

SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y LUMÍNICA DEL ÁCIDO ASCÓRBICO EN UCHUVA (*Physalis peruviana L.*)

RESUMEN

La química aplicada a la industria de los alimentos está encaminada a solucionar problemas de calidad, almacenamiento, preservación etc. Empleando modelos cinéticos en matrices complejas, se analizó el efecto de la temperatura y la intensidad de radiación fluorescente, sobre el contenido de ácido ascórbico en la uchuva (*Physalis peruviana L.*); además de establecer los parámetros: Ley de velocidad, orden de reacción y energía de activación. El ácido ascórbico presentó una cinética de primer orden ($C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$), además de un tiempo de vida media de 32,1 días almacenado a 4 ± 1 °C, con una energía de activación de $22,91 \pm 1,25$ kJ/mol.

PALABRAS CLAVES: Ácido ascórbico, uchuva (*Physalis peruviana L.*), tiempo de vida media, degradación térmica, degradación lumínica, orden de reacción.

ABSTRACT

The applied chemistry to the industry of the foods is guided to solve problems of quality, storage, preservation etc. Using kinetic models in complex matrix, it was analyzed the effect of the temperature and fluorescent radiation intensity, in the content of ascorbic acid in the goodenberry (Physalis peruviana L.); also as the parameters: Rate Law, reaction order and activation energy. The ascorbic acid presented a first order kinetics ($C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$), also a half life time of 32,1 day stored 4 ± 1 °C, with an activation energy of $22,91 \pm 1,25$ kJ/mol.

KEYWORDS: Ascorbic acid, goodenberry (*Physalis peruviana L.*), half life time, thermal degradation, light degradation, reaction order

1. INTRODUCCIÓN

La uchuva (*Physalis peruviana L.*), fruta típica de los Andes Suramericanos, actualmente es objeto de estudio de varios investigadores desde el punto de vista agronómico y terapéutico, sin embargo, es necesario establecer un tiempo límite en el cual sus propiedades físicas y nutritivas permanezcan estables o con pérdidas no significativas durante la etapa de poscosecha.

El ácido ascórbico, es considerado factor de control de calidad en los alimentos, puesto que es una sustancia inestable bajo diferentes condiciones ambientales (intensidad luminosa, temperatura, etc.) y su disponibilidad en un determinado alimento es índice de vida útil dentro de un proceso de almacenamiento o tratamiento.

Preocupados por la problemática que envuelve la erradicación de cultivos ilícitos en el departamento del Cauca, los Grupos de Investigación en Contaminantes Ambientales y Plaguicidas (GICAMP) y el de Química de Productos Naturales (QPN) de las Universidades del Valle y Cauca respectivamente, contando con la colaboración del resguardo indígena de Guambía, plantearon el desarrollo de un proyecto de investigación tendiente a evaluar el efecto de la temperatura y de la

intensidad luminosa de la radiación fluorescente, sobre el contenido de ácido ascórbico en la etapa de poscosecha de la fruta uchuva (*Physalis peruviana L.*), por ser este uno de los cultivos que para la comunidad indígena participante, representa una mayor proyección comercial en los mercados nacional e internacional.

Para estimar la estabilidad del ácido ascórbico en la fruta, se utilizó el modelo cinético de Arrhenius como herramienta para estimar los siguientes parámetros: constante de rapidez (k), energía de activación (E_a) y ley de velocidad, en el proceso de degradación del ácido ascórbico en la uchuva, a diferentes temperaturas de almacenamiento (entre 4 y 40 °C) y con intensidades luminosas de 5000 y 15000 lx.

- **Procedimiento de Arrhenius:** Es tal vez la ley de Arrhenius uno de los procedimientos más utilizados para evaluar la relación entre la temperatura (T) y la k . En la ecuación (1) se indica la relación entre k y la (T).

$$k = k_A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad (1)$$

TANIA GUTIÉRREZ VALENCIA

Magíster Ciencias Químicas, M.Sc.
Profesor Ocasional
Universidad del Cauca
tgutierrez@unicauca.edu.co
taticagc@yahoo.com

MARTHA ISABEL PÁEZ

Doctora Ciencias Químicas, Ph.D.
Profesor Titular
Universidad del Valle
mispaez@univalle.edu.co

OLGA LUCIA HOYOS

Doctora Ciencias Químicas, Ph.D.
Profesor Titular
Universidad del Cauca
olhoyos@unicauca.edu.co

donde k es la constante de velocidad, k_A es la constante pre-exponencial, Ea es la barrera energética que A necesita sobrepasar para generar los productos de degradación (generalmente se le denomina energía de activación), R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

En términos prácticos, los valores de k están disponibles a diferentes temperaturas y el Lnk contra el recíproco de la temperatura, genera una línea recta (ecuación (2)), cuya pendiente es igual a Ea/R .

$$Lnk = Ln k_A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

De acuerdo con el modelo anterior, fue posible evaluar el efecto de la temperatura y radiación fluorescente sobre el contenido de ácido ascórbico en la uchuva.

2. METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos planteados inicialmente se desarrolló la siguiente metodología:

2.1. Recolección de la muestra

La muestra de uchuva para los análisis, fue recolectada en el cabildo *El Cacique* ubicado a 3128 m.s.n.m, el cual pertenece al resguardo indígena de Guambia en Silvia, departamento del Cauca. El sitio del muestreo consta de 500 plantas de uchuva distribuidas aleatoriamente entre cultivos de maíz, de las cuales se seleccionaron para el estudio, 50 plantas de un lote de 6 x 13,5 m, de 7 meses de edad. Las uchucas fueron recolectadas con cáliz, las cuales se cortaron utilizando tijeras, mediante un corte transversal del pedúnculo, como se observa en la figura 1.



Figura 1. Corte y recolección de la uchuva en el sitio de muestreo.

2.2. Extracción y determinación del contenido de ácido ascórbico en uchuva (*Physalis peruviana L.*) por Cromatografía Líquida de alta resolución (CLAR)

Para la extracción del ácido ascórbico en la uchuva, se utilizó la metodología propuesta por Osuna [1, 2], donde se utiliza ácido fosfórico (H_3PO_4) 0,05 N para extraer el ácido. Posteriormente se aforó hasta 100 mL, y se inyectó al cromatógrafo de líquidos.

Para la cuantificación del ácido ascórbico por CLAR, se optimizaron las condiciones de operación de acuerdo con diferentes reportes [1,2,3,4]; el ácido ascórbico fue determinado mediante curva de calibración, en un cromatógrafo de líquidos HP 1100 series, desgasificador G1322A, bomba cuaternaria G1311A, detector UV-Vis G1314A, columna Hypersil ODS C_{18} - 5 μm x 4.0 x 250 mm.

2.3. Efecto de la radiación fluorescente sobre el contenido de ácido ascórbico en la uchuva (*Physalis peruviana L.*)

Las muestras de uchuva clasificadas, se colocaron dentro de la cámara ambiental (Biotronette Mark III Environmental Chamber Lab-Line, con lámparas Philips TL4W/54RS (1213,6x 40,5 mm d.e)), en las zonas de 5000 y 15000 lx, (lx: Iluminancia), donde se controló la temperatura y humedad del entorno. Cada tercer día se tomaron muestras compuestas para realizar el análisis de ácido ascórbico.

2.4. Efecto de la temperatura sobre el contenido de ácido ascórbico en la uchuva (*Physalis peruviana L.*)

Con la muestra compuesta de uchuva, se realizó una clasificación de acuerdo al calibre y al color; se organizaron en paneles cuadrículados de plástico o rejillas de acero inoxidable, para introducirse en las diferentes incubadoras, como se observa en la figura 2.

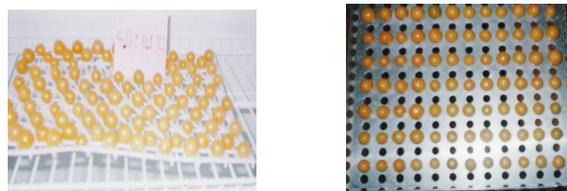


Figura 2. Clasificación y organización de la uchuva para someterse a las diferentes temperaturas

De acuerdo con las temperaturas de almacenamiento de las frutas en su etapa poscosecha, se estudiaron los valores de 4, 10, 20, 30 y 40 °C. De cada panel se tomaron muestras de diferentes puntos, las cuales fueron inmediatamente analizadas por CLAR.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez determinados los parámetros de cuantificación por curva de calibración del ácido ascórbico por CLAR, se prosiguió a encontrar la concentración promedio del ácido en la muestra (Uchuva), el cual fue de 0,332 mg (\pm 0,0262) de ácido por gramo de muestra comestible, por lo tanto el método de extracción fue preciso, acorde con datos nutricionales en variedades andinas de Sur América, cuyo contenido promedio es de 0,43 mg.[5]

3.1 Efecto de la temperatura sobre el contenido de ácido ascórbico en la uchuva (*Physalis peruviana L.*)

En la figura 3a, se observa el efecto de las temperaturas de 4 y 10 °C, el ácido ascórbico en la fruta presenta una cinética de degradación de primer orden simple, es decir, que la velocidad con que reacciona el ácido sigue el modelo de la ecuación (3), donde el ácido ascórbico se convierte en ácido dehidroascórbico.

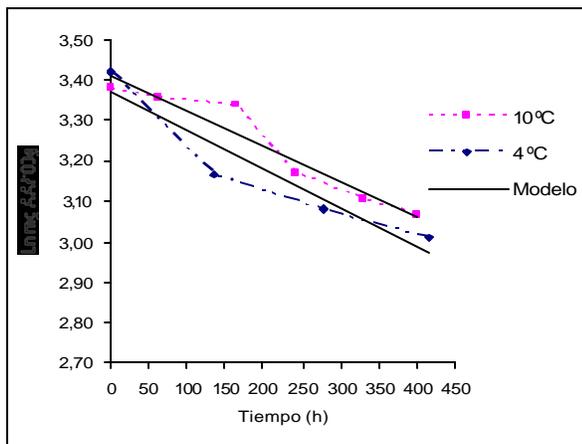
$$C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \tag{3}$$

Integrando la anterior ecuación (3):

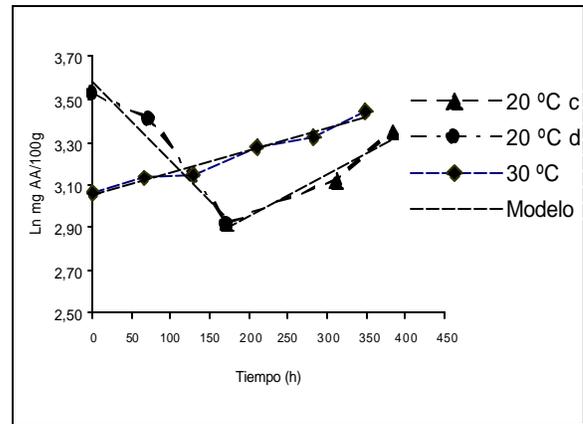
$$\ln C_t = \ln C_0 - k t, \text{ donde } k \text{ tiene unidades de } h^{-1} \tag{4}$$

Para las dos temperaturas (4 y 10 °C) los valores de *k* fueron similares (1×10^{-3} y $9 \times 10^{-4} h^{-1}$, respectivamente). Además, existe una concordancia entre el modelo aplicado y los datos experimentales; si se tienen en cuenta trabajos realizados en bayas [6], la variación del contenido de ácido ascórbico sigue una cinética de primer orden a bajas y altas temperaturas.

Este mismo comportamiento se observa en los primeros días de almacenamiento de la fruta a 20 °C, (Figura 3b (20 °C d)). El descenso en la concentración, presentó una tasa de cambio tres veces mayor ($3,7 \times 10^{-3} h^{-1}$) que los valores de *k* para 4 y 10 °C; por tanto, es de esperarse, según el modelo, una concentración de ácido de 8,64 mg/100g, al cabo de 384,17 horas de almacenamiento.



a)



b)

Figura 3. Efecto de la temperatura sobre el contenido de ácido ascórbico en uchuva almacenada: a) 4 y 10 °C, b) 20 y 30 °C.

Sin embargo, a partir del séptimo día, el contenido de ácido ascórbico empezó a incrementarse hasta alcanzar un valor promedio de 28,45 mg/100 g de fruta, como puede observarse en la figura 3b (20 °C c).

A 30 °C, el contenido de ácido ascórbico aumentó, pasa a ser producto de múltiples reacciones que por efecto de la temperatura aceleran el proceso de maduración. [7] La concentración inicial de ácido ascórbico en uchuva fue de 21,23 mg/100g, y aumentó a 31,12 mg/100g de fruta, hay un incremento del 47,06 %.

Este crecimiento sigue una cinética de primer orden, cuyo valor de *k* fue de $1,1 \times 10^{-3} h^{-1}$; esto supone que existe una reacción predominante que tiene como uno de sus productos el ácido ascórbico, además hay que tener en cuenta que el modelo aplicado y los datos experimentales tienen una excelente concordancia, de lo contrario, los valores de ácido ascórbico en el tiempo presentarían fluctuaciones que no obedecen a un orden específico si no a un orden complejo.

El incremento poscosecha del ácido ascórbico en alimentos, se ha observado en chiles rojos y bananas verdes, cuyo valor aumenta hasta alcanzar su maduración [8,9,10]. Una de las posibles causas es el contenido de agua en el fruto, la variedad y las peroxidasa presentes.

El mecanismo de degradación del ácido ascórbico es específico para cada sistema en particular y depende de varios factores [11], por ejemplo, puede degradarse vía aeróbica y/o anaeróbica (cetonización); en la vía aeróbica pueden llevarse a cabo reacciones de oxidación catalizadas por metales u oxidaciones no catalizadas. Las dos vías tienen productos intermediarios comunes que no pueden ser distinguibles por análisis químicos, como el ácido dehidroascórbico y a menudo el ácido 2,3-dicetogulónico. [12]

Gregory [13] indica que en ambientes anaeróbicos, k se reduce a un medio o a un tercio con relación a las reacciones de carácter aeróbico, como es el caso del ácido ascórbico en la uchuva, pues a 4 y 10 °C, el valor de k es un tercio del valor encontrado para 20 °C.

A 40 °C, el contenido de ácido ascórbico descendió a un valor no detectable por el método de cuantificación; este comportamiento se debe a la aparición de un hongo blanco sobre la superficie de la fruta. El valor de k para la degradación de ácido ascórbico es cinco veces más alto, ($5,7 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), que el presentado a temperaturas bajas; aquí la degradación del ácido ascórbico no solo se da por el efecto de la temperatura, si no también por la presencia del hongo.

Como se muestra en la tabla 1, el $t_{1/2}$ para el ácido ascórbico es mayor a 4 y 10 °C, mientras que, a 20 y 40 °C se reduce más rápidamente el contenido del ácido;

Temperatura (K)	$t_{1/2}$	E_a (kJ/mol)
277,15	693,0 h (28,9)	34,56 ± 0,63
283,15	770,0 h (32,1)	
293,15	187,3 h (7,9)	
313,15	121,6 h (5,1)	

Tabla 1. Estimación de la vida media de la uchuva utilizando como factor de calidad el ácido ascórbico $t_{1/2}$ (días).

si comparamos el modelo aplicado con los datos experimentales, se observó que, a 7,1 días de almacenamiento a 20 °C la concentración de ácido ascórbico fue de 18,42 mg/100 g de uchuva; según el modelo, para 7,9 días la concentración de ácido ascórbico en la fruta debería ser de 17,90 mg/100g de muestra; aquí nuevamente se verifica el comportamiento de primer orden que experimenta el ácido ascórbico en la uchuva, pues existe una diferencia del 2,9 % el cual está dentro del rango de error establecido para el modelos cinéticos ($\leq 5,0\%$). [14]

La dependencia de k con la temperatura se determina con la representación semilogarítmica de k frente a las temperaturas analizadas ($1/T$), dando una línea recta cuya pendiente es E_a/R ; así la E_a tuvo un valor de $34,56 \pm 0,63 \text{ kJ/ mol l}$.

El valor de la E_a obtenido para el ácido ascórbico en uchuva oscila entre 5-40 kcal/mol rango que corresponde a una amplia gama de frutas estudiadas [15]. La E_a indica el efecto de la temperatura sobre la constante de rapidez de la reacción del ácido ascórbico en la fruta. Las reacciones con valores de E_a pequeños son menos sensibles a los cambios de temperatura, por tal razón a 4 y 10 °C no hay un cambio significativo en el valor de k , mientras que a 20 y 40 °C sí se observaron variaciones en los valores de k respecto a las temperaturas bajas.

3.2. Efecto de la radiación fluorescente sobre el contenido de ácido ascórbico en la uchuva (*Physalis peruviana L.*)

En las figuras 4 puede detallarse el incremento del ácido ascórbico en la uchuva por efecto de la radiación a 5000 y 15000 Ix.

Si comparamos los parámetros cinéticos del ácido ascórbico en la uchuva a 5000 Ix con los obtenidos en la incubadora a 20 °C se observa que las ecuaciones son similares entre sí (ecuaciones 5 y 6).

$$\text{Ln}[AA] = -0.0033t + 3.5179 \quad 5000 \text{ Ix} \quad (5)$$

$$\text{Ln}[AA] = -0.0037t + 3.5779 \quad 20^\circ\text{C} \quad (6)$$

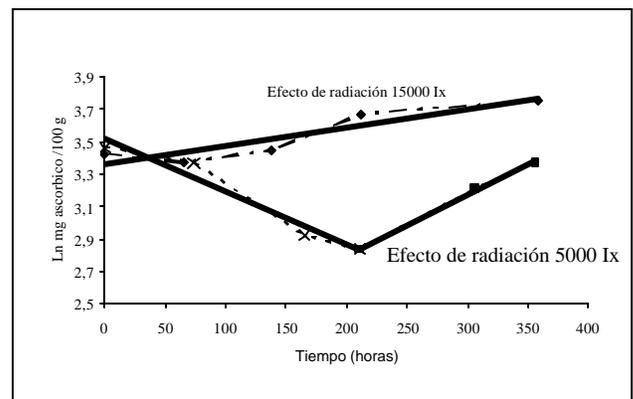


Figura 4. Efecto de la radiación sobre el contenido de ácido ascórbico en uchuva a 5000 y 15000 Ix

La temperatura en la cámara ambiental a 53 cm de la lámpara, fue de 23 °C; el comportamiento del ácido ascórbico en la uchuva presenta una cinética de primer orden cuya pendiente fue de $0,0033 \text{ h}^{-1} \pm 6,76 \times 10^{-4}$; a 20 °C la forma de las curvas antes y después de 200 horas describen el mismo efecto de la temperatura que por exposición a la radiación fluorescente, por lo tanto, no hay incidencia positiva ni negativa de la radiación sobre el contenido de ácido ascórbico en la fruta.

Para 15000 Ix la temperatura en la cámara ambiental fue de 32 °C, (según figura 4), hay un incremento del 39,27 % del ácido ascórbico respecto a la concentración inicial en la uchuva, con una velocidad que sigue una cinética de primer orden, ecuación (7).

$$\text{Ln}[AA] = -0,0011t + 3.3641 \quad 15000 \text{ Ix} \quad (7)$$

De igual forma, en la incubadora a 30 °C, los parámetros cinéticos del ácido ascórbico por efecto de la temperatura son similares a los obtenidos por incidencia de la radiación, (ecuación (8)), lo cual indica que no hay un efecto positivo ni negativo de este parámetro en el contenido de ácido ascórbico en la fruta. El incremento

en la cámara ambiental corresponde solo al efecto de la temperatura.

$$Ln[AA] = -0,0011 \cdot t + 3.0443 \quad 30 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (8)$$

El ácido ascórbico se encuentra principalmente en la pulpa de la fruta, la cual a su vez está protegida por la piel lipídica que absorbe la radiación; de esta forma la fruta no presentaría pérdidas del ácido ascórbico por exposición a lámparas fluorescentes de altas o bajas intensidades.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la uchuva el contenido de ácido ascórbico sigue una cinética de orden uno; sin embargo, el periodo o estado de maduración es un parámetro muy importante en el momento de evaluar el efecto de variables externas en las frutas, puesto que, en ese periodo, la biosíntesis de vitamina es acelerada por efecto de la temperatura hasta alcanzar los niveles promedios de ácido en la uchuva. De acuerdo con este comportamiento, el ácido ascórbico presenta un tiempo de vida media de 32.1 día, entre 4 y 10 °C.

Las ecuaciones de velocidad confirman que la radiación fluorescente de baja y alta iluminancia (5000 y 15000 lx) no afecta el contenido de ácido ascórbico en la uchuva; el ácido ascórbico, por lo que la incidencia de la radiación en la disponibilidad de ácido en la fruta es mínima.

La energía de activación para la reacción de degradación por efecto de la temperatura para el ácido ascórbico fue de 34.56 kJ/mol, este valor indica que el ácido ascórbico es más sensible a los cambios de temperatura, razón por la cual el tiempo de vida media es menor.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] OSUNA, M. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 46, 5093 – 5096. 1998.
- [2] JOHNSTON, C. *Journal American Dietetic.*, 102 – 104, 2002.
- [3] NÍSPERO, C. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 40, 1992.
- [4] DEL CARO, A. y PIGA, A. *Food Chemistry*, 84, 99 – 105, 2004.
- [5] MORTON, J. *Fruits of warm climates.*, 430 – 434, 2004.
- [6] METHAKHUP, S. *Food Science and Technology*, 38, 579 – 587, 2005.
- [7] STEINFELD, J. *Chemical Kinetics and Dynamics*, I, 2 – 16, 1996.
- [8] WOGON, W. *Pure and Applied Chemistry*, 74, 1397 - 1408. 2002.
- [9] TRAN, M. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5, 495 – 502, 2004.

- [10] Universidad Nacional de Colombia. *Producción, Poscosecha y Exportación de la Uchuva*, 87, 112. 2000.
- [11] TANNENBAUM, S. *Food Chemistry*. In: Fenema, 477 - 544, 1976.
- [12] VIEIRA, M. *Journal of Food Engineering.*, 43, 1 – 7, 2000.
- [13] GREGORY, J. *Food Chemistry.*, 1, 59 – 568, 1996.
- [14] MORENO, M. *Revista Facultad de Agronomía.*, 20, 232 – 237, 2003.
- [15] VILLOTA, R. y Hawkes, J. *Handbook of Food Engineering*. 1992.