

Doctoral Thesis

Research, Development and Innovation of Hydrosustainable products based on pomegranate

Marina Cano Lamadrid

Supervisors:

Prof. Ángel Antonio Carbonell Barrachina

Prof. Aneta Wojdyło



2020

Abstract

The aim of this dissertation was to think of, develop and characterize novel pomegranate-based products; the new products must have their own identity/personality including functional and organoleptic properties, and must be based on hydroSOStainable pomegranate fruits and must be fully adapted to the needs and requirements of European consumers. To reach this general objective, the whole thesis was structured into 4 research-blocks:

- *Block I*, Farming of hydroSOStainable pomegranate fruits.
- *Block II*, Overview of commercial pomegranate products.
- *Block III*, Preparation of dehydrated pomegranate arils.
- *Block IV*, Preparation of pomegranate-based smoothies.

Block I. Firstly, it is well-known that food production depends more on water availability than on any other environmental resource. Consequently, it is necessary to accept the coexistence of Spanish agriculture simultaneously with an important water shortage. Therefore, a policy change of the sustainable management of this essential resource is needed, and deficit irrigation (DI) strategies (e.g. sustained deficit irrigation, SDI) can be an interesting option. Although pomegranate trees are drought tolerant, it is expected that DI pomegranate farming will create water stress on the trees which will respond increasing their content of bioactive compounds and a more tasteful sensory profile; at the same time, that water-use efficiency will be enhanced. The specific objective of this block was to gather deeper knowledge on the simultaneous effects of SDI (during fruit growth and ripening) and crop load (thinning) on yield and fruit quality of *Mollar de Elche* and *Wonderful* fruits by evaluating fruit (i) physical- and (ii) chemical-characteristics, and (iii) descriptive sensory attributes. Thinning was effective in increasing the size and weight of fruits, but unfortunately neither punicalagin nor total polyphenolic content were positively affected by irrigation and thinning. *Wonderful* fruits under water stress and thinning were characterized by high sugar content (glucose and fructose), together with high fruit size and weight, while *Mollar de Elche* fruits were characterized by high contents of alcohols and monoterpenoids and key sensory attributes (color, fruity, and fresh pomegranate).

Block II. Secondly, scientific research and food industry are working on developing novel products based on fruits and vegetables due to the preference of consumers on sustainable, healthy and ready-to-eat products. Consumer awareness on the impact of food on health and well-being has been increasing in recent years. Many pomegranate-based products take advantage from the widespread healthy image of this fruit, whereas their real content of bioactive phytochemicals is “unfortunately” low. Commercial pomegranate products, including capsules and supplements, and, juices and nectars were assayed by comparing the labelling information with the real phytochemical contents (punicalagin, ellagic acid and total polyphenolic content) and their associated antioxidant capacity (DPPH[•], ABTS^{•+} and FRAP). The experimental results showed a high variability in the content of bioactive compounds and the need to urge food companies to optimize processes and storage conditions, and a labelling “standardization” which includes only data from real analysis and not “theoretically” expected contents.

Block III. Because the daily intake of fruits and vegetables is lower than the recommended dietary intake (RDI), a good option to increase the intake of fruit and vegetables is dried fruit and fruit-based

smoothie consumption. Therefore, the improvement of the pomegranate products catalogue will be one of the important objectives of this work: (i) dehydrated arils and (ii) pomegranate smoothies. The aim of the third block was to evaluate the drying kinetics, quality parameters (anthocyanin content, antioxidant capacity, color, rehydration ratio), sensory properties and consumer acceptance of the dried arils (cultivar *Mollar de Elche*, *ME*) prepared using osmotic dehydration (OD) with selected fruit juice concentrates (apple, *Wonderful* pomegranate and/or chokeberry) and comparing results with those obtained after using a combined drying technique [convective pre-drying (CPD) and vacuum-microwave finish drying (VMFD)] for dehydration of pomegranate arils cultivar *ME*. The use of OD provided dried arils with characteristic sweetness of *ME* arils, but improved color and aromatic complexity characteristic of *Wonderful* fruits. All the samples prepared using the proposed new drying techniques were more liked than the commercial sample assayed (“liking drivers”: esters, fruity and sweet attributes); the best results were obtained for a sample dried using pre-osmotic dehydration in *Wonderful* concentrate pomegranate juice followed by a combined drying technique.

Block IV. Regarding to the last block, the objective was to evaluate the effect of adding fig, jujube, or quince purée to pomegranate juice (cultivars *Wonderful* and *Mollar de Elche*) in preparing smoothies at two ratios purée:juice (40:60 and 60:40) on the composition of chemical and nutritional compounds, antioxidant activity, and polyphenols. Besides, the effect of storage was also evaluated. The factor affecting the most the smoothies composition was the type of fruit purée. Fig smoothies were rich in anthocyanins, jujube ones in flavonols and vitamin C, and finally the quince smoothies in hydroxycinnamic acids. The best formulation and storage conditions were addition of quince purée at a ratio of 40:60 purée:juice to *Wonderful* pomegranate juice stored at 4 °C; this preparation protocol and storage conditions led to the highest contents of anthocyanins, flavanols, flavan-3-ols, polymeric procyanidins and phenolic acids after 6 months of storage.

As an overall conclusion, it has been demonstrated that novel pomegranate-based products prepared using environmental friendly fruits (hydroSOSustainable) should take the attention of both food industry and consumers, because they are high-quality products based on the following facts: (i) they are environmental friendly because are prepared using fruits grown saving irrigation water, (ii) they are social-acceptable food products because use local raw materials, and (iii) they are tasty and rich in bioactive compounds as the result of the stress created by the hydroSOSustainable farming.

Resumen

El objetivo de esta tesis doctoral fue valorar, desarrollar y caracterizar nuevos productos a base de granada; los nuevos productos deben tener su propia identidad, incluyendo determinadas propiedades funcionales y organolépticas, deben estar basados en granadas hidroSOSostenibles y deben estar totalmente adaptados a las necesidades y requisitos de los consumidores europeos. Para alcanzar este objetivo general, la tesis doctoral se estructuró en 4 bloques de investigación:

- *Bloque I*, Cultivo de granada hidroSOSostenibles.
- *Bloque II*, Visión general de los productos comerciales de granada.
- *Bloque III*, Preparación de arilos de granada deshidratados.
- *Bloque IV*, Preparación de *smoothies* a base de granada.

Bloque I. En primer lugar, es bien conocido que la producción de alimentos depende mayoritariamente de la disponibilidad de agua que de cualquier otro recurso. En consecuencia, es necesario aceptar la coexistencia de la agricultura española con una importante escasez de agua. Por tanto, se necesita un cambio de política en el manejo sostenible de este recurso esencial, y las estrategias de riego deficitario (DI) (por ejemplo, riego deficitario sostenido, SDI) pueden ser una opción interesante. Aunque los granados son tolerantes a la sequía, se espera que el cultivo de granada bajo condiciones DI genere estrés hídrico en los árboles, lo que implicará un aumento en su contenido de compuestos bioactivos y en su perfil sensorial; al mismo tiempo, se mejorará la eficiencia del uso del agua. El objetivo específico de este bloque fue reunir un conocimiento más profundo sobre los efectos simultáneos de SDI (durante el crecimiento y maduración del fruto) y de la carga de la cosecha (aclareo) sobre el rendimiento y la calidad de la granada *Mollar de Elche* y la granada *Wonderful* mediante la evaluación de la fruta: (i) características físicas, (ii) características químicas, y (iii) atributos sensoriales descriptivos. El aclareo fue efectivo para aumentar el tamaño y el peso de las frutas, pero desafortunadamente ni el contenido en punicalagina ni el contenido polifenólico total se vieron afectados positivamente por el riego y el aclareo. Las granadas *Wonderful* bajo estrés hídrico y aclareo se caracterizaron por un alto contenido de azúcar (glucosa y fructosa), junto con un mayor tamaño y peso, mientras que las granadas *Mollar de Elche* se caracterizaron por un alto contenido de alcoholes y monoterpenoides, y algunos de los atributos sensoriales clave (color, afrutado, y granada fresca).

Bloque II. En segundo lugar, la investigación científica y la industria alimentaria están trabajando en el desarrollo de nuevos productos basados en frutas y verduras debido a la preferencia de los consumidores por productos sostenibles, saludables y listos para el consumo. La conciencia del consumidor sobre el impacto de los alimentos en la salud y el bienestar ha aumentado en los últimos años. Muchos productos a base de granada aprovechan de la imagen saludable generalizada de esta fruta, mientras que su contenido real de fitoquímicos bioactivos es "desafortunadamente" bajo. Los productos comerciales disponibles de granada, incluyendo cápsulas y suplementos, y zumos y néctares fueron analizados comparando la información del etiquetado con el contenido real de compuestos bioactivos (punicalagina, ácido elágico y fenoles totales) y con su capacidad antioxidante asociada (DPPH[•], ABTS^{•+} y FRAP). Los resultados experimentales mostraron una alta variabilidad en el contenido de compuestos bioactivos y la

necesidad de instar a las empresas alimentarias a optimizar los procesos y las condiciones de almacenamiento, y una "estandarización" de etiquetado y no aportar una imagen "teóricamente" esperada.

Bloque III. Debido a que la ingesta diaria de frutas y verduras es inferior a la ingesta dietética recomendada (IDR), una buena opción para aumentar la ingesta de frutas y verduras es el consumo de frutas deshidratadas y *smoothies*. Por lo tanto, la mejora del catálogo de productos de granada en el mercado será uno de los objetivos importantes de esta tesis doctoral: (i) arilos deshidratados y (ii) *smoothies* de granada. El objetivo del tercer bloque fue evaluar la cinética de secado, los parámetros de calidad (contenido de antocianinas, capacidad antioxidante, color, rehidratación), propiedades sensoriales y aceptación del consumidor de los arilos secos (cultivar *Mollar de Elche*, ME) preparados usando deshidratación osmótica (OD) con concentrados de zumo de frutas seleccionados (manzana, granada *Wonderful* y/o aronia) y comparando los resultados con los obtenidos después de utilizar la técnica de secado combinada [pre-secado por convección (CPD) seguido de un secado a microondas al vacío (VMFD)] de arilos de granada ME. El uso de OD proporcionó arilos deshidratados con la dulzura característica de los arilos ME, mejorando el color y la complejidad aromática característica de la granada *Wonderful*. Todas las muestras preparadas con las nuevas técnicas de secado propuestas fueron más apreciadas por el consumidor que la muestra comercial analizada ("drivers": ésteres, atributos afrutados y dulces); los mejores resultados se obtuvieron para la muestra deshidratada utilizando el zumo de granada *Wonderful* concentrado en la OD seguido de la técnica propuesta de secado combinado.

Bloque IV. Con respecto al último bloque, el objetivo fue evaluar el efecto de la adición de puré de higos, jínjol o membrillo al zumo de granada (cultivares *Wonderful* y *Mollar de Elche*) en la preparación de *smoothies* en dos proporciones diferentes de puré:zumo (40:60 y 60:40) sobre la composición nutricional, la actividad antioxidante y el contenido en polifenoles. Además, también se evaluó el efecto de los compuestos bioactivos durante el almacenamiento. El factor que más afectó a la composición de los *smoothies* fue el tipo de puré de frutas utilizado. Los *smoothies* de higo fueron ricos en antocianinas, los *smoothies* de jínjol en flavonoles y vitamina C, y finalmente los *smoothies* de membrillo en ácidos hidroxicinámicos. Se observó que la adición de puré de membrillo al zumo de granada *Wonderful* en una proporción de 40:60 condujo a un mayor contenido de antocianinas, flavanoles, flavan-3-oles, procianidinas poliméricas y ácidos fenólicos tras 6 meses de almacenamiento a 4°C.

Como conclusión general, se ha demostrado que tanto la industria alimentaria como los consumidores deben presentar especial atención a los nuevos productos a base de granada hidroSostenible ya que son productos de alta calidad basados en los siguientes hechos: (i) son respetuosas con el medio ambiente porque se preparan utilizando frutos cultivados bajo estrategias de ahorro de agua de riego, (ii) son productos aceptados socialmente porque usan materias primas locales y (iii) son sabrosos y ricos en compuestos bioactivos como resultado del estrés creado por las estrategias de riego utilizadas (cultivo hidroSostenible).

Streszczenie

Głównym celem rozprawy było opracowanie i scharakteryzowanie nowych produktów sporządzonych na bazie owoców granatowca pochodzących z produkcji hydroSOS, które powinny charakteryzować się niepowtarzalnymi cechami sensorycznymi i funkcjonalnymi w tym charakteryzować się podwyższonymi walorami prozdrowotnymi, przez co będą atrakcyjne i w pełni dostosowane do potrzeb i wymagań europejskich konsumentów.

Aby osiągnąć główny cel, praca została zrealizowana w 4 częściach badawczych:

- część I: uprawa hydroSOS owoców granatu.
- część II: przegląd komercyjnych produktów z granatów.
- część III: opracowanie produktu suszonego z owoców granatu w oparciu o „arils”.
- część IV: opracowanie produktu smoothies na bazie granatów.

Część I

Zmiany klimatyczne ostatnich lat potwierdzają, że produkcja żywności zależy bardziej od dostępności wody niż od jakichkolwiek innych zasobów środowiska. Szczególne znaczenie ma to w przypadku rolnictwa jakie spotyka się w Hiszpanii na terenach śródziemnomorskich co sprawia iż niedobór wody stanowi dla jego funkcjonowania istotny problem.

Mając powyższe na uwadze konieczna jest zmiana polityki zrównoważonego zarządzania tym podstawowym zasobem jakim jest woda, a strategie irygacji deficytu wody (SDI) mogą być interesującym i pożądanym działaniem. Chociaż drzewa granatowca są odporne na suszę, oczekuje się, że hodowla granatów

w systemie SDI wywoła stres wodny drzew, które odpowiedzą na niego wzrostem zawartości związków bioaktywnych i atrakcyjniejszym profilem sensorycznym, przy jednoczesnej poprawie efektywności zużycia wody w uprawie.

Szczegółowym celem tej części było zebranie wiedzy na temat równoczesnego wpływu SDI (podczas wzrostu i dojrzewania owoców) i obciążenia plonu (przerzedzenie) na plon i jakość owoców granatowca odmiany Mollar de Elche. Ocenę jakości owoców przeprowadzono pod względem (i) fizycznym (ii) właściwości chemicznych oraz

(iii) atrybutów sensorycznych. Stwierdzono, że zabieg przerzedzenia zawiązków owoców skutecznie zwiększył ich rozmiar i wagę, natomiast nie potwierdzono wpływu nawadniania na istotne zmiany w zawartość związków polifenolowych.

Natomiast stwierdzono, że owoce granatowca pod wpływem stresu wodnego i przerzedzania charakteryzowały się wyższą zawartością cukrów (glukozy i fruktozy), większymi i cięższymi owocami oraz wyższą zawartością alkoholi i monoterpenuoidów oraz atrakcyjniejszymi notami w ocenie kluczowych cech sensorycznych (tj. kolor, owocowości, świeżości owoców granatu).

Część II

W ostatnim czasie prowadzone są szeroko zakrojone badania przez naukowców i przemysł spożywczy nad opracowaniem nowatorskich produktów opartych na owocach i warzywach

uwzględniających preferencje konsumentów tj. produktów zrównoważonych, prozdrowotnych i gotowych do spożycia. Wiąże się to z faktem, iż w ostatnich latach wzrosła świadomość konsumentów na temat wpływu żywności na ich zdrowie i dobre samopoczucie. Promocja wielu produktów opracowanych na bazie owoców granatowca oparta jest na rozpowszechnionym zdrowym wizerunku tego owocu, podczas gdy rzeczywista zawartość bioaktywnych fitozwiązków pozostaje na niskim poziomie.

Komercyjne produkty z owoców granatowca, w tym kapsułki i suplementy, a także soki i nektary zostały poddane analizom poprzez porównanie informacji na etykiecie z rzeczywistą zawartością związków bioaktywnych (punikalaginy, kwasu elagowego i całkowitej zawartości związków polifenolowych) oraz związaną z nimi aktywnością przeciwutleniającą (DPPH^{*}, ABTS⁺⁺ i FRAP). Wyniki przeprowadzonych badań wskazały na dużą zmienność w zawartości związków bioaktywnych oraz potrzebę dalszej weryfikacji głównych założeń technologicznych związanych z optymalizacją procesów i warunków przechowywania, a także etykietowania i standaryzacji, która zawiera tylko dane z rzeczywistej analizy, a nie „teoretycznie” oczekiwaną zawartość.

Część III

Ponieważ dzienne spożycie owoców i warzyw wciąż jest niższe niż zalecane (RDI), stąd pożądanym jest zwiększenie podaży owoców i warzyw, co można upatrywać poprzez spożycie suszonych owoców i płynnych przekąsek owocowych. Dlatego znaczące urozmaicenie portfolio w produkty opracowane na bazie owoców granatowca jest jednym z ważnych celów niniejszej pracy: (i) odwodnione „arils” i (ii) smoothies z na bazie owoców granatowca.

Celem trzeciej części niniejszej pracy była ocena kinetyki suszenia, parametrów jakościowych (zawartość antocyjanów, pojemność przeciwutleniająca, kolor, stopień rehydracji), właściwości sensorycznych i stopień akceptacji sensorycznej przez konsumentów suszonych „arils” otrzymanych z odmiany Mollar de Elche (ME) przygotowanych z wykorzystaniem procesu odwodnienia osmotycznego (OD) z wybranymi koncentratami soków owocowych (jabłko, granatu odmiany Wonderful i / lub aronia) i suszonych techniką łączoną [suszenie konwekcyjne (CPD) i dosuszanie próżniowo- mikrofalowe (VMFD)].

Zastosowanie OD zapewniło suszonym „arils” charakterystyczną słodycz aromatu ME, poprawiło kolor i złożoność sensoryczną charakterystyczną dla owoców granatowca odmiany Wonderful. Wszystkie próbki przygotowane przy użyciu proponowanych nowych technik suszenia były w większym stopniu akceptowane niż testowane próbki komercyjne. Najkorzystniejsze cechy uzyskano dla próbki suszonej przy użyciu odwodnienia osmotycznego w koncentracji soku z granatów odmiany Wonderful, a następnie utrwalone poprzez połączenie techniki suszenia (CD + VMFD).

Część IV

Jeśli chodzi o ostatnią część, jej celem była ocena efektu połączenia przecierów z owoców figi, głożyny oraz pigwy z sokiem z granatów (odmiany Wonderful i Mollar de Elche) celem przygotowania smoothies (przecier:sok - 40:60 i 60:40). Otrzymane produkty poddano analizie fizyko-chemicznej w tym oznaczono zawartość związków biologicznie aktywnych i odżywczych oraz aktywność przeciwutleniającą. Ponadto

produkty zostały poddane przechowywaniu. Czynnikiem mającym największy wpływ na skład smoothies był rodzaj przecieru owocowego, gdyż smoothies figowe były bogate w antocyjany, z głożyny we flawonole i witaminę C, a pigwowe w kwasy fenolowe. Najwyższe zawartości antocyjanów, flawanoli, flawan-3-oli, polimerycznych procyjanidyn i kwasów fenolowych po 6 miesiącach przechowywania w 4°C zmierzono w przypadku połączenia przecieru pigwy z sokiem z granatowca w ilości 40:60.

Podsumowując, wykazano, że nowe produkty opracowane na bazie owoców granatowca z upraw hydroSOS powinny zwrócić szczególną uwagę zarówno przemysłu spożywczego, jak i konsumentów, gdyż ich wysoka jakość wynika z następujących faktów: *(i)* pochodzą one z upraw przyjaznych dla środowiska, *(ii)* są produktami o wysokiej akceptacji konsumentów co wzmaga fakt, iż pochodzą z regionu *(iii)* są smaczne i bogate w związki bioaktywne wytworzone w wyniku stresu wywołanego przez uprawę metodą hydroSOS

