

DOI:10.18684/BSAA(14)126-134

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE *TRANS*- β -CAROTENO EN UCHUVA

KINETIC STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF *TRANS*- β -CAROTENE IN CAPE GOOSEBERRY

ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA *TRANS*- β -CAROTENO EM UCHUVA

TANIA MILENA GUTIÉRREZ-VALENCIA^{1*}, OLGA LUCÍA HOYOS-SAAVEDRA², GERMÁN CUERVO-OCHOA³

RESUMEN

Se evaluó el efecto de la temperatura sobre el contenido de *trans*- β -caroteno (caroteno), como factor de calidad, en uchuva (*Physalis peruviana* L.). Las muestras de uchuva fueron almacenadas en incubadoras a temperaturas entre 4,0 y 40,0 \pm 0,1°C por espacio de 15 a 18 días, durante los cuales se realizó el seguimiento del contenido de caroteno. A partir de la información obtenida por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) con detección por ultravioleta-visible, se determinaron los parámetros cinéticos: orden de reacción (n), constante de velocidad (k), tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y energía de activación (E_a). El modelo aplicado permitió establecer que en la uchuva, la degradación del caroteno, por efecto de la temperatura, presentó una cinética de primer orden, una energía de activación de $22,91 \pm 1,25$ kJ/mol y un tiempo de vida media del caroteno de 57,8 días a $4,0 \pm 0,1$ °C. El fenómeno de la carotenogénesis fue observado en la uchuva en la etapa pos-cosecha.

Recibido para evaluación: 5 de Mayo de 2015. **Aprobado para publicación:** 15 de Diciembre de 2015.

- 1 Universidad del Cauca, Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos, Departamento de Química. Doctora en Ciencias Químicas. Popayán, Colombia.
- 2 Universidad del Cauca, Grupo de Investigación Química de Productos Naturales. Departamento de Química. Doctora en Ciencias Químicas. Popayán, Colombia.
- 3 Universidad del Cauca, Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos, Departamento de Química. Doctor en Ciencias Químicas. Popayán, Colombia.

Correspondencia: tgutierrez@unicauca.edu.co

ABSTRACT

*This work evaluated the effect of temperature on trans- β -carotene (carotene) content, as quality factor, in Cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.). Samples of Cape gooseberry were stored in incubators at temperatures between 4,0 and 40,0 \pm 0,1°C for 15 to 18 days, during which the carotene content was monitored. From the information obtained through high-performance liquid chromatography (HPLC) with ultraviolet-visible detection, the kinetic parameters: reaction order (n), rate constant (k), half life time ($t_{1/2}$), and activation energy (E_a) were determined. The model applied permitted establishing that in Cape gooseberry carotene degradation, through the effect of temperature, follows first-order kinetics with activation energy of 22,91 \pm 1,25 kJ/mol and half life time of carotene of 57,8 days at 4,0 \pm 0,1°C. Carotenogenesis was observed at postharvest stage.*

RESUMO

*O efeito da temperatura sobre o teor de trans- β -caroteno (caroteno), como um factor de qualidade em uchuva (*Physalis peruviana* L.) foi avaliada. Uchuva amostras foram armazenadas numa incubadora a temperaturas entre 4,0 e 40,0 \pm 0,1°C durante 15 a 18 dias, período durante o qual a monitorização do conteúdo de caroteno foi realizado. A partir da informação obtida por meio de cromatografia líquida de alta rendimento (CLAR) com detecção no ultravioleta-visível, foram determinados os parâmetros cinéticos: ordem da reação (n), constante de velocidade (k), meia-vida ($t_{1/2}$) e energia de ativação (E_a). O modelo aplicado permite estabelecer, que Uchuva, degradação de caroteno, em efeito da temperatura segue uma cinética de primeira ordem; uma energia de ativação de 22,91 \pm 1,25 kJ/mol e uma meia vida de caroteno 57,8 dias a 4,0 \pm 0,1°C. O fenómeno da carotenogênese foi observada em uchuva em fase pós-colheita.*

INTRODUCCIÓN

Los problemas de calidad, almacenamiento y conservación de los alimentos se pueden abordar estudiando sus cambios físicos y químicos bajo condiciones controladas. Los modelos cinéticos comúnmente empleados en sistemas aislados simples, pueden aplicarse a matrices complejas, realizando los ajustes de variables que permitan predecir el tiempo de vida útil de un alimento bajo condiciones de almacenamiento.

La uchuva (*Physalis peruviana* L.), fruta típica de los Andes Suramericanos, actualmente es objeto de estudio por parte de varios investigadores desde el punto de vista agronómico, terapéutico y de la industria alimentaria [1, 2, 3]. Fruta con un alto potencial para el desarrollo de nuevos alimentos funcionales debido a sus propiedades nutricionales (en particular la pulpa contiene altos niveles de compuestos fenólicos, carotenoides, minerales, vitamina E y C) así como componentes biológicamente activos [3, 4]. Sin embargo, es necesario establecer un tiempo límite en el cual sus propiedades físicas y nutritivas permanecen estables o con pérdidas no significativas, durante la etapa de pos-cosecha.

PALABRAS CLAVE:

Tiempo de vida media, Energía de activación, Carotenogénesis, Fruta climatérica, *Physalis peruviana* L.

KEYWORDS:

Half life time, Activation energy, Carotenogenesis, Climacteric fruit, *Physalis peruviana* L.

PALAVRAS-CHAVE:

Meia-vida, Energia de activação, Carotenogênese, Fruto climatérico, *Physalis peruviana* L.

Uno de los parámetros asociados a la pérdida de calidad de los alimentos, es la disminución del contenido de vitaminas; por ejemplo el *trans*- β -caroteno (caroteno), compuesto que pertenece al grupo de los carotenoides responsables de la coloración de un gran número de frutas y vegetales, es considerado un factor de calidad, puesto que es una sustancia que sufre degradación bajo diferentes condiciones ambientales (radiación, temperatura, concentración de oxígeno, iones metálicos, etc.) [5] y su disponibilidad en determinado alimento es índice de la vida útil dentro de procesos de almacenamiento o tratamiento. Para la estimación de la vida útil de un alimento, es posible aplicar el modelo de Arrhenius [6] en el cual se evalúa el efecto de la temperatura sobre la velocidad de degradación de las características deseables en los alimentos. Estas características deseables tienen que ver con el contenido de vitaminas en el caso de la uchuva.

Los parámetros cinéticos: Orden de reacción (n), Constante de velocidad (k) y Energía de Activación (E_a), son determinados en el transcurso de todo estudio de vida útil, puesto que indican la dependencia de la concentración de la sustancia de interés con la temperatura y el tiempo. Para determinar experimentalmente el valor de k , n y E_a , pueden aplicarse diversos métodos estadísticos. Dolan [7], propone la estimación de parámetros cinéticos en alimentos utilizando modelos para procesos no isotérmicos; estos métodos tienen como ventaja la precisión en la determinación del valor de k ; sin embargo, es más costoso en comparación con los métodos convencionales.

Otras investigaciones realizadas por Pinheiro *et al.*, (2013) [8] aplican la ley de Arrhenius como herramienta convencional y sencilla. Con los parámetros cinéticos obtenidos a nivel experimental, puede determinarse el tiempo necesario para que ocurra una disminución de la característica deseada.

Otra forma de estimar la pérdida de calidad de un alimento es mediante la aplicación del método de Bigelow, descrito por Blasco *et al.*, (2004) [9], el cual relaciona el factor de calidad con el tiempo de análisis, como se describe en la ecuación 1:

$$\text{Log} \frac{C}{C_0} = -\frac{1}{D_T} t \quad (\text{Ec.1})$$

En este modelo, el inverso de la pendiente permite determinar el coeficiente de reducción decimal (D_T);

D_T es el tiempo requerido para reducir el factor de calidad a un décimo de su valor inicial ($t = 0$) a una temperatura constante. C_0 es la concentración inicial del caroteno en la fruta y C es la concentración de caroteno a un tiempo t .

La degradación de caroteno ha sido ampliamente estudiada en alimentos como tomates, piñón y papaya entre otras [10, 11, 12], en las cuales se encontró que el mutacromo es la especie más abundante generada por efecto de la temperatura y la radiación. Así mismo, en la papaya [12] se observó el decaimiento del caroteno en el tiempo, siguiendo una cinética de primer orden de reacción y una constante de velocidad de 0,016 días⁻¹; a los 40 días el contenido de carotenoides disminuyó al 50% y a los 90 días al 24%.

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la temperatura sobre el contenido de caroteno en la etapa de pos-cosecha de la fruta uchuva (*Physalis peruviana L.*); para ello, se determinaron los parámetros cinéticos: orden de reacción, constante de velocidad, energía de activación y el tiempo de vida media, de acuerdo con los modelos cinéticos de Arrhenius y Bigelow.

MÉTODO

Materiales y reactivos

El *trans*- β -caroteno (caroteno) fue adquirido en Sigma Chemical Co. al 99,99%. Todos los disolventes para la estandarización de la metodología cromatográfica fueron grado CLAR: Acetonitrilo (ACS Merck EM Science, 99,7% min), Metanol (Fischer, ChemAlert, 99,9%) e Isopropanol (Merck >99,9%).

Para la extracción de caroteno se empleó: éter de petróleo (Fischer ChemAlert) sulfato de sodio anhidro (Carlo Erba, RPE 99,0%) y acetona (grado analítico, ACS Merck EM Science, 99,5% min). Además de un rotaevaporador Heidolph Laborota 4001, balanza analítica Precisa XT 220 A (0,0001 g), licuadora Ozterizer, minivap-Supelco con nitrógeno.

Para someter las muestras de uchuva a diferentes temperaturas se empleó un conjunto de incubadoras: Precision 815, Thermolyne TZN4S Series, Fischer Scientific Isotemp, Incubator Modelo 516 D, las cuales fueron calibradas con el controlador de temperatura Barnant 230 V Model, termocupla tipo K.

Recolección de las muestras de uchuva

Las muestras de uchuva para los análisis, fueron recolectadas en el cabildo El Cacique ubicado a 3.128 msnm, (GPS Map 330 Megellan), el cual pertenece al resguardo indígena de Guambia en Silvia, Departamento del Cauca, Colombia. Se tomó una muestra compuesta de frutos provenientes de 500 plantas seleccionadas aleatoriamente (6 bayas por planta) de 7 meses de edad. El muestreo se repitió tres veces bajo las mismas condiciones. Las uchuvas recolectadas con cáliz de color amarillo se cortaron con tijeras, realizando corte transversal del pedúnculo. La metodología de selección de la uchuva se realizó teniendo en cuenta la Norma Colombiana de Calidad NTC 4580 [13].

Extracción de caroteno de la uchuva

Para la optimización de la metodología de extracción del caroteno a partir de la uchuva, se realizaron ensayos preliminares con un tamaño de muestra entre 2,6000 y 2,8000 g. La extracción del caroteno a partir de la uchuva se llevó a cabo por triplicado mediante una extracción sólido-líquido de la muestra con 10,0 mL de acetona, seguido de una extracción líquido-líquido con 10,0 mL de éter etílico y posterior filtración con lecho de sulfato de sodio anhidro. El extracto fue concentrado y llevado a sequedad con nitrógeno, luego fue re-disuelto con 1,0 mL de acetonitrilo y finalmente inyectado al cromatógrafo de líquidos, por triplicado.

Determinación de caroteno por CLAR

Para el seguimiento de la variación del contenido de caroteno en la uchuva, por efecto de la temperatura, se realizó su determinación y cuantificación mediante cromatografía líquida de alta resolución (CLAR), empleando un cromatógrafo de líquidos HP 1100 series, con desgasificador G1322A, bomba cuaternaria G1311A, detector UV-Vis G1314A, columna Hypersil ODS C₁₈-5 $\mu\text{m} \times 4,0 \times 250$ mm. Inyector manual Rheodyne modelo 7725i con un bucle de 20 μL .

El caroteno fue cuantificado por curva de calibración con patrón externo empleando soluciones estándar entre 0,20 y 1,00 mg L^{-1} en acetonitrilo, las soluciones patrón fueron almacenadas a 4,0°C en ausencia de radiación. Las condiciones cromatográficas de elución fueron: fase móvil isopropanol:acetonitrilo (60:40 v/v) modo isocrático, flujo de 0,8 mL/min y detección a una longitud de onda de 455 nm. La ecuación de la

recta obtenida por mínimos cuadrados y ajuste de regresión (*Statgraphics Centurion XVI.I*) fue:

$$Y = 217,303 X - 20,462 \text{ y } R^2 = 0.993.$$

El análisis de áreas vs concentración fue llevado a cabo por el software de Agilent HPLC ChemStation. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) experimentales del caroteno fueron determinados para una relación señal/ruido de 3 y 10 respectivamente. El LD para el caroteno por CLAR fue de 0,056 $\mu\text{g L}^{-1}$ y el LC fue de 0,0137 mg L^{-1} .

Efecto de la temperatura sobre el contenido de caroteno en la uchuva

A partir de la muestra compuesta de uchuva, se realizó una selección de acuerdo al calibre (1,8 a 2,0 cm de diámetro) y al color de los frutos con el fin de garantizar homogeneidad en su tamaño y en su estado de maduración, siguiendo los lineamientos de la NTC 4580. Las bayas fueron despojadas de sus cáliz y organizadas en paneles cuadrículados de acero inoxidable, para introducir las en las diferentes incubadoras.

Las muestras de uchuva fueron almacenadas por espacio de 18 días a 4,0°C y 10,0°C y a 20,0, 30,0 y 40,0°C por 15 días, durante los cuales se tomaron muestras (cada 6 horas) de diferentes puntos de la cuadrícula (centro, esquinas y bordes) para realizar por triplicado la correspondiente extracción y posterior inyección al cromatógrafo de líquidos.

Determinación de parámetros cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos: n , k y E_a se realizó empleando la representación gráfica que relaciona la concentración del caroteno en función del tiempo. La integral de la ley de velocidad describe la forma de la curva, ecuación 2:

$$-\frac{dC}{dt} = k (A_i, E_j) \tag{Ec.2}$$

A_i : Representa la concentración de los reactantes, catalizadores inorgánicos, enzimas, pH, actividad del agua (a_w) o bien la población microbiana.

E_j : Comprende temperatura, humedad relativa, presión parcial y total de los diferentes gases e influencia de factores mecánicos como la luz.

C : Se define como la característica deseable de calidad (el signo negativo indica la velocidad de pérdida).

La ecuación 3 representa el resultado de la integración de la ecuación 2.

$$\ln C = \ln C_0 - k_z t \quad (\text{Ec.3})$$

Ecuación integrada de primer orden

En la ecuación 3, C es el valor de la concentración de caroteno al tiempo t , k_z es la constante de velocidad de primer orden (1/s). A su vez, E_a fue determinada por el modelo de Arrhenius [8], donde la pendiente de la recta entre $\ln k$ vs el inverso de la temperatura, corresponde a E_a , ecuación 4.

$$k = k_c \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec.4})$$

k : Es la constante de velocidad.

k_c : Es la constante pre-exponencial.

E_a : Es la barrera energética que C necesita sobrepasar para generar los productos de degradación (denominada energía de activación).

R : Es la constante de los gases.

T : Es la temperatura absoluta.

Se utilizó el método de mínimos cuadrados para estimar la correspondencia lineal entre la concentración del caroteno y el tiempo de almacenamiento a una determinada temperatura, empleando un diseño experimental de un factor a la vez (variación de la temperatura manteniendo constante los demás factores). El comportamiento observado se comparó experimentalmente con el que predice el modelo cinético aplicado.

Análisis estadístico

El coeficiente de determinación (R^2), la regresión lineal, la pendiente e intercepto de las curvas de los modelos cinéticos fueron obtenidos usando Microsoft Excel 2010 y Statgraphics Centurion XVI.I. Todos los análisis fueron llevados a cabo tres veces para cada uno de los tres muestreos. Nueve datos fueron recolectados para cada temperatura de estudio y su dispersión fue expresada en términos de la desviación estándar (\pm D.S).

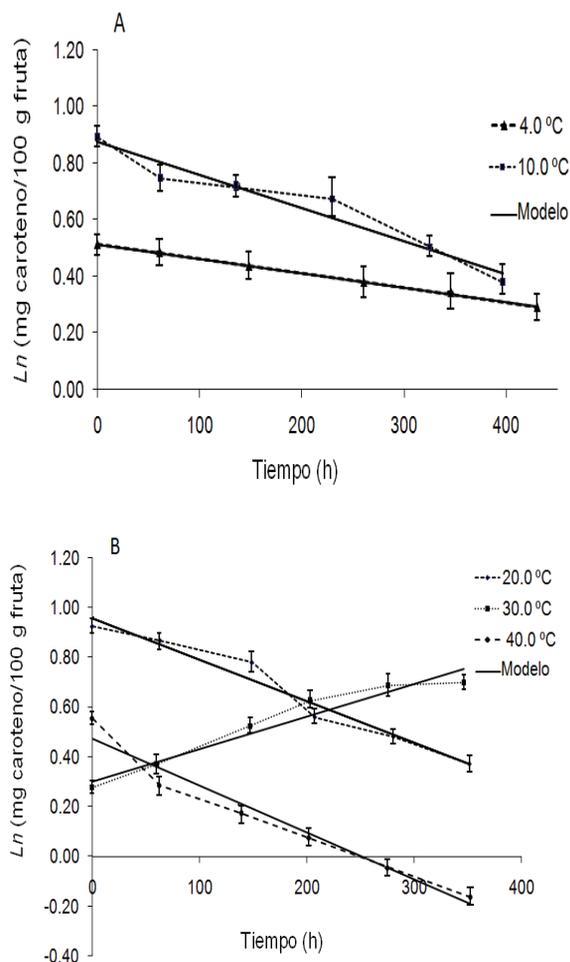
Pruebas de significancia fueron realizadas mediante análisis de varianza de una sola vía, empleando la prueba de rangos múltiples de Duncan. Un nivel de $p < 0,05$ fue usado como criterio para determinar las diferencias estadísticas.

RESULTADOS

Efecto de la temperatura sobre el contenido de caroteno en la uchuva

La figura 1 A y B muestra la variación de la concentración del caroteno presente en la uchuva cuando las muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas; en general, la reacción del caroteno sigue una cinética de primer orden, de acuerdo con la ecuación 3.

Figura 1. Efecto de la temperatura sobre el contenido de caroteno en uchuva: **A** 4,0 y 10,0°C. **B** 20,0, 30,0 y 40,0°C.



En el cuadro 1 se presentan los valores de las constantes de velocidad (k) a las temperaturas de estudio, los cuadrados de los coeficientes de determinación R^2 y los valores de $\text{Ln}C_0$. Puede observarse que existe un marcado efecto de la temperatura

Cuadro 1. Ley de velocidad para el caroteno en la uchuva a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	R^2	$(k \pm \text{D.S.}) \times 10^{-4}$ (h^{-1})	$\text{Ln}C_0$
4,0	0,9999	$-5,0 \pm 0,4$	0,5134
10,0	0,9640	$-12,0 \pm 2,2$	0,8742
20,0	0,9875	$-17,0 \pm 1,6$	0,9564
30,0	0,9865	$13,0 \pm 1,8$	0,3011
40,0	0,9971	$-19,0 \pm 3,1$	0,4734

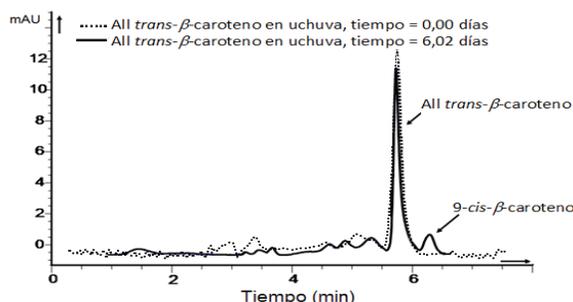
^a Los valores obtenidos corresponden a un mínimo de 9 datos experimentales, D.S: desviación estándar.

sobre el valor de la constante de velocidad, puesto que a 4,0 y a 10,0°C, los valores de k son significativamente diferentes ($-5,00 \times 10^{-4}$ y $-1,20 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ respectivamente), $p < 0,05$, esto supone una transformación rápida del caroteno hacia sus productos de degradación a 10,0°C.

Resultados de otros estudios [14] indican cinéticas de primer orden para la degradación de los carotenoides o del caroteno en *Carica papaya L.* y *Capsicum annuum L.*, y los valores de k evaluados a temperaturas entre 5,0 y 90,0°C oscilaron entre $-6,67 \times 10^{-4}$ y $-0,408 \text{ h}^{-1}$.

Adicionalmente, se sabe que la isomerización del caroteno es tal vez una de las primeras etapas que se llevan a cabo en los procesos de tratamiento térmico. Lo anterior concuerda con los resultados encontrados para la uchuva almacenada a 4,0°C, la aparición del

Figura 2. Cromatogramas CLAR del caroteno en uchuva a 4,0°C con: - - - - $t = 0,00$ y — $t = 6,02$ días.



isómero 9-*cis*- β -caroteno, fue confirmada mediante espectroscopía UV-Vis.

La formación del isómero 9-*cis*- β -caroteno fue confirmada también mediante cromatografía líquida de alta resolución. En el cromatograma de la figura 2 se observa la aparición del pico cromatográfico del 9-*cis*- β -caroteno a un tiempo de retención (t_r) de 6,34 min., el cual estaba ausente en las muestras de uchuva estudiadas a tiempo cero

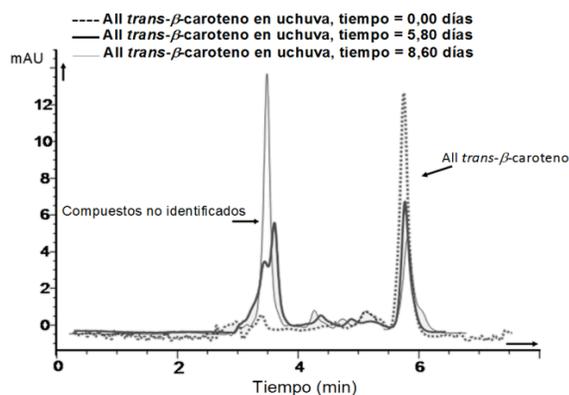
A 10,0°C se presenta un incremento en la velocidad de reacción además del número de isómeros y otros productos no identificados. A 20,0°C la constante de velocidad presentó un valor de $-1,70 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, este valor no representa un incremento significativo respecto al valor de la constante de velocidad a 10,0°C ($p > 0,05$).

A 30,0°C se observaron cambios en el color de la fruta y la textura firme de la cáscara se ve alterada por la pérdida de agua que ocasiona la deformación de la cubierta del material. Adicionalmente, el contenido de caroteno se incrementa desde 1,32 mg ($\pm 0,22$) hasta alcanzar un valor promedio de 2,01 mg ($\pm 0,18$) por cada 100 g de muestra comestible, lo cual representa un incremento de 52,27% de caroteno. La reacción de síntesis de caroteno a 30,0°C sigue una cinética de primer orden (figura 1B). Lo anterior es evidencia de que el proceso de maduración de la uchuva continúa en la etapa pos-cosecha a 30,0°C ($k = 1,30 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ cuadro 1); este fenómeno de biosíntesis en frutas, conocido como carotenogénesis, es objeto de estudio por parte de varios investigadores [15]; y es atribuido a varios factores, como la variedad genética, estado de maduración, etc.; por ejemplo, en papaya roja los niveles de carotenos pueden aumentar de tres a cuatro veces durante su almacenamiento.

A pesar de que en los procesos de selección y clasificación de los frutos se tuvo en cuenta la NTC 4580, se observó que el estado de maduración tiene un efecto relativamente grande sobre la reacción de generación de caroteno en la etapa pos-cosecha; esta reacción es favorecida por la temperatura y tiene mayor incidencia en los frutos menos maduros.

A 40,0°C el valor de k fue de $-1,90 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$; indicando una mayor tendencia hacia el proceso de degradación del caroteno en comparación con su biosíntesis a esa temperatura. La figura 3 presenta los cromatogramas obtenidos de los extractos de carotenos a partir de muestras de uchuva almacenadas a 40,0°C durante tiempos diferentes. Se evidencia en la figura

Figura 3. Cromatogramas CLAR del caroteno en uchuva a 40,0°C, después de -5,80 y -8,60 días de almacenamiento.



3 que la disminución de la concentración de caroteno está directamente relacionada con la aparición de otras sustancias que presentan t_r menores que el mismo caroteno, lo cual supone el rompimiento de la cadena de isoprenoide, dando origen a derivados de mayor polaridad.

Reacciones del caroteno en alimentos

La uchuva puede considerarse climatérica por encima de cierto estado de maduración [15]. Este tipo de frutas se caracteriza por producir etileno en periodos pos-cosecha; sin embargo, la biosíntesis de otras sustancias consideradas como factores de calidad, (vitaminas entre otros), también se continúa presentando después de separar el fruto de la planta. Como ocurrió a 30,0°C, es posible que a 40,0°C también se presente el mismo fenómeno de carotenogénesis; sin embargo, a 40,0°C la cinética de reacción indica degradación predominante de primer orden hacia productos de isomerización.

En los modelos enzimáticos se considera el rompimiento catalítico de la cadena hidrocarbonada en diferentes puntos para generar compuestos tipo aldehído y cetona, entre otras sustancias. Estos productos aparecen a tiempos de retención t_r más cortos cuando se separan y eluyen cromatográficamente en una columna tipo C_{18} .

En el cromatograma de la figura 3, se observa que la señal a t_r 5,88 min correspondiente al caroteno disminuye ostensiblemente, evidenciando que la mayor parte del caroteno inicial presente en la uchuva, se ha degradado. Adicionalmente, la señal a t_r 3,54 min aumenta de intensidad, indicando la formación de una

sustancia cuya polaridad es mayor que la del caroteno, además de favorecerse su generación con el incremento de la temperatura.

Estimación de la vida media de caroteno en uchuva

Al aplicar el modelo de *Bigelow* (Ec.1) al comportamiento del caroteno en la uchuva se obtuvieron los resultados indicados en el cuadro 2. La disminución a un décimo del valor inicial de la concentración del caroteno a 4,0°C requiere de 208 días; lo anterior sugiere que, bajo esta condición de almacenamiento, los procesos oxidativos se realizan a baja velocidad. A 20,0 y 40,0°C, como es de esperarse, se acelera el decaimiento de la sustancia, aumentando la velocidad de las reacciones de oxidación.

Adicionalmente, a 40,0°C se afectan fuertemente otras características como el color, el tamaño y la textura de la fruta, disminuyendo su calidad en cuanto a su presentación y apariencia en tiempos ostensiblemente menores al D_T . El cálculo de D_T para 30,0°C no aplica debido al proceso de carotenogénesis que predomina en el sistema.

De otro lado, el periodo de *vida media* o de semirreacción ($t_{1/2}$) se define como el tiempo en el cual la concentración de la sustancia estudiada desciende a la mitad de su concentración inicial. Con base en lo anterior, se estimó el periodo de *vida media* del caroteno en la uchuva, teniendo en cuenta la cinética de primer orden, Ec.2 y 5.

A partir de la Ec. 2, se puede establecer el valor de C cuando $t = t_{1/2}$. Para $t_{1/2}$, $C = C_0/2$ y por tanto:

$$-\ln \frac{C_0/2}{C_0} = k \cdot t_{1/2} \quad (\text{Ec.5})$$

o lo que es igual: $0.693/k = t_{1/2}$

Cuadro 2. Valores de D_T del modelo de *Bigelow* y R^2 para el caroteno en uchuva a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	D_T (días)	R^2
4,0	208,33	0,995
10,0	83,33	0,959
20,0	59,52	0,964
40,0	42,08	0,950

Los valores de $t_{1/2}$ para el caroteno presente en la uchuva, se muestran en la cuadro 3.

Cuadro 3. Estimación de la vida media del caroteno en uchuva según Ec. 5.

Temperatura (°C)	$t_{1/2}$ horas (días)	E_a (kJ/mol \pm D.S) ^a
4,0	1386,3 (57,8)	22,91 \pm 1,25
10,0	577,6 (24,1)	
20,0	407,7 (17,0)	
40,0	364,8 (15,2)	

^a D.S: desviación estándar.

* A 30,0 °C no se estimó $t_{1/2}$ debido a la presencia del proceso de carotenogénesis.

A 40,0°C la concentración del caroteno decae a la mitad en 15,2 días, evidenciando una baja estabilidad del factor de calidad, por lo que el almacenamiento del fruto a esa temperatura no es recomendable.

Se midió el contenido de caroteno en muestras almacenadas a 40,0°C después de un tiempo de almacenamiento de 351,93 horas (14,7 días), obteniéndose un valor de 0,85 mg/100 g de uchuva. Cuando se reemplaza el valor de 351,93 horas en la ecuación 3, el valor teórico de la concentración de caroteno a ese tiempo es de 0,82 mg/100 g de uchuva. La diferencia poco significativa entre los valores experimental y teórico confirma la cinética de primer orden que predomina en la reacción de degradación del caroteno en la uchuva.

De otro lado, al aplicar el modelo de Arrhenius (Ecuación 4) al mismo sistema, se obtuvo una E_a de 22,91 \pm 1,25 kJ/mol, este valor es similar al reportado para otros tipos de alimentos (27,27 kJ/mol en puré de calabaza [16]), lo cual indica una barrera energética relativamente pequeña para la iniciación de las posibles reacciones de oxidación. Cuando los valores de la E_a son bajos, generalmente las reacciones son menos sensibles a los cambios de temperatura.

Al comparar el valor de la E_a para que inicie el proceso de degradación del ácido ascórbico en la uchuva (34,56 \pm 0,63 kJ/mol [17]) con el valor de E_a obtenido para la degradación de caroteno en la misma fruta bajo las mismas condiciones, podemos establecer que el ácido ascórbico presenta mayor sensibilidad a la temperatura de almacenamiento con respecto al caroteno.

El valor de la E_a para el caroteno es relativamente bajo al compararlo con los valores reportados [18] (40,0-84,20 kJ/mol) para otras frutas y vegetales entre 20 y 90°C. Lo anterior sugiere un efecto matriz más favorable para el caroteno en la uchuva.

CONCLUSIONES

En la uchuva, la degradación de *trans*- β -caroteno, sigue una cinética de primer orden por efecto de la temperatura a 4,0, 10,0, 20,0 y 40,0°C. Igualmente, se observó una cinética de primer orden para el fenómeno de la carotenogénesis a 30,0°C generado cuando la fruta no ha alcanzado el estado de completa maduración y la concentración de caroteno no ha llegado a su valor máximo.

Aplicando los modelos cinéticos convencionales, se determinó que a 4,0 \pm 0,1°C el tiempo de vida media del caroteno en la uchuva corresponde a 57,8 días. Claramente la matriz biológica aumenta la estabilidad de la provitamina frente a los factores externos de almacenamiento.

La energía de activación para la reacción de degradación para el *trans*- β -caroteno fue de 22,91 \pm 1,25 kJ/mol, este valor indica un bajo efecto de la temperatura, razón por la cual el tiempo de vida media del caroteno en uchuva es relativamente alto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al cabildo indígena El Cacique en el Resguardo de Guambía Silvia-Cauca por permiternos recolectar las muestras de uchuva y a la Universidad del Cauca por el apoyo logístico. G. Cuervo-Ochoa agradece a Colciencias por la ayuda económica para sus estudios de doctorado.

REFERENCIAS

- [1] DAZA, D.L., HERRERA, A.D., MURRILLO, E. y MÉDEZ, J.J. Evaluación de propiedades antioxidantes de parte comestible y no comestible de pitahaya, uchuva y mangostino. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 12, 2014, p. 98-105.
- [2] RAMÍREZ, F., FISCHER, G., DAVENPORT, T.L., PINZÓN, J.C.A. and ULRICH, C. Cape goosebe-

- rry (*Physalis peruviana* L.) phenology according to the BBCH phenological scale. *Scientia Horticulturae*, 162, 2013, p. 39-42.
- [3] VEGA-GÁLVEZ, A.A., LÓPEZ, J., TORRES-OSSANDÓN, M.J., GALOTTO, M.J., PUENTE-DÍAZ, L., QUISPE-FUENTES, I. and DI-SCALA, K. High hydrostatic pressure effect on chemical composition, color, phenolic acids and antioxidant capacity of Cape gooseberry pulp (*Physalis peruviana* L.). *Food Science and Technology*, 58, 2014, p. 519-526.
- [4] DKHIL, M.A., AL-QURAIHY, S., DIAB, M., OTHMAN, M.S., AREF, A.M. and MONEIM, A.E. The potential protective role of *Physalis peruviana* L. fruit in cadmium-induced hepatotoxicity and nephrotoxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 74, 2014, p. 98-106.
- [5] GONZÁLEZ-REZA, R.M., QUINTANA-GUERRERO, C., FLORES-MINUTTI, J.J., GUTIÉRREZ-CORTEZ, E. and ZAMBRANO-ZARAGOZA, M.L. Nanocapsules of β -carotene: Thermal degradation kinetics in a scraped surface heat exchanger (SSHE). *Food Science and Technology*, 60, 2015, p. 124-130.
- [6] LIU, X., JIANG, Y., SHEN, S., LUO, Y. and GAO, L. Comparison of Arrhenius model and artificial neuronal network for the quality prediction of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets during storage at different temperatures. *Food Science and Technology*, 60, 2015, p. 142-147.
- [7] DOLAN, K.D. Estimation of Kinetic Parameters for Nonisothermal Food Processes. *Journal of Food Science*, 68, 2003, p. 728-741.
- [8] PINHEIRO, J., ALEGRIA, C., ABREU, M., GONÇALVES, E.M. and SILVA, C.L. Kinetics of changes in the physical quality parameters of fresh tomato fruits (*Solanum lycopersicum*, cv. 'Zinac') during storage. *Journal of Food Engineering*, 114, 2013, p. 338-345.
- [9] BLASCO, R., ESTEVE, M., FRÍGOLA, A. and RODRIGO, M. Ascorbic acid degradation kinetics in mushrooms in a high-temperature short-time process controlled by a thermoresistometer. *Food Science and Technology*, 37, 2004, p.171-175.
- [10] SPADA, J.C., ZAPATA, C.P., FERREIRA-MARCZAKA, L.D. and TESSARO, I.C. Study on the stability of β -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch. *Carbohydrate Polymers*, 89, 2012, p. 1166-1173.
- [11] ZEB, A. Oxidation and formation of oxidation products of β -carotene at boiling temperature. *Chemistry and Physics of Lipids*, 165, 2012, p. 277-281.
- [12] MORENO, M., BELÉN, D. y TORREZ, V. Degradación cinética de carotenoides obtenidos de frutos de *Carica papaya* L. *Revista Facultad de Agronomía*, 20, 2003, p. 232-237.
- [13] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). NTC 4580: Frutas frescas. Uchuva. Especificaciones. Norma Técnica Colombiana. Bogotá (Colombia): 1999.
- [14] BREITENBACH, J., BAI, C., RIVERA, S.M., CANELA, R., CAPELL, T., CHRISTOU, P., ZHU, C. and SANDMANN, G. A novel carotenoid, 4-keto- β -carotene, as an unexpected by-product during genetic engineering of carotenogenesis in rice callus. *Phytochemistry*, 98, 2014, p. 85-91.
- [15] VALDENEGRO, M., FUENTES, L., HERRERA, R. and MOYA-LEÓN, M.A. Changes in antioxidant capacity during development and ripening of goldenberry (*Physalis peruviana* L.) fruit and in response to 1-methylcyclopropene treatment. *Postharvest Biology and Technology*, 67, 2012, p. 110-117.
- [16] DUTTA, D., DUTTA, A., RAYCHAUDHURI, U. and CHAKRABORTY, R. Rheological characteristics and thermal degradation kinetics of beta-carotene in pumpkin puree. *Journal of Food Engineering*, 76, 2006, 538-546.
- [17] GUTIÉRREZ, T., PÁEZ, M. y HOYOS, O. Seguimiento de la degradación térmica y lumínica del ácido ascórbico en uchuva (*Physalis peruviana* L.). *Scientia et Technica*, 33, 2007, p. 211-215.
- [18] URREA, D., EIM, V., ROSELLÓ, C. y SIMAL, S. Modelos cinéticos de degradación de carotenoides, polifenoles y actividad antioxidante durante el secado convectivo de zanahoria (*Daucus carota* V. *Nantesa*). *Alimentos Hoy*, 21, 2012, p. 68-102.