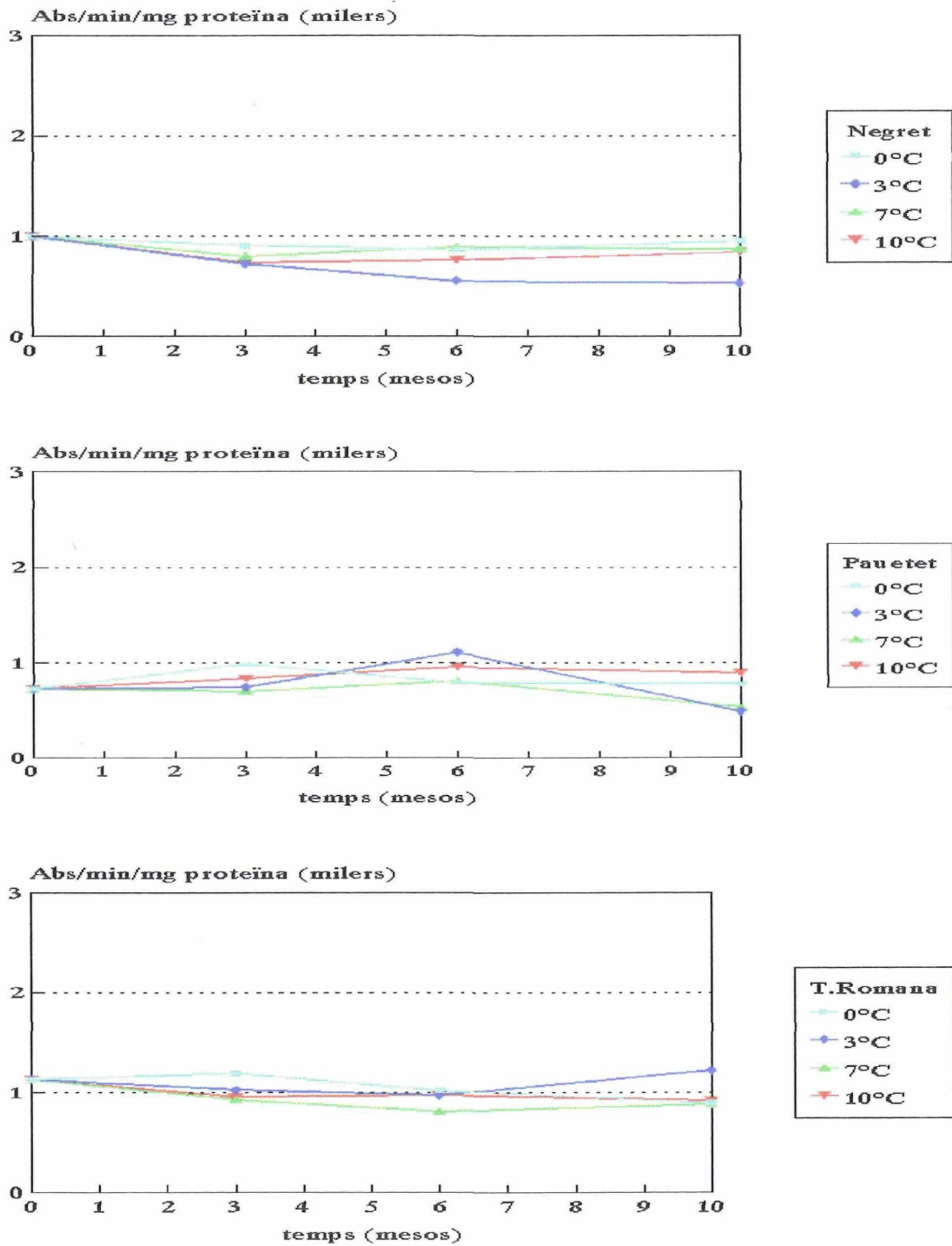


FIGURA 3.31. Evolució de l'activitat peroxidasa de l'avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* (campanya 90/91) frigoconservada a 40% d'humitat relativa.