

Degradación cinética de carotenoides obtenidos de frutos de *Carica papaya* L.

Kinetic degradation of carotenoids from *Carica papaya* L. fruits.

M. J. Moreno Alvarez^{1,2}, D. R. Belén Camacho¹, V. Torrez¹

Resumen

Se evaluó la degradación de carotenoides extraídos de frutos de lechosa (*Carica papaya* L.). Los pigmentos previamente separados y liofilizados fueron almacenados en la oscuridad. Se midió su absorbancia a 440 nm, cada 15 días. Se determinó el orden de reacción, tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y constante de velocidad de degradación (k). La degradación de los carotenoides siguió una cinética de primer orden. El producto liofilizado presentó $t_{1/2}$: 43,3 días y k: 0,0160 días⁻¹. Bajo estas condiciones experimentales los carotenoides tardaron 250 días en degradarse por completo.

Palabras clave: *Carica papaya* L., carotenoides, cinética, degradación, liofilización.

Abstract

Degradation of carotenoids from *Carica papaya* L. fruits was evaluated. Pigments previously extracted from the fruit, were lyophilized, stored in the dark and monitored spectrophotometrically by absorbance at 440 nm, over intervals of 15 days. Reaction order, half-life ($t_{1/2}$) and constant degradation rate (k) were determined. Reactions followed a first order kinetic model. The lyophilized product presented $t_{1/2}$: 43.3 days and k: 0.0160 days⁻¹. Under these experimental conditions the carotenoid concentrations will be zero at 250 days.

Key words: *Carica papaya* L., carotenoids, kinetics, degradation, lyophilization.

Recibido el 3-9-2001 ● Aceptado el 2-9-2002

1 Universidad Simón Rodríguez, Laboratorio de Biomoléculas, núcleo Canoabo, estado Carabobo, Vía Carretera Urama, Sector Los naranjos, República Bolivariana de Venezuela. E-mail: morenoalvarez@Latinmail.com y/o morenoalvarez@Hotmail.com

2 A quien debe dirigirse correspondencia

Introducción

Los carotenoides son hidrocarburos polienicos, formados básicamente de ocho unidades isoprenicas enlazadas de tal manera que éstas se encuentran invertidas en el centro de la molécula, los dos grupos metilo centrales están en posición 1,6, mientras que el resto de los grupos metilos se encuentran en posición 1,5 (11, 24).

Se ha demostrado que el consumo de carotenoides esta ligado substancialmente a la disminución de la incidencia de cáncer (14). Además, representan una fuente de provitamina A, no son tóxicos y presentan en la célula actividad antioxidante, participan en la desactivación de radicales libres producidos en el metabolismo celular, imparten los colores amarillos y rojos de las plantas y animales (5, 6, 20, 24).

Algunas de las propiedades físicas y químicas más importantes de

los carotenoides son las siguientes: solubles en lípidos y solventes no polares, se extraen fácilmente con solventes no polares, son sensibles a la luz y oxígeno, su degradación se acelera por los radicales libres que se forman en la oxidación lipídica. (5, 6, 10, 18, 20). Debido a su cadena poliénica presentan importante inestabilidad química, susceptibilidad a la oxidación e isomerización geométrica. Razón por lo cual es necesario la búsqueda de procesos que aumenten su vida util.

El objetivo de esta investigación fue el de evaluar mediante un estudio cinético (constante de velocidad k, tiempo de vida medio y orden de reacción) la perdida de carotenoides totales liofilizados, obtenidos mediante remoción con solventes orgánicos del pericarpio de frutos de lechosa *Carica papaya* L. tipo Cartagena.

Materiales y métodos

Pasos preliminares

Se seleccionó, siguiendo los criterios de Torrez *et al.* (21), un lote de cinco frutos con un peso promedio de 7,3 kg de lechosa *Carica papaya* L. del tipo Cartagena procedentes de una plantilla agrícola ubicada, en el municipio Canoabo, estado Carabobo, Venezuela (cosecha enero-febrero 1999) y se almacenaron a $25,0 \pm 0,1$ °C y una humedad relativa de 80,0% hasta alcanzar madurez de consumo (16). Los pericarpios removidos manualmente se sometieron a un proceso de extracción de carotenoides mediante marcha de

separación con solventes orgánicos según procedimiento establecido por Moreno-Alvarez *et al.*, (16). La relación peso de pericarpio/volumen de solvente fue de 1,00 g/100mL.

Liofilización de los extractos

La fase no polar previa decantación se liofilizó en un equipo piloto MLW LGA-05 Marca DIDACTA, según condiciones establecidas por Torrez *et al.*, (21). Los volúmenes utilizados de extractos fue de 25 mL por triplicado. Las muestras liofilizadas se almacenaron a 25C° y pH 6,0 en completa oscuridad hasta su evaluación.

Evaluación de los extractos concentrados

Los extractos concentrados se resuspendieron con un volumen de 10 mL de n-hexano y diluidos en el mismo solvente a una relación 1/10 mL para determinar absorbancia a 440 nm, mediante spectronic 20 marca Baush & Lomb, según procedimiento establecido por Moreno-Alvarez *et al.* (16). La cuantificación del contenido de carotenoides totales se efectuó por triplicado mediante curva patrón de β -caroteno (Sigma St. Louis, Mo, USA), ajustada mediante regresión lineal: $Y: 0,022 + 28,138 X R^2 : 0,997$. Los extractos concentrados en el tiempo cero fueron evaluados mediante

espectro visible (360-580 nm). Cada evaluación se efectuó por triplicado.

Cinética degradativa

La degradación de los pigmentos se determinó midiendo la absorbancia a 440 nm, a los 0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 días. Acorde con los criterios establecidos por Cantillo *et al.* (7), se determinó orden de la reacción, tiempo de vida medio ($t_{1/2}$) y constante de velocidad (k).

Análisis estadístico

El modelo estadístico fue totalmente aleatorizado. Para el ajuste de los modelos estadísticos considerados se evaluó a través de análisis de los residuos y análisis de varianza (25).

Resultados y discusión

La figura 1 representa el espectro de absorción visible de los pigmentos extraídos del pericarpio de los frutos de *C. papaya* en n-hexano en tiempo cero. Se observa máxima absorbancia

a 440 nm característico de carotenoides totales (9, 12). La proporción inicial de carotenoides en el pericarpio fue 2,29 mg CT/kg.

En la figura 2 se presentan los

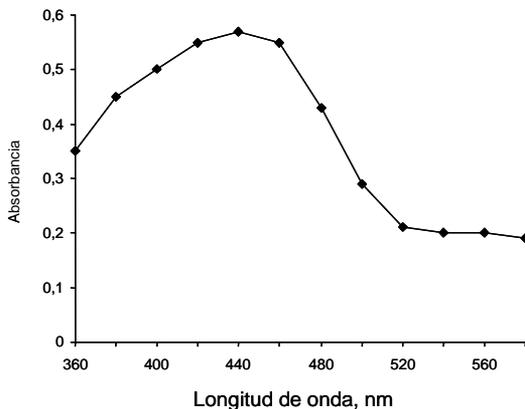


Figura 1. Espectro visible de carotenoides totales de *C. papaya* L. Tipo Cartagena

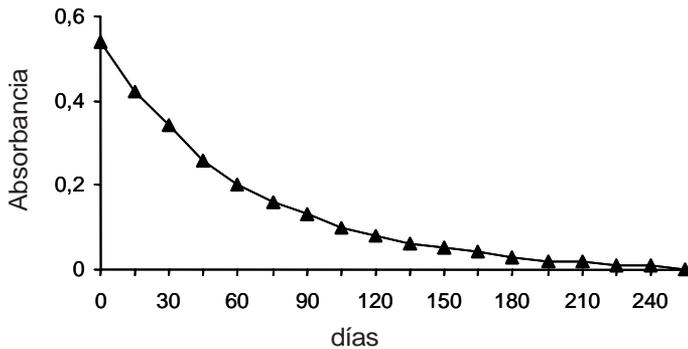


Figura 2. Degradación de carotenoides de *C. papaya* L. Tipo Cartagena

cambios en la concentración de los carotenoides totales liofilizados, durante el almacenamiento en la oscuridad.

El producto liofilizado mostró una degradación del 50% a los 40 días del almacenamiento, mientras que al final del estudio (90 días) se degradó un 76% de los pigmentos inicialmente evaluados. Esta degradación ha sido descrito por otros autores (1, 8). Así, Arya *et al.* (23) evaluaron la estabilidad de los carotenoides totales de frutos liofilizados de *C. papaya*, observando un menor deterioro que el descrito en esta investigación. Estas diferencias están asociadas a disminución de la oxidación por inactivación de enzimas productos del escaldado o tratamientos

previos con antioxidantes.

La degradación de los carotenoides totales liofilizados extraídos del pericarpio de la lechosa siguió una cinética de primer orden. Este comportamiento también ha sido observado para carotenoides totales obtenidos de diferentes fuentes (1, 8, 23). Los datos obtenidos se ajustaron al siguiente modelo estadístico:

$$A = 0,54 e^{-0,0160t}; R^2: 0,996$$

donde *t* es el tiempo de almacenamiento en días, y *A* es la absorbancia de los extractos al tiempo *t*.

En el cuadro 1 se presentan los valores de velocidad (*k*) y de vida media de la cinética evaluada. La constante de velocidad obtenida ($0,0160 \text{ días}^{-1} = 6,67 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) fue infe-

Cuadro 1. Constante de velocidad y vida media para la degradación de carotenoides totales obtenidos del pericarpio de *Carica papaya* L. tipo Cartagena¹

Constante de velocidad, <i>k</i> días ⁻¹	Vida media (días)
0,0160 ± 0,004	43,3 ± 0,9

¹ Valores promedios (n: 21); Intervalo de confianza (± t s/vn) P<0,05

rior a los valores obtenidos por Anguelova y Warthesen (1) en la degradación de carotenoides a 60 y 37°C, lo cual permite inferir que la liofilización favorece la estabilidad química de los pigmentos presentes.

Entre los factores involucrados en el deterioro de los carotenoides se han señalado: la temperatura de almacenamiento y procesamiento, contenido de humedad y actividad de agua, contenido graso, presencia de iniciadores de radicales libres y la luz (8, 17, 22, 23). A pesar de que los procesos liofilización se efectúan a temperaturas y presiones bajas, algunos autores señalan deterioro

progresivo de los carotenoides. A este respecto Kon y Shimba (13) y Arya *et al.* (3) describen este efecto en muestras de calabaza y lechosa liofilizada respectivamente. Similares resultados fueron obtenidos en esta investigación. En la figura 2, se establece que son necesarios 42 días para que se degrade el 50% de los carotenoides presentes. Al comparar el valor estimado (43,3 días) se evidencia una diferencia del 3%, lo cual está dentro del rango de error establecido por el modelo estadístico (5%). El modelo da un $t_{1/2} = 43,3$ días, por lo que se estima que la degradación total de los carotenoides tiene lugar en 250 días.

Conclusiones

La degradación de los carotenoides totales liofilizados obtenidos del pericarpio de lechosa estableció una cinética de primer orden ajustada a la expresión matemática $A = 0,54 e^{0,0160t}$. La constante de velocidad

fue de $0,0160 \text{ días}^{-1}$ lo cual representa una vida media de 43,3 días. Bajo las condiciones experimentales descritas se concluye que las muestras liofilizadas alcanzan el deterioro total a los 250 días.

Literatura citada

1. Anguelova, T. and Warthesen, J. 2000. Degradation of lycopene, a-carotene, and b-carotene during lipid peroxidation. *J. Food Sci.* 65: 71-75.
2. AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. Ass. Agric. Chem. 15 th. Washington, D.C.
3. Arya, S., Natesan, V., Parihar, D. B. y Vijayaraghavan K. 1979. Stability of carotenoids in dehydrated carrots. *J. Food Technol.* 14:579-586.
4. Arya, S., Natesan, V. and Vijayaraghavan, K. 1983. Stability of carotenoids in freeze dried papaya (*Carica papaya* L.). *J. Food Technol.* 18:177-181.
5. Bauernfeind, J.C. 1975. Carotenoids as food colors. *Food Technol.* 29:8-49.
6. Belitz, H. y Grosch, W. 1988. Química de los alimentos. Segunda edición. Ed. Acribia. España.
7. Cantillo, B., Fernández, T. y Núñez, M. 1994. Durabilidad de los Alimentos. Métodos de estimación. Ed. Instituto de la Investigación para la Industria Alimenticia. Cuba. 181p
8. Delgado-Vargas, F, Jiménez, A.R. and Paredes-López O. 2000. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins and betalains-characteristics, biosynthesis, processing and stability. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 40:173-289.

9. Durán, M. y Moreno-Alvarez, M.J. 2000. Evaluación de algunas mezclas de solvente en la extracción de carotenoides de tamarillo (*Cyphomandra betaceae* Sendt). *Cien. Tecnol Aliment.* 3:34-38
10. Emodi, A. 1978. Carotenoids; properties and applications. *Food Technol.* 32:38-32
- 11 Garrido, J. y Minguez, M. Pigmentos carotenoides. *Grasas y aceites.* 1983. 34:39-343.
12. Hernández, G. y Moreno-Alvarez, M.J. 2000. Efecto del secado y del ácido cítrico sobre la degradación de los carotenoides de tamarillo (*Cyphomandra betaceae* Sendt). *Cien. Tecnol. Aliment.* 2:228-233.
13. Kon, M. and Shimba, R. 1989. Changes in carotenoid composition during preparation and storage of frozen and freeze-dried squash. *Nippon Shokukin Kogyo Gakkashi.* 36: 619-624.
14. Kopas-Lane, L. M. and Warthesen, J.J. 1995. Carotenoid photostability in raw spinach and carrots during cold storage. *J. Food Sci.* 60:773-776.
15. Moreno-Alvarez, M.J., Gómez, C., Mendoza, J. y Belén, D. 1999a. Carotenoides totales en cáscaras de naranja *Citrus sinensis* L. Var. Valencia. *Revista Unellez de Ciencia y Tecnología.* 17:92-99.
16. Moreno-Alvarez, M.J., Graterol, L. Alvarado, J. 1999b. Carotenoides totales de algunos tipos de lechosa. *Revista Unellez de Ciencia y Tecnología* 17:100-107.
17. Nguyen, M.L. and Schwartz, S.J. 1999. Lycopene: chemical and biological properties. *Food Technol.* 53: 38-43.
18. Padrón, C. y Moreno-Alvarez, M.J. 1999. Extracción de colorantes de cáscaras de naranjas *Citrus sinensis* L.) por métodos no convencionales y su utilización para fortificar color en naranjadas. *Revista Unellez Ciencia y Tecnología.* 17: 125-140.
19. Rodríguez-Amaya, D. 1999. Carotenoides y preparación de alimentos: La retención de los carotenoides provitamina A en alimentos preparados, procesados y almacenados. Segunda edición. John Snow, Inc./OMNI Project, 1997.
20. Rouseff, R. and Nagy, S. 1994. Health and nutritional benefits of Citrus fruits components. *Food Technol.* 48:125-132.
21. Torrez, V., Avalo, B. y Moreno-Alvarez M.J. 2000. Estabilidad de carotenoides provenientes del pericarpio de lechosa *Carica papaya* L. sometidos a liofilización parcial. *Revista Unellez de Ciencia y Tecnología.* 18:12-22
22. Tsimidon, M. and Biliadesis, C.G. 1993. Stability of saffron pigments in aqueous extracts. *J. Food Sci.* 45:2890-2898.
23. Tsimidon, M. and Biliadesis, C.G. 1997. Kinetic studies of saffron (*Crocus sativus* L.) quality deterioration. *J. Agric Food Chem.* 45:2890-2898.
24. Sánchez, A., Flores-Cotera, L., Langley, E., Martín R., Maldonado, G. y Sánchez S. 1999. Carotenoides: estructuras, función, biosíntesis, regulación y aplicaciones. *Rev. Lat-Amer. Microbiol.* 41: 175-191.
25. SAS. 1990. SAS User's Guide: Statistics. Cary, N.C. SAS Institute.