

DETERMINACION DE LA RELACION
SOLIDOS SOLUBLES/ACIDEZ TOTAL
EN MUESTRAS DE FRUTOS DE CUATRO
ESPECIES DE CITRICOS

Por

Otilia Guadalupe Chávez Campos

TESIS

Presentada a la consideración del Honorable
Tribunal Examinador, como requisito parcial
para obtener el Título de:

INGENIERO AGRONOMO

Escuela Nacional de Agricultura y Ganadería

Managua, Nicaragua, C. A.

1965

DETERMINACION DE LA RELACION
SOLIDOS SOLUBRES/ACIDEZ TOTAL
EN MUESTRAS DE FRUTOS DE CUATRO
ESPECIES DE CITRICOS

Por

Otilia Guadalupe Chávez Campos

TESIS

Presentada a la consideración del Honorable
Tribunal Examinador, como requisito parcial
para obtener el Título de:

INGENIERO AGRONOMO

Escuela Nacional de Agricultura y Ganadería

Managua, Nicaragua, C. A.

1965

APROBADA:

FECHA:


Sept 10 - 1965

DEDICATORIA

Este trabajo de Tesis lo dedico a:

Mis padres

Mi madrina

Mis hermanos

Mis compañeros de estudio

Mis profesores, mi eterno agradecimiento

Dr. Miguel Angel Rivera Pineda

Dn. Enrique Fernando Sánchez
Ing. Agrónomo Honoris Causa

Dr. Carlos Manuel Perezalonso

Dr. Gilberto Perezalonso

Srita. Fidelina Sotomayor.

A G R A D E C I M I E N T O

La autora desea expresar por este medio su gratitud, reconocimiento y aprecio, al Ministerio de Agricultura y Ganadería, por haber permitido la preparación técnica de la primer mujer ingeniero agrónomo. A los profesores, personal administrativo, compañeros de estudio y a todas las personas que en una u otra forma contribuyeron a forjar su espíritu. Agradece altamente al Ing. Químico Carlos J. Castrillo Sandino; al Ingeniero Agrónomo Donald Vega G., por su orientación e instructiva crítica sin la cual no habría podido realizarse este estudio. Al Agrónomo Don. Ramiro Montes V., por su cooperación personal, a la Sra. Irma de la Peña de Castrillo, por su valiosa colaboración prestada en los análisis; al personal técnico del Departamento de Horticultura, por la colección de material que proporcionó para que este trabajo se realizase y a la Sra. Mélida C. de Balladares, por su trabajo mecanográfico.

CONTENIDO

	Páginas
Lista de Cuadros.....	vi
Capítulo	
I. Introducción.....	1
II. Literatura Revisada.....	3
Taxonomía.....	3
Influencia del medio ambiente en los cítricos.....	3
Principales pruebas de madurez propuestas.....	5
Relación de azúcares y ácidos.....	5
Acidez.....	5
Color de la cáscara del fruto.....	5
Descripción de la madurez en la naranja dulce.....	6
Descripción de la madurez en la grape fruit.....	7
Descripción de la madurez en la mandarina.....	9
Descripción de la madurez en el limón agrio.....	9
III. Materiales y Métodos.....	11
Materiales.....	11
Descripción de la Zona.....	12
Métodos.....	13
Determinación del ácido cítrico.....	13
Determinación de la acidez total.....	15
Determinación de la Sacarosa.....	15
Determinación de Sólidos Totales.....	15
IV. Resultados.....	16
V. Resumen.....	25
VI. Literatura Citada.....	27
VII. Apéndice.....	28

LISTA DE CUADROS

<u>CUADROS</u>	<u>PAGINA</u>	
I	Resultados analíticos de muestras de frutas de tres árboles de naranja dulce, variedades criollas, obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG., La Calera, 1965.....	20
II	Resultados analíticos de muestras de frutas de dos árboles de grape fruit, variedades importadas, obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG., La Calera, 1965.....	21
III	Resultados analíticos de muestras de frutas de dos árboles de mandarina, variedades criollas, obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG., La Calera, 1965.....	22
IV	Resultados analíticos de muestras de frutas de dos variedades de limón agrio, obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG., La Calera, 1965.....	23
V	Peso promedio de las muestras de las frutas de cuatro especies de Cítricos, Laboratorio de Química del MAG., La Calera, 1965.....	24
VI	Análisis de Ácidos Orgánicos del Jugo de la grape fruit, -- realizados por Sinclair, W. B. y D. M. ENY en 1946.....	29
VII	Composición de ácidos libres totales determinados con diferencia de métodos y contenido de ácido cítrico del jugo de la naranja, realizados por Sinclair, W.B., E.T. Bartholomew y R.C. Ramsey en 1945.....	30
VIII	Tabla de corrección para transformar porcentajes de Sacarosa Refractométrica a °Bx.....	31

INTRODUCCION

Los cítricos a través de la historia han sido partícipes del régimen alimenticio diario del hombre; actualmente nadie duda de sus propiedades nutricionales, lo cual ha contribuido a que cada año aumenten las áreas destinadas a este frutal por la demanda de que es objeto.

En los países donde la experimentación está más avanzada han llegado a establecer dentro del gran número de especies del género Citrus aquellas que más se han adaptado a las condiciones propias de cada lugar.

Sin embargo la fecha de cosecha en los cítricos y su aceptación al público depende del grado de palatabilidad que estas frutas posean, generalmente, estas dos características se determinan de acuerdo a una relación entre los sólidos solubles totales por una parte y la acidez total por otra. En algunos países dicha relación ha sido encontrada para cada especie, variedad y lugar, pero lógicamente éstas varían de acuerdo al grado de madurez de los frutos, el cual a su vez varía según las condiciones climáticas del lugar. Por esto es necesario determinar estas relaciones para cada variedad y condición de suelo y clima.

Este trabajo tiene como finalidad presentar en forma breve un análisis de pequeñas muestras de variedades de cuatro especies de cítricos de dos de las zonas más productoras de Nicaragua, respecto a la determinación del Balance de Sólidos Totales Solubles/Acidez Total.

La importancia de este trabajo radica en que, el uso industrial que tiene esta fruta está en relación al contenido de sacarosa de ellos,

factor que a su vez está ligado a la relación ya antes descrita, ya que según muchos autores se considera como bueno un 13% de sacarosa. Por otra parte, el contenido de ácido cítrico determina el grado de utilidad que tienen las frutas para elaboración de jaleas; y por último podemos agregar que este estudio servirá como una pauta para futuros trabajos de esta naturaleza o que estén ligados con ellos.

LITERATURA REVISADA

Taxonomía

Según J. Fitting S.A. y otros, el Género Citrus pertenece al orden Gruinales, familia Rutáceas y comprende las especies: sinensis, paradisi, reticulata, limonum y otras más. (6).

Influencia del medio ambiente en los cítricos

El grado de desarrollo de las frutas cítricas en el árbol está influenciado grandemente por la temperatura. El tiempo entre la floración y la madurez del fruto en la grape fruit o en la naranja Valencia, por ejemplo, puede ser de cerca de 9 a 10 meses ó menos en el trópico y 15 a 16 meses en los distritos costeros del Sur de California. Estas observaciones están basadas en el tiempo en que la acidez declina y el contenido de azúcar aumenta para dar un sabor aceptable. (2).

La pérdida del color verde en los frutos varía con la influencia de la temperatura, por lo que la pérdida del color verde no es una buena medida para probar la madurez de los mismos. Se sabe también que el clima templado provoca frutos con mayor acidez. Las naranjas y las grape fruit pueden continuar siendo ácidas aún cuando la cáscara sea amarilla, estos mismos frutos tienden a ser menos ácidos cuando durante su proceso de formación, el ambiente es cálido; un clima tropical favorece menor acidez. No se sabe a ciencia cierta hasta que punto la continuidad del calor sea responsable de la madurez, ya que otros autores mencionan que el incremento del sabor dulce del fruto es efectivo cuando el clima cálido se presenta en los últimos 3 ó 4 meses. El contenido de azúcar no parece diferir en forma apreciable tanto en climas tropicales, como en subtropicales. (2).

Las naranjas cambian progresivamente en su composición química durante el crecimiento y maduración, la intensidad con que esto ocurre depende principalmente del clima, de las condiciones del suelo y de la influencia proveniente del patrón en las plantas injertadas. Debe considerarse también que los cambios que sufre el fruto dependen de la variedad y además de la localización geográfica en que crecen los frutos; debido a esta variación de condiciones ecológicas se requiere conocer los cambios en los sólidos solubles totales y en la acidez del fruto así como el pH del área en que se explotan. Puede decirse que un estudio que correlacione estos tres factores es de mucha importancia. (1).

Con respecto a la naranja dulce, el glucósido hesperidina se ha reportado como parte responsable del sabor y como un constituyente no tóxico. Cuando la naranja tiene 1/2 pulgada de diámetro la hesperidina alcanza una concentración de 19 a 37% del peso seco, cantidad que posteriormente no aumenta por lo que en la fruta cuando está desarrollada la concentración es menor. (2).

El sabor de la naranja también está influenciado por el contenido de ácido cítrico y azúcar. Comparado con la grape fruit la naranja tiene menos ácido cítrico y más azúcar. En los sacos jugosos de la fruta de la naranja casi todo el ácido es cítrico; en un estudio efectuado en las variedades Washington Navel y Valencia en California la cantidad de ácido cítrico varió de 8.38 a 25.39 mg/ml. del jugo, mientras que otros ácidos como el málico varió de 1.40 a 1.77 mg/ml. del jugo y las sales totales de los ácidos orgánicos fueron siempre uniformes. (2).

Principales pruebas de madurez propuestas

- 1.- Relación de azúcares y ácidos. Una determinada relación entre los azúcares y ácidos del fruto se ha considerado como índice de madurez. Para medir la madurez por este método se toman por una parte los "sólidos solubles" como numerador de dicha relación y por otra, los azúcares totales y también el azúcar invertido. Resultados analíticos obtenidos en jugos de naranjas Washington Navel y Valencia para la relación de sólidos/ácidos dan relaciones de 16.4:1 y 10.8 a 11.9:1 respectivamente. Los sólidos solubles totales para estas relaciones fueron determinados con un refractómetro Abbé y los índices convertidos a sólidos solubles por medio de tablas. La acidez total expresada como ácido cítrico fué determinada por titulación de una porción alícuota del jugo con una solución standard de NaOH con fenolftaleína como indicador, todas las titulaciones fueron hechas bajo condiciones ambientales. (1).
- 2.- Acidez. Es una de las características más usadas como prueba de madurez. Se mide por volumetría y se expresa en gramos de ácido cítrico anhidro que lo dan los centímetros cúbicos (mililitros) de hidróxido de sodio decimonormal gastados al ser neutralizado. (3). Análisis hechos en las variedades de naranja Washington Navel y Valencia en California, dieron como resultado acidez de 0.978 a 2.716% de ácido cítrico del jugo respectivamente. (2).
- 3.- Color de la cáscara del fruto. Las leyes de los Estados Unidos para determinar la fecha de las cosechas de cítricos incluyen cambios graduales de color de la fruta; estos cambios van del verde pasando a verde oscuro hasta llegar a un verde pálido, dependiendo de la

variedad y del clima. En algunas situaciones en las frutas de la mayoría de las variedades de naranja, el desarrollo del color y del sabor es simultáneo, sin embargo esto no es una regla general y el principal índice de madurez lo dan los azúcares y los ácidos.

Descripción de la madurez en la naranja dulce.- La relación sólidos/ácidos promedio de la fruta que se ha establecido en el estado de Florida para naranja dulce, es de 8:1; consideran también que si la relación mencionada es de 10.5:1 y el porcentaje de sólidos solubles es 7.5, la fruta es considerada insípida.

En California, la legislación del estado exige que las naranjas para considerarlas maduras tengan una relación de grado Brix del jugo a acidez valorada en ácido cítrico anhidro, igual a 8:1 y que tengan un 25% del color característico de la variedad.

Egaña (3) establece que es posible dentro de la relación admitida por la ley de Calificación, embarcar fruta a la vez pobre en grado Brix y en Acidez, que resulta insípida y de baja calidad comestible y admite que una relación de sólidos solubles a acidez debe ser mayor que 8:1. La comisión de Citrus, del estado de Florida ha dictaminado ultimamente nuevas reglas sobre la cantidad de azúcar del jugo, apreciada por densidad y color de los frutos coloreados artificialmente, examinado por comparación con láminas-tipo de color. (3). El muestreo para determinaciones de la relación sólidos/ácidos debe hacerse tomando seis frutas por árbol, en un número de estos que sea de diez árboles en todas las pruebas; tomando tres frutos por la parte norte y tres del Sur, ya que algunos autores habían demostrado que los cons

tituyentes solubles de los frutos de la parte Sur del árbol son mayores que los de la parte Norte y además los frutos más pequeños son más concentrados en sólidos solubles que los frutos más grandes. En estas pruebas el jugo debe obtenerse con un exprimidor de mano de ambas mitades de la fruta ya que según otros autores hay mayor concentración de constituyentes solubles en la mitad superior del fruto que en la mitad inferior. (1).

Descripción de la madurez en la Grape Fruit.- La grape fruit y las naranjas no pierden el color verde en forma apreciable cuando las temperaturas son tan bajas como 12° C y el amarillamiento es gradual a partir de esa temperatura hasta ambientes cálidos.

El sabor agradable de la grape fruit se debe en parte a la jugosidad y suavidad de la pulpa. El porcentaje de jugo tiende a alcanzar su máximo cuando las frutas están en su período ideal para cosecha pero no puede considerarse este dato como control de la madurez. El buen sabor de la grape fruit está dado por la mezcla de azúcar, ácidos y un glucósido amargo llamado narangina y otras sustancias presentes en pequeñas cantidades que no han sido estudiadas en forma efectiva. Los standards químicos para determinar el comienzo de la cosecha no influyen en todas las sustancias que en la mezcla da al consumidor la satisfacción de un grato sabor. Los índices químicos basados en una ó más de las diferentes sustancias que contribuyen al sabor de la fruta deben ser comparados con la aceptación del público. Estudios cuidadosos indican que la mayoría de las personas demandan en la grape fruit más dulzura que la que se vende en el mercado. (2).

La cantidad de glucósido Narangina no aumenta desde que los frutos tienen 2 pulgadas de diámetro, el alto contenido de esta sustancia (40-75% del peso seco) en los frutos muy jóvenes sugiere que es - participe de alguna función importante; sin embargo las partes sólidas del fruto tales como la cáscara, el bagazo y la pulpa contienen del 0.02 a 0.03%. A medida que todo el fruto madura el contenido de naranjina disminuye y se ha considerado que esta sustancia puede servir para medir la madurez, pero no se han encontrado análisis satisfactorios para este propósito. (2).

La mayor parte de los ácidos de la fruta es ácido cítrico y una pequeña parte (6%) es ácido málico, una grape fruit madura, contiene normalmente menos ácido que el limón y más que la naranja dulce (1.0 a 1.4% de ácidos en la grape fruit y 0.6 al 1.1% en la naranja dulce). Cualquier influencia que reduzca el porcentaje de ácidos en la pulpa de la grape fruit tiende a mejorar el sabor. (2).

La mayor parte de los ácidos se forma cuando los frutos tienen la mitad de su crecimiento total.

En los análisis de un gran número de grape fruit de la variedad Mash, las lecturas variaron desde 9.2 hasta 12.8% (del Brix) y el contenido de azúcar determinado por métodos más específicos varió desde 7.5 hasta 8.0%.

Desde que los sólidos solubles aumentan y los ácidos decrecen - cuando el fruto tiene un sabor aceptable y desde que la acidez es menor y se aumenta el contenido de azúcar, la relación sólidos solubles/ácidos es la que se usa como índice de cosecha. En Estados Unidos las

leyes de los diferentes estados poseen relaciones de Sólidos Solubles/Acidos diferentes en cada uno de ellos, algunos tan bajos como 6:1 y algunos tan altos como 6.5:1. Estas relaciones que se acaban de mencionar son bajas cuando se comparan con el gusto del consumidor. La acidez total del jugo de la grape fruit está muy especialmente asociada con la calidad del fruto. Muchas de las reacciones bioquímicas que ocurren en el fruto durante su crecimiento y madurez dependen de la concentración de los diferentes constituyentes ácidos que componen la acidez total. (2).

Descripción de la madurez en la mandarina.- La variedad Dancy, comparada con otras variedades de mandarina en experimentación, ha mostrado un sabor más dulce asociado a un color rojo de la cáscara. (2).

Descripción de la madurez en el limón agrio.- De 16 análisis de ácido cítrico en limón agrio, hechos en España en un período de 12 meses, se encontraron resultados de porcentajes comprendidos entre 9.1 y 7.5 en los meses de Noviembre y Abril respectivamente y un promedio sobre el total de los análisis de 8.59%. (3).

El método de muestreo de frutos y procedimiento analítico para determinar la madurez son los mismos para naranjas, grape fruit, mandarinas y limones. Los sólidos solubles totales se determinan como sacarosa con un hidrómetro Brix. Usando la tabla de Stevens y Baier -- (Cuadro No. VIII), los sólidos solubles verdaderos son obtenidos por correcciones efectuadas en los porcentajes de ácidos en las muestras.

Las fracciones de ácidos orgánicos se precipitan con alcohol al 80% y acetato de plomo y separa del filtrado por centrifugación. El

precipitado se lava con alcohol y diluye en agua y luego se libera del plomo haciendo pasar ácido sulfhídrico a través de la solución. Los sulfuros de plomo se eliminan del filtrado al lavarse con agua. (7).

El filtrado se lleva a un volumen conocido y los ácidos: cítrico y málico se determinan simultáneamente en proporciones alícuotas de la solución por el método de PUCHER, VICKERY Y WAKEMAN. La cantidad de ácido orgánico en forma combinada se estima determinando la alcalinidad de la ceniza de una alícuota del jugo. (7).

Según Sinclair y Winton (7, 8 y 9), los métodos para la determinación de la acidez total, ácido cítrico y sólidos solubles totales, (Cuadros VI y VII), están de acuerdo en todos sus procesos y reactivos con el descrito por el AOAC (Official Method of Analysis of Association of the Official Agricultural Chemist). (5).

Dichos métodos precipitan el ácido cítrico en forma del compuesto final Pentabromoacetona y se pueden apreciar en los cuadros VI y VII. (7 y 8).

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Descripción de las Variedades.- En el trabajo, motivo de la presente tesis se utilizaron cuatro especies de Citrus: (Citrus sinensis o naranja dulce, Citrus paradisi o grape fruit, Citrus reticulata o mandarina y Citrus limonum o limón agrio); la identificación de las variedades a las que pertenecen los árboles muestreados de naranja dulce no se ha hecho, por lo que en este trabajo los designaremos con los números 28, 29 y 30. Dentro de la especie Citrus paradisi o grape fruit se utilizaron dos variedades importadas: grape fruit cáscara blanca, variedad DUNCAN y grape fruit cáscara roja, variedad FOSTER -

Con respecto a la mandarina Citrus reticulata se usaron frutas de mandarina cáscara roja, variedad Carazo y mandarinas cáscara amarilla, variedad Criolla.

En el caso del Citrus limonum o limón agrio se usaron dos variedades: una variedad Criolla y otra cuyo nombre es Bear's Seedless, -- (sin semilla).

Los lugares donde se tomaron las muestras para este trabajo, fueron, para naranja dulce y mandarina, el Departamento de Carazo; para la Grape Fruit, el Departamento de Masaya y para los limones ácidos se tomaron muestras en los mercados locales de Managua.

Los 3 árboles de naranja muestreados (Nos. 28, 29 y 30) provienen de semilla, la floración en estos árboles ocurre en Mayo, la maduración del fruto ocurre en los meses de Diciembre y Enero y tienen respectivamente alturas de: 3.5, 5 y 5 metros; la edad de estos árboles es de 6,

8 y 10 años respectivamente y su producción promedio es de 1.500, 3.000 y 3.500 frutos, el peso promedio de los frutos de cada árbol es de: 362.4, 215.6 y 214. gramos.

El árbol muestreado de grape fruit variedad DUNCAN tiene 15 años de edad, florece entre los meses de Abril y Mayo, la fruta madura en el período de Noviembre a Enero. La producción promedio de este árbol es de 2.500 frutos y el peso promedio de la fruta es de 352.9 gramos.

El árbol de grape fruit, cáscara roja, variedad FOSTER tiene 12 años de edad, florece y madura el fruto en la misma fecha que la variedad DUNCAN y el peso promedio del fruto maduro es de 324.9 gramos.

El árbol de mandarina, cáscara roja, variedad Carazo tiene 12 años de edad, altura 3.5 metros; florece en Mayo, madura entre Enero y Febrero. La producción promedio es de 3.000 frutos y el peso promedio del -- fruto maduro es de 176.6 gramos.

El árbol de mandarina, cáscara amarilla, variedad Criolla tiene 12 años de edad. Florece y madura en los mismos períodos que corresponden a la variedad Carazo. El peso promedio del fruto es de 96.5 gramos.

Los frutos de limón agrio, variedad Criolla y limón agrio, variedad Bear's Seedless fueron adquiridos en los mercados locales, por considerar que sus características son lo bastante fijas para tomarlas como variedades definidas. Los frutos de la variedad Criolla pesaron en promedio 31.4 gramos y los de la variedad Bear's Seedless pesaron 53.5 gramos.

Descripción de las Zonas.- La zona de Carazo tiene una elevación sobre

el nivel del mar de 564 metros, y una precipitación anual de 1.200 a 1.400 mm.; suelo franco limoso y franco arenoso, con 0.50 a 0.75 metros de profundidad, de fertilidad media, con un pH de 6.3 a 6.4.

La región de Masaya tiene una altura de 530 metros sobre el nivel del mar; de 1.000 a 1.200 mm. de precipitación anual; con suelos de 0.30 a 0.50 metros de profundidad y de fertilidad media.

Métodos

Las muestras se tomaron al azar en las plantas; cada muestra estaba constituida por ocho frutos por árbol en cada variedad; para cada determinación se hicieron 3 repeticiones. El peso promedio de las frutas se tomó en base a tres frutas de naranja, grape fruit y mandarina y ocho frutos en el limón. La extracción del jugo fue hecha con un extractor de mano corriente, el que fue filtrado a través de una capa de algodón.

Los métodos de análisis que se emplearon en este trabajo se encuentran descritos en detalle en el "Official Methods of Analysis of Association of the Official Agriculture Chemists", (A.O.A.C.). (5). Una descripción general de ellos es la siguiente:

Determinación del Acido Cítrico

a) Remoción de peptinas; es un proceso inicial que comprende la liberación de las peptinas del total de ácidos orgánicos del jugo. En resumen este proceso consiste en titular con hidróxido de sodio 0.1N una porción alícuota del jugo diluido 1:25 en alcohol etílico, con el objeto de tener un volumen de 3 ml. de jugo puro equivalente a una concentración 1N de acidez.

b) Aislamiento de ácidos polibásicos. Esta parte del proceso al igual que

el paso anterior, es previa a la determinación del ácido cítrico, consiste en titular con hidróxido de sodio 0.1N una porción alícuota de la solución resultante del paso a), usando como indicador fenolftaleína. Al número de ml. de hidróxido de sodio 0.1N utilizados se le denomina "t"; factor que en la continuación del método (5) determinará la cantidad de acetato de plomo que al agregarse a la solución del jugo - forma sales de plomo con los diferentes ácidos. Posteriormente hay un lavado de las sales de plomo con alcohol etílico al 80% y además una dispersión de esas sales con ácido sulfhídrico.

De la solución resultante del proceso anterior se evaporan 200 ml. hasta reducirlos a 20 y añadiendo progresivamente (según lo describe el método) (5): bromuro de potasio, ácido sulfúrico, permanganato de potasio, sulfato ferroso y sulfato de sodio; se llegará a obtener un compuesto denominado pentabromoacetona. Se colecta la pentabromoacetona en un crisol Goosh, con asbestos, se seca toda la noche en un desecador con ácido sulfúrico y se pesa, se remueve la pentabromoacetona del crisol con alcohol etílico puro y éter anhidro. Se seca nuevamente el crisol por 10 minutos a 100°C, se enfría en el desecador y se pesa, la diferencia entre las dos pesadas es el peso de la pentabromoacetona.

El cálculo para determinar la cantidad de gramos de ácido cítrico en las muestras se efectúa con la fórmula siguiente:

$$X = \frac{0.424 P}{0.64} \quad \text{donde:}$$

X = gramos de ácido cítrico anhídrido

0.424 = factor de conversión de la pentabromoacetona

P = gramos de pentabromoacetona

0.64 = factor de dilución.

Determinación de la Acidez Total

El método consiste en titular con hidróxido de sodio 0.1N, 10 ml. de jugo previamente diluido con agua destilada a 250 ml., usando como indicador 0.3 ml. de fenolftaleína por cada 100 ml. de solución; los resultados se interpretan con ml. de hidróxido de sodio por 100 gramos o por 100 ml. de jugo puro. (5).

Determinación de la Sacarosa

La determinación de la sacarosa se hizo por medio de un refractómetro de mano (Bausch & Lomb), que directamente da la lectura en porcentaje de dicho azúcar, haciendo correcciones con tablas específicas. (5).

Determinación de Sólidos Totales

Esta determinación se hizo de acuerdo al porcentaje de ácido cítrico encontrado en los análisis de muestras de frutas provenientes de un árbol de cada una de las variedades dentro de las especies de cítricos en cuestión, excluyendo al limón agrio, cuya importancia radica en el porcentaje de ácido cítrico, porcentajes localizados en la columna IV de los cuadros I, II y III; a los porcentajes de sacarosa refractométrica, columna III se les sumó el porcentaje de sólidos solubles totales, indicados en el cuadro No. VIII, los cuales son cuanteados para cada cantidad de cítrico, (9).

Es decir:

Porcentaje de sacarosa refractométrica + sólidos solubles totales
(de acuerdo al porcentaje de ácido cítrico) = porcentaje de sólidos solubles totales (°Bx).

RESULTADOS

Los resultados que se obtuvieron en este trabajo fueron los siguientes:

- a) Acidez titulable se expresa por la cantidad de hidróxido de sodio -- decimonormal, necesarios para neutralizar la parte ácida de 100 mililitros de jugo de fruta, usando el indicador fenolftaleína; dicha acidez se refiere a los ácidos que contienen el jugo como son: ácido cítrico y ácido málico.

Los resultados de naranja dulce, Citrus sinensis, variedades criollas #28, 29 y 30, presentadas en el cuadro No. I, columna I, indican claramente las diferencias entre dichas variedades con respecto a la acidez, la cual queda corroborada con los datos de acidez total de las mismas variedades, indicadas en el mismo cuadro, columna II, ésta presenta la acidez total de la fruta de cada una de las variedades expresada como ácido cítrico, por ser el ácido de mayor cantidad presente en las especies del género Citrus. La acidez titulable para la especie grape fruit, Citrus paradisi, (variedades: FOSTER y DUNCAN); mandarina, Citrus reticulata, (variedades: Carazo y cáscara amarilla), y limón agrio, Citrus limonum, (variedades: Criollo y Bear's Seedless) se ha reportado de la forma que se hizo para la naranja dulce.

- b) El contenido de sacarosa columna III de los cuadros I, II y III en el jugo de la fruta es la responsable del sabor dulce de ella; en este trabajo los contenidos de azúcar de la naranja dulce, variedades Criollas están muy relacionados con la variación en el contenido de ácido en cada una de las tres especies correspondientes.

- c) Los porcentajes de sólidos totales solubles presentados en los cuadros I, II y III columna IV, son los porcentajes de sacarosa indicados en la columna III de los mismos cuadros, los que han sido sumados a los factores de sólidos solubles expresados en el cuadro No. VIII, (9), éstos a la vez están determinados por el porcentaje de ácido cítrico contenido en la fruta, anotados en la columna V de los cuadros Nos. I, II y III.
- d) La relación sólidos solubles totales/acidez total, es el equilibrio en que se encuentran los azúcares y ácidos en el jugo de la fruta - la cual varía según el grado de madurez de las mismas y de la variedad.

En la muestra de 8 frutas proveniente de un árbol de cada una de las tres variedades de naranja dulce, la relación sólidos/ácidos de acuerdo a la técnica empleada varió entre 9.2:1 y 9.3:1. Esta relación difiere muy poco de las relaciones mencionadas en la literatura revisada y que es de 8:1. El hecho de que en la muestra analizada en este trabajo, la relación sea mayor puede deberse al efecto de una mayor temperatura durante el período de fructificación a madurez, lo cual está de acuerdo con Chandler. (2).

Los resultados específicos de los análisis que se emplearon en la naranja dulce pueden observarse en el Cuadro No. I.

Con respecto a la grape fruit, la relación encontrada de sólidos/ácidos en la variedad FOSTER fué de 3.78:1. En la variedad DUNCAN la relación encontrada fué de 6.64:1, la que está de acuerdo con otras determinaciones efectuadas en otros países que dan una relación promedio de 6:1 y 6.5:1 (2). La divergencia notoria entre las dos variedades que se anali

zaron puede ser debida a una característica propia de la variedad. Esta diferencia puede corroborarse cuando se consumen frutos de la variedad - FOSTER que es definitivamente más ácida que la DUNCAN. En el Cuadro No. II puede comprobarse que el porcentaje de acidez total de la variedad -- FOSTER es casi el doble de la correspondiente a la variedad DUNCAN.

Con respecto a la mandarina, la relación sólidos/ácidos fué de 21.1:1 para la variedad Carazo y 18.6:1 para la variedad Criolla; esta relación explicaría el sabor dulce que tiene la mandarina comparada con otros cítricos. La diferencia de valores para una y otra variedad, está de acuerdo a Chandler (2), quien encontró además que el color de la cáscara puede determinar la diferencia en sabor entre las dos variedades. De los datos del análisis efectuado en este trabajo podemos decir que la variedad Carazo es más dulce, así como también es más intenso el color de la cáscara - con relación a la variedad ciolla.

Con respecto al limón ácido, los porcentajes de ácido cítrico encontrados fueron de 6.98 a 6.81, los cuales son bajos si se comparan con los porcentajes encontrados por FELIU (4), que fueron de 9.1 en frutos cosechados en el mes de Noviembre y 7.5 con frutos obtenidos en el mes de --- Abril; siendo el porcentaje medio del año 8.59. En nuestro caso, posiblemente la diferencia encontrada para el limón se debe a características específicas de la variedad, factor clima, etc.

De los datos del análisis efectuado en este trabajo, podemos decir -- que las frutas de naranja dulce son de calidad satisfactoria. Si en Nicaragua, se llegase a establecer una ley para determinar la relación sólidos/ácidos, basándose en la ya establecida en los Estados Unidos, se tendría que la relación encontrada en este trabajo es mayor, ya que las relaci

ciones obtenidas son de 9:1, sin tomar en cuenta que son plantas provenientes de semillas y desarrolladas en suelos de una fertilidad media.

Los datos expuestos en el presente trabajo son válidos única y exclusivamente para las plantas muestreadas, las que no consideramos que representan adecuadamente a las variedades a que pertenecen. No se considera que éste sea un trabajo definitivo, ni los datos obtenidos sean tomados como una norma en la determinación de la época próxima de madurez de nuestros cítricos. A pesar del limitado alcance de los resultados -- obtenidos en este trabajo, la autora los considera de alguna utilidad para futuras investigaciones sobre el mismo tema u otros estrechamente relacionados. Para determinar la fecha de cosecha de los cítricos hay que tomar en cuenta también una prueba de palatabilidad fuera del laboratorio, la que solamente puede conseguirse con el público consumidor.

CUADRO No. I

Resultados analíticos de muestras de frutas de tres árboles de naranja dulce, variedad criolla,
Obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG, La Calera, 1965

Variedad	I Acidez Titulable	II % Acidos Totales	III % Sacarosa	IV % Sólidos Totales Solubles	V % Acido Cítrico	VI Relación Sol/Acidos	VII No. de análisis
Naranja #28	141.20	0.904	8.32	8.32	----	9.203	3
Naranja #29	211.50	1.354	12.32	12.53	1.053	9.291	3
Naranja #30	219.25	1.403	12.88	13.12	1.182	9.351	3

NOTAS:

- I) mls. de NaOH 0.1N/100 grs. de jugo.
- II) % de Acidos Totales como ácido cítrico anhidro (en el cual cada ml. de NaOH 0.1N = 0.0064 grs. de ácido cítrico anhidro).
- III) % de Sacarosa leída en el Refractómetro a 20°C.
- IV) % de Sólidos Solubles (°Brix) corregidos de acuerdo al porcentaje de ácido cítrico, según tabla de la Bolsa de Productores de Frutas de California, Ontario, Calif.
- V) % de ácido cítrico determinado por el Método de la Pentabromoacetona (AOAC). (5).
- VI) Cociente de porcentaje de Sólidos Totales Solubles/Porcentaje de Acidos Totales.
- VII) No. de análisis hechos en las frutas muestreadas del árbol de cada especie.

CUADRO No. II

Resultados analíticos de muestras de frutas de dos árboles de grape fruit, de variedades importadas.

Obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG, La Calera, 1965.

Variedad	I Acidez Titulable	II % Acidos Totales	III % Sacarosa	IV % Sólidos Totales Solubles	V % Acido Cítrico	VI Relación Sol/Acidos	VII No. de análisis
Grape Fruit Cáscara Roja (FOSTER)	380.75	2.43	8.85	9.20	1.789	3.786	3
Grape Fruit Cáscara Blanca (DUNCAN)	280.00	1.79	9.35	11.20	1.472	6.648	3

NOTAS:

- I) mls. de NaOH 0.1N/100 grs. de jugo.
- II) % de Acidos Totales como ácido cítrico anhidro (en el cual cada ml. de NaOH 0.1N = 0.0064 grs. de ácido cítrico anhidro).
- III) % de Sacarosa leída en el Refractómetro a 20°C.
- IV) % de Sólidos Solubles (°Brix) corregidos de acuerdo al porcentaje de ácido cítrico, según tabla de la Bolsa de Productores de Frutas de California, Ontario, Calif.
- V) % de ácido cítrico determinado por el Método de la Pentabromoacetona (AOAC). (5).
- VI) Cociente de porcentaje de Sólidos Totales Solubles/Porcentaje de Acidos Totales.
- VII) No. de análisis hechos en las frutas muestreadas del árbol de cada especie.

CUADRO No. III

Resultados analíticos de muestras de frutas de dos árboles de mandarina, variedades criollas,
Obtenidas en el Laboratorio de Química del MAG, La Calera, 1965

Variedad	I Acidez Titulable	II % Acidos Totales	III % Sacarosa	IV % Sólidos Totales Solubles	V % Acido Cítrico	VI Relación Sol/Acidos	VII No. de análisis
Mandarina Cáscara Roja	88.50	0.533	11.00	11.28	1.402	21.163	3
Mandarina Cáscara Amarilla	96.50	0.597	11.00	11.11	0.577	18.609	3

NOTAS:

- I) mls. de NaOH 0.1N/100 grs. de jugo.
- II) % de Acidos Totales como ácido cítrico anhidro (en el cual cada ml. de NaOH 0.1N = 0.0064 grs. de ácido cítrico anhidro).
- III) % de Sacarosa leída en el Refractómetro a 20°C.
- IV) % de Sólidos Solubles (°Brix) corregidos de acuerdo al porcentaje de ácido cítrico, según tabla de la Bolsa de Productores de Frutas de California, Ontario, Calif.
- V) % de ácido cítrico determinado por el Método de la Pentabromoacetona (AOAC). (5).
- VI) Cociente de porcentaje de Sólidos Totales Solubles/Porcentaje de Acidos Totales.
- VII) No. de análisis hechos en las frutas muestreadas del árbol de cada especie.

CUADRO No. IV

Resultados analíticos de muestras de frutas de dos variedades de limón agrio,
Obtenidos en el Laboratorio de Química del MAG, La Calera, 1965.

Variedad	I Acidez Titulable	II % Acidos Totales	III Densidad del Jugo a 20°C.	IV % Acido Cítrico	V No. de análisis
Criollo	3788.18	24.24	1.030	6.895	3
Bear's Seedless	3507.23	22.45	1.027	6.815	3

NOTAS:

- I) mls. de NaOH 0.1N/100 grs. de jugo.
- II) % de Acidos Totales como ácido cítrico anhidro (en el cual cada ml. de NaOH 0.1N = 0.0064 grs. de ácido cítrico anhidro).
- III) Densidad tomada en el jugo a 20°C. por el densímetro.
- IV) % de ácido cítrico determinado por el Método de la Pentabromoacetona (AOAC). (5).
- V) No. de análisis hechos en las frutas muestreadas del árbol de cada especie.

CUADRO No. V

Peso promedio de las muestras de las frutas de cuatro especies de Cítricos

Laboratorio Químico del MAG. La Calera.

1965

Especies	Variedad	Peso Promedio gramos
<u>Citrus sinensis</u> +	Criolla #28	362.4
	" #29	215.6
	" #30	214.4
<u>Citrus paradisi</u> +	DUNCAN	352.9
	FOSTER	324.9
<u>Citrus reticulata</u> +	Carazo	176.6
	Criolla	96.5
<u>Citrus limonum</u> ++	Criollo	31.4
	Bear's Seedless	53.5

NOTAS:

- + Peso promedio de 3 frutos
- ++ Peso promedio de 8 frutos.

RESUMEN

Este trabajo fué realizado en el laboratorio químico de la Estación Experimental Agropecuaria La Calera en la terminación del año de 1964 y principios de 1965 con las especies: naranja dulce (Citrus sinensis); grape fruit (Citrus paradisi); mandarina (Citrus reticulata) y limón agrio (Citrus limonum). El objeto del trabajo fué el investigar la relación sólidos totales solubles sobre acidez total en base a un tamaño promedio del fruto (los cuales están especificados para cada especie en el cuadro V) y comparar estos resultados con los encontrados en otros países que consideran a esta relación como índice para la cosecha en la industrialización de los cítricos.

Se utilizaron tres árboles de naranja dulce criolla, identificados en este trabajo como: No. 28, 29 y 30; dos variedades de grape fruit: DUNCAN y FOSTER, dos variedades de mandarina; variedad Carazo, cáscara roja y variedad Criolla, cáscara amarilla y dos variedades de limón agrio: Criollo y Bear's Seedless.

Los valores obtenidos de la relación sólidos totales solubles sobre acidez total son: naranja dulce del 9.2:1 a 9.3:1 (cuadro No. I), para la grape fruit FOSTER fué de 3.78:1, para la DUNCAN 6.6:1 (cuadro No. II); para la mandarina se obtuvo una relación de 21.1:1 a 18.6:1 (cuadro No. III) y para el limón ácido un porcentaje de ácido cítrico de 6.81 a 6.89 (cuadro No. IV).

Estos resultados coinciden con los encontrados por Chandler (2) haciendo mención que en la naranja dulce, la relación Sólidos/Acidos de este ensayo es mayor que la relación 8:1 encontrada en los Estados Unidos, debido quizás al mayor período cálido en que se desarrollan nues-

tros cítricos. Con respecto a la mandarina, la relación mencionada es mayor en la variedad Carazo, de color de cáscara más intenso. Este resultado coincide con el encontrado por Chandler (2). Esta relación no se encontró con la grape fruit.

Con respecto al limón agrio, el porcentaje de ácido cítrico fué menor que el promedio de los resultados de FELIU (4), pudiendo deberse - la diferencia al factor climático, tal como se explicó con la naranja dulce. Finalmente se recomienda que estos resultados sean acompañados con un estudio de la palatabilidad de las frutas.

LITERATURA CITADA

- 1) BARTHOLOMEW, E.T. y W.B. SINCLAIR.- Soluble constituents and Buffer of orange juice. Plant Physiology, vol 18, 1943, pp. 185.
- 2) CHANDLER, U.H.- Evergreen Orchards, 1958, Lea & Febiger, - Phyladelphia, 2a. Edición, pp. 189 a 191.
- 3) EGAÑA, DE; H.M. y ALEJANDRO, A.L.- Ministerio de Agricultura, Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas, Centro de Las Cuencas del Jucar y del Turia, Estación Naranjera de Levante. Burjasot (Valencia). Pruebas de la madurez de la naranja. Cuaderno No. 86, Mayo 1947, Alcalá 54, Madrid, España, 243 págs.
- 4) FELIU, R.A.- Ministerio de Agricultura, Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas, Centro de las Cuencas del Jucar y del Turia, Estación Naranjera de Levante. Burjasot (Valencia). Análisis cuantitativo de las esencias del fruto de los agrios más cultivados en España, cuaderno No. 33, Alcalá 54, Madrid, España, Septiembre, 1943, 191 págs.
- 5) FISHER, H.J.; A.H. ROBERTSON Y REYNOLDS.- Official methods of Analysis of Association of the Official -- Agricultural Chemists, Published by the Association of the Official Agricultural Chemists, tenth Edition 1962, (Métodos Nos. 20.002, --- 20.040, 20.046, 20.047, 20.048 y 20.049). --- 1008 págs.
- 6) FITTING, J. S.A., SIERP, R. HARDAR y J. KARSTEN.- Tratado de Botánica, 2a. Edición española, Manuel Martínez, Editor. Barcelona, España, 1935, pp.607.
- 7) SINCLAIR, W.B. y D.M. ENY.- The organic acids of Grape -- Fruit juice, Plant Physiology, Vol. 21, 1946, pp. 140.
- 8) SINCLAIR, W.B., E.T. BARTHOLOMEW y R.C. RAMSEY.- Analysis of the organic acid of orange juice. Plant - Physiology, Vol. 20, Abril 1945, pp. 3.
- 9) WINTON, A.L. & K.B. WINTON.- Analisis de Alimentos. Editorial Hispano Americana, S. A., Barcelona, 2a. Edición. 1958, pp. 697 y pp. 709.

APENDICE

CUADRO No. VI

Análisis de Acidos Orgánicos del Jugo de la Grape Fruit (7)

Realizados por Sinclair, W. B. y D. M. ENY

en 1946

Muestra	estado de madurez	diámetro del fruto	Solidos Solubles	Acidos libres (determinados p/titulación en fenolft.)		Acido cítrico (método de la Penta-bromoacetona)	
				mg.	%	mg.	%
Promedio de 8 plantas empacadoras	amarillo	9.3 cm.	12.4	18.73	0.1873	22.33	0.2233

CUADRO No. VII

Composición de ácidos libres totales determinados con diferencia de métodos y contenido de ácido cítrico del jugo de la naranja (8)

Realizados por Sinclair, W.B.,

E.T. Bartholomew y R.C. Ramsey

en 1945

Variedad	Sólidos Solubles	Acidez Total (como ac. cítrico)		Acido Cítrico % (Pentabromoacetona)
		% Fenolftaleína	Acetato de Plomo	
Navel	16.27	0.76	0.76	0.86
Valencia	13.21	1.13	1.13	1.28

CUADRO No. VIII

Tabla de corrección para transformar
porcentajes de Sacarosa Refractométrica a °Bx. (9).

<u>% Acido Cítrico</u>	<u>Sólidos Totales Solubles</u>
1.0	0.20
2.0	0.39
3.0	0.58
4.0	0.78
5.0	0.97
6.0	1.15
7.0	1.34
8.0	1.54
9.0	1.72
10.0	1.91
11.0	2.10
12.0	2.27
13.0	2.46
14.0	2.64
15.0	2.81
16.0	3.00
17.0	3.17
18.0	3.35
19.0	3.53
20.0	3.70
21.0	3.88
22.0	4.05
23.0	4.24
24.0	4.41
25.0	4.58
26.0	4.76
27.0	4.94
28.0	5.10
29.0	5.28
30.0	5.46

NOTA: Corrección que debe agregarse a los valores Refractométricos de la Sacarosa para obtener los grados Brix, según % de Acido Cítrico.

(Método Refractométrico de Stevens y Baier, para jugo Cítrico ideado en la Bolsa de Productores de Frutas de California, Ontario, Calif.).