

Cuantificación de Ca, Mg, K, Na y Mn en Subproductos de Cítricos procedentes de Ecuador

Martínez S.*; Figueroa J. **

*Universidad Técnica Particular de Loja, Carrera de Ingeniería en Alimentos, Loja, Ecuador
e-mail: esmartinez@utpl.edu.ec

**Universidad Técnica Particular de Loja, Sección de Ciencias y Tecnología de Alimentos, Loja, Ecuador
e-mail: jgfigueroa@utpl.edu.ec

Resumen: Los subproductos de cítricos son fuentes importantes de nutrientes y componentes bioactivos; siendo estas características las que promueven su uso para el enriquecimiento de alimentos procesados. El objetivo de este trabajo fue cuantificar el contenido de calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na) y manganeso (Mn) en subproductos frescos de naranja, mandarina y limón; mediante espectrofotometría de absorción atómica. En la naranja se presentó el mayor contenido de Ca y Mg (970.83 ± 118.07 mg/100 g y 115.58 ± 15.97 mg/100 g, respectivamente), mientras que se encontró mayor concentración de K en naranja y mandarina (916.84 ± 15.90 mg/100 g y 1081.99 ± 56.50 mg/100 g, respectivamente). En el limón se evidenció el mayor contenido de Na (41.56 ± 3.80 mg/100 g) y únicamente en la naranja se encontró Mn comprendido entre 0.30 ± 0.04 mg/100 g y 0.68 ± 0.10 mg/100 g. El lugar de cultivo tuvo efecto sobre la concentración de minerales.

Palabras clave: Subproductos de cítricos, minerales, compuestos bioactivos.

Abstract: Citrus by-products are important sources of nutrients and bioactive compounds that is the reason why these by-products could be used to enrich processed food. The aim of this investigation was quantify the concentration of calcium (Ca), magnesium (Mg), potassium (K), sodium (Na) and manganese (Mn) in fresh by-products of orange, mandarin and lemon; using an atomic absorption spectrophotometer. The orange showed the highest content of Ca and Mg (970.83 ± 118.07 mg/100 g and 115.58 ± 15.97 mg/100 g, respectively), while the K concentration was higher in orange and mandarin (916.84 ± 15.90 mg/100 g and 1081.99 ± 56.50 mg/100 g, respectively). The lemon evidenced the highest content of Na (41.56 ± 3.80 mg/100 g) and only in the orange was founded Mn in a range between 0.30 ± 0.04 mg/100 g and 0.68 ± 0.10 mg/100 g. The concentration of mineral depends for the place.

Keywords: Citrus by-products, minerals, bioactive compounds.

1. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de elaboración de jugos de cítricos, se genera una alta cantidad de subproductos [1]; considerando que aproximadamente el 60 % del peso del fruto corresponde a piel, semillas y pulpa, se producen aproximadamente 20 millones de toneladas de subproductos a nivel mundial por año [2]. La eliminación de residuos constituye un problema cada vez mayor en la industria y una posible fuente de contaminación del medio ambiente; estos al ser materia vegetal son propensos a deterioro microbiano; además, los costos de secado, almacenamiento y transporte son limitantes económicos [3, 4], por lo que hasta hace poco su uso se limitaba para alimentación de animales, producción de pectinas y combustibles [5]. En los últimos años se han desarrollado métodos para el manejo y tratamiento de subproductos; recuperando, biotransformando y utilizando

compuestos valiosos que proceden de desechos del procesamiento de alimentos [6].

Investigaciones previas indican que los subproductos de cítricos contienen cantidades importantes de azúcares solubles, fibra, ácidos orgánicos, aminoácidos, aceites esenciales, flavonoides, compuestos fenólicos, vitaminas y algunos minerales esenciales en la dieta humana [2, 5, 7], convirtiéndolos en fuentes promisorias de componentes que pueden ser reutilizados en la elaboración de alimentos por sus valiosas propiedades tecnológicas y nutricionales [8]; además proveen sustancias químicas y materiales de alto interés para la industria química, textil, cosmética moderna y farmacéutica [9].

Actualmente se están desarrollando investigaciones del uso de subproductos para la obtención de aceites esenciales, limoneno, terpenos, líquidos aromáticos, pellets de pulpa de

cítricos, etanol, sabores y fragancias, sustancias para la industria de pinturas y cosméticos y suplementos de alimentación animal [10]. Entre los beneficios de los subproductos de cítricos, encontramos que estos tienen mayor calidad que otras fuentes de extracción de fibra dietaria, debido a la presencia de compuestos como flavonoides, vitamina C y minerales; es por eso que se ha desarrollado investigaciones para la aplicación de estos subproductos en la producción de fibra dietaria que puede ser utilizada en la formulación de productos de panadería, lácteos y cárnicos, dándoles un valor agregado no solo por sus beneficios en cuanto a minerales, vitamina C y compuestos antioxidantes, sino también por sus propiedades tecnológicas, funcionales, nutricionales y su efecto benéfico sobre la salud [11].

Los minerales son fundamentales para regular procesos fisiológicos en los seres humanos; más de un tercio de todas las proteínas humanas requieren iones metálicos para su funcionamiento, la carencia de éstos puede representar un impacto significativo en la salud humana [13]. El Ca, P, Mg, S, K y Na son minerales esenciales requeridos por el hombre en cantidades superiores a 100 mg por día y constituyen 1 % o menos del peso corporal [14].

Los minerales como Zn, Fe, Si, Mn, Cu, I y Cr, que representan menos del 0,01 % del peso corporal y su consumo es menor a 100 mg por día son llamados oligoelementos [14]. Además el Ca, Zn y Mg son elementos que contribuyen en procesos enzimáticos que representan una parte integral de la estructura del sistema de auto reparación del ADN, específicamente, el Ca es necesario para la segregación de cromosomas, el Zn es requerido para la síntesis y reparación de ADN y el Mg para la síntesis de ADN y la segregación cromosómica [17]. El Ca y Mg como minerales esenciales para la nutrición humana tienen un valor diario recomendado establecido.

Para adultos la ingesta recomendada es 800 mg de Ca/día, para mujeres embarazadas y lactantes 1200 mg de Ca/día y para niños 60 mg de Ca/kg de peso corporal. De Mg se recomienda 300 mg/día para mujeres, 350 mg/día para hombres, 150 mg/día para mujeres embarazadas y que se encuentren en periodo de lactancia y 50 mg/día para infantes [15, 16, 18]. Para prevenir la carencia de micronutrientes existen alimentos enriquecidos con minerales como el Ca, Mg, K, Na y Mn, estos cuatro últimos poseen un rol importante en el proceso de asimilación del Ca [15, 16].

Muchas frutas y verduras tienen en su composición minerales y compuestos fenólicos, que desempeñan un papel importante en su valor nutritivo [12]. El contenido de minerales en frutos cítricos y sus subproductos han sido reportados por algunas investigaciones [3, 4, 5, 11], sin embargo, no se han encontrado estudios sobre la concentración de minerales en subproductos de cítricos de origen ecuatoriano. Por ello, el objetivo de este estudio fue cuantificar el contenido de minerales en subproductos de limón, naranja y mandarina procedentes de distintas regiones del Ecuador, con el interés de potenciar su uso para el enriquecimiento de alimentos.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materia Prima

Los subproductos (albedo, flavedo y pulpa agotada) fueron obtenidos del proceso de extracción de jugos de naranja (*Citrus sinensis* var. Criolla), mandarina (*Citrus nobilis* var. King) y limón (*Citrus aurantifolia* var. Sutil).

La materia prima procedente de cultivos ecuatorianos, en el caso de la naranja de Quinsaloma Playa, Quinsaloma Cerro y Quevedo pertenecientes a la provincia de Los Ríos; la mandarina de Quinsaloma, Quevedo y Chone, esta última pertenece a la provincia de Manabí y el limón de La Vega, Boquerón y Catamayo de la provincia de Loja.

2.2 Cuantificación de Minerales

Las muestras fueron preparadas siguiendo el método AOAC 970.39; cada muestra fue incinerada a una temperatura de 500°C, las cenizas obtenidas fueron tratadas con una solución ácido clorhídrico: agua (1:9). Para producir digestión de la muestra y disolver todos los sólidos presentes [19].

Se utilizó los métodos oficiales de la AOAC 929.07, 931.10, 965.30, 966.16 y 931.09 para cuantificar Ca, Mg, K, Na y Mn, respectivamente [19]. Los análisis se realizaron empleando el espectrofotómetro de Absorción Atómica (marca Perkin Elmer®, modelo AAnalyst 400).

Las curvas de calibración se prepararon utilizando estándares certificados de la casa comercial MERCK.

2.3 Análisis Estadístico

Los datos fueron expresados como medias \pm desviación estándar de tres réplicas. Con la finalidad de determinar las diferencias entre las medias se aplicó un Análisis de Varianza (ANOVA) y prueba de Tukey. Se consideró $p < 0,05$ como estadísticamente significativo. Se utilizó el paquete estadístico Minitab® Statistical Software, versión 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se cuantificó cinco minerales, de los cuales cuatro son esenciales (Ca, K, Mg, Na) y uno es oligoelemento (Mn). En el estudio se comparó los subproductos de cítricos procedentes de diferentes regiones de Ecuador, por ello es importante mencionar que la composición química de las frutas varía en función al tipo de suelo, condiciones del tiempo durante el cultivo, fertilización aplicada, estado de madurez en la cosecha, fracción de la fruta y su variedad [5, 20].

El contenido de Ca en los subproductos estuvo comprendido entre 457.85 ± 76.68 mg/100 g y 541.35 ± 33.97 mg/100 g para el limón, 362.20 ± 38.73 mg/100 g y 531.93 ± 23.80 mg/100 g en mandarina y de 656.49 ± 51.54 mg/100 g a 970.83 ± 118.07 mg/100 g en naranja. Al comparar la

concentración de Ca, se encontró que el subproducto de naranja procedente de Quinsaloma Playa tuvo el mayor contenido (970.83 ± 118.07 mg/100 g), por lo que se puede considerar como “fuente de Calcio” para adultos. Mientras que el contenido de Ca de las muestras de naranja procedentes de Quinsaloma Cerro y Quevedo no presentaron diferencia significativa (Ver Fig. 1). El menor contenido de Ca se encontró en la mandarina de Chone y Quevedo; por lo que se puede considerar que el ácido cítrico presente en estas frutas actúa como agente quelante, aumentando la absorción de Ca [5].

Los subproductos estudiados presentaron un mayor contenido de Ca que fuentes tradicionales de este mineral como la leche (124 mg/100 g) [15], espinaca (90 mg/100 g), garbanzo (145 mg/100 g) [21], y que el jugo de naranja (90 mg/100 g) [20].

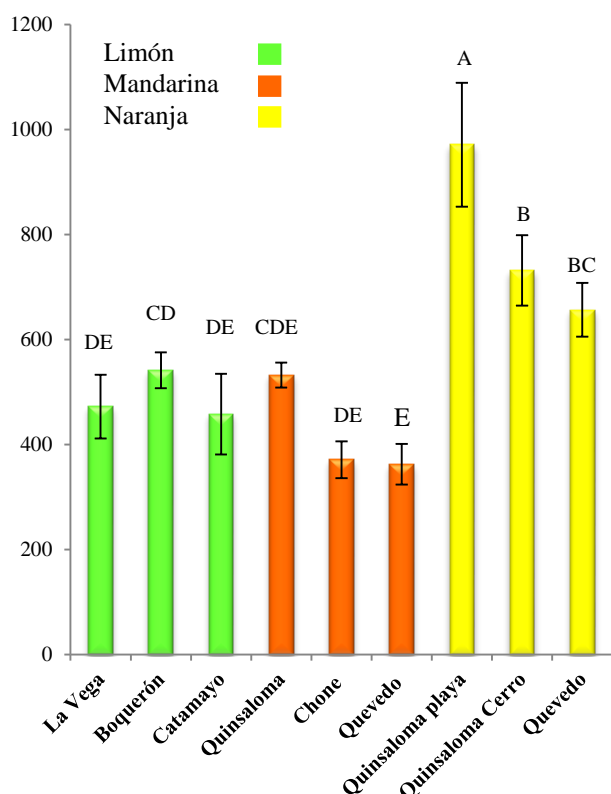


Figura 1. Contenido de Ca en subproductos de limón, mandarina y naranja (mg/100 g). Valores marcados con diferentes letras tienen diferencia significativa ($p < 0.05$).

El Mg está presente en las mitocondrias y es esencial para la función de enzimas relacionadas con la transferencia de grupos fosfato, todas las reacciones que requieren ATP y cada paso relacionado con la replicación y transcripción del ADN [5, 22]. Los subproductos de limón mostraron un contenido de Mg comprendido entre 58.58 ± 0.25 mg/100 g y 62.08 ± 1.51 mg/100 g, los de naranja entre 55.48 ± 4.45 mg/100 g y 115.58 ± 15.97 mg/100 g y los provenientes de mandarina tuvieron el menor contenido entre 26.32 ± 2.15 mg/100 g y 44.05 ± 4.38 mg/100 g.

Se encontró que los subproductos de naranja procedentes de Quinsaloma Playa y Quinsaloma Cerro tuvieron el mayor contenido de éste mineral y no existe una diferencia significativa entre ellos (115.58 ± 16 mg/100 g y 105.73 ± 14 mg/100 g, respectivamente), considerándolos como “fuente de Magnesio”, debido a que una porción de 100 g aportaría el 40 % del valor requerido en la dieta humana.

El contenido de Mg en limón y naranja es mayor al de verduras como la espinaca (54 mg/100 g) pero menor al contenido en frutos secos como almendra (258 mg/100 g) y legumbres como garbanzo (160 mg/100 g) [21]. Según [20] el contenido de Mg en el jugo de naranja es 90 mg/100 g, así que la concentración es mayor en los subproductos.

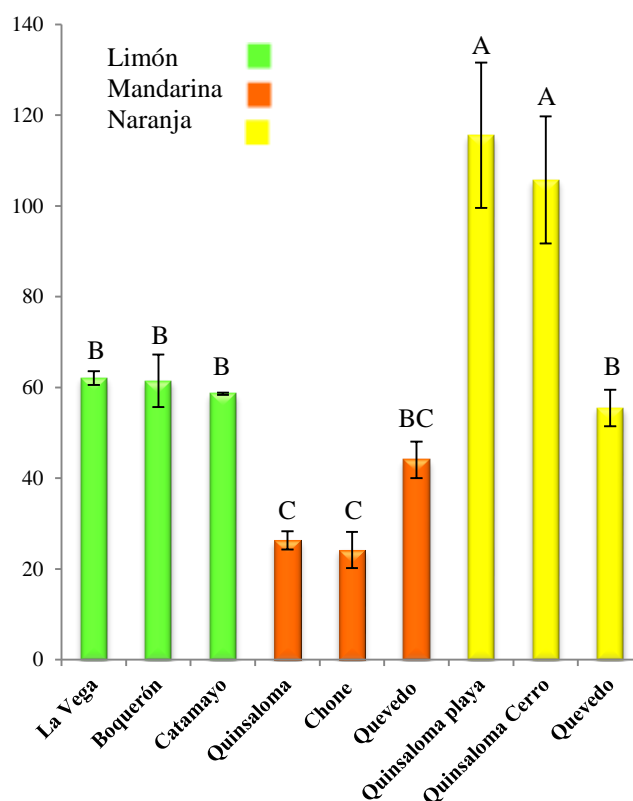


Figura 2. Contenido de Mg en subproductos de limón, mandarina y naranja (mg/100 g). Valores marcados con diferentes letras tienen diferencia significativa ($p < 0.05$).

El menor contenido se evidenció en los subproductos de mandarina procedentes de Quinsaloma y Chone, no hubo diferencia significativa entre ellos (26.32 ± 2 mg/100 g y 24.21 ± 4 mg/100 g, respectivamente) (Ver Fig. 2).

El mayor contenido de K se encontró en los subproductos de naranja (entre 598.76 ± 84.46 mg/100 g y 916.84 ± 15.90 mg/100 g) y en los de mandarina procedentes de Chone (1081.99 ± 56.50 mg/100 g), estos presentaron una diferencia significativa con los demás subproductos (Ver Fig. 3); en los de limón el contenido varió entre 261.95 ± 12.45 mg/100 g y 512.31 ± 29.39 mg/100 g.

Todos los subproductos tuvieron mayor contenido de K que la leche (150 mg/100 g), en el limón y mandarina el contenido es menor contenido en relación a las almendras (860 mg/100 g) y garbanzo (797 mg/100 g) [21]. Según [4] el contenido de K en la piel de (albedo y flavedo) de mandarina es 6.41 ± 0.02 mg/100 g, es decir, que la mayor concentración de K se encuentra en la pulpa de la mandarina.

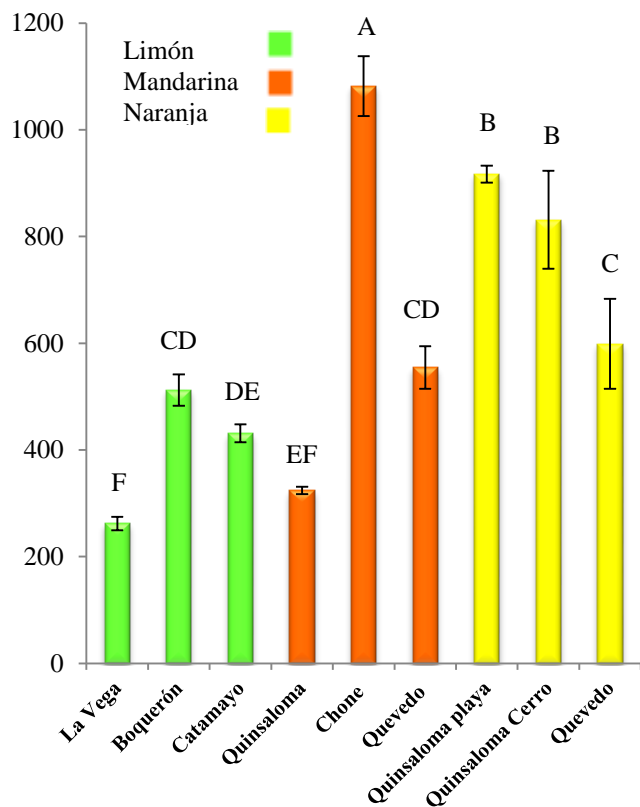


Figura 3. Contenido de K en subproductos de limón, naranja y mandarina (mg/100 g). Valores marcados con diferentes letras tienen diferencia significativa ($p < 0.05$).

La relación entre K y Na presente en los cítricos juega un papel importante en el equilibrio de los electrolitos de las células del cuerpo humano. Los subproductos de limón poseen un contenido de Na comprendido entre 20.08 ± 2.55 mg/100 g y 41.56 ± 3.80 mg/100 g, en mandarina el contenido estuvo comprendido entre 5.46 ± 1.67 mg/100 g y 57.68 ± 11.02 mg/100 g y en naranja entre 16.98 ± 4.83 mg/100 g y 36.16 ± 3.05 mg/100 g. El mayor contenido de Na estuvo en los subproductos de mandarina procedentes de Quevedo, mostrando diferencia significativa con Quinsaloma y Quevedo, en los subproductos de limón y naranja se evidencia una diferencia significativa entre todos los lugares de procedencia (Ver Fig. 4).

Algunos oligoelementos son componentes de enzimas antioxidantes, entre ellos el Mn [5]. Según [20] el contenido de este mineral en jugo de naranja es 0.30 mg/100 g, mientras que en los subproductos se evidenció un mayor contenido comprendido entre 0.30 ± 0.04 mg/100 g y 0.68 ± 0.10 mg/100 g, similar al determinado por [5] que es 339.50

± 14.00 $\mu\text{g}/100$ g. De acuerdo a las recomendaciones de Mn para la dieta humana, los subproductos de naranja pueden ser considerados “fuentes de Manganeso”. En los subproductos de limón y mandarina no se encontró Mn.

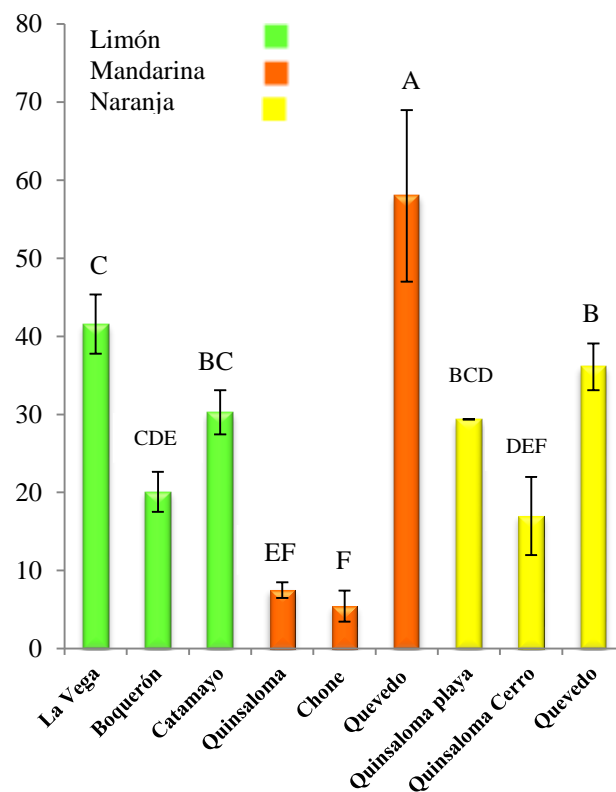


Figura 4. Contenido de Na en subproductos de limón, naranja y mandarina (mg/100 g). Valores marcados con diferentes letras tienen diferencia significativa ($p < 0.05$).

Entre los elementos medidos el que tiene mayor presencia en los subproductos de cítricos es el Ca, seguido de K y Mg. Además el albedo, flavedo y pulpa agotada tuvieron mayor contenido que fuentes tradicionales [9]. De manera general el contenido de minerales fue mayor en los subproductos de naranja, seguidos por mandarina y limón.

Como fue mencionado el sitio de procedencia de la fruta, el tipo de suelo, condiciones del tiempo durante el cultivo, fertilización aplicada, estado de madurez en la cosecha y otros factores influyen en la composición química de las frutas, por lo que se puede atribuir a estas condiciones, las diferencias encontradas en la concentración de minerales de los subproductos estudiados, los subproductos procedentes de la provincia de Los Ríos poseen el mayor contenido de minerales.

4. CONCLUSIONES

Los subproductos de naranja, mandarina y limón procedentes de distintas provincias del Ecuador son fuentes considerables de minerales esenciales como Ca, Mg, K y Na, y pueden ser aprovechados en la industria para fortificar alimentos y

bebidas, considerando que no sólo aportan cantidades importantes de minerales sino también otros componentes de interés (flavonoides, vitamina C, fibra, azúcares solubles, compuestos fenólicos, ácidos orgánicos, aminoácidos, entre otros). Debido a sus valiosas propiedades, en la actualidad, también están siendo aprovechados en la industria química, cosmética, farmacéutica, otras.

Únicamente los subproductos de naranja presentaron contenido destacable de Mn, su concentración de minerales fue mayor a la de los de mandarina y limón. El lugar de cultivo tuvo efecto sobre la concentración de minerales.

REFERENCIAS

- [1] K. Hayat, X. Zhang, H. Chen, S. Xia, C. Jia, y F. Zhong, "Liberation and separation of phenolic compounds from citrus mandarin peels by microwave heating and its effect on antioxidant activity," *Separation and Purification Technology*. vol. 73, no. 3. pp. 371-376, 2010.
- [2] J. Londoño Londoño, J. Sierra, R. Álvarez, A.M. Restrepo Duque, y C.P. Pássaro Carvalho, "Aprovechamiento de los subproductos cítricos." vol., no. 2012.
- [3] F.R. Marín, C. Soler-Rivas, O. Benavente-García, J. Castillo, y J.A. Pérez-Alvarez, "By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres," *Food Chemistry*. vol. 100, no. 2. pp. 736-741, 2007.
- [4] G. Xu, J. Chen, D. Liu, Y. Zhang, P. Jiang, y X. Ye, "Minerals, phenolic compounds, and antioxidant capacity of citrus peel extract by hot water," *Journal of food science*. vol. 73, no. 1. pp. C11-C18, 2008.
- [5] H. Barros, T. Ferreira, y M. Genovese, "Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil," *Food Chemistry*. vol. 134, no. 4. pp. 1892-1898, 2012.
- [6] G. Laufenberg, B. Kunz, y M. Nystroem, "Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept;(B) practical implementations," *Bioresource Technology*. vol. 87, no. 2. pp. 167-198, 2003.
- [7] S. Gorinstein, O. Martín-Belloso, Y.-S. Park, R. Haruenkit, A. Lojek, M. Číž, A. Caspi, I. Libman, y S. Trakhtenberg, "Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits," *Food Chemistry*. vol. 74, no. 3. pp. 309-315, 2001.
- [8] J. Fernández-López, J. Fernández-Ginés, L. Aleson-Carbonell, E. Sendra, E. Sayas-Barberá, y J. Pérez-Alvarez, "Application of functional citrus by-products to meat products," *Trends in Food Science & Technology*. vol. 15, no. 3. pp. 176-185, 2004.
- [9] F. Fava, G. Zanolli, L. Vannini, E. Guerzoni, A. Bordoni, D. Viaggi, J. Robertson, K. Waldron, C. Bald, y A. Esturo, "New advances in the integrated management of food processing by-products in Europe: sustainable exploitation of fruit and cereal processing by-products with the production of new food products (NAMASTE EU)," *New biotechnology*. vol. 30, no. 6. pp. 647-655, 2013.
- [10] R.J. Braddock, "Handbook of citrus by-products processing technology." vol., no. 1999; A. Moure, J.M. Cruz, D. Franco, J.M. Domínguez, J. Sineiro, H. Domínguez, M.a.J. Núñez, y J.C. Parajó, "Natural antioxidants from residual sources," *Food chemistry*. vol. 72, no. 2. pp. 145-171, 2001.
- [11] Y. Lario, E. Sendra, J. Garcí, C. Fuentes, E. Sayas-Barberá, J. Fernández-López, y J. Perez-Alvarez, "Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. vol. 5, no. 1. pp. 113-117, 2004.
- [12] S.H. Mirdehghan y M. Rahemi, "Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (*Punica granatum L.*) fruit," *Scientia Horticulturae*. vol. 111, no. 2. pp. 120-127, 2007.
- [13] I. Bertini y A. Sigel, *Handbook on metalloproteins*: CRC Press, 2001, pp. 86-90.
- [14] M. Özcan, "Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey," *Food chemistry*. vol. 84, no. 3. pp. 437-440, 2004.
- [15] P. Cervera, J. Clapés, y R. Rigolfas, *Alimentación y dietoterapia*, ed. edición, España: McGRAW- HILL, 2004, pp. 39-47, 136-139.
- [16] M.J. Iglesias, A.P. Alexandre, y J.C.E. de Gea, *Alimentos saludables y de diseño específico: alimentos funcionales*: Instituto Tomás Pascual Sanz, 2010, pp. 119-120.
- [17] I. Konczak y P. Roulle, "Nutritional properties of commercially grown native Australian fruits: Lipophilic antioxidants and minerals," *Food Research International*. vol. 44, no. 7. pp. 2339-2344, 2011.
- [18] C.M. Weaver y R.L. Chaney, "Intrinsic mineral labeling of edible plants: methods and uses," *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*. vol. 23, no. 1. pp. 75-101, 1985.
- [19] AOAC, "Fruits and Fruit Products," in *Oficial Methods of Analysis of AOAC International*, 18 ed. Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL, 2007.
- [20] P. Ekholm, H. Reinivuo, P. Mattila, H. Pakkala, J. Koponen, A. Happonen, J. Hellström, y M.-L. Ovaskainen, "Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland," *Journal of Food Composition and Analysis*. vol. 20, no. 6. pp. 487-495, 2007.
- [21] O.M. Tuni, Á. Carbajal, L.C. Forneiro, y C.C. Vives, *Tablas de composición de alimentos*: Ediciones Pirámide, 2013, pp. 56-57, 80-81, 88-89, 92-93, 100-101.
- [22] J.R. Weisinger y E. Bellorín-Font, "Magnesium and phosphorus," *The Lancet*. vol. 352, no. 9125. pp. 391-396, 1998.