

Anales

DE LA

ASOCIACION DE QUIMICA Y
FARMACIA DEL URUGUAY

(REVISTA)



DIRECCION Y ADMINISTRACION
Avda AGRACIADA 1464 (Piso 14)
MONTEVIDEO (Uruguay)

Contralor de los jugos de frutas

Por

ROBERTO M. GATTI y C. MORENO ZEBALLOS

a) JUGOS DE NARANJAS

El creciente desarrollo de la industria de jugos naturales que en nuestro país se refleja especialmente en la cantidad de bebidas que actualmente se expenden con el nombre de naranja o naranjada naturales, nos ha movido a efectuar este aporte, como contribución a su estudio.

Si bien es cierto que para la fijación de normas precisas es necesario el análisis de gran número de muestras de jugos de diferentes orígenes y distintos grados de madurez, es por lo pronto indispensable obtener una serie de datos analíticos que nos puedan dar una idea de conjunto del problema planteado y más que nada la fijación de métodos de análisis sencillos y prácticos que permitan el contralor rápido y seguro de los elementos más interesantes en los jugos a examen para determinar su genuinidad.

Dada la confusión que existe en la nomenclatura comercial de los productos derivados del jugo de naranja, para mayor claridad los dividiremos así:

Jugos de naranja. — Los jugos obtenidos por expresión de la naranja, sin ningún agregado ni dilución.

Naranjada natural. — Dilución de los jugos de naranja.

Naranjada artificial. — Bebidas gaseosas obtenidas a base de esencias sintéticas, azúcar, ácido cítrico o tartárico y colorantes autorizados.

Extracto de jugo de naranja. — Obtenido por la concentración al vacío del jugo de naranja natural.

Es indudable que el fraude más frecuente con respecto a los jugos de naranja es la simple dilución con el agregado de azúcar y ácido, lo cual produciría una variación en el extracto seco, una disminución en el porcentaje de materias minerales y proteicas. En este caso, la dosificación de estos tres elementos podría, dentro de ciertos límites, determinar el fraude; pero el problema aparece más complicado cuando, como en el caso de las naranjadas, es necesario determinar que el jugo de naranja diluido proviene esencialmente de un producto natural.

Jean Pien y H. Menrath en su reciente estudio sobre jugos de naranja francesas atribuyen a éstos un extracto seco medio de 130

Tabla N° 1

Jugo de naranja	Azúc. reduct. en glucosa	Sacarosa	Azúcares totales	Ac. cítrico por litro	Relación Azúc. totales	Acidez	Mes en que fué efectuado el análisis
N° 1 Salteña	40,00	Vestigios	40,00	16,97	2,36		Junio 14
N° 2 Común	53,33	55,18	108,51	25,90	4,19		Junio 17
N° 3 De ombligo	38,90	44,87	83,77	12,25	6,84		Julio 9
N° 4 Malaquina	28,71	36,97	65,68	9,10	7,22		Julio 9
N° 5 Común	49,22	48,72	97,94	10,57	9,26		Set. 25
N° 6 Común	47,76	53,80	101,56	11,83	8,58		Oct. 14

Tabla N° 2

Naranjada	Azúcares reductores en glucosa	Sacarosa	Azúcares totales	Ac. cítrico por litro	Relación Azúc. totales	Acidez
A	67,94	89,28	157,22	4,20	37,43	
B	5,70	78,07	83,77	2,97	28,20	
C	13,30	34,86	48,16	2,69	17,90	
D	9,50	44,94	54,44	3,22	16,91	
E	10,32	77,75	88,07	2,63	33,49	
F	47,70	63,34	109,04	3,92	27,82	

Es indudable que si, junto con el agregado de agua azucarada, se le adicionara la cantidad de ácido cítrico o tartárico necesaria para restituirle al jugo natural su acidez primitiva, la relación

Azúcares totales

Acidez

no variaría y su valor comprobatorio de una adulteración sería nulo.

El agregado de ácido tartárico podría en este caso comprobarse por vía analítica, no así el ácido cítrico agregado que solamente podrá determinarse por los trastornos que su adición produciría en el equilibrio entre el ácido cítrico naturalmente existente y sus sales.

La importancia de la determinación del pH, como factor de valorización de la naturalidad de un jugo de naranja, surge de las cifras que hemos encontrado en las naranjas analizadas. Si lo consideramos en relación de un factor tan variable como es el de la acidez total, anotamos para el pH valores bastante constantes y así vemos jugos con una acidez total de 25,90 grs. por litro expresado en ácido cítrico con un pH de 3,51 y un jugo con una acidez total de 9,10 con un pH de 3,59.

Como sabemos esta diferencia se explica si tenemos en cuenta la disimulación de la disociación electrolítica de los diversos ácidos

poco disociables que componen el jugo de la naranja en presencia de sus sales respectivas (grandemente disociadas).

Es por eso la importancia de la determinación de la concentración del H^+ como resultante del equilibrio $\frac{\text{Acido cítrico}}{\text{Sales}}$ en los

jugos naturales, equilibrio que se mantiene a través de diluciones moderadas: llegado a un límite, el aumento de la disociación debido a la dilución es sobrepasado por la disminución de la concentración de los hidrogeniones. En el cuadro N° 3 damos los datos de los pH

Tabla N° 3

	Dilución	Ac. cítrico por litro	pH
Jugo de naranja natural	—————	11,83	3,74
Jugo diluído	42 cc,3 α 100 cc.	5,00	3,69
Jugo diluído	8 cc,46 α 100 cc.	1,00	3,65
Jugo diluído	4 cc,23 α 100 cc.	0,5	3,74
Jugo diluído	0 cc,84 α 100 cc.	0,1	3,9

determinados sobre un jugo de una acidez de 11,83 por litro y el de las diluciones que resultan al llevar el mismo jugo a concentraciones de ácido cítrico de 5,1, 0,5 y 0,1 gramos por litro.

Para los diversos jugos analizados se ha notado la misma constancia con diferentes diluciones como puede verse en la tabla N° 4.

Tabla N° 4

Jugo de naranja	Ac. cítrico por litro	pH del jugo natural	pH del jugo diluído	Dilución	pH del jugo dil. + c.s. de ác. cít. para conc. inic.	Cantidad de ác. cít. agreg. %.
Salteña	16,97	3,21	3,16 (1)	58,7/100	2,88	0,697
Común	25,90	3,51	3,30 (1)	38,6/100	2,50	1,590
De ombligo	12,25	3,39	3,39 (2)	40,8/100	2,83	0,725
Malaquina	9,10	3,59	3,59 (2)	54,8/100	3,02	0,410
Común	10,57	3,62	3,62 (2)	47,3/100	2,85	0,557
Común	11,83	3,74	3,69 (2)	42,3/100	3,01	0,680

En la columna que sigue a los datos correspondientes a los pH determinados sobre jugos naturales están los pH encontrados en las diluciones practicadas para llevarlos a porcentajes de ácido cítrico del 1 % marcados con (1) o del 0,5 % marcados con (2) y que corresponden a las diluciones que se anotan en la otra columna.

Una vez determinado el pH sobre estas diluciones, hemos en cada caso agregado el ácido cítrico necesario para llevarlos al porcentaje que tenían en el jugo original; con esto hemos conseguido los valores que consignamos en las otras columnas y que demuestran la variación del pH en un jugo diluido y agregado de ácido cítrico para enmascarar esa dilución. Cualquier otro ácido agregado daría datos, si no equivalentes, concordantes y teniendo en cuenta los que más fácilmente se prestarían para ello, hasta más concluyente.

Tenemos, pues, en la determinación del pH un poderoso auxiliar para comprobar la naturaleza de un jugo; según los datos expuestos su valor debería estar comprendido entre 3,20 y 3,90 (sin que estos límites los consideremos definitivos); pero lo que es más importante, los jugos de naranja diluidos o naranjadas naturales, para ser consideradas tales debieran mantenerse dentro de ciertos límites; con valores por debajo de un mínimo establecido tendríamos que sospechar el agregado de un ácido.

Tabla N° 5

Naranjadas	Acido nítrico por mil	pH	Acido tartárico por mil
A	4,20	2,61	1,17
B	2,97	3,21	0,00
C	2,69	3,12	0,00
D	3,22	3,04	0,00
E	2,63	3,21	0,00

En la naranjada A con un pH de 2,61 se comprueba la presencia de ácido tartárico; en la naranjada D con un pH de 3,04 se sospecharía el agregado de ácido cítrico; en la E es una naranjada de idéntico origen que la anterior pero sin el agregado de dicho ácido.

La importancia que atribuimos a la determinación de los ácidos cítrico y tartárico proviene del hecho de que la prohibición de su adición evitaría la desnaturalización de un producto de tanta aceptación como son los jugos de naranja por efecto de diluciones excesivas. El agregado de azúcar y ácido tiene por objeto realzar los caracteres organolépticos atenuados por la dilución; y si ésta fuera mayor no bastaría con ello sino que sería necesario aromatizar la naranjada con esencias sintéticas para dar al consumidor la sensación o apariencia de un jugo de naranja. Si bien la adición de azúcar sería tolerable en los jugos diluidos, cabría el reproche, para el agregado de ácidos en un jugo tan rico en ellos como el de la naranja. Creemos, pues, que junto con la limitación o prohibición del agregado en las naranjadas naturales de ácidos cítrico o tartárico sería conveniente fijar cifras mínimas para el porcentaje del ácido cítrico natural y para otros componentes cuyo empobrecimien-

to por la dilución no pueda compensar fácilmente la industria (cenizas, materias protéticas y péctidas).

La dosificación de las cenizas constituye indudablemente la llave para determinar una dilución; si bien es cierto que una dosificación correcta en el agregado de sustancias minerales solubles podría enmascararla, eso supondría de parte del fabricante medios de contralor químicos de que generalmente no disponen.

Por otra parte, el agregado de materias minerales solubles estaría limitado por las modificaciones que produciría en el pH (agregado de sales ácidas o alcalinas) y en la alcalinidad de las cenizas de los jugos (adición de sales neutras).

En las naranjas analizadas las cenizas se mantienen dentro de límites bastante restringidos, variando desde 3,41 hasta 4,96 por litro y la alcalinidad por ciento de las cenizas entre 38,33 y 41,89, expresados en carbonato de sodio.

Las cifras que arrojan las determinaciones de las sustancias nitrogenadas son bastante constantes y permiten, dentro de ciertos límites, ser utilizadas como contralor de la genuinidad de los jugos analizados y como dato comprobatorio. La relación entre los azúcares totales y las sustancias nitrogenadas en los jugos naturales oscila entre 13,33 y 19,16, según la madurez, pues mientras las cifras correspondientes a los azúcares aumentan con aquella, las del nitrógeno correspondiente a las sustancias protéticas disminuye y el nitrógeno debido a la glutamina y asparagina permanece constante. Se nota, además, una correspondencia bastante marcada entre las sustancias nitrogenadas totales y las cenizas; como la dosificación de estas últimas es mucho más rápida consideramos que, prácticamente, para el análisis de un gran número de muestras la determinación del nitrógeno total debe efectuarse solamente en caso de duda y como dato comprobatorio. (Ver tabla N° 6).

Tabla N° 6

Jugo de naranja	Cenizas	Sust. alb.	Azúcares totales	Relación Azúc. tot. sust. alb.	Fecha de análisis
N° 1 Salteña	3,53	3,19	40,00	13,33	Junio 14
N° 2 Común	4,96	6,31	108,51	17,20	Junio 17
N° 3 De ombligo	3,92	4,37	83,77	19,16	Julio 9
N° 4 Malaquina	3,41	3,81	65,68	17,23	Julio 9
N° 5 Común	3,94	5,56	97,94	17,20	Set. 25

El análisis químico de los productos rotulados como naranjadas naturales revela que sus componentes son diluciones de 20 a 25 % de zumo y parénquima del fruto. Esta composición coloca a dichos productos en un plano superior desde el punto de vista de la higie-

Nº de orden	Naranjas	Extr. seco a 100º	Cenizas	Azúc. red. en glucosa	Sacarosa	Azúcares totales	Sust. alb. (C:6,25)	Acidez en ác. cítric.	pH del jugo natural
1	Salteña	Grs. por litro 111,61	3,53	40,00	Vestigios	40,00	3,19	16,97	3,21
		Grs. % sust. seca	3,16	35,83	Vestigios	35,83	2,85	15,20	
2	Común	Grs. por litro 169,89	4,96	53,33	55,18	108,51	6,31	25,90	3,51
		Grs. % sust. seca	2,92	31,39	32,48	63,87	3,71	15,24	
3	De ombligo	Grs. por litro 105,48	3,92	38,90	44,87	83,77	4,37	12,25	3,39
		Grs. % sust. seca	3,72	36,88	42,54	79,42	4,14	11,61	
4	Malaquina	Grs. por litro 93,26	3,41	28,71	36,97	65,68	3,81	9,10	3,59
		Grs. % sust. seca	3,65	30,78	39,64	70,43	4,08	9,75	
5	Común	Grs. por litro 128,21	3,94	49,22	48,72	97,94	5,56	10,57	3,62
		Grs. % sust. seca	3,07	38,39	38,00	76,39	4,34	8,24	
6	Común	Grs. por litro	4,75	47,76	53,80	101,56		11,83	3,74
		Grs. % sust. seca							
	Máximo	Grs. por litro 169,89	4,96	53,33	55,18	108,51	6,31	25,90	3,74
	Mínimo	Grs. por litro 93,26	3,41	28,71	Vestigios	40,00	3,19	9,10	3,21
	Promedio	Grs. por litro 121,69	4,08	42,99	39,92	82,91	4,69	14,44	3,51
	Promedio	Grs. % sust. seca	3,35	35,33	32,80	68,13	3,84	11,87	

Naranjas	Cenizas	Azúc. red. en glucosa	Cacarosa	Azúcares totales	Sust. alb. (C:6,25)	Acidez en ác. cítric.	pH	Acido tartárico	Anhidrido sulfuroso	Materia colorante
A	Grs. por litro 0,58	67,94	89,28	157,22	1,25	4,20	2,61	1,17	0,0059	Vegetal
B	" " 0,89	5,70	78,07	83,77	1,50	2,97	3,21	0,00	0,0833	Tropeolina 000 N° 1
C	" " 0,65	13,30	34,86	48,16	0,56	2,69	3,12	0,00	0,0046	Vegetal
D	" " 1,36	9,50	44,94	54,44	1,01	3,22	3,04	0,00	0,0270	Vegetal
E	" " 0,74	10,32	77,75	88,07		2,63	3,21		0,0240	Vegetal
F	" " 1,05	45,70	63,34	109,04		3,92	2,38		0,0340	Tropeolina 000 N° 1

ne de la alimentación, con respecto a la gran mayoría de las bebidas sin alcohol cuyos elementos constitutivos son en general, a más de sacarosa, esencia o éteres y ácidos cítrico y tartárico, con ausencia de zumos o jugos de frutas.

No solamente resulta beneficioso para la salud de los consumidores continuar en el verano el consumo intenso de naranjas que se efectúa en el invierno sino que la difusión del uso de bebidas sin alcohol a base de naranja natural también beneficiaría la economía nacional al favorecer el progreso de la industria citrícola.

Estas circunstancias hacen conveniente dictar disposiciones que determinen la composición a que deban ajustarse las bebidas sin alcohol elaboradas a base de naranja natural y expandidas con la denominación de naranjadas naturales u otras semejantes.

RESUMEN

La creciente difusión en nuestro medio de productos incluidos en la denominación genérica de bebidas sin alcohol que se ofrecen al consumo con la designación comercial de naranja natural nos ha inducido a efectuar este aporte a su estudio con el propósito de contribuir a la fijación de métodos de análisis sencillos y prácticos que permitan el control rápido de los jugos, sean puros, desecados o diluidos. El fraude más frecuente en los jugos de naranja es su simple dilución con el agregado de azúcar y ácido, que modifican el extracto y disminuyen el porcentaje de materias minerales y protéicas; azúcares y ácidos se presentan en proporciones variables en los jugos naturales, relacionados con la especie y la madurez de la fruta de que proceden. Sobre jugos de naranjas francesas Jean Pien y H. Menrath, en estudio reciente, encontraron el promedio de 130 grs. de extracto seco por litro, con un máximo de 144 grs.65 y un mínimo de 127grs.62. En los jugos de naranja de nuestro país hemos encontrado diferencias mayores, comprendidas entre 169grs.89 y 93grs.26 por litro que coinciden con diferencias semejantes comprobadas en las proporciones de azúcar y ácido.

La relación de las materias minerales y protéicas con el extracto seco podría, dentro de ciertos límites, determinar el fraude en los jugos de naranja, pero en las bebidas que denomina la industria "naranjas naturales" el problema es más complicado. La determinación del pH permite en estos productos, lo mismo que en los jugos naturales, comprobar la adición de ácido.