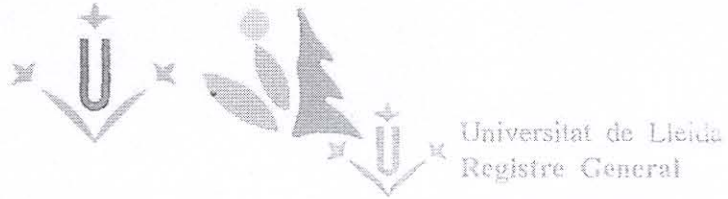


(243) "1995" Piq

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

L'anàlisi de la varianza (ANOVA) de l'acceptació organolèptica de l'avellana a 7°C mostra que tant el factor humitat relativa com el factor varietat tenen una influència significativa en l'acceptació organolèptica de l'avellana frigoconservada, amb nivells de significació de $p = 0,0064$ i $p = 0,0054$ respectivament.

La determinació de l'acceptació mitja ponderada s'ha fet seguint el procediment exposat a l'apartat 2.7. A partir dels coeficients obtinguts per regressió lineal multiple s'han calculat les diferències A_i , B_i , C_i i D_i per a l'acceptació i el nombre de defectuosos a 0°C i 7°C, i s'ha avaluat la significació d'aquestes diferències (Taula 3.39). El valor mig ponderat per a l'acceptació i el nombre de defectuosos apareix a la taula 3.40.

En general, s'observa que amb l'emmagatzematge a 7°C l'acceptació organolèptica de l'avellana és més alta i el percentatge de defectuosos és menor. Tot i que la varietat *Negret* és la que té un percentatge de defectuosos més gran, aquesta és la varietat que presenta una acceptació organolèptica més alta, amb valors mitjos superiors a 4 (bona) per a l'emmagatzematge a 7°C; essent la varietat *Pauetet* la que presenta una acceptació menor. Quant a la humitat relativa, amb l'emmagatzematge a 40% HR s'obtenen uns valors mitjos de l'acceptació més alts i, en general, un menor percentatge de defectuosos. De totes maneres, les diferències que s'observen entre els valors mitjos són petites, i es pot dir que, en general, l'avellana no ha estat trobada rànica i que el nombre de defectuosos ha estat baix.

Tenint en compte tots els resultats obtinguts en l'estudi de la qualitat de l'avellana en gra durant l'emmagatzematge refrigerat a temperatures entre 0°C i 10 °C i humitats relatives de 40% i 60%, es posa de manifest que l'avellana -amb una humitat inicial del 4-5% b.s.- presenta un grau d'enfosquiment baix i una gran estabilitat a l'enranciment oxidatiu; observant-se tan sols un enranciment hidrolític en la varietat *Negret*, però aquesta major acidesa, que es dona sobretot per a la humitat relativa de 60% en la campanya 90/91, no queda reflectida en els resultats de l'acceptació organolèptica obtinguts per a aquesta varietat. Això suposa que l'avellana presenta una bona estabilitat a les alteracions químiques per a continguts d'humitat entre 3,5 i 5,5 % (b.s.); aquesta humitat és superior a la obtinguda per a la monocapa segons la teoria de B.E.T. i coincideix amb els resultats obtinguts per a la humitat de seguretat (X_s) definida per Caurie.

TAULA 3.39. Significació de les diferències d'acceptació i nombre de defectuosos, observats en el tast d'avellana frigoconservada a 0°C i 7°C.

TAST	DIFERÈNCIES	VALOR	SIGNIFICACIÓ	
0°C	Acceptació $Z_{0,5\%} = 1,77$ $Z_{0,9\%} = 1,65$	$b_1 - b_2$	0,4167	-----
		$b_1 - b_3$	0,5000	-----
		$b_1 - b_4$	0,5833	-----
		$b_1 - b_5$	0,0833	-----
		$b_2 - b_3$	0,0833	-----
		$b_2 - b_4$	0,1667	-----
		$b_2 - b_5$	-0,3333	-----
		$b_3 - b_4$	0,0833	-----
		$b_3 - b_5$	-0,4167	-----
	Nombre defectuosos $Z_{0,5\%} = 1,94$ $Z_{0,9\%} = 2,73$	$b_4 - b_5$	-0,5000	-----
		$b_1 - b_2$	-0,0833	-----
		$b_1 - b_3$	0,8333	-----
		$b_1 - b_4$	0,7500	-----
		$b_1 - b_5$	0,5000	-----
		$b_2 - b_3$	0,9167	-----
		$b_2 - b_4$	0,8333	-----
		$b_2 - b_5$	0,5833	-----
		$b_3 - b_4$	-0,0833	-----
7°C	Acceptació $Z_{0,5\%} = 1,77$ $Z_{0,9\%} = 1,65$	$b_3 - b_5$	-0,3333	-----
		$b_4 - b_5$	-0,2500	-----
		$b_1 - b_2$	0,2500	-----
		$b_1 - b_3$	0,6667	99 %
		$b_1 - b_4$	1,0833	99 %
		$b_1 - b_5$	0,5833	95 %
		$b_2 - b_3$	0,4167	-----
		$b_2 - b_4$	0,8333	99 %
		$b_2 - b_5$	0,3333	-----
	Nombre defectuosos $Z_{0,5\%} = 1,94$ $Z_{0,9\%} = 2,73$	$b_3 - b_4$	0,4167	-----
		$b_3 - b_5$	-0,0833	-----
		$b_4 - b_5$	-0,5000	95 %
		$b_1 - b_2$	-0,6667	-----
		$b_1 - b_3$	0,4167	-----
		$b_1 - b_4$	0,5833	-----
		$b_1 - b_5$	0,1667	-----
		$b_2 - b_3$	1,0833	99 %
		$b_2 - b_4$	1,2500	99 %
$b_2 - b_5$	0,8333	95 %		
$b_3 - b_4$	0,1667	-----		
$b_3 - b_5$	-0,2500	-----		
$b_4 - b_5$	-0,4167	-----		

TAULA 3.40. Valor mig ponderat de l'acceptació i percentatge de defectuosos de l'avellana frigoconservada, en funció de la varietat, temperatura i humitat relativa.

TAST	MOSTRA	VALOR MIG	
0°C	Acceptació	<i>Negret</i> , 40% HR	3,98
		<i>Negret</i> , 60% HR	3,57
		<i>Pauletet</i> , 40% HR	3,48
		<i>Pauletet</i> , 60% HR	3,40
		<i>Tonda Romana</i> , 40% HR	3,90
		<i>Tonda Romana</i> , 60% HR	4,07
	Defectuosos (%)	<i>Negret</i> , 40% HR	24,0
		<i>Negret</i> , 60% HR	24,8
		<i>Pauletet</i> , 40% HR	15,7
		<i>Pauletet</i> , 60% HR	16,5
		<i>Tonda Romana</i> , 40% HR	19,0
		<i>Tonda Romana</i> , 60% HR	4,0
7°C	Acceptació	<i>Negret</i> , 40% HR	4,48
		<i>Negret</i> , 60% HR	4,23
		<i>Pauletet</i> , 40% HR	3,82
		<i>Pauletet</i> , 60% HR	3,40
		<i>Tonda Romana</i> , 40% HR	3,90
		<i>Tonda Romana</i> , 60% HR	3,57
	Defectuosos (%)	<i>Negret</i> , 40% HR	4,8
		<i>Negret</i> , 60% HR	11,5
		<i>Pauletet</i> , 40% HR	0,7
		<i>Pauletet</i> , 60% HR	0
		<i>Tonda Romana</i> , 40% HR	3,2
		<i>Tonda Romana</i> , 60% HR	4,8

Així, doncs, es pot concloure que, donat que l'avellana presenta una bona conservació si s'emmagatzema a 0-10°C i 40-60 % HR durant un any, es aconsellable emmagatzemar l'avellana en gra a la temperatura de 10°C i a la humitat relativa de 60%. L'emmagatzematge a humitats relatives inferiors a 60% suposa una pèrdua de pes de l'avellana, tal com s'ha vist a l'apartat 3.2.1, i l'emmagatzematge a temperatures inferiors a 10°C implica un major cost de refrigeració.

3.3. INFLUÈNCIA DE LES CONDICIONS D'ASSECATGE SOBRE LA QUALITAT DE L'AVELLANA

3.3.1. Alteració de la fracció lipídica

L'elevat contingut en lípids que presenta l'avellana fa que durant el procés d'assecatge es puguin activar els processos d'enranciment, sobretot a temperatures elevades. Per això, s'han realitzat experiències d'assecat en un rang de temperatures entre 30°C i 80°C, de manera que les mostres d'avellana en closca i en gra, amb una humitat inicial del 25% i del 20% (b.s.) respectivament, s'assequen fins a una humitat del 4-5% (b.s.). Els temps d'assecatge emprats apareixen a la taula 3.41.

TAULA 3.41. Temps d'assecatge (minuts) de les experiències realitzades per a l'estudi de la influència de les condicions d'assecat sobre la qualitat de l'avellana.

Temperatura (°C)	<i>Negret closca</i>	<i>Negret gra</i>	<i>Pauetet gra</i>
30	700	360	360
40	560	290	290
50	470	210	210
60	380	130	130
70	180	110	110
80	130	90	90

Els temps d'assecatge disminueixen a mesura que augmenta la temperatura. Tenint en compte que ambdós factors, temps i temperatura, afavoreixen les reaccions de deterior, és de gran utilitat saber quina és la combinació temps-temperatura que sense produir un deterior en l'avellana empra un temps d'assecatge menor.

3.3.1.1. Índex d'acidesa

La influència de la temperatura de l'aire d'assecatge sobre l'índex d'acidesa de l'avellana s'observa a la figura 3.41.

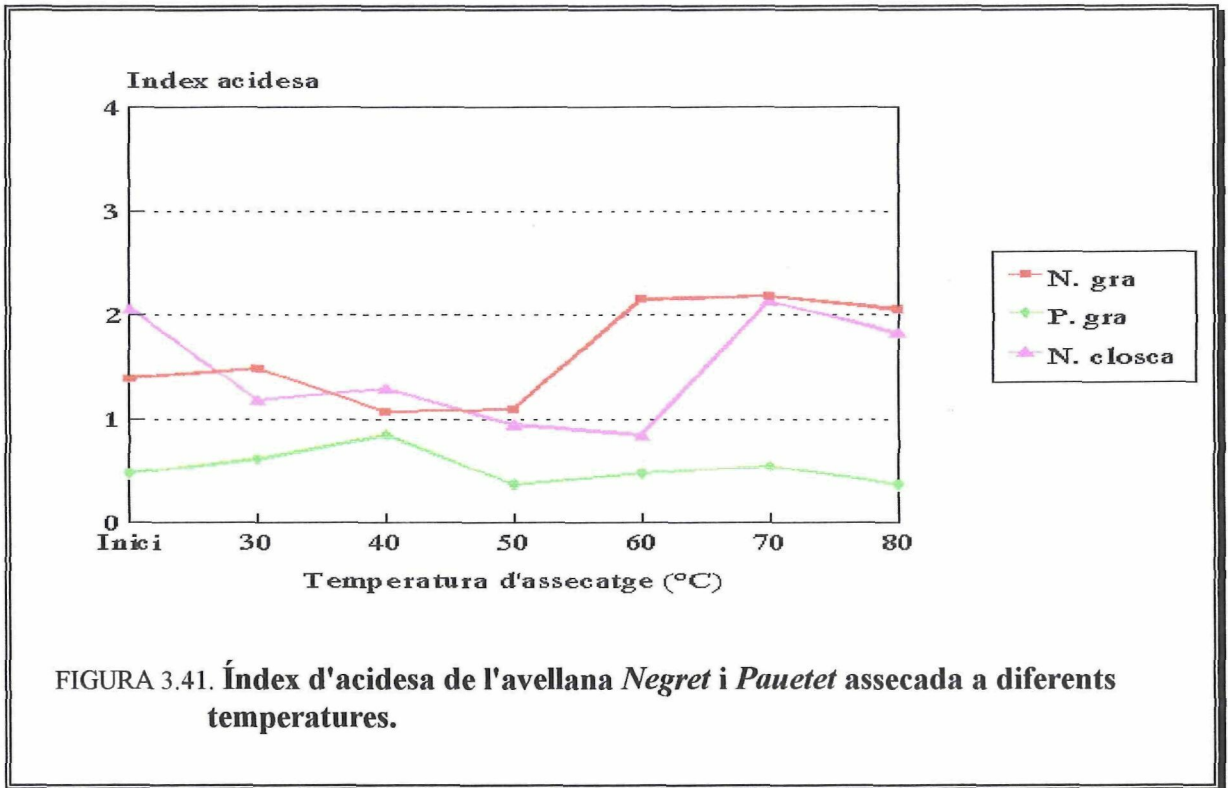


FIGURA 3.41. Índex d'acidesa de l'avellana *Negret* i *Pauetet* assecada a diferents temperatures.

Els resultats mostren que hi ha diferències entre varietats. En assecar avellana de la varietat *Negret*, tant en gra com en closca, aquest índex augmenta significativament si la temperatura de l'aire d'assecatge supera els 60°C, afavorint-se l'enranciment hidrolític; en canvi, l'índex d'acidesa de la varietat *Pauetet* no es veu influït per les temperatures elevades si el temps d'assecatge és curt. D'altra banda, en l'evolució de l'índex d'acidesa amb la temperatura s'observa un mínim per a la temperatura de 50°C.

Es pot concloure, per tant, que en l'assecatge de l'avellana de la varietat *Negret*, tant en gra com en closca, és convenient no superar la temperatura de 60°C per a evitar l'enranciment hidrolític de l'avellana. En canvi, la varietat *Pauetet* en gra es pot assecar dins del rang de temperatures entre 30°C i 80°C sense que l'avellana sofreixi un procés d'enranciment hidrolític, sempre que el temps d'assecatge no sigui excessiu.

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

L'evolució dels coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} de l'avellana amb la temperatura de l'aire d'assecatge apareix a les figures 3.42 i 3.43.

Els resultats mostren un augment d'aquests índexs amb la temperatura de l'aire d'assecatge, essent aquest augment significatiu a partir de 50°C. Cal destacar que els valors obtinguts dels coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} per a temperatures superiors a 50°C són més alts que els obtinguts en l'emmagatzematge de l'avellana, la qual cosa indica que a aquestes temperatures, com els temps d'assecatge són petits, la velocitat d'enranciment oxidatiu de l'avellana és elevada.

D'altra banda, si bé s'observa un mateix comportament per a l'avellana en gra i en closca i no s'aprecien diferències significatives entre les varietats *Negret* i *Pauetet*, com els temps d'assecatge de l'avellana en closca són més grans que els de l'avellana en gra es dedueix que la velocitat d'enranciment oxidatiu és més gran per a l'avellana en gra. A més, és de resaltar que per ambdós coeficients d'extinció s'observa uns valors mínims a la temperatura de 40°C, especialment per al coeficient d'extinció K_{270} .

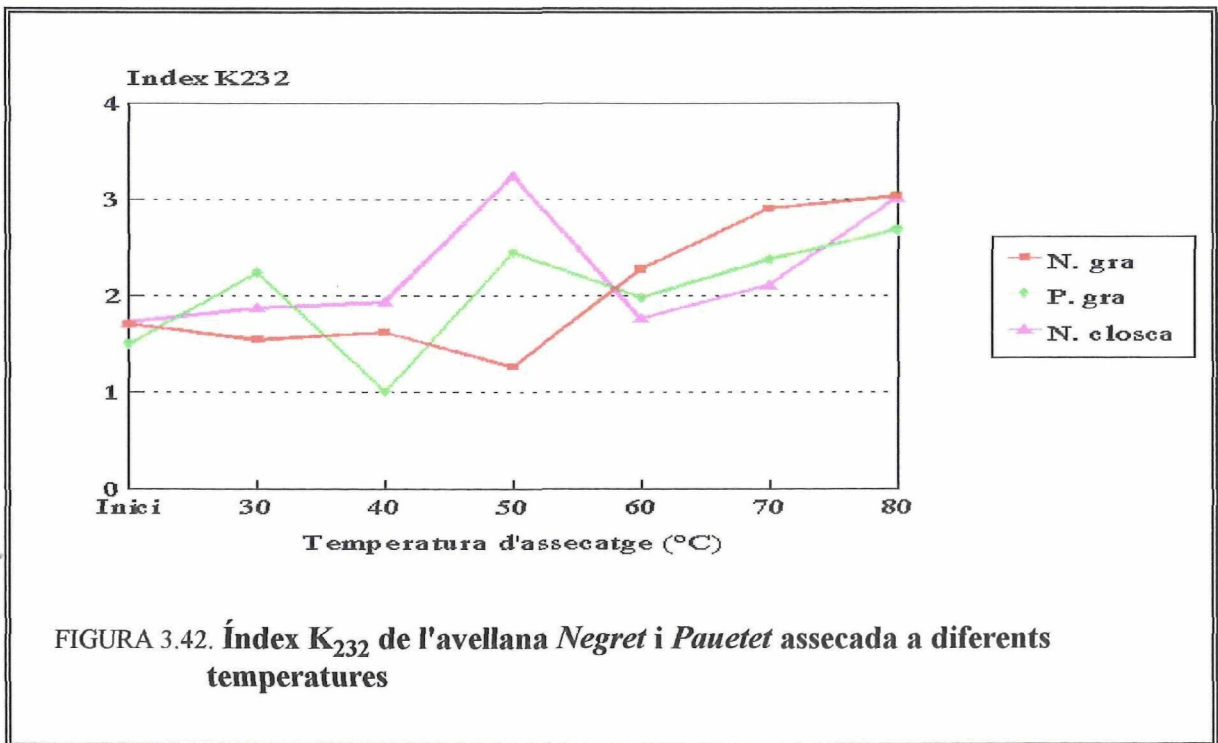
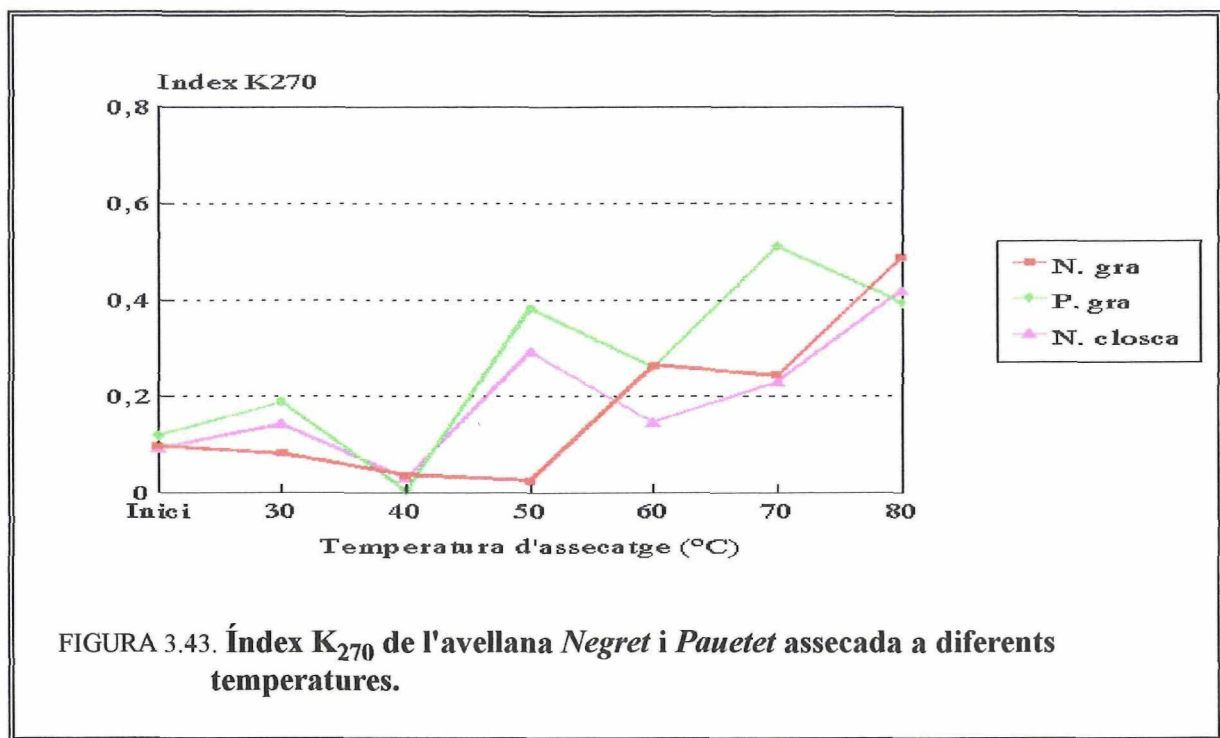


FIGURA 3.42. Índex K_{232} de l'avellana *Negret* i *Pauetet* assecada a diferents temperatures



Així, doncs, els resultats obtinguts posen de manifest que l'assecatge a temperatures elevades afavoreix l'enranciment oxidatiu de l'avellana tant en closca com en gra, sobretot si l'assecatge es fa a temperatures superiors a 50°C.

3.3.1.3. Període d'inducció

En la figura 3.44 apareixen els temps d'inducció obtinguts per avellana *Negret* -en gra i en closca- i *Pauetet* -en gra- assecada a diferents temperatures.

S'observa com l'estabilitat de l'oli de l'avellana en gra a temperatures d'assecat baixes és alta, però a mesura que augmenta la temperatura d'assecat aquesta estabilitat a l'oxidació disminueix, sobretot a partir de 50°C. També s'observa que, per a l'avellana en gra, els valors del període d'inducció són més baixos per a la varietat *Negret*. Aquests resultats juntament amb els obtinguts de l'estudi de la alteració de la fracció lipídica en l'avellana emmagatzemada, indiquen que la varietat *Negret* és veu més afectada per l'enranciment oxidatiu que la varietat *Pauetet*.

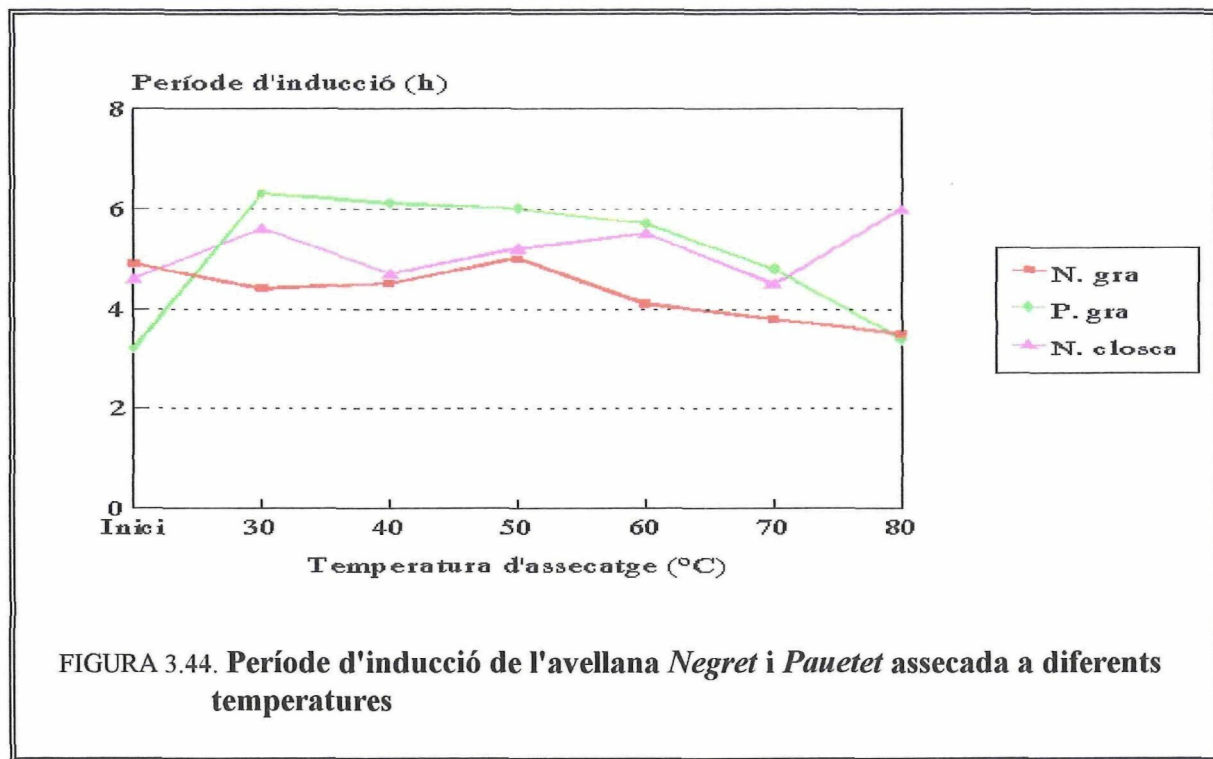


FIGURA 3.44. Període d'inducció de l'avellana *Negret* i *Pauetet* assecada a diferents temperatures

Per a l'avellana en closca no s'observa una influència de la temperatura d'assecat en el període d'inducció, la qual cosa indica que a temperatures elevades presenta una major estabilitat que l'avellana en gra i això es correlaciona amb el fet de que l'avellana en closca presenta una velocitat d'enranciment oxidatiu menor a la de l'avellana en gra.

Els resultats obtinguts confirmen que es produeix una pèrdua d'estabilitat a l'oxidació en l'avellana assecada a temperatures superiors a 50°C. Estudis fets sobre el torrat de l'avellana han posat de manifest que encara que les elevades temperatures inactiven parcialment la lipoxigenasa -enzim que intervé en el mecanisme d'enranciment oxidatiu- també el procés d'oxidació es veu afavorit per l'elevada temperatura (Túma *et al.*, 1990; Pokorný *et al.*, 1990).

3.3.2. Evolució del color

Els resultats de la determinació del color de l'avellana després de ser assecada a diferents temperatures apareixen a la figura 3.45.

Aquests resultats mostren com l'assecat de l'avellana influeix en la lluminositat (L^*) obtenint valors inferiors a 78; per tant, les mostres assecades presenten una menor lluminositat que les mostres frigoconservades. Quant a la influència de la temperatura d'assecatge, L^* tendeix a disminuir a mesura que augmenta la temperatura d'assecat per avellana *Negret* mentre que la lluminositat de l'avellana *Pauletet* no varia amb la temperatura. Els paràmetres a^* i b^* no varien significativament amb la temperatura i es mantenen en uns valors pròxims als que presentava l'avellana abans de ser assecada; per tant, a diferència dels resultats obtinguts en frigoconservació, els paràmetres a^* i b^* no són indicatius d'enfosquiment.

Els valors de de la diferència de color total (ΔE^*) i de les coordenades L^* , C^* i h^* , calculades a partir de les coordenades CIELab mitjançant les equacions 2.28, 2.29 i 2.30 de l'apartat 2.6.9, apareixen a la taula 3.42. Tant el croma (C^*) com el to (h^*) no varien amb la temperatura però, com ja s'ha dit, la lluminositat (L^*) tendeix a disminuir amb la temperatura; per tant, l'increment de la diferència de color total (ΔE^*) que s'observa es deu a la pèrdua de lluminositat de l'avellana.

Els valors que s'obtenen de ΔE^* indiquen que s'ha produït un enfosquiment de l'avellana durant l'assecatge, però donat que el temps d'assecatge varia en funció de la temperatura i de que l'avellana s'assequi en closca o en gra, la velocitat d'enfosquiment que té lloc a cada temperatura no queda reflectida en aquests valors.

En els tractaments tèrmics a temperatures superiors 30°C predomina l'enfosquiment de tipus no enzimàtic. Una de les cinètiques de deterior a les que s'ajusta generalment l'enfosquiment no enzimàtic és la d'ordre zero. En aquest model cinètic es considera que la formació de color és directament proporcional al temps de reacció i a una constant k_0 . L'expressió matemàtica d'aquest model és (González *et al.*, 1988b; Okos *et al.*, 1992):

$$\frac{dC}{dt} = k \tag{3.19}$$

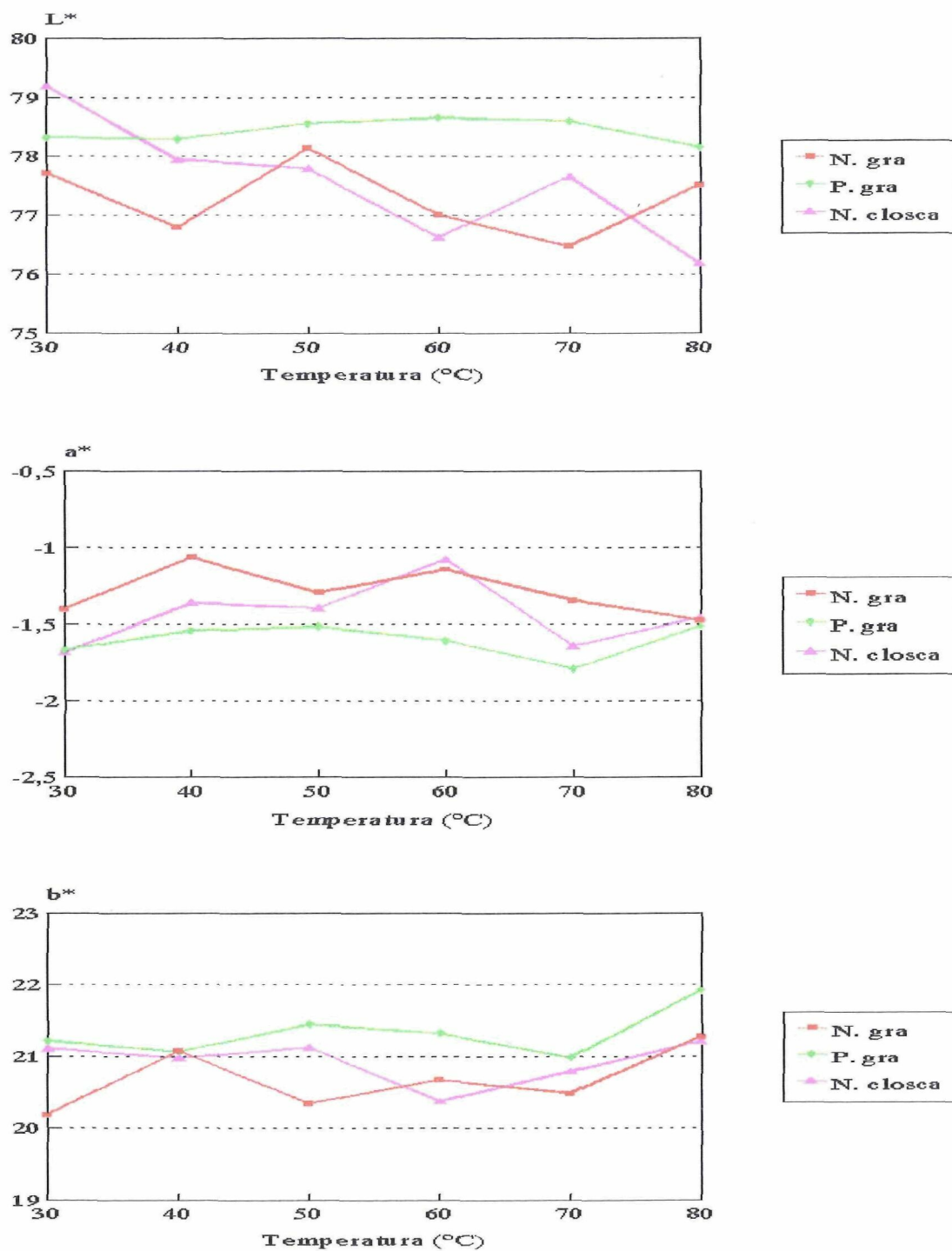


FIGURA 3.45. Color (L*, a*, b*) de l'avellana *Negret* i *Pauletet* assecada a diferents temperatures.

TAULA 3.42. Lluminositat (L^*), cromà (C^*), to (h^*) i diferència de color total (ΔE^*) per avellana *Negret* i *Pauletet* assecada a diferents temperatures.

Varietat	Temperatura (°C)	L^*	C^*	h^*	ΔE^*
<i>Negret closca</i>	Inici	77,393	20,901	94,0°	0,000
	30	79,188	21,173	94,6°	1,829
	40	77,944	21,015	93,7°	1,105
	50	77,783	21,162	93,8°	1,220
	60	76,623	20,396	93,0°	2,581
	70	77,652	20,847	94,5°	1,442
	80	76,176	21,254	93,9°	2,806
<i>Negret gra</i>	Inici	77,862	21,083	94,1°	0,000
	30	77,704	20,226	94,0°	0,872
	40	76,786	21,096	92,9°	1,159
	50	78,134	20,379	93,6°	0,770
	60	77,001	20,701	93,2°	0,997
	70	76,469	20,519	93,8°	1,507
	80	76,504	21,312	94,0°	1,378
<i>Pauletet gra</i>	Inici	78,979	21,187	94,1°	0,000
	30	78,317	21,273	94,5°	0,691
	40	78,285	21,115	94,2°	0,746
	50	78,546	21,493	94,0°	0,446
	60	78,644	21,374	94,3°	0,349
	70	78,592	21,051	94,9°	0,595
	80	78,149	21,965	94,0°	1,014

Integrant l'equació 3.19, s'obté l'expressió:

$$C = C_0 + k.t \tag{3.20}$$

on C és la propietat del color que varia per a cada temps t , C_0 és la propietat en el moment inicial, i k és la constant de velocitat de la reacció.

Considerant que la diferència de color total (ΔE^*) de l'avellana assecada s'ajusta al model cinètic d'ordre zero, és a dir, a l'equació:

$$\Delta E^* = k \cdot t \quad (3.21)$$

s'obtenen els valors de la constant de velocitat k_0 per a les diferents experiències d'assecat (Taula 3.43).

TAULA 3.43. Valors de la constant cinètica k per a l'avellana assecada, considerant que la diferència de color total (ΔE^*) s'ajusta al model cinètic d'ordre zero.

Varietat	Temperatura (°C)	Temps d'assecat (min)	ΔE^*	k (min ⁻¹)
<i>Negret closca</i>	30	700	1,829	0,0026
	40	560	1,105	0,0020
	50	470	1,220	0,0026
	60	380	2,581	0,0068
	70	180	1,442	0,0080
	80	130	2,806	0,0216
<i>Negret gra</i>	30	360	0,872	0,0024
	40	290	1,159	0,0040
	50	210	0,770	0,0037
	60	130	0,997	0,0077
	70	110	1,507	0,0137
	80	90	1,378	0,0153
<i>Pauletet gra</i>	30	360	0,691	0,0019
	40	290	0,746	0,0026
	50	210	0,446	0,0021
	60	130	0,349	0,0027
	70	110	0,595	0,0054
	80	90	1,014	0,0113

S'observa un augment dels valors de la constant de velocitat k amb la temperatura d'assecatge. Aquesta influència de la temperatura es pot expressar mitjançant l'ajust a l'equació d'Arrhenius, equació 1.63 de l'apartat 1.5:

$$k = k_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot T}\right]$$

Linealitzant, l'equació d'Arrhenius queda:

$$\ln k = \ln k_o + \left[\frac{-E_a}{R} \right] \cdot \frac{1}{T} \quad (3.22)$$

Els valors obtinguts de la constant cinètica k s'han ajustat a l'equació 3.22 mitjançant anàlisi de regressió lineal, obtenint els valors de la energia d'activació E_a i del factor de freqüència k_o (Taula 3.44).

TAULA 3.44. Paràmetres de l'equació d'Arrhenius obtinguts de l'ajust de les constants cinètiques de variació de ΔE^* d'ordre zero, per avellana assecada.

Varietat	k_o (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	r
<i>Negret</i> closca	9,518	39,34	-0,9050
<i>Negret</i> gra	2,071	34,60	-0,9646
<i>Pauetet</i> gra	108	28,16	-0,8662

S'obté un bon ajust de les constants de velocitat k a l'equació d'Arrhenius, sobretot per a la varietat *Negret*. Les energies d'activació (E_a) que s'obtenen considerant la cinètica d'ordre zero són baixes, inferiors a 40 kJ/mol; això indica que durant l'assecatge l'enfosquiment de l'avellana es produeix ràpidament, sobretot a temperatures elevades. D'altra banda, els valors més alts de la constant de velocitat k s'obtenen per a l'avellana en gra de la varietat *Negret*, que és la que presenta una disminució més important de la lluminositat en relació al binomi temps-temperatura durant l'assecatge i és, per tant, la més susceptible a l'enfosquiment no enzimàtic.

3.4. ESTUDIS DE CINÈTICA D'ASSECAT I SIMULACIÓ DEL PROCÉS D'ASSECATGE DE L'AVELLANA EN LLIT PROFUND

3.4.1. Resultats experimentals. Corbes d'assecat

Per a estudiar la cinètica del procés d'assecat de l'avellana s'han realitzat experiències d'assecat en capa prima en planta pilot, amb avellana en gra i en closca de la varietat *Negret*, tal com s'ha exposat en l'apartat 2.1.2.4.

Les corbes d'assecat obtingudes d'aquestes experiències, segons diferents temperatures i velocitats de l'aire d'assecatge, apareixen en les figures 3.46, 3.47, 3.48 i 3.49. S'observa una influència significativa de la temperatura sobre la velocitat d'assecat, tant per avellana en gra com en closca; la velocitat d'assecat augmenta en augmentar la temperatura. Quant a la velocitat de l'aire, no s'observa clarament que aquest factor influeixi sobre la velocitat d'assecat, encara que per a la velocitat de 2 m/s la pèrdua d'humitat de l'avellana té lloc més ràpidament.

També s'observa que les corbes d'assecat, obtingudes per a uns continguts d'humitat inicials de l'avellana entre 20 i 25 % (b.s.), pràcticament no presenten un període de velocitat d'assecat constant, donant-se aquest dins d'els primers 10 minuts d'assecat. D'altra banda, en la figura 3.50 s'aprecia que el contingut d'humitat que perd l'avellana durant el període de velocitat d'assecat constant és baix, de l'ordre del 3-4% (b.s.), la qual cosa indica que en l'assecat de l'avellana el període de velocitat d'assecat decreixent és el que predomina i que, per tant, el fenomen de difusió de l'aigua a través del sòlid és el que controla el procés d'assecat de l'avellana. Aquests resultats es poden relacionar amb la poca influència que té el factor velocitat de l'aire en l'assecat de l'avellana, ja que aquest factor influeix en el període de velocitat d'assecat constant però no en el període de velocitat d'assecat decreixent; el coeficient de difusió depend sobretot del factor temperatura (Rivzi, 1986; Okos *et al.*, 1992).

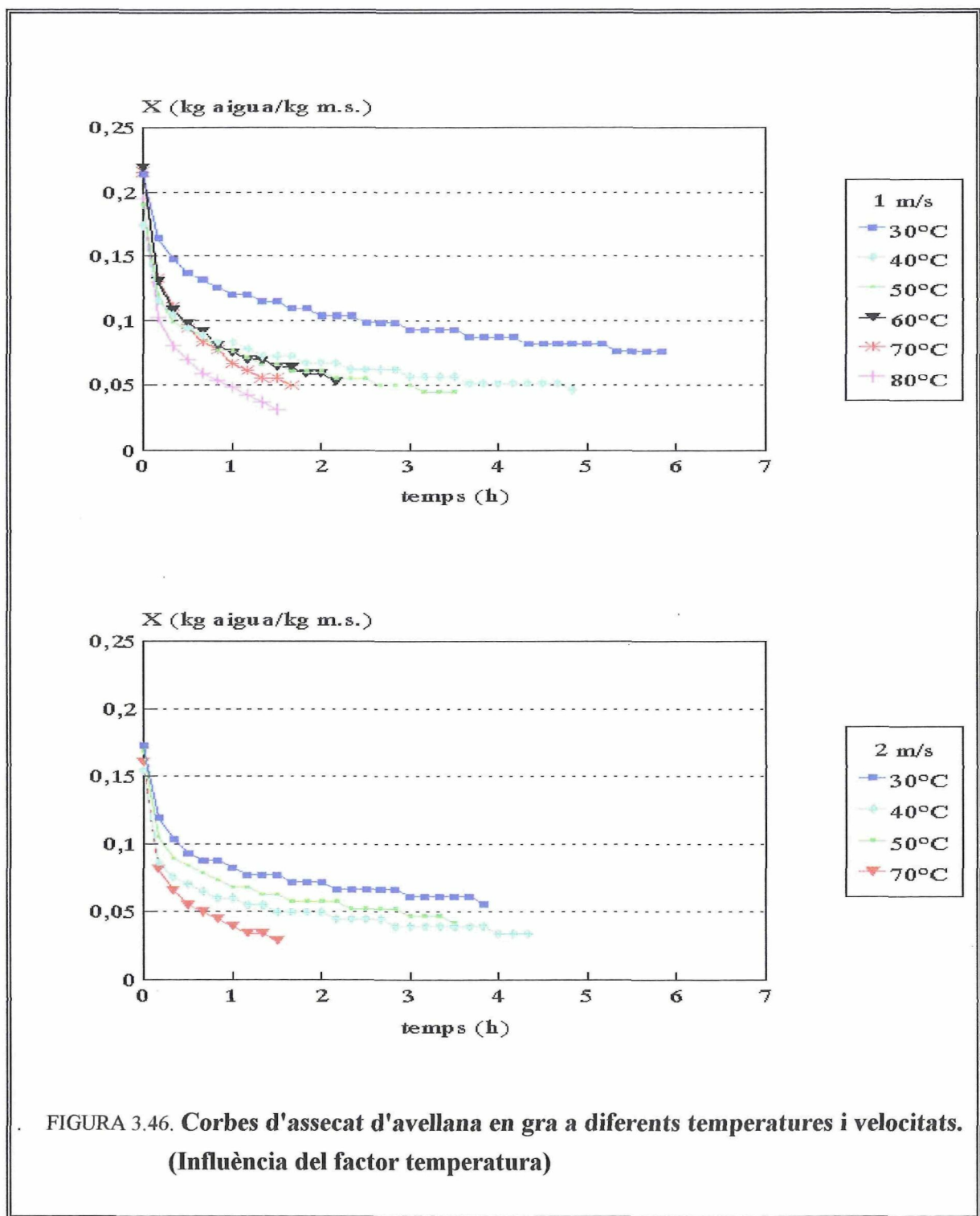


FIGURA 3.46. Corbes d'assecat d'avellana en gra a diferents temperatures i velocitats. (Influència del factor temperatura)

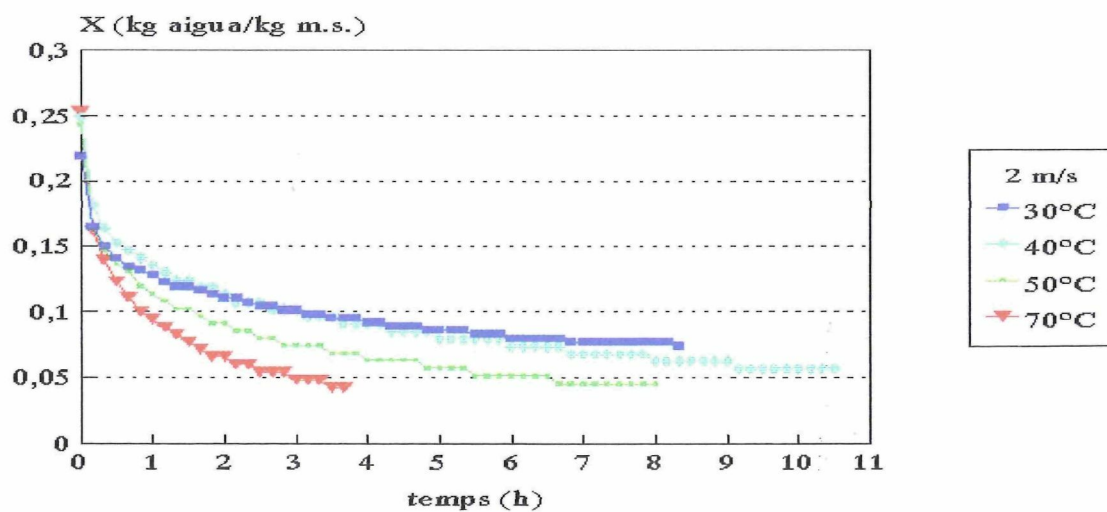
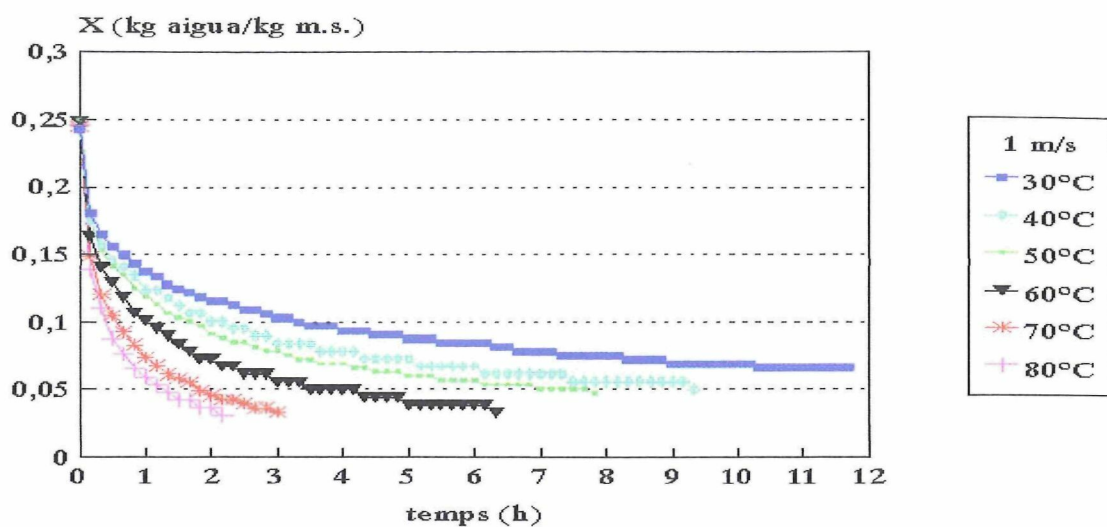


FIGURA 3.47. Corbes d'assecat d'avellana en closca a diferents temperatures i velocitats. (Influència del factor temperatura)

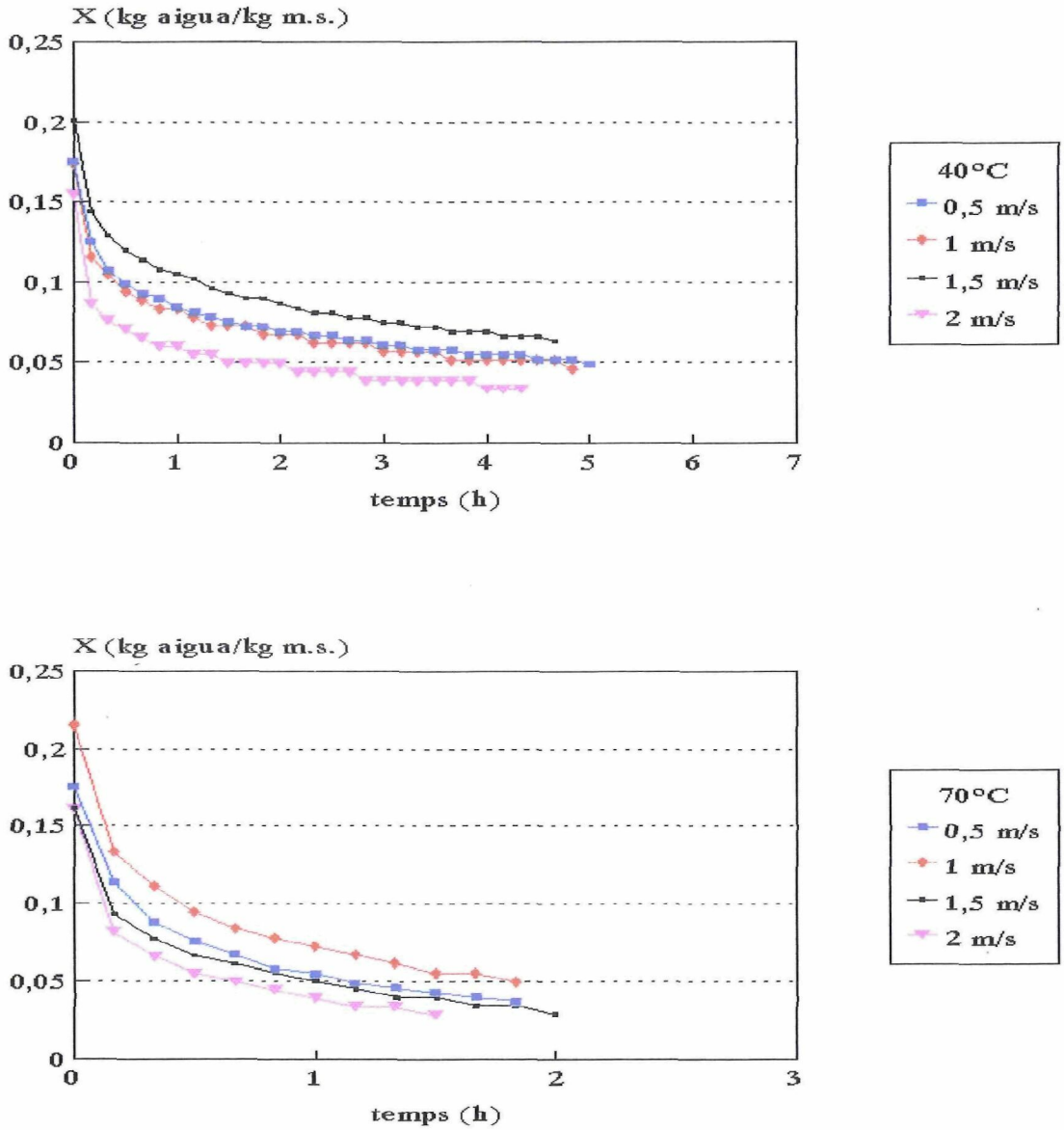


FIGURA 3.48. Corbes d'assecat d'avellana en gra a diferents temperatures i velocitats. (Influència del factor velocitat)