

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

CARACTERIZACION DE JUGOS CITRICOS

ROBERTO OSCAR CRIVARO

1975

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-48011

Ampteatu

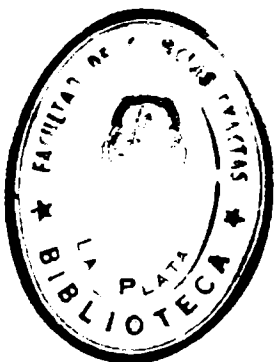
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

"CARACTERIZACION DE JUGOS CITRICOS"

NORBERTO OSCAR CRIVARO

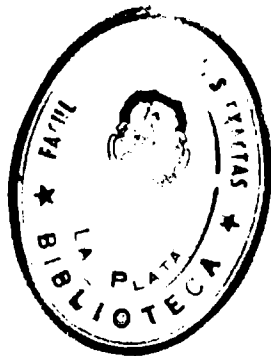
1975



A mi esposa

A mis hijos

A mi madre



Agradezco profundamente al Sr. Profesor Dr. Alfredo J. Bandoni por su alentadora dirección y preocupación, que unidas a su inquietud de transmitir sus sólidos conocimientos y experiencia y a su esfuerzo permanente, lograron que este trabajo pudiera concretarse; al Sr. Profesor Dr. Manuel G. Escalante por el asesoramiento, colaboración y estímulo brindados, y al Sr. Profesor Dr. Ovidio Valenciano por su constante apoyo moral.

Deseo también expresar mi agradecimiento al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, en particular a sus Estaciones Experimentales Regionales Agropecuarias de Concordia (Entre Ríos), Bella Vista (Corriente) y Famaillá (Tucumán), al Sr. Profesor de la Cátedra de Bromatología de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán, Dr. Hugo R. Marangón, y a la Dirección Nacional de Química, por las valiosas informaciones y muestras remitidas; al Centro de Estudios Superiores para el Procesamiento de la Información (CESPI) de la Universidad Nacional de La Plata por la colaboración prestada en todo el acceso matemático; a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por el instrumental facilitado, y a todos los que de una u otra forma hicieron posible la realización de este trabajo.

INTRODUCCION

Los jugos de frutos cítricos (sobre todo de naranja, limón, pomelo) han adquirido desde hace muchos años una importancia cada vez mayor, desde el punto de vista bromatológico, representando su comercialización una cifra muy interesante y su fiscalización analítica un problema no totalmente resuelto y en consecuencia, motivo de múltiples investigaciones científicas, sobre todo en el extranjero.

Las distintas especies de plantas, así como sus variedades, ofrecen composición química variada en el jugo de los frutos respectivos, no estando exenta la influencia de los suelos donde se cultivan, así como las infecciones que pueden sufrir por el ataque de distintos agentes microbianos.

Nos ha parecido que podía ser interesante el estudio de los jugos de naranja, limón y pomelo, con la idea de contribuir a conocer su composición química y la posible aplicación en el análisis con criterio bromatológico.

El Código Alimentario Argentino - Ley Nº 18.284 del 18 de julio de 1969, editado en 1971 - en el Capítulo XII, Bebidas hídricas, aguas y aguas gasificadas, inscribe con el título Jugos Vegetales los siguientes artículos que se relacionan con el tema que desarrollamos: art. 1040; art. 1058; art. 1059, y en particular el art. 1060 en el que puede observarse que las exigencias establecidas para los jugos cítricos pueden satisfacerse fácilmente por el agregado de sustancias extrañas a los mismos y de fácil acceso, dejando enmascaradas otras adulteraciones o falsificaciones.

Como puede deducirse de estas disposiciones, no se contempla la caracterización del origen natural de los jugos o de sus posibles adulteraciones o falsificaciones. Esto más la bibliografía consultada al respecto, nos indujo de dedicarnos a desarrollar un trabajo tendiente a contribuir al estudio de alguno de estos productos, tan divulgados en nuestro país y generadores de una gran industria.

Se analizó el jugo de frutos cítricos (naranja, limón y pomelo) correspondientes a la cosecha del año 1974 de las zonas citrícolas de Entre Ríos, Corrientes y Tucumán.

A través de un análisis de regresión múltiples del ácido málico, aminoácidos totales, polifenoles totales y compuestos carotenoides totales, se obtuvo una ecuación que puede utilizarse para determinar la autenticidad de los jugos en función de su contenido de ácido cítrico; o también determinar la proporción de jugo presente en productos comerciales como naranjadas, pomeladas, mermeladas cítricas, etc. De este modo, si el ácido cítrico titulado de un jugo difiere del valor calculado en un valor igual o mayor al porcentaje que indica la evaluación estadística de los datos, la muestra escapa a los límites aceptables, y por lo tanto, se considerará anormal.

Los métodos clásicos para caracterizar jugos cítricos han utilizado la determinación de sólidos solubles, azúcares reductores, ácido ascórbico, cenizas totales, peso específico, etc. (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9). Pero todos estos métodos tienen el inconveniente que cualquier patrón basado en tales análisis se invalida rápidamente, ya que los ingredientes son baratos y se consiguen fácilmente; en consecuencia esos métodos no son aptos para bebidas y productos cítricos manufacturados a los que se agrega azúcar, edulcorantes artificiales, colorantes, ácido ascórbico, glicocola y otras sustancias varias utilizadas actualmente.

Rolle y Vandercook demostraron que el jugo de limón de California-Arizona podía caracterizarse relacionando su contenido de ácido cítrico con las cantidades de ácido málico, aminoácidos totales (10) y polifenólicos totales (11) que se hallan naturalmente en el mismo, pero que un análisis múltiple regresivo de esos datos daba una estimación de su contenido de ácido cítrico (ácidos total titulable) que es mejor que la que se puede obtener del examen aislado de alguno de los constituyentes (12).

El acceso matemático utilizado (análisis de regresión múltiple) se aplica cada vez más en el campo de los alimentos, y es analizado por Mittler para productos crudos de tomate (13).

La validez de la fórmula parece no ser influenciada por diversas variables como tiempo de almacenamiento de los frutos, métodos de extracción del jugo (12), agregado de conservadores y tiempo de almacenamiento del jugo (14) (15).

En este trabajo se siguió básicamente el esquema que Rolle y Vandercook adoptaron para la caracterización del jugo de limón de California-Arizona (12), el que se amplió con la introducción de una nueva variable, la determinación de los compuestos carotenoides totales, no incluída hasta el presente en la ecuación.

Las muestras utilizadas se eligieron en virtud de la gran difusión que sus jugos tienen en nuestro medio, y de la certeza, surgida de la bibliografía consultada y de la indagación efectuada en los principales centros del país donde se realizan trabajos relacionados con el tema (INTA, INTI, Universidades Nacionales de Tucumán, Litoral, Cuyo, y Sur, y Dirección Nacional de Química) que no se realizaron ni realizan estudios de este tipo que apunten a la finalidad que se persigue aquí, y se seleccionaron de modo de incluir una variación lo más amplia posible en lo que se refiere a área de cultivo, condiciones de suelo, clima, estación, grado de maduración, etc. Las mismas pertenecen a las zonas citrícolas de Entre Ríos, Corrientes y Tucumán, y su recolección se efectuó durante los meses de marzo, abril, mayo, junio, julio y agosto de 1974, incluyendo sucesivamente muestras en estados inmadura, pre-maduro, maduro y sobremaduro.

Este trabajo consta de los siguientes capítulos:

- I-Determinación del Brix refractométrico.
- II-Determinación de ácido cítrico (acidez total titulable).
- III-Determinación de ácido málico.
- IV-Determinación de aminoácidos totales.
- V-Determinación de compuestos polifenólicos totales.
- VI-Determinación de compuestos carotenoides totales.
- VII-Obtención de la ecuación múltiple regresiva.

Se trabajó sobre 59 muestras de jugo de limón Génova (género y especie: Citrus limon (Linn.) Burm.; variedad: limonero Génova; portainjerto: Poncirus trifoliata); 62 muestras de jugo de naranja Parson Brown (género y especie: Citrus sinensis (Linn.) Osbeck; variedad: naranja Parson Brown; portainjerto: Poncirus trifoliata) y de naranja Hamlin (género y especie: Citrus sinensis (Linn.) Osbeck; variedad: naranja Hamlin; portainjerto: Poncirus trifoliata), y 56 muestras de jugo de pomelo Duncan (género y especie: Citrus paradisi Macf.; variedad: pomelo Duncan; portainjerto: Rugoso).

PLAN DE TRABAJO

I - REVISION BIBLIOGRAFICA

Se hará una revisión bibliográfica sobre los métodos de determinación de los ácidos cítrico y málico, aminoácidos totales, compuestos polifenólicos totales y compuestos carotenoides totales; sus correlaciones y variaciones fisiológicas.

II - MATERIAL Y METODOS

Procedencia de las muestras: se trabajará sobre frutos provenientes de las zonas citrícolas argentinas de Entre Ríos, Corrientes y Tucumán.

Fechas de recolección: se hará constar las fechas de recolección de las mismas.

Especies y variedades: se mencionarán las especies y variedades de los frutos cítricos a analizar.

Determinación del Brix refractométrico:

Aparatos: refractómetro de Abbe-Zeiss;
termostato Crudo Camaño;
lámpara de sodio.

Determinación de ácido cítrico:

Método: por titulación potenciométrica.

Aparatos: potenciómetro, L. Seibold W.I, tipo GNE.

Reactivos: solución de hidróxido de sodio 0,1000 N.

Cálculos: a) se utilizará la ecuación
$$V.N.100/m = mEq./100 \text{ ml.}$$

b) se efectuará cálculo estadístico.

Determinación de ácido málico:

Método: por conductimetría, previa separación por cromatografía en capa fina.

Aparatos: centrífuga Otto Hess;
equipo para cromatografía en capa fina 601,
Desaga GMBH, con aplicador de
espesor regulable;

estufa de secado;
equipo para determinar conductividad Philips
PW 9501, con celda Philips PW 9512/
/01;
equipo termostatizador Lauda, relay R 10
electronic;
potenciómetro, L. Seibold W.I, tipo GNE.

Reactivos: sílicagel G de Merck, seg. Stahl para cro-
matografía en capa fina;
etanol de 96°;
amoníaco al 25% V/V;
solución alcohólica de verde de bromocresol;
ácido málico, p.a. de Merk;
ácido cítrico, p.a. de Mallinkrodt;
ácido tartárico, p.a. de Merck;
ácido oxálico, p.a. de Baker Chemical Co.

Cálculos: a) por método gráfico se determinarán los
mEq./100 ml.
b) se efectuará cálculo estadístico.

Determinación de aminoácidos totales

Método: por titulación potenciométrica.
Aparatos: potenciómetro, L. Seibold W.I, tipo GNE.
Reactivos: solución de hidróxido de sodio 0,1000 N.
Cálculos: a) se utilizará la ecuación
$$V.N.100/m = \text{mEq.}/100 \text{ ml.}$$

b) se efectuará cálculo estadístico.

Determinación de compuestos polifenólicos totales

Método: por espectrofotometría.
Aparatos: espectrofotómetro registrador Beckman DK-2.
Reactivos: etanol absoluto.
Cálculos: a) por método gráfico se determinarán las
unidades de absorbancia;
b) se efectuará cálculo estadístico.

Determinación de compuestos carotenoideos totales

Método: por espectrofotometría.
Aparatos: centrífuga Otto Hess;
plancha de calentamiento eléctrica;
espectrofotómetro Beckman DK-2.
Reactivos: etanol absoluto;
acetona desecada;
hexano (p.eb. 60-70°);
metanol;

beta caroteno;
hidróxido de potasio metanólico al 40% P/V.

Cálculos: a) se utilizará la ecuación: $A_{436} \cdot f \cdot 100 / m = \text{mg de } \beta\text{-caroteno} / 100 \text{ ml.}$
b) se efectuará cálculo estadístico.

Cálculos

Se efectuará un análisis múltiple regresivo de los datos obtenidos, para correlacionar cada una de las variables entre sí.

III - RESULTADOS

- a) se analizarán las cantidades de ácido cítrico, sus fluctuaciones estacionales y su relación con los demás constituyentes determinados.
- b) Id. ácido málico.
- c) Id. aminoácidos totales.
- d) Id. compuestos polifenólicos totales.
- e) Id. compuestos carotenoideos totales.
- f) Se hará estudio estadístico y correlación de todos los datos obtenidos.

IV - CONCLUSIONES

V - BIBLIOGRAFIA

Se hará búsqueda bibliográfica de los temas enunciados en I-, haciendo constar nombres y apellido del autor, título del trabajo y publicación donde se encuentra el mismo.

I - DETERMINACION DEL BRIX REFRACTOMETRICO

Se efectuó la determinación de los sólidos solubles de los jugos (Brix refractométrico, sin corregir la acidez) como complemento del estudio, ya que resulta valiosa para poder establecer un mejor patrón de comparación para las otras variables.

Se usó un refractómetro de Abbe-Zeiss, un equipo regulador de temperatura Crudo Camaño y una lámpara de sodio. Su técnica es la siguiente: una gota de la muestra filtrada por papel se colocó entre los prismas del refractómetro y se efectuó la lectura iluminando con lámpara de sodio. La temperatura se reguló a 20° y el resultado se expresó directamente en grados Brix, sin corregir la acidez.

De este modo se determinaron los sólidos solubles de los jugos de naranja, limón y pomelo estudiados, y se efectuó el cálculo estadístico de las determinaciones realizadas.

En las TABLAS 1, 2 y 3 se observan los resultados obtenidos. Las TABLAS 4, 5 y 6 muestran los límites y el término medio aritmético (\bar{X}) quincenales, y en el GRAFICO I se representa la variación de los sólidos solubles (considerando los valores promedio quincenales) con el progreso de la estación. Las TABLAS 7, 8 y 9 muestran el análisis estadístico de esta determinación, donde se observa escasa fluctuación de los valores.

Puede constatararse una concentración, paralela a la maduración, en los jugos de naranja y pomelo, mientras que una disminución en los grados Brix del jugo indica una dilución para el caso de limón.

Del análisis estadístico se deduce buena reproducibilidad de los resultados y una fluctuación leve de los valores, teniendo en cuenta las variaciones estacionales.

TABLA 1

Determinación del Brix refractométrico (sin corregir la acidez) en jugo de limón

Muestra N° (quincenas)	Fecha	Brix	Muestra N° (quincenas)	Fecha	Brix
1	1 ^a /III	9,0	31	2 ^a /V	6,9
2	"	8,6	32	"	7,1
3	"	8,8	33	"	6,0
4	"	8,9	34	1 ^a /VI	7,2
5	"	8,6	35	"	7,8
6	2 ^a /III	8,8	36	"	7,9
7	"	8,6	37	"	8,0
8	"	9,0	38	"	6,8
9	"	8,7	39	"	7,1
10	1 ^a /IV	8,0	40	2 ^a /VI	7,3
11	"	8,9	41	"	7,1
12	"	8,9	42	"	7,6
13	"	8,8	43	"	7,1
14	"	8,6	44	"	7,9
15	"	8,9	45	"	7,2
16	"	7,9	46	1 ^a /VII	7,0
17	2 ^a /IV	8,8	47	"	7,4
18	"	8,8	48	"	7,3
19	"	8,6	49	"	8,0
20	"	8,1	50	"	7,4
21	"	8,3	51	2 ^a /VII	7,1
22	"	7,9	52	"	6,9
23	"	7,8	53	"	7,2
24	"	7,9	54	"	7,0
25	1 ^a /IV	7,8	55	1 ^a /VIII	7,1
26	"	7,9	56	"	7,1
27	"	7,9	57	"	7,3
28	"	7,4	58	"	6,9
29	"	6,7	59	"	6,9
30	"	8,0			

TABLA 2

Determinación del Brix refractométrico (sin corregir la acidez) en jugo de naranja

Muestra N°	Fecha (quincenas)	Brix	Muestra N°	Fecha (quincenas)	Brix
1	1 ^a /III	9,5	32	1 ^a /VI	11,0
2	"	8,5	33	"	11,6
3	"	8,6	34	"	10,6
4	"	9,0	35	"	11,2
5	"	9,2	36	"	10,1
6	2 ^a /III	8,7	37	2 ^a /VI	10,0
7	"	8,8	38	"	11,3
8	"	9,2	39	"	9,9
9	"	9,7	40	"	10,7
10	"	9,7	41	"	10,9
11	"	9,7	42	"	10,6
12	"	9,4	43	1 ^a /VII	10,9
13	1 ^a /IV	10,0	44	"	11,3
14	"	9,6	45	"	11,0
15	"	9,4	46	"	11,9
16	"	9,7	47	"	11,0
17	2 ^a /IV	9,9	48	"	11,8
18	"	9,6	49	2 ^a /VII	11,8
19	"	8,9	50	"	11,6
20	"	9,7	51	"	9,9
21	"	9,6	52	"	11,0
22	1 ^a /V	9,7	53	"	11,0
23	"	10,0	54	"	11,0
24	"	9,9	55	1 ^a /VIII	11,4
25	"	9,1	56	"	10,9
26	2 ^a /V	9,3	57	"	10,8
27	"	10,2	58	"	11,0
28	"	10,5	59	"	11,3
29	"	9,8	60	"	11,2
30	"	10,9	61	"	11,3
31	1 ^a /VI	11,7	62	"	10,7

TABLA 3

Determinación del Brix refractométrico (sin corregir la acidez) en jugo de pomelo

Mues tra N ^o	Fecha (quincenas)	Brix	Mues tra N ^o	Fecha (quincenas)	Brix
1	1 ^a /III	6,7	29	1 ^a /VI	9,4
2	"	6,5	30	"	10,0
3	2 ^a /III	9,0	31	"	9,3
4	"	7,4	32	2 ^a /VI	9,9
5	"	7,0	33	"	11,5
6	"	8,6	34	"	9,5
7	1 ^a /IV	7,3	35	"	10,4
8	"	6,5	36	"	8,3
9	"	7,5	37	1 ^a /VII	10,7
10	"	7,6	38	"	11,7
11	"	6,8	39	"	11,3
12	2 ^a /IV	7,5	40	"	10,9
13	"	7,8	41	"	9,8
14	"	7,3	42	"	8,8
15	"	8,9	43	2 ^a /VII	8,9
16	1 ^a /V	7,7	44	"	10,4
17	"	7,4	45	"	10,9
18	"	9,4	46	"	9,3
19	"	9,2	47	"	9,2
20	"	9,6	48	"	8,7
21	2 ^a /V	9,5	49	1 ^a /VIII	10,3
22	"	9,2	50	"	10,7
23	"	9,1	51	"	10,8
24	"	9,6	52	"	9,8
25	1 ^a /VI	9,2	53	"	9,7
26	"	9,5	54	"	10,5
27	"	9,3	55	"	9,9
28	"	9,0	56	"	9,6

TABLA 4

Límites y promedios quincenales del Brix refractométrico de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	Brix refractométrico		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	8,6	9,0	8,3
2a./III	4	8,6	9,0	8,8
1a./IV	7	8,6	9,0	8,7
2a./IV	8	7,8	8,8	8,3
1a./V	5	6,7	7,9	7,5
2a./V	4	6,0	8,0	7,0
1a./VI	6	6,8	8,0	7,4
2a./VI	6	7,6	8,3	7,5
1a./VII	5	7,0	8,0	7,4
2a./VII	4	6,9	7,2	7,0
1a./VIII	5	6,9	7,3	7,0

TABLA 5

Límites y promedios quincenales del Brix refractométrico de jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	Brix refractométrico		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	8,6	9,5	8,9
2a./III	7	8,7	9,7	9,3
1a./IV	4	9,4	10,0	9,7
2a./IV	5	8,9	9,9	9,5
1a./V	4	9,1	10,0	9,7
2a./V	5	9,3	10,9	10,1
1a./VI	6	10,1	11,7	11,0
2a./VI	6	9,9	11,3	10,9
1a./VII	6	10,9	11,9	11,3
2a./VII	6	9,9	11,8	11,0
1a./VIII	8	10,7	11,4	11,0

TABLA 6

Límites y promedios quincenales del Brix refractométrico de jugo de pomelo

Quincena	N ^o de muestras	Brix refractométrico		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	2	6,5	6,7	6,6
2a./III	4	7,0	9,0	8,0
1a./IV	5	6,5	7,6	7,1
2a./IV	4	7,3	8,9	7,9
1a./V	5	7,4	9,6	8,7
2a./V	4	9,1	9,6	9,4
1a./VI	7	9,0	10,0	9,4
2a./VI	5	8,3	11,5	9,9
1a./VII	6	8,8	11,7	10,5
2a./VII	6	8,7	10,9	9,4
1a./VIII	8	9,6	10,8	10,2

TABLA 7

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de °Brix en jugo de limón

V					
\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	
		68,3%	95,5%		
7,1	$\pm 1,1$	6,0 a 8,2	4,9 a 9,3	14,9	

TABLA 8

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de °Brix en jugo de naranja

V					
\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	
		68,3%	95,5%		
10,3	$\pm 0,8$	9,5 a 11,1	8,7 a 11,9	8,2	

TABLA 9

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de °Brix en jugo de pomelo

V					
\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	
		68,3%	95,5%		
9,0	$\pm 1,3$	7,7 a 10,3	6,4 a 11,6	14,4	

REFERENCIAS DE LAS TABLAS ANTERIORES

$$\bar{X} = \frac{\sum (X)}{n} = \text{término medio aritmético}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum [X - \bar{X}]^2}{(n-1)}} = \text{desviación típica}$$

$$V = \bar{X} \pm s = \text{variabilidad}$$

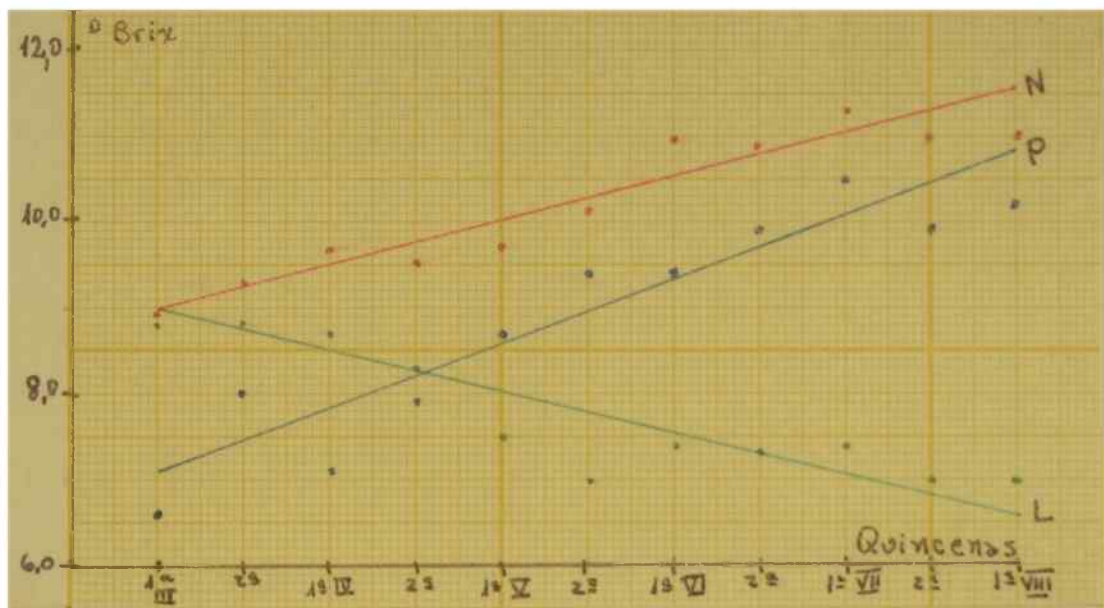
$$CV = 100 \cdot \frac{s}{\bar{X}} = \text{coeficiente de variación expresado como un \%}$$

donde: X = valor individual

n = número de datos

GRAFICO I

Variaciones estacionales del contenido de sólidos solubles
(grados Brix, sin corregir la acidez)



II - DETERMINACION DE ACIDO CITRICO (ACIDEZ TOTAL TITULABLE)

Los jugos cítricos son muy utilizados en la preparación de bebidas y otros alimentos y en general se comercializan sobre la base de su acidez total titulable, calculada como ácido cítrico anhidro (10), (16).

Normalmente el ácido cítrico es el que predomina en la pulpa, siendo contadas las excepciones, como en lima dulce, donde es superado por el ácido málico (17). En la acidez de los frutos cítricos influyen factores del suelo (nutrición mineral), factores climáticos, variedad, etc. (17).

El contenido de ácido cítrico de estos jugos y productos manufacturados obtenidos a partir de ellos es fácil adulterar con agregados de ácido cítrico exógeno, pero la detección de la adulteración es muy difícil; por esto es fundamental que los métodos analíticos que se utilicen para caracterizar los jugos cítricos y derivados sean en función del contenido de ácido cítrico naturalmente presente en los mismos.

Vandercook y col. (10) (11), Yokoyama (16), Di Giacomo y col. (18), demuestran que los jugos de limón de California-Arizona y de naranjas rubias de Rosarno, pueden caracterizarse en función de su contenido de ácido cítrico natural; el fundamento es relacionar el contenido del mismo con las cantidades de otros componentes naturales, como ácido málico, aminoácidos totales y compuestos que absorben en el ultravioleta (polifenólicos). Además, Rolle y Vandercook (12) demuestran que se obtiene una mejor estimación del contenido de ácido cítrico natural por un análisis múltiple regresivo de los datos.

Se emplearon una bomba de vacío y un potenciómetro Ludwig Seibold Wien I, tipo GNE. Las drogas y reactivos utilizados fueron "Celite" y solución de hidróxido de sodio 0,1000 N.

Para la determinación se procedió así: se mezclaron 25 ml del jugo obtenido por expresión manual de los frutos con 2,5 g de "Celite" y se filtraron por aspiración. En un vaso de precipitados de 200 ml se pipetearon 10 ml de la muestra clarificada, se agregaron 50 ml de agua destilada y se titularon potenciométricamente a pH 8,4 (16) con solución de

hidróxido de sodio 0,1000 N. La acidez total titulable se expresó como:

a) miliequivalentes (mEq) de ácido/100 ml de jugo, según la fórmula:

$V.N.100/m$, siendo V los ml de solución de hidróxido de sodio 0,1000 N gastados en la valoración; N la normalidad del hidróxido de sodio y m la cantidad de muestra tomada;

b) gramos de ácido cítrico anhidro/100 ml de jugo, multiplicando la acidez expresada como mEq. de ácido/100 ml de jugo, por 0,064 (mEq. del ácido cítrico anhidro).

Se determinó el contenido de ácido cítrico en los jugos de naranja, limón y pomelo estudiados y se efectuó el cálculo estadístico de las determinaciones realizadas.

En las TABLAS 10, 11 y 12 figuran los valores de la acidez total titulable en mEq. de ácido/100 ml de jugo y en gramos de ácido cítrico anhidro/100 ml de jugo. Se observa en la TABLA 10 que el contenido de ácido cítrico en el jugo de limón aumenta con el progreso de la maduración, no así el de los jugos de naranja y pomelo (TABLAS 11 y 12) donde el mismo disminuye. El GRAFICO II muestra claramente estos conceptos.

En las TABLAS 13, 14 y 15 se expresa la acidez total titulable en mEq. de ácido/100 ml, pero referida a 10° Brix de los jugos; de este modo, al considerar para todos los jugos un contenido de sólidos solubles constante (10° Brix), puede establecerse una mejor comparación de la variación de la acidez.

La modificación de la acidez total titulable con el progreso de la estación puede observarse en el GRAFICO II; en el GRAFICO III se representó la misma pero referida a 10° Brix de los jugos, en función de la fecha (ambos gráficos se construyeron considerando los valores promedio de cada quincena). Se observa que las pendientes de las rectas en el GRAFICO II tienen el mismo signo que en el III, pero menor valor.

En las TABLAS 16, 17 y 18 se dan los límites y el promedio quincenales de la acidez total titulable, y en las TABLAS 19, 20 y 21 los mismos referidos a 10° Brix. El análisis estadístico puede verse en las TABLAS 22, 23 y 24.

TABLA 10

Determinación de ácido cítrico (acidez total titulable) en jugo de limón

Mues- tra N°	Fecha (quin- cenas)	mEq. de ácido/ /100 ml.	g% de ác. cítri- co anh.	Mues- tra N°	Fecha (quin- cenas)	mEq. de ácido/ /100 ml.	g% de ác. cítri- co anh.
1	1a./III	79,51	5,09	31	2a./V	89,36	5,72
2	"	80,26	5,14	32	"	80,94	5,18
3	"	90,53	5,79	33	"	91,06	5,83
4	"	86,33	5,53	34	1a./VI	89,17	5,71
5	"	88,31	5,66	35	"	90,48	5,79
6	2a./III	86,52	5,54	36	"	97,58	6,25
7	"	90,73	5,81	37	"	96,61	6,18
8	"	81,69	5,32	38	"	91,82	5,88
9	"	90,16	5,77	39	"	98,73	6,22
10	1a./IV	92,42	5,91	40	2a./VI	94,85	6,07
11	"	99,01	6,35	41	"	98,00	6,27
12	"	92,48	5,92	42	"	97,01	6,21
13	"	92,76	5,94	43	"	96,98	6,21
14	"	80,04	5,12	44	"	90,46	5,79
15	"	91,83	5,88	45	"	99,13	5,94
16	"	89,29	5,71	46	1a./VII	91,51	6,05
17	2a./IV	93,71	6,10	47	"	98,04	6,27
18	"	91,06	5,83	48	"	98,36	6,30
19	"	90,40	5,79	49	"	81,48	5,21
20	"	99,86	6,39	50	"	87,19	5,58
21	"	83,58	5,35	51	2a./VII	100,76	6,45
22	"	92,16	5,90	52	"	99,61	6,38
23	"	96,31	5,56	53	"	75,17	4,79
24	"	91,19	5,84	54	"	80,49	5,15
25	1a./V	95,36	6,10	55	1a./VIII	97,01	6,21
26	"	91,48	5,85	56	"	101,56	6,50
27	"	95,31	5,46	57	"	80,41	5,15
28	"	93,69	6,00	58	"	98,90	6,33
29	"	88,49	5,66	59	"	76,57	4,90
30	2a./V	92,66	5,93				

Determinación de ácido cítrico (acidez total titulable) en jugo de naranja

Hues- tra Nº	Fecha (quin- cenas)	mEq. de ácido/ /100 ml.	g% de ác. cítri- co anh.	Hues- tra Nº	Fecha (quin- cenas)	mEq. de ácido/ /100 ml.	g% de ác. cítri- co anh.
1	1a./III	27,84	1,78	32	1a./VI	21,20	1,36
2	"	25,40	1,63	33	"	20,24	1,30
3	"	21,69	1,39	34	"	22,17	1,42
4	"	27,57	1,76	35	"	19,28	1,23
5	"	26,72	1,70	36	"	17,36	1,11
6	2a./III	22,98	1,46	37	2a./VI	18,32	1,17
7	"	25,76	1,65	38	"	20,52	1,31
8	"	29,41	2,48	39	"	23,31	1,49
9	"	25,06	1,60	40	"	19,85	1,25
10	"	24,10	1,34	41	"	20,04	1,28
11	"	27,96	1,80	42	"	20,50	1,31
12	"	25,18	1,61	43	1a./VII	17,78	1,14
13	1a./IV	23,13	1,48	44	"	18,42	1,18
14	"	28,92	1,95	45	"	17,15	1,10
15	"	21,21	1,36	46	"	21,67	1,39
16	"	24,58	1,57	47	"	19,35	1,17
17	2a./IV	26,14	1,67	48	"	20,86	1,34
18	"	22,70	1,45	49	2a./VII	25,91	1,43
19	"	21,87	1,40	50	"	21,13	1,25
20	"	25,20	1,61	51	"	18,26	1,17
21	"	22,48	1,44	52	"	18,12	1,16
22	1a./V	24,71	1,58	53	"	19,78	1,19
23	"	20,41	1,31	54	"	17,36	1,11
24	"	23,35	1,49	55	1a./VIII	21,11	1,35
25	"	21,60	1,38	56	"	19,56	1,25
26	2a./V	21,81	1,40	57	"	17,23	1,10
27	"	20,73	1,33	58	"	17,62	1,18
28	"	21,20	1,36	59	"	17,35	1,11
29	"	17,35	1,11	60	"	17,59	1,13
30	"	20,14	1,39	61	"	20,99	1,34
31	1a./VI	22,17	1,42	62	"	20,84	1,33

Determinación de ácido cítrico (acidez total titulable) en jugo de pomelo

Hues tra nº	Fecha (quin cenas)	mEq. de ácido/ /100 ml	g% de ác. cítri co anh.	Hues tra nº	Fecha (quin cenas)	mEq. de ácido/ /100 ml	g% de ác. cítri co anh.
1	1a./III	37,84	2,42	29	1a./VI	35,41	2,27
2	"	35,13	2,25	30	"	38,73	2,49
3	2a./III	41,93	2,68	31	"	33,55	2,15
4	"	36,15	2,31	32	2a./VI	38,04	2,43
5	"	38,81	1,38	33	"	40,49	2,59
6	"	40,56	2,59	34	"	28,92	1,85
7	1a./IV	36,17	2,11	35	"	29,99	1,92
8	"	35,02	2,24	36	"	29,83	1,91
9	"	36,38	1,33	37	1a./VII	31,61	2,02
10	"	38,52	2,46	38	"	35,66	2,28
11	"	37,57	2,27	39	"	35,12	2,25
12	2a./IV	37,16	2,38	40	"	30,91	1,98
13	"	37,59	2,41	41	"	31,26	2,00
14	"	36,47	2,33	42	"	29,04	1,86
15	"	41,08	2,63	43	2a./VII	29,58	1,89
16	1a./V	38,26	2,45	44	"	30,16	1,83
17	"	36,52	2,34	45	"	39,00	2,50
18	"	32,78	2,10	46	"	28,71	1,73
19	"	33,74	2,16	47	"	30,27	1,86
20	"	40,49	2,59	48	"	31,62	1,83
21	2a./V	38,71	2,48	49	1a./VIII	30,27	1,84
22	"	36,51	2,34	50	"	31,62	2,02
23	"	34,32	2,20	51	"	36,10	2,31
24	"	37,48	2,50	52	"	31,03	1,99
25	1a./VI	35,16	2,25	53	"	30,49	1,95
26	"	35,95	2,50	54	"	32,12	2,06
27	"	36,58	2,34	55	"	29,38	1,89
28	"	32,03	2,05	56	"	29,01	1,86

TABLA 13

Acido cítrico referido a 10° Brix del jugo de limón

Mues tra nº	Fecha (quincenas)	mEq. de áci do/100 ml.	Mues tra nº	Fecha (quincenas)	mEq. de áci do/100 ml.
1	1a./III	88,36	31	2a./V	129,51
2	"	93,32	32	"	113,94
3	"	102,87	33	"	151,77
4	"	97,00	34	1a./VI	123,84
5	"	102,68	35	"	116,00
6	2a./III	98,31	36	"	123,52
7	"	105,50	37	"	120,76
8	"	90,76	38	"	135,03
9	"	103,63	39	"	139,07
10	1a./IV	102,66	40	2a./VI	129,93
11	"	111,24	41	"	138,03
12	"	103,91	42	"	127,64
13	"	105,40	43	"	136,59
14	"	93,07	44	"	117,51
15	"	103,17	45	"	137,68
16	"	113,02	46	1a./VII	131,01
17	2a./IV	106,48	47	"	131,28
18	"	103,47	48	"	134,74
19	"	105,11	49	"	101,85
20	"	123,28	50	"	117,30
21	"	100,69	51	2a./VII	141,91
22	"	116,65	52	"	144,36
23	"	111,29	53	"	104,40
24	"	115,43	54	"	114,98
25	1a./V	122,25	55	1a./VIII	136,63
26	"	115,82	56	"	143,04
27	"	107,98	57	"	110,15
28	"	126,60	58	"	143,33
29	"	147,00	59	"	110,97
30	2a./V	115,83			

TABLA 14

. Acido cítrico referido a 100 Brix del jugo de naranja

<u>Mues</u> <u>tra n°</u>	<u>Fecha</u> <u>(quincenas)</u>	<u>mEq.de áci</u> <u>do/100 ml.</u>	<u>Mues</u> <u>tra n°</u>	<u>Fecha</u> <u>(quincenas)</u>	<u>mEq.de áci</u> <u>do/100 ml.</u>
1	1a./III	29,36	32	1a./VI	19,27
2	"	29,88	33	"	17,45
3	"	25,22	34	"	20,91
4	"	30,63	35	"	17,21
5	"	27,96	36	"	17,18
6	2a./III	26,41	37	2a./VI	18,32
7	"	29,27	38	"	18,16
8	"	31,97	39	"	23,44
9	"	25,84	40	"	18,55
10	"	24,93	41	"	18,38
11	"	28,82	42	"	19,42
12	"	29,98	43	1a./VII	16,31
13	1a./IV	23,13	44	"	16,30
14	"	30,13	45	"	16,68
15	"	22,56	46	"	16,22
16	"	25,34	47	"	16,67
17	2a./IV	26,40	48	"	17,67
18	"	23,64	49	2a./VII	20,27
19	"	24,57	50	"	16,22
20	"	25,98	51	"	16,44
21	"	23,42	52	"	16,45
22	1a./V	25,47	53	"	16,89
23	"	20,41	54	"	15,78
24	"	23,59	55	1a./VIII	18,61
25	"	23,74	56	"	17,94
26	2a./V	23,45	57	"	15,95
27	"	20,32	58	"	16,02
28	"	20,19	59	"	15,35
29	"	17,70	60	"	15,84
30	"	18,49	61	"	19,67
31	1a./VI	18,95	62	"	19,48

TABLA 15

Acido citrico referido a 10° Brix del jugo de pomelo

Mues tra n°	Fecha (quincenas)	mEq.de áci do/100 ml.	Mues tra n°	Fecha (quincenas)	mEq.de áci do/100 ml.
1	1a./III	56,48	29	1a./VI	37,67
2	"	54,65	30	"	38,73
3	2a./III	46,59	31	"	36,18
4	"	48,85	32	2a./VI	38,53
5	"	55,44	33	"	36,03
6	"	47,16	34	"	30,44
7	1a./IV	49,55	35	"	28,83
8	"	53,87	36	"	35,94
9	"	48,51	37	1a./VII	29,54
10	"	50,6 ^o	38	"	30,49
11	"	52,31	39	"	31,08
12	2a./IV	49,55	40	"	28,36
13	"	48,19	41	"	31,89
14	"	49,96	42	"	35,00
15	"	46,27	43	2a./VII	33,27
16	1a./V	49,69	44	"	29,00
17	"	49,35	45	"	35,78
18	"	34,87	46	"	30,76
19	"	36,57	47	"	31,60
20	"	42,18	48	"	32,86
21	2a./V	40,75	49	1a./VIII	29,59
22	"	39,79	50	"	29,55
23	"	37,71	51	"	33,43
24	"	39,04	52	"	31,71
25	1a./VI	38,21	53	"	31,43
26	"	37,74	54	"	30,61
27	"	39,33	55	"	29,68
28	"	35,59	56	"	30,23

TABLA 16

Límites y promedios quincenales del ácido cítrico (acidez total titulable)
de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	Acido cítrico (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	79,51	90,53	84,99
2a./III	4	81,69	90,73	87,50
1a./IV	7	80,04	99,01	91,12
2a./IV	8	83,58	93,71	91,10
1a./V	5	85,31	95,36	90,97
2a./V	4	80,94	92,66	88,51
1a./VI	6	89,17	98,73	94,07
2a./VI	6	90,46	99,13	96,07
1a./VII	5	81,48	93,36	91,92
2a./VII	4	75,17	100,76	89,01
1a./VIII	5	76,57	101,56	90,89

TABLA 17

Límites y promedios quincenales del ácido cítrico (acidez total titulable)
de jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	Acido cítrico (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	21,69	27,84	25,84
2a./III	7	22,98	29,41	25,78
1a./IV	4	21,21	28,92	24,46
2a./IV	5	21,87	26,14	23,68
1a./V	4	20,41	24,71	22,52
2a./V	5	17,35	21,81	20,25
1a./VI	6	17,35	22,17	20,44
2a./VI	6	18,32	23,31	20,43
1a./VII	6	17,15	21,67	19,04
2a./VII	6	17,36	23,91	19,56
1a./VIII	8	17,23	21,11	19,04

TABLA 18

Límites y promedios quincenales del ácido cítrico (acidez total titulable)
de jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	Acido cítrico (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	35,13	37,84	36,49
2a./III	4	36,15	41,93	39,36
1a./IV	5	35,02	38,52	36,33
2a./IV	4	36,47	41,08	38,08
1a./V	5	32,78	40,49	36,36
2a./V	4	34,32	38,71	36,78
1a./VI	7	32,03	38,73	35,36
2a./VI	5	29,92	40,49	33,45
1a./VII	6	29,04	35,66	32,27
2a./VII	6	28,61	39,00	30,84
1a./VIII	8	29,01	36,10	31,26

TABLA 19

Límites y promedios quincenales del ácido cítrico (acidez total titulable)
referido a 10° Brix del jugo de limón

quincenas	N° de muestras	Acido cítrico (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	88,36	102,87	96,85
2a./III	4	90,76	105,50	99,55
1a./IV	7	93,07	113,02	104,64
2a./IV	8	100,69	123,28	110,83
1a./V	5	107,98	147,00	125,88
2a./V	4	113,94	151,77	127,76
1a./VI	6	116,00	139,07	126,37
2a./VI	6	114,51	138,03	130,73
1a./VII	5	101,85	135,01	124,14
2a./VII	4	104,40	144,36	126,41
1a./VIII	5	110,15	143,04	128,82

TABLA 20

Límites y promedios quincenales del ácido cítrico (acidez total titulable)
referido a 10° Brix del jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	Acido cítrico (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	25,22	30,63	28,61
2a./III	7	24,93	31,97	28,17
1a./IV	4	22,56	30,13	25,29
2a./IV	5	23,42	26,40	24,90
1a./V	4	20,41	25,47	23,55
2a./V	5	17,70	23,45	20,30
1a./VI	6	17,18	20,91	18,50
2a./VI	6	18,16	23,44	19,30
1a./VII	6	15,58	18,22	16,79
2a./VII	6	15,78	20,27	17,68
1a./VIII	8	15,35	19,67	17,36

TABLA 21

Límites y promedios quincenales del ácido cítrico (acidez total titulable)
referido a 10² Brix del jugo de pomelo

Quincenas	Nº de muestras	Acido cítrico (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	2	54,65	56,48	55,07
2a./III	4	46,59	55,44	49,51
1a./IV	5	48,51	53,87	50,99
2a./IV	4	46,27	49,96	48,49
1a./V	5	34,87	49,69	42,53
2a./V	4	37,71	49,75	39,52
1a./VI	7	35,59	39,73	37,64
2a./VI	5	28,83	38,53	33,95
1a./VII	6	28,36	33,00	30,73
2a./VII	6	29,00	35,78	32,21
1a./VIII	8	29,39	33,43	30,75

TABLA 22

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de ácido cítrico en jugo de limón

V					
\bar{x}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	
		68,3%	95,5%		
90,84	±6,61	84,25 a 97,45	77,62 a 104,06	7,28	

TABLA 23

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de ácido cítrico en jugo de naranja

V					
\bar{x}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	
		68,3%	95,5%		
21,71	±3,23	18,46 a 24,94	15,65 a 28,17	14,88	

TABLA 24

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de ácido cítrico en jugo de pomelo

V					
\bar{x}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	
		68,3%	95,5%		
34,59	±3,81	30,78 a 38,40	26,79 a 42,21	11,00	

GRAFICO II

Variaciones estacionales del contenido de ácido cítrico (ácidos total titulable)

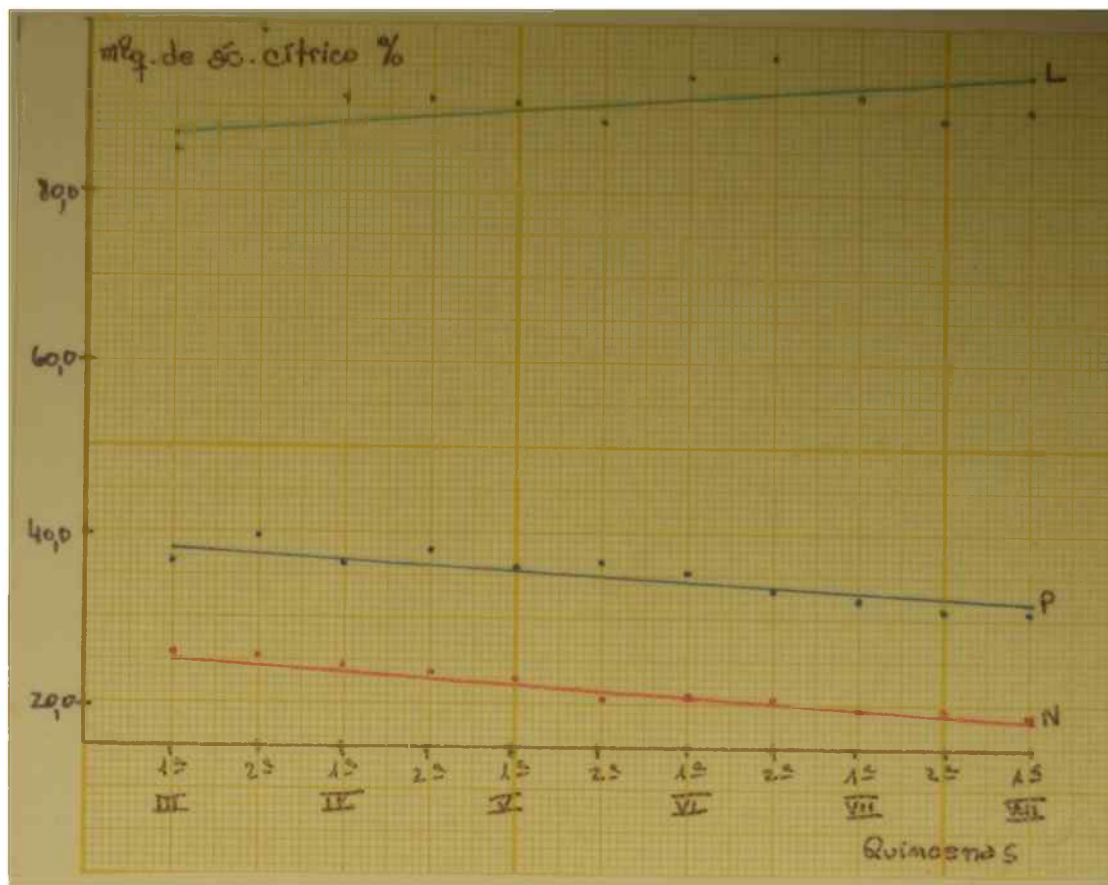
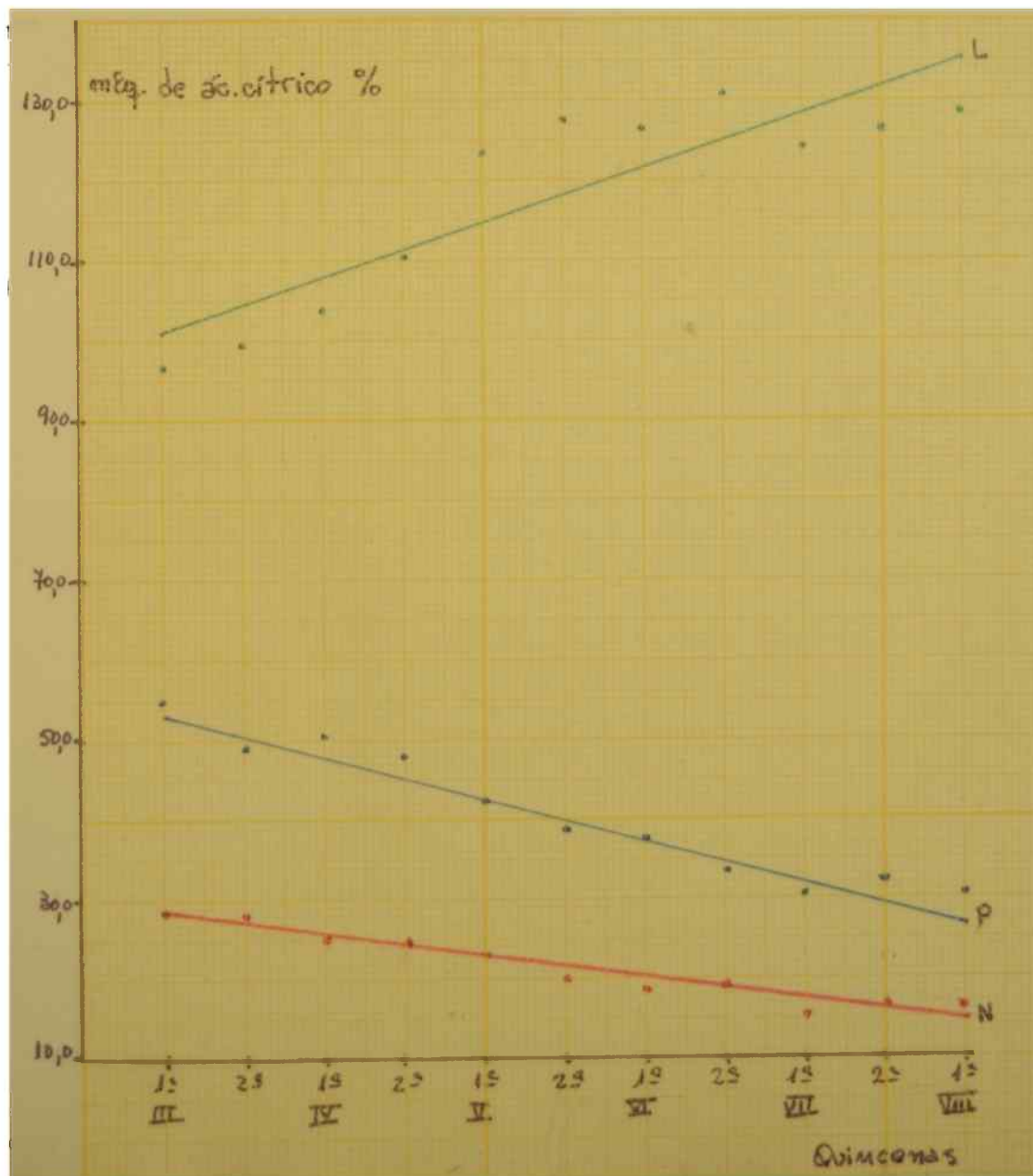


GRAFICO III

Variaciones estacionales del contenido de ácido cítrico (acidez total titulable)

referido a 10° Brix de los jugos



En conclusión, de la comparación de los GRAFICOS II y III surge la evidencia de una modificación en el valor de las pendientes de las rectas que interpretan las variaciones de la acidez total titulable con el progreso de la estación, que se explica, en el caso del jugo de limón por la dilución (disminución de los grados Brix) verificada durante la maduración (que aumenta la pendiente positiva), y por la concentración (aumento de los grados Brix) en naranja y pomelo (TABLAS 4, 5 y 6), que provoca el aumento de la pendiente negativa. De este modo se comprueba en limón que la acumulación de ácido es más rápida que los efectos de la dilución producida por el aumento de tamaño del fruto durante la maduración, mientras que en naranja y pomelo, si bien la acumulación de ácido es muy rápida en los frutos jóvenes, la misma disminuye en concentración en los estados posteriores del desarrollo.

Del análisis estadístico (TABLAS 22, 23 y 24) se deduce una aceptable dispersión de los valores, lo que por un lado permite utilizar el contenido de ácido cítrico (acidez total titulable) como un buen patrón para caracterizar los jugos cítricos, y por otro, indica una buena reproductibilidad del método empleado.

III - DETERMINACION DE ACIDO MALICO

Presentación de un método conductimétrico para la determinación de ácido málico en jugos cítricos.

El ácido málico se halla ampliamente distribuido en el reino vegetal, donde es sintetizado a partir de los glúcidos a través del ciclo de Krebs.

El contenido de ácido málico de los jugos cítricos oscila dentro de límites bastante estrechos, y constituye un parámetro importante en la caracterización de los mismos, sobre todo en su relación con el ácido cítrico. Es el segundo ácido en importancia, después del cítrico, para la mayoría de los frutos cítricos, aunque en algunas variedades poco ácidas este orden puede estar invertido, como ocurre en la línea dulce de Palestina, donde a un contenido en ácido málico de 0,20 g/100 ml corresponde un contenido en ácido cítrico de 0,08 g/100 ml (19) (20) (21).

El ácido málico fue descubierto en 1908 por Scurti y De Plato en el jugo de naranjas (22); Nelson encuentra trazas del mismo en jugo de naranjas en 1928 (23); más tarde Hartmann y Hillig (24) hallan un contenido del orden del 0,18 por ciento en las naranjas Valencia de la Florida, y más recientemente Wolf (25) encuentra que en la pulpa de naranjas el ácido málico tiene bastante importancia cuantitativa, llegando aproximadamente a un 16 por ciento de la acidez total.

Almeida (26) pudo identificar los ácidos cítrico, tartárico, málico y oxálico en los jugos cítricos, lo que fue corroborado por Primo y col. (27) en el jugo de naranjas Valencia late. Sanchez y col. (28) identifican los mismos ácidos orgánicos en el jugo de naranjas españolas.

Vandercok (10) (11) (14), Yokoyama (16) (29), Fernandez Flores (30), determinan ácido málico en jugos cítricos por una adaptación del método de Hartmann (31), con diversas modificaciones, utilizando la elevación de la actividad óptica producida por un complejo con acetato de uranilo. Estos métodos polarimétricos ofrecen bastante exactitud en los resultados,

pero están limitados por la sensibilidad del polarímetro usado, que debe ser como mínimo del 0,01 de grado (un error en la lectura de $\pm 0,01^\circ$ se traduce en un 1,5 - 5 por ciento en el cálculo) (10); por la complejidad de la técnica (sobre todo la de Fernandez Flores que es la más perfeccionada, ya que elimina una serie de sustancias interferentes que eran fuente de error en las técnicas de Vandercook y de Yokoyama) y por el tiempo que insume la determinación (alrededor de tres días). De todos modos, los métodos polarimétricos de determinación de ácido málico basados en la formación del complejo con acetato de uranilo son más convenientes que el método biológico de Peynaud (32), el de Gepshtain y Lifshitz (33), el espectrofotométrico de Coe (34) modificado por Carel (35), el polarimétrico de Krsten (36), los electroforéticos de Martelli (37) y de Nygaard (38), el de cromatografía sobre papel de Wohnlich (39) y el de cromatografía en columna de Goodban y Stark (40), para productos tales como mermeladas, jaleas y otros a base de jugos cítricos.

En este trabajo se presenta un método conductimétrico para la determinación cuantitativa del ácido málico, que tiene sobre el polarimétrico la ventaja de su gran sensibilidad, la exactitud de las medidas de conductividad, muy superior a las polarimétricas, la simplicidad de la técnica, el poco tiempo requerido por la determinación y la escasa batería de reactivos.

Básicamente este método consiste en la separación cuantitativa del ácido málico presente, directamente por cromatografía en capa fina del jugo cítrico y posterior determinación de la conductividad del eluido. A temperatura constante, la conductividad es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de ácido málico.

Sumariamente, el método consta de las siguientes operaciones: separación cuantitativa del ácido málico por cromatografía en capa fina, realizando sucesivamente la preparación de la muestra, la cromatografía en capa fina, su revelado y su elución, seguida de la determinación del ácido málico por medidas de la conductividad del eluido.

Se utilizaron: una centrifuga Otto Hess; un equipo para cromatografía en capa fina N° 601 (DESAGA GMBH) con aplicador de espesor regulable; una estufa para el secado; un equipo para medir conductividad, Philips PW 9501, con celda Philips PW 9512/01; un equipo regulador de temperatura Lauda con relay R 10 Electronico (Lauda), y un potenciómetro Ludwig Seibold Wien I, tipo GNE.

Las drogas y los reactivos usados fueron: sílicagel G de Merck, según Stahl para cromatografía en capa fina; etanol de 96° (se diluyó etanol absolute con agua bidestilada hasta obtener una graduación de 96); solución de amoníaco al 25 por ciento V/V (se diluyó solución concentrada de amoníaco con agua bidestilada hasta la concentración indicada); solución alcohólica de verde de bromocresol (se disolvieron 40 mg de verde de bromocresol en 100 ml de una mezcla de volúmenes iguales de agua bidestilada y etanol de 96° y se llevó potenciométricamente a pH 6 con solución de hidróxido de sodio 0,1000 N en agua bidestilada); ácido málico, p.a. (Merck); ácido cítrico, p.a. (Mallinkrodt); ácido tartárico, p.a. (Merck); ácido oxálico, p.a. (Baker Chemical Co.), y agua bidestilada.

Para la separación cuantitativa del ácido málico de los jugos se sembraron sobre capas de sílicagel de 250 micrones de espesor depositadas en placas de vidrio de 20 x 20 cm, cantidades variables del sobrenadante límpido resultante de la centrifugación a 3.200 r.p.m. del jugo obtenido por expresión manual de los frutos. El ritmo de siembra fue de 2 microlitros por depósito, logrando así manchas de diámetro uniforme, lo que es muy importante dado el carácter cuantitativo de la determinación.

Después de experimentar distintos medios de desarrollo, se adoptó el siguiente: etanol de 96°/ agua bidestilada/solución de amoníaco al 25 por ciento V/V (100:12:16) (41); en todos los casos se utilizó agua bidestilada para disminuir al máximo la posibilidad de error debido a la contribución de electrolitos extraños a la conductividad del eluido final.

Se dejó correr cada placa hasta que el frente del solvente alcanzó la distancia de 16 cm, lo que insumió un tiempo variable entre 1 hora 30 minutos y 1 hora 50 minutos, según la temperatura ambiente.

Una vez alcanzado el límite de 16 cm por el frente del solvente, se retiró cada placa y se secó durante 10 minutos en estufa a 100° exactamente.

El revelado se realizó por el sistema de rocío, impregnando la placa uniformemente durante 10 segundos con una solución hidroalcohólica de verde de bromocresol (42), y secándola en estufa durante 5 minutos a 100°.

Los principales ácidos presentes en los jugos cítricos tienen las siguientes constantes de disociación (43):

<u>Acido</u>	<u>Ka (25°)</u>	<u>pKa (25°)</u>
málico	1) $3,9 \times 10^{-4}$	3,40
	2) $7,8 \times 10^{-6}$	5,11
cítrico	1) $8,4 \times 10^{-4}$	3,08
	2) $1,8 \times 10^{-5}$	4,74
	3) $4,0 \times 10^{-6}$	5,40
alfa-tartárico	1) $1,04 \times 10^{-3}$	2,98
	2) $4,55 \times 10^{-5}$	4,34
meso-tartárico	1) $6,00 \times 10^{-4}$	3,22
	2) $1,53 \times 10^{-5}$	4,82
oxálico	1) $3,80 \times 10^{-2}$	1,42
	2) $3,50 \times 10^{-5}$	4,46

El verde de bromocresol es un indicador colorimétrico de pH cuya zona de viraje se encuentra a pH 3,8 - 5,4, pasando del amarillo al azul. La solución del indicador se llevó potenciométricamente a pH 6,0 con solución de hidróxido de sodio 0,1000 N; de este modo los ácidos aparecieron sobre las placas como manchas amarillas sobre un fondo azul intenso.

La elución se efectuó cuantitativamente, marcando sobre la placa rectángulos iguales de 1 cm de base por 1,5 cm de alto, cada uno de los

cuales contuvo una mancha. Se separó cada trozo de material individualmente por raspado exhaustivo de la placa con una pequeña espátula, y se recogió en tubos de ensayo de 12 x 78 mm. A cada tubo se agregaron 5 ml de agua bidestilada y se dejó en contacto 30 minutos, agitando frecuentemente, al cabo de los cuales se centrifugó durante 10 minutos a 3.200 r.p.m. Se utilizaron los eluidos límpidos para las medidas de conductividad.

Para determinar la aplicabilidad del método cromatográfico como medio de separación del ácido málico de los jugos cítricos, se determinó el Rf del ácido málico y se efectuó la diferenciación del mismo de los ácidos cítrico, oxálico y tartárico. Para ello se realizaron las siguientes operaciones:

placa 1: se sembró por triplicado 10 microlitros de una solución de ácido málico en agua bidestilada que contenía 4 mEq./100 ml; en la misma placa se repitió esta operación pero con 20 microlitros de solución;

placa 2: se efectuó el mismo procedimiento con una solución de ácido cítrico en agua bidestilada, de 4 mEq./100 ml;

placa 3: Id. con solución de ácido oxálico en agua bidestilada, de 4 mEq./100 ml;

placa 4: Id. con solución de ácido tartárico en agua bidestilada, de 4 mEq./100 ml;

placa 5: se sembraron por separado, y cada una por duplicado, 10 microlitros de las soluciones de los ácidos málico, cítrico, oxálico y tartárico;

placa 6: se sembró 10 microlitros de una mezcla en partes iguales de los cuatro ácidos; 10 microlitros de una mezcla de los ácidos cítrico, málico, oxálico y tartárico en la siguiente relación de volúmenes: 6:4:2:1 respectivamente, y 10 microlitros de una mezcla de los mismos en la relación de volúmenes: 4:1:4:4. Estas siembras se efectuaron por duplicado en la misma placa.

Cada placa se dejó correr hasta que el frente del solvente alcanzó 16 cm; se secó, reveló y determinó el Rf. Las corridas se realizaron en 1 hora 40 minutos.

Luego se efectuó la caracterización de los ácidos presentes en los jugos cítricos, resueltos por cromatografía en capa fina, procediendo de la siguiente manera:

placa 1: se sembraron por separado los líquidos límpidos procedentes de la centrifugación de las muestras, en las cantidades que se indican a continuación:

1-jugo de limón Génova, muestra L-a, 20 microlitros;

2- " " " " L-b, 20 " ;

3- " " " " L-c, 20 " ;

4-solución de ácido málico de 4 mEq./100 ml, 20 microlitros;

5- " " cítrico " ,20 " ;

6- " " oxálico " , 20 " ;

7- " " tartárico " , 20 " ;

8-mezcla de volúmenes iguales de jugo de limón Genova, muestra L-a y solución de ácido málico de 4 mEq./100 ml, 40 microlitros.

placa 2: se procedió en la misma forma, pero reemplazando el jugo de limón por jugo de naranjas Parson Brown (muestras N-a, N-b y N-c).

placa 3: se hizo igual, pero con jugo de pomelos Duncan (muestras P-a, P-b, y P-c);

se dejó correr hasta que el frente del solvente alcanzó los 16 cm, se secó, reveló y comparó los valores de Rf de las manchas de los ácidos separados de los jugos con los valores de las manchas de los patrones, como así también el tamaño de la mancha de ácido málico de la siembra N° 8 de cada placa (mezcla de jugo con ácido málico).

Para la determinación del ácido málico por medidas de conductividad se obtuvo en primer término la curva de conductividad del mismo, determinando la conductividad de soluciones de distinta concentración de ácido málico en agua bidestilada. La misma se expresó en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°, y las concentraciones de ácido málico en mEq./5 ml de solución, ya que éste es el volumen al que se llevarán luego todos los eluidos de las muestras que se someterán a la cromatografía y por lo tanto esa concentración indicará el número de mEq. de ácido málico presente en la cantidad de muestra sembrada.

Las distintas soluciones se prepararon a partir de una solución concentrada de ácido málico de 0,10 mEq./100 ml, en agua bidestilada.

Luego se determinó la curva de conductividad del ácido málico, pero previamente sometido a cromatografía; para ello se sembró en placas de vidrio de 20 x 20 cm, distintas cantidades de una solución concentrada de ácido málico en agua bidestilada de 1,00 mEq/100 ml, y se desarrolló la corrida cromatográfica. Cuando el frente del solvente alcanzó los 16 cm, se secó, reveló y eluyó cuantitativamente como se indicó antes, llevando cada tubo a 5 ml con agua bidestilada. Se centrifugó y determinó la conductividad a 25° de cada uno de los eluidos limpios.

La determinación se efectuó por triplicado, sembrando las mismas cantidades de solución de ácido málico de 1,00 mEq./100 ml en tres placas de 20 x 20 cm. En cada placa se sometió al mismo tratamiento que las manchas de ácido málico, un trozo de capa fina no sembrada y de igual superficie que los trozos que contenían cada mancha de ácido, considerándose como ensayo en blanco, cuya conductividad se tuvo en cuenta para los cálculos posteriores.

Para determinar la aptitud de este método se efectuó la recuperación del ácido málico agregado a los jugos: en varias placas de 20 x 20 cm se sembraron simultáneamente muestras de jugos puros y muestras de esos mismos jugos con un agregado conocido de ácido málico. Estas últimas se prepararon mezclando 1 ml de jugo con 1 ml de una solución de ácido málico en agua bidestilada de 4 mEq./100 ml.; de esta mezcla se sembró, en algunos casos 50 microlitros, que corresponden a 25 microlitros de jugo más 25 microlitros de la solución de ácido málico de 4 mEq./100 ml, y como en la siembra se elimina el agua por secado, es como si a 25 microlitros de jugo se hubiesen agregado directamente los mEq. de ácido málico contenidos en los 25 microlitros de solución de 4 mEq./100 ml, es decir, 0,0010 mEq.; en otros casos se sembraron 20 microlitros de la mezcla, o sea, 10 microlitros de jugo más 10 microlitros de solución de ácido málico de 4 mEq./100 ml, es decir que el ácido málico agregado fue de 0,0004 mEq. En cada placa se sembró también un testigo con una cantidad conocida de ácido málico y se hizo un blanco de control.

Todas las placas se sometieron a cromatografía, secado y elución, en la forma anteriormente indicada.

Por último se procedió al análisis de los jugos, determinando el contenido de ácido málico de los jugos de naranja, limón y pomelo estudiados. Cada muestra se analizó por duplicado, depositando 20 o 50 micro-litros del líquido límpido obtenido por centrifugación de los jugos, en placas de 20 x 20 cm; además en cada placa se hizo un testigo con 40 micro-litros de solución de ácido málico de 1 mEq./100 ml en agua bidestilada, y un blanco de control. Las concentraciones finales se expresaron en mEq./100 ml de jugo. Se efectuó un cálculo estadístico de las determinaciones realizadas.

En la TABLA 25 se muestran los Rf obtenidos para los distintos ácidos. En las placas 1, 2, 3 y 4 se observa que la concentración no influyó en los valores del Rf. En la placa 6 los ácidos cítrico y tartárico no se separaron, obteniéndose una mancha alargada con centro en 110 mm. Puede observarse que el ácido málico se separó perfectamente de los otros investigados; estos últimos no resolvieron bien cuando se hallaron en mezclas, pero ello no constituyó obstáculo ya que la finalidad de este estudio fue poder separar cuantitativamente el ácido málico.

En la TABLA 26 se hallan los valores de Rf de los ácidos resueltos por cromatografía directa de los jugos. En general se observa una leve disminución de los valores de Rf; no obstante se resolvieron perfectamente dos manchas. En la placa 8) se observa una mancha con Rf 0,209 - 0,211 de tamaño algo mayor que la misma en las otras corridas; la otra mancha de dicha placa no resuelve bien e incluye a los demás ácidos de bajo Rf; en las muestras de jugo de limón el Rf de esta mancha es menor (0,036) que en las de naranja y pomelo (0,065 - 0,072).

Los resultados de la determinación de la curva de conductividad del ácido málico pueden observarse en la TABLA 27; se trasladó estos datos a un gráfico donde se representó la conductividad en función de la raíz cuadrada de la concentración (C), siendo C la concentración expresada como

mEq. de ácido málico/5 ml de solución; de esta forma se obtuvo una recta que pasa por el origen de coordenadas (GRAFICO IV).

La conductividad del ácido málico está interpretada matemáticamente por la ecuación de una recta que pasa por el origen: $y = a \cdot x$, o sea: $K = a \cdot \sqrt{C}$, siendo K la conductividad a 25°, a una constante dada por la pendiente de la recta y C la concentración.

En la TABLA 28 figuran los resultados de la determinación de la curva de conductividad del ácido málico, pero previamente sometido a cromatografía, incluyendo el promedio de las tres lecturas que corresponden a cada muestra. Con estos promedios se representó conductividad a 25° en función de \sqrt{C} , siendo C la concentración de cada eluido expresada en mEq. de ácido málico/5 ml de eluido; el valor numérico de la concentración así expresada indica directamente los miliequivalentes de ácido málico contenidos en la cantidad de muestra sembrada (GRAFICO V). Aquí también puede observarse la forma lineal de la función, que ahora está dada por la ecuación de una recta que no pasa por el origen: $y = a \cdot x + b$, es decir: $K = a \cdot \sqrt{C} + b$, donde la ordenada en el origen (b) indica la conductividad propia de la placa y reactivos, o sea, del blanco que en las distintas determinaciones arrojó un valor casi constante de $0,00017 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°; de esta forma, y en las condiciones expuestas, se elimina la posibilidad de error debido a la contribución de los reactivos a la conductividad total del eluido.

En la TABLA 29 se muestran los valores de la recuperación del ácido málico agregado a los jugos. Las concentraciones del mismo que figuran allí fueron calculadas a partir de los valores de \sqrt{C} hallados por el GRAFICO V.

Las TABLAS 30, 31 y 32 muestran los valores hallados (expresados en mEq./100 ml) en los jugos analizados, donde además se incluye el promedio de las dos determinaciones de cada muestra.

En las TABLAS 33, 34 y 35 se expresa el contenido de ácido málico pero referido a 10° Brix de los jugos.

En las TABLAS 36, 37 y 38 se dan los límites y el valor promedio quincenales del contenido de ácido málico, y en las TABLAS 39, 40 y 41, los mismos pero referidos a 10° Brix de los jugos.

La razón: ácido cítrico/ácido málico, se muestra en las TABLAS 42, 43 y 44, cuyos límites y valores promedio quincenales se dan en las TABLAS 45, 46 y 47.

En el GRAFICO VI se observa la variación del contenido de ácido málico con respecto al ácido cítrico; este gráfico fue construido en base a los datos aportados por el análisis múltiple regresivo (TABLAS 48, 49 y 50), obteniéndose la recta de regresión (44), que pasa por el punto en que $X = \bar{X}$ e $Y = \bar{Y}$, cuya pendiente (p), dada por la ecuación

$$p = \frac{S_x}{S_y} \cdot r$$

donde: X: valor actual de ácido cítrico;

\bar{X} : valor promedio de ácido cítrico;

Y: valor actual de ácido málico;

\bar{Y} : valor promedio de ácido málico;

p: pendiente de la recta de regresión;

S_x : desviación típica de la determinación de ácido cítrico;

S_y : desviación típica de la determinación de ácido málico;

r: coeficiente de correlación entre los ácidos málico y cítrico,

arrojó los siguientes valores:

para jugo de limón: $p = - 1,54$

para jugo de naranja: $p = 13,87$

para jugo de pomelo: $p = 2,75$

En el GRAFICO VII se da la variación del contenido de ácido málico con el progreso de la estación y en el GRAFICO VIII la misma referida a 10° Brix; en el GRAFICO IX pueden verse las modificaciones de la razón: ácido cítrico/ácido málico con el progreso de la estación (en estas tres últimas representaciones se utilizó el valor promedio quincenal).

En las TABLAS 48, 49 y 50 figura el análisis estadístico de las determinaciones realizadas.

TABLA 25

Valores de Rf de los ácidos orgánicos estudiados

Placa N°	Acido sembrado	Distancia de la mancha (mm)	Frente del solvente (mm)	Rf
1	málico	360	1.600	0,225
2	cítrico	70	1,600	0,043
3	oxálico	80	1.600	0,050
4	tartárico	120	1.600	0,075
5	málico	360	1.600	0,225
	cítrico	70	1.600	0,043
	oxálico	80	1.600	0,050
	tartárico	120	1.600	0,075
6	málico	350	1.600	0,218
	cítrico	110	1.600	0,068
	oxálico		1.600	
	tartárico		1.600	
	1.600			

TABLA 26

Cromatografía de jugos cítricos

Placa Nº	Muestra sembrada.	Número de manchas resueltas	Frentes del solvente (mm)	Distancia de las manchas (mm)	Rf
1 LILION	1) L-a	2	1.600	1)330; 2)60	1)0,206; 2)0,037
	2) L-b	2	1.600	1)330; 2)59	1)0,206; 2)0,036
	3) L-c	2	1.600	1)320; 2)59	1)0,200; 2)0,036
	4) ác. málico	1	1.600	360	0,225
	5) ác. cítrico	1	1.600	71	0,044
	6) ác. oxálico	1	1.600	80	0,050
	7) ác. tartárico	1	1.600	120	0,075
	8) L-a+ác. málico	2	1.600	1)335; 2)60	1)0,209; 2)0,037
2 NA- RAN- JA	1) N-a	2	1.600	1)320; 2)110	1)0,200; 2)0,068
	2) N-b	2	1.600	1)320; 2)105	1)0,200; 2)0,065
	3) N-c	2	1.600	1)320; 2)110	1)0,200; 2)0,068
	4) ác. málico	1	1.600	358	0,223
	5) ác. cítrico	1	1.600	70	0,043
	6) ác. oxálico	1	1.600	80	0,050
	7) ác. tartárico	1	1.600	120	0,075
	8) N-a+ác. málico	2	1.600	1)338; 2)107	1)0,211; 2)0,066
3 PO- ME- LO	1) P-a	2	1.600	1)325; 2)110	1)0,203; 2)0,068
	2) P-b	2	1.600	1)320; 2)105	1)0,200; 2)0,065
	3) P-c	2	1.600	1)320; 2)110	1)0,200; 2)0,068
	4) ác. málico	1	1.600	358	0,223
	5) ác. cítrico	1	1.600	70	0,043
	6) ác. oxálico	1	1.600	80	0,050
	7) ác. tartárico	1	1.600	120	0,075
	8) P-a+ác. málico	2	1.600	1)335; 2)115	1)0,209; 2)0,072

TABLA 27

Conductividad del ácido málico

Tubo N°	ml.de sol.de ác.málico de 0,10 mEq%	ml.de a- gua bi- destilada	C (mEq.de ác. málico/5 ml. de solución).	\sqrt{C}	Conductivi- dad a 25° C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
1	3,60	1,40	0,003600	0,0600	0,00186
2	2,50	2,50	0,002500	0,0500	0,00155
3	1,60	3,40	0,001600	0,0400	0,00126
4	0,90	4,10	0,000900	0,0300	0,00092
5	0,80	4,20	0,000800	0,0283	0,00088
6	0,60	4,40	0,000600	0,0245	0,00076
7	0,40	4,60	0,000400	0,0200	0,00065
8	0,10	4,90	0,000100	0,0100	0,00032
9	0,00	5,00	0,000000	0,0000	0,00000

TABLA 28

Conductividad del ácido málico previamente cromatografiado

Tu- bo Nº	ml.de sol. de ác.má- lico de 1 mEq% sem- brados	mEq. de ác. málico sem- brados	C (mEq. de ác.má- lico/5 ml.de e- luido)	\sqrt{C}	Conductividad a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)			
					Placa 1	Placa 2	Placa 3	Promedio
1	0,0900	0,000900	0,000900	0,0300	0,00110	0,00109	0,00109	0,00109
2	0,0800	0,000800	0,000800	0,0283	0,00104	0,00103	0,00108	0,00105
3	0,0600	0,000600	0,000600	0,0245	0,00095	0,00094	0,00094	0,00094
4	0,0500	0,000500	0,000500	0,0225	0,00084	0,00085	0,00085	0,00085
5	0,0400	0,000400	0,000400	0,0200	0,00079	0,00078	0,00079	0,00079
6	0,0300	0,000300	0,000300	0,0173	0,00071	0,00071	0,00071	0,00071
7	0,0200	0,000200	0,000200	0,0142	0,00060	0,00060	0,00057	0,00059
8	0,0100	0,000100	0,000100	0,0100	0,00048	0,00048	0,00048	0,00048
<u>Blan- co</u>	0,0000	0,000000	0,000000	0,0000	0,00016	0,00017	0,00017	0,00017

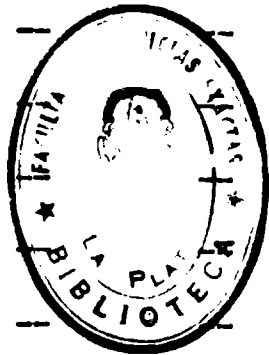
Recuperación del ácido málico

Pla- ca Nº	Mues- tra	Solución sembrada		Conducti- vidad a 25°C del eluido. (Ω -l. cm ⁻¹)	\sqrt{C} (por el grá- fico V)	C (conc. de ác.má- lico cal- culada. (mEq/5 ml. de eluido)	Incremen- to en el ác.málico. (mEq/5 ml. de eluido)	Recu- pera- ción %
		ml. de jugo	MEq.de ác. málico agregados					
1	Limón-a	0,0100	--	0,00078	0,0200	0,000400	--	--
	"	0,0100	0,000400	0,00103	0,0281	0,000790	0,000390	97,50
	"	0,0250	--	0,00113	0,0314	0,000986	--	--
	"	0,0250	0,001000	0,00153	0,0445	0,001980	0,000994	99,40
	Limón-b	0,0100	--	0,00079	0,0203	0,000412	--	--
	"	0,0100	0,000400	0,00104	0,0285	0,000812	0,000400	100,00
	"	0,0250	--	0,00115	0,0321	0,001030	--	--
	"	0,0250	0,001000	0,00154	0,0448	0,002007	0,000977	97,70
	Testigo	--	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400	--	100,00
	Blanco	--	--	0,00017	--	--	--	--
2	Naranja-a	0,0100	--	0,00063	0,0151	0,000228	--	--
	"	0,0100	0,000400	0,00093	0,0249	0,000620	0,000392	98,00
	"	0,0250	--	0,00090	0,0239	0,000571	--	--
	"	0,0250	0,001000	0,00136	0,0389	0,001513	0,000942	94,20
	Naranja-b	0,0100	--	0,00060	0,0141	0,000199	--	--
	"	0,0100	0,000400	0,00093	0,0249	0,000620	0,000408	103,25
	"	0,0250	--	0,00086	0,0226	0,000511	--	--
	"	0,0250	0,001000	0,00135	0,0386	0,001490	0,000979	97,90
	Testigo	--	0,000400	0,00113	0,0314	0,000986	--	98,60
	Blanco	--	--	0,00017	--	--	--	--
3	Pomelo-a	0,0100	--	0,00073	0,0185	0,000342	--	--
	"	0,0100	0,000400	0,00101	0,0271	0,000734	0,000389	98,00
	"	0,0250	--	0,00100	0,0291	0,000846	--	--
	"	0,0250	0,001000	0,00149	0,0433	0,001875	0,001029	102,90
	Pomelo-b	0,0100	--	0,00066	0,0160	0,000256	--	--
	"	0,0100	0,000400	0,00095	0,0256	0,000655	0,000399	99,75
	"	0,0250	--	0,00094	0,0253	0,000640	--	--
	"	0,0250	0,001000	0,00141	0,0406	0,001648	0,001008	100,80
	Testigo	--	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384	--	--
	Blanco	--	--	0,00017	--	--	--	--

TABLA 30

Determinación de ácido málico en jugo de limón

Pla. N ^o	Mues tra N ^o	Fecha (quin ce nas).	ml. de mues tra sem brados.	ml. de sol. de l mEq% de ác. má lico sem brados.	mEq. de ác. má li co sem brados.	Conducti vidad del eluf do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá fico V)	C (mEq. de ác. má li co/5 ml de elufido).	mEq. de ác. má li co/100 ml. de muestra.	Pro me dio.
1	1	1 ^a /III	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	3,99
	"	"	0,0200	—	—	0,00104	0,0285	0,000812	4,06	
	2	"	0,0500	—	—	0,00167	0,0492	0,002421	4,85	
	"	"	0,0500	—	—	0,00167	0,0492	0,002421	4,85	
	3	"	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002079	4,16	
	"	"	0,0200	—	—	0,00105	0,0288	0,000829	4,14	
	Testigo	—	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400	—	
Blanco	—	—	—	—	—	0,00017	—	—	—	
2	4	"	0,0200	—	—	0,00111	0,0307	0,000942	4,71	4,71
	"	"	0,0200	—	—	0,00111	0,0307	0,000942	4,71	
	5	"	0,0200	—	—	0,00106	0,0291	0,000846	4,23	
	"	"	0,0200	—	—	0,00106	0,0291	0,000846	4,23	
	6	2 ^a /III	0,0500	—	—	0,00162	0,0475	0,002256	4,51	
	"	"	0,0500	—	—	0,00161	0,0472	0,002228	4,56	
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00079	0,0203	0,000412	—	
B	—	—	—	—	—	0,00017	—	—	—	
3	7	"	0,0200	—	—	0,00112	0,0310	0,000960	4,80	4,80
	"	"	0,0200	—	—	0,00112	0,0310	0,000960	4,80	
	8	"	0,0500	—	—	0,00155	0,0453	0,002052	4,10	
	"	"	0,0500	—	—	0,00155	0,0453	0,002052	4,10	
	9	"	0,0200	—	—	0,00105	0,0288	0,000829	4,14	
	"	"	0,0500	—	—	0,00157	0,0459	0,002098	4,20	
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384	—	
B	—	—	—	—	—	0,00017	—	—	—	
4	10	1 ^a /IV	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	3,99
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	
	11	"	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002079	4,16	
	"	"	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002079	4,16	
	12	"	0,0500	—	—	0,00163	0,0479	0,002294	4,59	
	"	"	0,0200	—	—	0,00110	0,0305	0,000930	4,65	



Pla- ca Nº	Mues- tra Nº	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del elufi- do a 25°C ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).	\sqrt{C} (por el grá- fico V)	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
4	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
5	13	1ª/IV	0,0200	—	—	0,00099	0,0268	0,000719	3,60	3,60
	"	"	0,0200	—	—	0,00099	0,0268	0,000719	3,60	
	14	"	0,0500	—	—	0,00163	0,0479	0,002294	4,59	4,59
	"	"	0,0500	—	—	0,00163	0,0479	0,002294	4,59	
	15	"	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	3,98
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
6	16	"	0,0500	—	—	0,00165	0,0485	0,002352	4,70	4,71
	"	"	0,0200	—	—	0,00111	0,0307	0,000942	4,71	
	17	2ª/IV	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	4,01
	"	"	0,0200	—	—	0,00104	0,0285	0,000812	4,06	
	18	"	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002078	4,16	4,20
	"	"	0,0500	—	—	0,00158	0,0461	0,002105	4,25	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00079	0,0203	0,000412		
	B		—	—	—	0,00018	—	—		
7	19	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	3,96
	"	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	
	20	"	0,0500	—	—	0,00155	0,0453	0,002052	4,10	4,17
	"	"	0,0200	—	—	0,00106	0,0291	0,000846	4,23	
	21	"	0,0500	—	—	0,00164	0,0482	0,002323	4,65	4,68
	"	"	0,0200	—	—	0,00111	0,0307	0,000942	4,71	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
8	22	"	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	3,90
	"	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	
	23	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	3,91
	"	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	
	24	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	4,01
	"	"	0,0200	—	—	0,00104	0,0285	0,000812	4,06	

TABLA 30 (cont.)

Pla- ca N ^o	Mues- tra N ^o	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq ³ de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del elufi- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
8	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B	—	—	—	—	0,00017	—	—		
9	25	1 ^a /V	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002079	4,16	
	"	"	0,0200	—	—	0,00106	0,0291	0,000846	4,23	4,19
	26	"	0,0200	—	—	0,00101	0,0275	0,000756	3,78	
	"	"	0,0200	—	—	0,00102	0,0278	0,000773	3,87	3,83
	27	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	
	"	"	0,0200	—	—	0,00104	0,0285	0,000812	4,06	3,99
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B	—	—	—	—	0,00017	—	—		
10	28	"	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	3,92
	29	"	0,0500	—	—	0,00155	0,0453	0,002052	4,10	
	"	"	0,0200	—	—	0,00106	0,0288	0,000829	4,14	4,11
	30	2 ^a /V	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002079	4,16	
	"	"	0,0500	—	—	0,00155	0,0453	0,002052	4,10	4,13
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B	—	—	—	—	0,00018	—	—		
11	31	"	0,0500	—	—	0,00157	0,0459	0,002099	4,20	
	"	"	0,0200	—	—	0,00106	0,0291	0,000846	4,23	4,21
	32	"	0,0500	—	—	0,00150	0,0436	0,001901	3,80	
	"	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	3,86
	33	"	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	3,98
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B	—	—	—	—	0,00017	—	—		
12	34	1 ^a /VI	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	
	"	"	0,0200	—	—	0,00102	0,0278	0,000773	3,87	3,93
	35	"	0,0500	—	—	0,00155	0,0453	0,002052	4,10	
	"	"	0,0200	—	—	0,00104	0,0285	0,000812	4,06	4,08
	36	"	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	
	"	"	0,0500	—	—	0,00156	0,0456	0,002079	4,16	4,09

TABLE 30 (cont.)

Pla- ca Nº	Mues- tra Nº	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml. de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
12	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
13	37	1 ^a /VI	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	3,96
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	
	38	"	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	3,99
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	
	39	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	3,91
	"	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00016	—	—		
14	40	2 ^a /VI	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	3,96
	"	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	
	41	"	0,0500	—	—	0,00150	0,0436	0,001901	3,80	3,80
	"	"	0,0200	—	—	0,00150	0,0436	0,001901	3,80	
	42	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	3,96
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	
	T	"	—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
15	43	"	0,0500	—	—	0,00152	0,0442	0,001955	3,91	3,89
	"	"	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	
	44	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	3,92
	"	"	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	
	45	"	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	3,81
	"	"	0,0200	—	—	0,00102	0,0273	0,000773	3,87	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
16	46	1 ^a /VII	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	3,76
	"	"	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	
	47	"	0,0500	—	—	0,00147	0,0426	0,001814	3,63	3,69
	"	"	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	
	48	"	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	3,77
	"	"	0,0200	—	—	0,00101	0,0275	0,000756	3,78	

TABLA 30 (cont.)

Pla- ca N°	Mues- tra N°	Fecha (quin- ce- nas).	ml. de mue- tra sem- brados.	ml. de sol. de 1 mEq% de ác. má- lico sem- brados.	mEq. de ác- máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Sigma^1 \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V)	C (mEq. de ác. máli- co/5 ml de eluido.	mEq. de ác. máli- co/100 ml. de muestra.	Pro- me- dio.
16	T	-	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
17	49	1 ^a /VII	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	
	"	"	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	3,82
	50	"	0,0200	—	—	0,00099	0,0268	0,000719	3,60	
	"	"	0,0200	—	—	0,00099	0,0268	0,000719	3,60	3,60
	51	2 ^a /VII	0,0500	—	—	0,00148	0,0429	0,001840	3,68	
	"	"	0,0200	—	—	0,00100	0,0271	0,000734	3,67	3,68
	T		—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0195	0,000384		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
18	52	"	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	3,90
	53	"	0,0500	—	—	0,00149	0,0433	0,001875	3,76	
	"	"	0,0200	—	—	0,00100	0,0271	0,000734	3,67	3,71
	54	"	0,0500	—	—	0,00150	0,0436	0,001901	3,80	
	"	"	0,0500	—	—	0,00148	0,0429	0,001840	3,68	3,74
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
19	55	1 ^a /VIII	0,0500	—	—	0,00151	0,0440	0,001936	3,87	
	"	"	0,0200	—	—	0,00102	0,0278	0,000773	3,87	3,84
	56	"	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	
	"	"	0,0500	—	—	0,00154	0,0448	0,002007	4,01	4,01
	57	"	0,0200	—	—	0,00092	0,0244	0,000595	2,98	
	"	"	0,0200	—	—	0,00092	0,0244	0,000595	2,98	2,98
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00016	—	—		
20	58	"	0,0500	—	—	0,00153	0,0445	0,001980	3,96	
	"	"	0,0200	—	—	0,00103	0,0281	0,000790	3,95	3,96
	59	"	0,0500	—	—	0,00145	0,0420	0,001764	3,52	
	"	"	0,0500	—	—	0,00145	0,0420	0,001764	3,52	3,52
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		

TABLA 31

Determinación de ácido málico en jugo de naranja

Pla ca N ^o	Mues tra N ^o	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem brados.	Conducti- vidad del elufi- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
1	1	1 ^a /III	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,26
	"	"	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	2	"	0,0500	—	—	0,00125	0,0354	0,001253	2,51	2,51
	"	"	0,0500	—	—	0,00125	0,0354	0,001253	2,51	
	3	"	0,0500	—	—	0,00126	0,0357	0,001274	2,55	2,57
	"	"	0,0200	—	—	0,00127	0,0360	0,001296	2,59	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000380		
B		—	—	—	0,00016	—	—			
2	4	"	0,0500	—	—	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	2,41
	"	"	0,0200	—	—	0,00084	0,0219	0,000480	2,40	
	5	"	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	2,39
	"	"	0,0200	—	—	0,00124	0,0351	0,001232	2,46	
	6	2 ^a /III	0,0500	—	—	0,00113	0,0314	0,000986	1,97	1,98
	"	"	0,0200	—	—	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
B		—	—	—	0,00017	—	—			
3	7	"	0,0500	—	—	0,00124	0,0351	0,001239	2,46	2,50
	"	"	0,0500	—	—	0,00126	0,0357	0,001274	2,55	
	8	"	0,0500	—	—	0,00127	0,0360	0,001296	2,59	2,58
	"	"	0,0200	—	—	0,00086	0,0226	0,000511	2,56	
	9	"	0,0200	—	—	0,00086	0,0226	0,000511	2,56	2,52
	"	"	0,0200	—	—	0,00095	0,0222	0,000493	2,47	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
B		—	—	—	0,00017	—	—			
4	10	"	0,0500	—	—	0,00122	0,0340	0,001156	2,31	2,36
	"	"	0,0200	—	—	0,00084	0,0219	0,000480	2,40	

TABLA 31 (cont.)

Pla ca N ^o	Mues tra N ^o	Fecha (quin ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro/- me- dio.
4	11	2 ^a /III	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	2,19
	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	12	"	0,0500	—	—	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	
	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384	—	
B	—	—	—	—	0,00017	—	—	—	—	
5	13	1 ^a /IV	0,050	—	—	0,00125	0,0354	0,001253	2,51	2,45
	"	"	0,020	—	—	0,00084	0,0219	0,000480	2,40	
	14	"	0,050	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	"	"	0,020	—	—	0,00083	0,0216	0,000467	2,34	
	15	"	0,020	—	—	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	
	"	"	0,020	—	—	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	
	T	—	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400	—	
B	—	—	—	—	0,00017	—	—	—	—	
6	16	1 ^a /IV	0,0500	—	—	0,00122	0,0343	0,001176	2,35	2,38
	"	"	0,0200	—	—	0,00084	0,0219	0,000480	2,40	
	17	2 ^a /IV	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	
	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	18	"	0,0500	—	—	0,00125	0,0354	0,001253	2,51	
	"	"	0,0200	—	—	0,00085	0,0222	0,000493	2,47	
T	—	—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384	—	—	
B	—	—	—	—	0,00017	—	—	—	—	
7	19	"	0,0500	—	—	0,00122	0,0343	0,001176	2,35	2,35
	"	"	0,0500	—	—	0,00122	0,0343	0,001176	2,35	
	20	"	0,0500	—	—	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	
	"	"	0,0500	—	—	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	
	21	"	0,0500	—	—	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	
	"	"	0,0200	—	—	0,00083	0,0216	0,000467	2,34	

TABLA 31 (cont.)

Pla- ca Nº	Mues- tra Nº	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mes- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq.% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
7	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
8	22	1ª/V	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	"	"	0,0200	—	—	0,00082	0,0213	0,000454	2,27	2,29
	23	"	0,0500	—	—	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	
	"	"	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,20
	24	"	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	
	"	"	0,0200	—	—	0,00082	0,0213	0,000454	2,27	2,24
	T		—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
9	25	"	0,0500	—	—	0,00120	0,0337	0,001136	2,27	
	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	2,20
	26	2ª/V	0,0500	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	
	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	2,13
	27	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	2,19
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00018	—	—		
10	28	"	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	"	"	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	2,31
	29	"	0,0200	—	—	0,00083	0,0216	0,000467	2,34	
	"	"	0,0200	—	—	0,00083	0,0216	0,000467	2,34	2,34
	30	"	0,0500	—	—	0,00120	0,0337	0,001136	2,27	
	"	"	0,0200	—	—	0,00082	0,0213	0,000454	2,27	2,27
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00016	—	—		
11	31	1ª/VI	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	"	"	0,0500	—	—	0,00120	0,0337	0,001136	2,27	2,29

TABLA 31 (cont.)

Pla ca Nº	Mues tra Nº	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq.% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
11	32	1ª/VI	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,22
"	"	"	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	
	33	"	0,0500	—	—	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	2,30
"	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
12	34	"	0,0500	—	—	0,00115	0,0321	0,001030	2,06	2,09
"	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	
	35	"	0,0500	—	—	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	2,16
"	"	"	0,0200	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	
	36	"	0,0500	—	—	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	2,08
"	"	"	0,0200	—	—	0,00079	0,0203	0,000412	2,06	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
13	37	2ª/VI	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,26
"	"	"	0,0200	—	—	0,00082	0,0218	0,000454	2,27	
	38	"	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,21
"	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	39	"	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,26
"	"	"	0,0500	—	—	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	T	"	—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
14	40	"	0,0500	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	2,13
"	"	"	0,0200	—	—	0,00079	0,0206	0,000424	2,12	
	41	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	2,19
"	"	"	0,0200	—	—	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	42	"	0,0500	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	2,07
"	"	"	0,0200	—	—	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	

TABLE 31 (cont.)

Pla ca Nº	Mues tra Nº	Fecha (quin ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml. de eluido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
14	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B'		--	--	--	0,00017	--	--		
15	43	1 ^a /VII	0,0500	--	--	0,00114	0,0317	0,001005	2,01	
	"	"	0,0200	--	--	0,00080	0,0203	0,000412	2,06	2,04
	44	"	0,0500	--	--	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	
	"	"	0,0200	--	--	0,00079	0,0206	0,000424	2,12	2,11
	45	"	0,0500	--	--	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	
	"	"	0,0200	--	--	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	2,19
	T		--	0,0400	0,000400	0,00080	0,0203	0,000412		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
16	46	"	0,0500	--	--	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	
	"	"	0,0200	--	--	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	2,15
	47	"	0,0200	--	--	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	
	"	"	0,0200	--	--	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,20
	48	"	0,0500	--	--	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	
	"	"	0,0200	--	--	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	2,20
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
17	49	2 ^a /VII	0,0500	--	--	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	
	"	"	0,0500	--	--	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	2,31
	50	"	0,0200	--	--	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	
	"	"	0,0200	--	--	0,00081	0,0209	0,000437	2,19	2,19
	51	"	0,0200	--	--	0,00079	0,0203	0,000412	2,06	
	"	"	0,0200	--	--	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	2,03
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
18	52	"	0,0500	--	--	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	
	"	"	0,0500	--	--	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	2,10

TABLA 31 (cont.)

Pla ca Nº	Mues tra Nº	Fecha (quin ce- nas).	ml.de mies- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem brados.	Conducti- vidad del elufi- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml. de elufdo.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
18	53	2ª/VII	0,0500	—	—	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	2,08
"	"	"	0,0200	—	—	0,00079	0,0203	0,000412	2,06	
	54	"	0,0500	—	—	0,00081	0,0237	0,001069	2,14	2,17
"	"	"	0,0200	—	—	0,00117	0,0209	0,000437	2,19	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
19	55	1ª/VIII	0,0500	—	—	0,00120	0,0337	0,001136	2,27	2,20
"	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	
	56	"	0,0500	—	—	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	2,11
"	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	
	57	"	0,0500	—	—	0,00119	0,0333	0,001109	2,22	2,16
"	"	"	0,0200	—	—	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		—	—	—	0,00016	—	—		
20	58	"	0,0500	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	2,13
"	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	
	59	"	0,0500	—	—	0,00118	0,0330	0,001089	2,18	2,09
"	"	"	0,0200	—	—	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	
	60	"	0,0500	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	2,12
"	"	"	0,0200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,12	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		
21	61	"	0,0500	—	—	0,00116	0,0324	0,001050	2,10	2,15
"	"	"	0,00500	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	
	62	"	0,00500	—	—	0,00117	0,0327	0,001069	2,14	2,14
"	"	"	0,00200	—	—	0,00080	0,0206	0,000424	2,14	
	T		—	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		—	—	—	0,00017	—	—		

Determinación de ácido málico en jugo de pomelo

Pla ca Nº	Mues tra Nº	Fecha (quin ce- nas).	ml.de muestra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq. de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml. de elufdo.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
1	1	1 ^a /III	0,0500	—	—	0,00144	0,0416	0,001731	3,46	3,48
	"	"	0,0200	—	—	0,00097	0,0264	0,000702	3,51	
	2	2 ^a /III	0,0500	—	—	0,00140	0,0409	0,001673	3,35	3,31
	"	"	0,0200	—	—	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	
	3	"	0,0500	—	—	0,00145	0,0420	0,001764	3,53	3,55
	"	"	0,0500	—	—	0,00146	0,0422	0,001781	3,56	
	T			—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400	
B			—	—	—	0,00017	—	—		
2	4	"	0,0500	—	—	0,00138	0,0396	0,001568	3,13	3,09
	"	"	0,0500	—	—	0,00137	0,0392	0,001537	3,06	
	5	"	0,0500	—	—	0,00138	0,0396	0,001568	3,13	3,17
	"	"	0,0200	—	—	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	
	6	"	0,0500	—	—	0,00144	0,0416	0,001731	3,46	3,49
	"	"	0,0200	—	—	0,00098	0,0265	0,000702	3,51	
	T			—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400	
B			—	—	—	0,00016	—	—		
3	7	1 ^a /IV	0,0200	—	—	0,00096	0,0259	0,000671	3,36	3,36
	"	"	0,0200	—	—	0,00096	0,0259	0,000671	3,36	
	8	"	0,0200	—	—	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	3,28
	"	"	0,0200	—	—	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	
	9	"	0,0500	—	—	0,00140	0,0402	0,001616	3,23	3,23
	"	"	0,0500	—	—	0,00140	0,0402	0,001616	3,23	
	T			—	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400	
B			—	—	—	0,00016	—	—		
4	10	"	0,0500	—	—	0,00143	0,0413	0,001706	3,41	3,41
	"	"	0,0500	—	—	0,00143	0,0413	0,001706	3,41	

TABLA 32 (cont.)

Pla- ca nº	Mues- tra nº	Fecha (quin- ce- nas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co mem- brados.	Conducti- vidad del elufi- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml. de eluido).	mEq. de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
4	11	1ª/IV	0,0500	--	--	0,00138	0,0396	0,001568	3,13	3,12
	"	"	0,0200	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	
	12	2ª/IV	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	3,20
	"	"	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
B		--	--	--	0,00017	--	--			
5	13	"	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	3,20
	"	"	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	
	14	"	0,0500	--	--	0,00140	0,0402	0,001616	3,23	3,26
	"	"	0,0200	--	--	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	
	15	"	0,0500	--	--	0,00147	0,0426	0,001714	3,63	3,55
	"	"	0,0500	--	--	0,00144	0,0416	0,001731	3,46	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
B		--	--	--	0,00017	--	--			
6	16	1ª/V	0,0500	--	--	0,00145	0,0420	0,001764	3,53	3,52
	"	"	0,0200	--	--	0,00098	0,0255	0,000702	3,51	
	17	"	0,0200	--	--	0,00096	0,0259	0,000671	3,36	3,40
	"	"	0,0200	--	--	0,00097	0,0262	0,000686	3,43	
	18	"	0,0500	--	--	0,00143	0,0413	0,001706	3,41	3,41
	"	"	0,0500	--	--	0,00143	0,0413	0,001706	3,41	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
B		--	--	--	0,00017	--	--			
7	19	"	0,0500	--	--	0,00143	0,0413	0,001706	3,41	3,30
	"	"	0,0500	--	--	0,00142	0,0409	0,001673	3,35	
	20	"	0,0500	--	--	0,00142	0,0409	0,001673	3,35	3,26
	"	"	0,0500	--	--	0,00139	0,0399	0,001592	3,18	
	21	2ª/V	0,0200	--	--	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	3,32
	"	"	0,0200	--	--	0,00096	0,0259	0,000671	3,36	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00079	0,0203	0,000412		
B		--	--	--	0,00017	--	--			

TABLA 32 (cont.)

Pla ca N ^o	Mues tra N ^o	Fecha (quin ce- nas).	ml.de mues- tra sem brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem brados.	Conducti- vidad del elufi- do a 25°C ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).	\sqrt{C} (por el grá- fico. V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de elufido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
8	22	2 ^a /V	0,0500	--	--	0,00139	0,0399	0,001592	3,18	3,19
"	"	"	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	
	23	"	0,0500	--	--	0,00135	0,0386	0,001490	2,98	2,98
"	"	"	0,0500	--	--	0,00135	0,0386	0,001490	2,98	
	24	"	0,0500	--	--	0,00140	0,0402	0,001616	3,23	3,27
"	"	"	0,0500	--	--	0,00141	0,0406	0,001648	3,30	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
9	25	1 ^a /VI	0,0500	--	--	0,00137	0,0392	0,001537	3,06	3,05
"	"	"	0,0500	--	--	0,00135	0,0389	0,001513	3,03	
	26	"	0,0500	--	--	0,00143	0,0413	0,001706	3,41	3,31
"	"	"	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	
	27	"	0,0500	--	--	0,000141	0,0406	0,001648	3,30	3,29
"	"	"	0,0200	--	--	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	
	T	"	--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
10	28	"	0,0500	--	--	0,00138	0,0396	0,001568	3,17	3,11
"	"	"	0,0200	--	--	0,00093	0,0248	0,000620	3,10	
	29	"	0,0500	--	--	0,00138	0,0396	0,001568	3,15	3,16
"	"	"	0,0500	--	--	0,00139	0,0398	0,001582	3,18	
	30	"	0,0200	--	--	0,00097	0,0252	0,000686	3,15	3,40
"	"	"	0,0200	--	--	0,00096	0,0259	0,000671	3,36	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
11	31	"	0,0500	--	--	0,00137	0,0392	0,001537	3,06	3,16
"	"	"	0,0200	--	--	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	
	32	2 ^a /VI	0,0200	--	--	0,00092	0,0245	0,000600	3,00	3,00
"	"	"	0,0200	--	--	0,00092	0,0245	0,000600	3,00	
	33	"	0,0500	--	--	0,00140	0,0402	0,001616	3,23	3,25
"	"	"	0,0200	--	--	0,00095	0,0256	0,000655	3,28	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		--	--	--	0,00016	--	--		

Pla ca Nº	Mues tra Nº	Fecha (quin ce- nas).	ml.de mue- tra sem- brados.	ml.de sol. de l mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (Por el grá- fico V).	C (mEq.de ác.máli- co/5 ml de elu- ido.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
12	34	2 ^a /VI	0,0200	--	--	0,00089	0,0235	0,000552	2,76	2,76
"	"	"	0,0200	--	--	0,00089	0,0235	0,000552	2,76	
	35	"	0,0500	--	--	0,00133	0,0379	0,001436	2,87	2,91
"	"	"	0,0200	--	--	0,00091	0,0242	0,000586	2,93	
	36	"	0,0500	--	--	0,00137	0,0392	0,001537	3,06	3,08
"	"	"	0,0200	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00016	--	--		
13	37	1 ^a /VII	0,0500	--	--	0,00139	0,0399	0,001592	3,18	3,14
"	"	"	0,0200	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	
	38	"	0,0500	--	--	0,00138	0,0396	0,001568	3,13	3,12
"	"	"	0,0200	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	
	39	"	0,0500	--	--	0,00139	0,0399	0,001592	3,18	3,19
"	"	"	0,0200	--	--	0,00094	0,0253	0,000640	3,20	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
14	40	"	0,0500	--	--	0,00127	0,0360	0,001296	2,59	2,58
"	"	"	0,0200	--	--	0,00086	0,0226	0,000511	2,56	
	41	"	0,0500	--	--	0,00134	0,0383	0,001467	2,93	2,96
"	"	"	0,0200	--	--	0,00095	0,0258	0,000640	2,98	
	42	"	0,0500	--	--	0,00128	0,0363	0,001318	2,64	2,71
"	"	"	0,0500	--	--	0,00131	0,0373	0,001391	2,78	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
15	43	2 ^a /VII	0,0500	--	--	0,00136	0,0389	0,001513	3,03	3,05
"	"	"	0,0500	--	--	0,00137	0,0392	0,001537	3,06	
	44	"	0,0500	--	--	0,00127	0,0360	0,001296	2,59	2,58
"	"	"	0,0200	--	--	0,00086	0,0226	0,000511	2,56	
	45	"	0,0500	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	3,10
"	"	"	0,0500	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		

TABLE 32 (cont.)

Pla- ca Nº	Mues- tra Nº	Fecha (quin- tas).	ml.de mues- tra sem- brados.	ml.de sol. de 1 mEq% de ác.má- lico sem- brados.	mEq. de ác. máli- co sem- brados.	Conducti- vidad del eluf- do a 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	\sqrt{C} (por el grá- fico V).	C (mEq. de ác.máli- co/5 ml de eluf- do.	mEq.de ác.máli- co/100 ml.de muestra.	Pro- me- dio.
16	46	2 ^a /VII	0,0500	--	--	0,00125	0,0354	0,001233	2,51	2,50
"	"	"	0,0200	--	--	0,00085	0,0222	0,000493	2,47	
	47	"	0,0500	--	--	0,00128	0,0363	0,001318	2,64	2,66
"	"	"	0,0200	--	--	0,00088	0,0232	0,000538	2,69	
	48	"	0,0500	--	--	0,00124	0,0351	0,001232	2,46	2,47
"	"	"	0,0200	--	--	0,00085	0,0222	0,000495	2,47	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00079	0,0203	0,000412		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
17	49	1 ^a /VIII	0,0500	--	--	0,00137	0,0392	0,001537	3,06	3,05
"	"	"	0,0500	--	--	0,00136	0,0389	0,001513	3,03	
	50	"	0,0500	--	--	0,00134	0,0383	0,001467	2,93	2,93
"	"	"	0,0500	--	--	0,00134	0,0383	0,001467	2,93	
	51	"	0,0500	--	--	0,00138	0,0396	0,001568	3,13	3,11
"	"	"	0,0200	--	--	0,00093	0,0249	0,000620	3,10	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
18	52	"	0,0500	--	--	0,00124	0,0351	0,001232	2,46	2,48
"	"	"	0,0200	--	--	0,00125	0,0354	0,001253	2,51	
	53	"	0,0500	--	--	0,00109	0,0301	0,000906	1,81	1,79
"	"	"	0,0500	--	--	0,00101	0,0296	0,000889	1,78	
	54	"	0,0500	--	--	0,00121	0,0340	0,001156	2,31	2,36
"	"	"	0,0200	--	--	0,00084	0,0219	0,000480	2,40	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00077	0,0196	0,000384		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		
19	55	"	0,0500	--	--	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	2,41
"	"	"	0,0200	--	--	0,00123	0,0347	0,001204	2,41	
	56	"	0,0500	--	--	0,00113	0,0314	0,000986	1,97	1,99
"	"	"	0,0200	--	--	0,00078	0,0200	0,000400	2,00	
	T		--	0,0400	0,000400	0,00078	0,0200	0,000400		
	B		--	--	--	0,00017	--	--		

TABLA 33

Acido málico referido a 10°Brix del jugo de limón

Mues tra N°	Fecha (quincenas)	mEq.de áci do/100 ml.	Muestra N°	Fecha (quincenas)	mEq.de áci do/100 ml.
1	1a./III	4,43	31	2a./V	6,07
2	"	5,64	32	"	5,43
3	"	4,73	33	"	6,63
4	"	5,29	34	1a./VI	5,46
5	"	4,92	35	"	5,23
6	2a./III	5,08	36	"	5,18
7	"	5,58	37	"	4,95
8	"	4,55	38	"	5,88
9	"	4,79	39	"	5,50
10	1a./IV	4,43	40	2a./VI	5,42
11	"	4,56	41	"	5,35
12	"	5,09	42	"	5,21
13	"	4,09	43	"	5,48
14	"	5,33	44	"	4,91
15	"	4,47	45	"	5,20
16	"	5,96	46	1a./VII	5,37
17	2a./IV	4,67	47	"	4,98
18	"	4,77	48	"	5,16
19	"	4,60	49	"	4,78
20	"	5,14	50	"	4,85
21	"	5,64	51	2a./VII	5,18
22	"	4,93	52	"	5,65
23	"	5,01	53	"	5,14
24	"	5,07	54	"	5,34
25	1a./V	5,24	55	1a./VIII	5,41
26	"	4,85	56	"	5,65
27	"	4,92	57	"	4,08
28	"	5,29	58	"	5,74
29	"	6,13	59	"	5,10
30	2a./V	5,16			

TABLA 34Acido málico referido a 10² Brix del jugo de naranja.

Mues tra n ^o	Fecha (quincenas)	mEq. de áci do/100 ml.	Mues tra n ^o	Fecha (quincenas)	mEq. de áci do/100 ml.
1	1a./III	2,38	32	1a./VI	2,01
2	"	2,95	33	"	2,07
3	"	2,99	34	"	1,97
4	"	2,68	35	"	1,92
5	"	2,59	36	"	2,08
6	2a./III	2,28	37	2a./VI	2,26
7	"	2,85	38	"	1,96
8	"	2,80	39	"	2,28
9	"	2,59	40	"	1,99
10	"	2,47	41	"	2,01
11	"	2,28	42	"	1,87
12	"	2,33	43	1a./VII	1,81
13	1a./IV	2,45	44	"	1,87
14	"	2,43	45	"	1,95
15	"	2,13	46	"	1,84
16	"	2,45	47	"	2,00
17	2a./IV	2,24	48	"	1,86
18	"	2,59	49	2a./VII	1,96
19	"	2,67	50	"	1,89
20	"	2,48	51	"	2,05
21	"	2,48	52	"	1,91
22	1a./V	2,76	53	"	1,89
23	"	2,20	54	"	1,98
24	"	2,26	55	1a./VIII	1,93
25	"	2,42	56	"	1,87
26	2a./V	2,29	57	"	2,00
27	"	2,14	58	"	1,93
28	"	2,20	59	"	1,85
29	"	2,38	60	"	1,91
30	"	2,08	61	"	1,90
31	1a./VI	1,95	62	"	1,99

TABLA 35

Acido málico referido a 10° Brix del jugo de pomelo

Mues tra n°	Fecha (quincenas)	mEq. de áci do/100 ml.	Mues tra n°	Fecha (quincenas)	mEq. de áci do/100 ml.
1	1a./III	5,19	29	1a./VI	3,36
2	"	5,09	30	"	3,40
3	2a./III	3,94	31	"	3,16
4	"	4,18	32	2a./VI	3,03
5	"	4,53	33	"	2,83
6	"	4,06	34	"	2,91
7	1a./IV	4,60	35	"	2,79
8	"	5,05	36	"	3,71
9	"	4,31	37	1a./VII	2,93
10	"	4,49	38	"	2,68
11	"	4,59	39	"	2,82
12	2a./IV	4,27	40	"	2,38
13	"	4,10	41	"	3,02
14	"	4,47	42	"	3,09
15	"	3,99	43	2a./VII	3,43
16	1a./V	4,57	44	"	2,48
17	"	4,59	45	"	2,77
18	"	3,63	46	"	2,69
19	"	3,67	47	"	2,91
20	"	3,44	48	"	2,84
21	2a./V	3,49	49	1a./VIII	2,96
22	"	3,47	50	"	2,83
23	"	3,29	51	"	2,88
24	"	3,41	52	"	2,53
25	1a./VI	3,31	53	"	1,95
26	"	3,49	54	"	2,55
27	"	3,54	55	"	2,44
28	"	3,46	56	"	2,07

TABLA 36

Límites y promedios quincenales del ácido málico de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	Acido málico (mEq/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	3,99	4,85	4,39
2a./III	4	4,10	4,80	4,34
1a./IV	7	3,60	4,71	4,24
2a./IV	8	3,90	4,68	4,11
1a./V	5	3,83	4,19	4,01
2a./V	4	3,86	4,21	4,05
1a./VI	6	3,91	4,09	3,99
2a./VI	6	3,80	3,96	3,89
1a./VII	5	3,60	3,82	3,73
2a./VII	4	3,68	3,90	3,78
1a./VIII	5	2,98	4,01	3,66

TABLA 37

Límites y promedios quincenales del ácido málico en jugo de naranja

Quincena	N ^o de muestras	Acido málico (mEq/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	2,56	2,57	2,43
2a./III	7	1,98	2,58	2,62
1a./IV	4	2,00	2,45	2,29
2a./IV	5	2,21	2,40	2,37
1a./V	4	2,20	2,20	2,23
2a./V	5	2,13	2,34	2,25
1a./VI		2,08	2,30	2,19
2a./VI	6	2,07	2,25	2,19
1a./VII	6	2,04	2,20	2,15
2a./VII	6	2,03	2,31	2,15
1a./VIII	8	2,09	2,20	2,13

TABLA 38

Límites y promedios quincenales del ácido málico de jugo de pomelo

Quincena	Nº de muestras	Acido málico (mEq/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	3,31	3,48	3,40
2a./III	4	3,09	3,55	3,33
1a./IV	5	3,12	3,41	3,28
2a./IV	4	3,20	3,55	3,30
1a./V	5	3,26	3,52	3,39
2a./V	4	2,98	3,32	3,19
1a./VI	7	3,05	3,40	3,21
2a./VI	5	2,76	3,25	3,00
1a./VII	6	2,58	3,19	2,95
2a./VII	6	2,47	3,10	2,73
1a./VIII	8	1,79	3,11	2,52

TABLA 39

Límites y promedios quincenales del ácido málico
referido a 10^o Brix del jugo de linón

Quincena	N ^o de muestras	Acido málico (nEq/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	X
1a./III	5	4,43	5,64	5,00
2a./III	4	4,55	5,58	5,00
1a./IV	7	4,09	5,96	4,85
2a./IV	8	4,60	5,64	4,90
1a./V	5	4,85	6,13	5,29
2a./V	4	5,16	6,63	5,82
1a./VI	6	4,95	5,88	5,37
2a./VI	6	4,91	5,48	5,28
1a./VII	5	4,78	5,37	5,03
2a./VII	4	5,14	5,68	5,33
1a./VIII	5	4,08	5,65	5,20

TABLA 40

Límites y promedios quincenales del ácido málico
referido a 10° Brix del jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	Acido málico (mEq/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	2,38	2,99	2,72
2a./III	7	2,28	2,85	2,51
1a./IV	4	2,13	2,45	2,73
2a./IV	5	2,19	2,67	2,49
1a./V	4	2,20	2,42	2,51
2a./V	5	2,08	2,38	2,22
1a./VI	6	1,92	2,08	2,00
2a./VI	6	1,87	2,28	2,10
1a./VII	6	1,81	2,00	1,89
2a./VII	6	1,89	2,05	1,96
1a./VIII	8	1,85	2,00	1,92

TABLA 41

Límites y promedios quincenales del ácido málico
referido a 10° Brix del jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	Acido málico (mEq/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	2	5,09	5,19	5,14
2a./III	4	3,94	4,16	4,13
1a./IV	5	4,31	5,05	4,62
2a./IV	4	3,39	4,47	4,21
1a./V	5	3,44	3,67	3,98
2a./V	4	3,29	3,49	3,42
1a./VI	7	3,31	3,59	3,42
2a./VI	5	2,79	3,71	3,05
1a./VII	6	2,38	3,09	2,82
2a./VII	6	2,43	2,91	2,85
1a./VIII	8	1,95	2,96	2,49

Razón ácido cítrico/ácido málico del jugo de limón

<u>Mues</u> <u>tra n°</u>	<u>Fecha</u> <u>(quincenas)</u>	<u>AC/AM</u>	<u>Mues</u> <u>tra n°</u>	<u>Fecha</u> <u>(quincenas)</u>	<u>AC/AM</u>
1	1a./III	19,93	31	2a./V	21,22
2	"	14,49	32	"	20,97
3	"	21,76	33	"	23,35
4	"	18,33	34	1a./VI	22,66
5	"	20,88	35	"	22,17
6	2a./III	19,36	36	"	23,86
7	"	18,90	37	"	24,44
8	"	19,92	38	"	23,01
9	"	21,62	39	"	22,69
10	1a./IV	23,19	40	2a./VI	23,95
11	"	23,80	41	"	25,78
12	"	19,97	42	"	24,49
13	"	25,77	43	"	25,12
14	"	17,44	44	"	23,07
15	"	22,56	45	"	26,01
16	"	16,01	46	1a./VII	25,13
17	2a./IV	23,37	47	"	26,56
18	"	21,68	48	"	26,09
19	"	22,83	49	"	21,54
20	"	23,94	50	"	24,20
21	"	17,86	51	2a./VII	27,01
22	"	23,67	52	"	25,54
23	"	22,20	53	"	20,22
24	"	22,74	54	"	21,52
25	1a./V	22,75	55	1a./VIII	27,86
26	"	23,88	56	"	25,30
27	"	21,40	57	"	26,98
28	"	23,64	58	"	24,97
29	"	21,53	59	"	21,47
30	2a./V	22,43			

Razón ácido cítrico/ácido málico del jugo de naranja

Mues tra n ^o	Fecha (quincenas)	AC/AM	Mues tra n ^o	Fecha (quincenas)	AC/AM
1	1a./III	12,33	32	1a./VI	9,55
2	"	10,12	33	"	8,67
3	"	8,44	34	"	10,60
4	"	11,43	35	"	8,92
5	"	11,18	36	"	8,34
6	2a./III	11,60	37	2a./VI	8,11
7	"	10,30	38	"	9,24
8	"	11,39	39	"	10,31
9	"	9,94	40	"	9,52
10	"	10,21	41	"	9,15
11	"	12,76	42	"	9,94
12	"	11,49	43	1a./VII	8,56
13	1a./IV	9,03	44	"	8,73
14	"	12,41	45	"	7,97
15	"	10,60	46	"	9,89
16	"	10,32	47	"	8,34
17	2a./IV	11,83	48	"	9,02
18	"	9,12	49	2a./VII	10,35
19	"	9,30	50	"	9,65
20	"	10,45	51	"	8,99
21	"	9,44	52	"	8,53
22	1a./V	10,78	53	"	8,93
23	"	9,28	54	"	8,00
24	"	10,42	55	1a./VIII	9,59
25	"	9,80	56	"	9,27
26	2a./V	10,23	57	"	7,97
27	"	9,46	58	"	8,27
28	"	9,18	59	"	8,30
29	"	7,41	60	"	8,29
30	"	8,91	61	"	9,76
31	1a./VI	9,68	62	"	9,78

TABLA 44

Razón ácido cítrico/ácido málico del jugo de pomelo

Mues tra n ^o	Fecha (quincenas)	AC/AM	Mues tra n ^o	Fecha (quincenas)	AC/AM
1	1a./III	10,87	29	1a./VI	10,57
2	"	10,61	30	"	11,39
3	2a./III	13,50	31	"	10,65
4	"	11,69	32	2a./VI	12,68
5	"	12,24	33	"	12,46
6	"	11,91	34	"	10,47
7	1a./IV	10,76	35	"	10,31
8	"	10,67	36	"	9,68
9	"	11,26	37	1a./VII	10,07
10	"	11,29	38	"	11,43
11	"	11,40	39	"	11,01
12	2a./IV	11,61	40	"	11,98
13	"	11,74	41	"	10,56
14	"	11,19	42	"	10,72
15	"	11,57	43	2a./VII	9,70
16	1a./V	10,87	44	"	11,69
17	"	10,74	45	"	12,58
18	"	9,61	46	"	11,44
19	"	9,99	47	"	10,95
20	"	12,42	48	"	11,59
21	2a./V	11,36	49	1a./VIII	9,63
22	"	11,47	50	"	10,79
23	"	11,52	51	"	11,61
24	"	11,46	52	"	12,53
25	1a./VI	11,52	53	"	11,44
26	"	10,86	54	"	13,61
27	"	11,12	55	"	12,11
28	"	10,29	56	"	14,55

TABLA 45

Límites y promedios quincenales de la razón AC/AM del jugo de linón

Quincena	N° de muestras	AC/AM		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	14,49	21,76	19,08
2a./III	4	18,90	21,62	19,95
1a./IV	7	16,81	25,17	21,78
2a./IV	8	17,86	23,94	22,29
1a./V	5	21,40	23,88	22,64
2a./V	4	20,97	23,35	22,00
1a./VI	6	22,17	24,44	23,24
2a./VI	6	23,07	26,01	24,74
1a./VII	5	21,54	26,56	24,70
2a./VII	4	20,52	27,41	23,68
1a./VIII	5	21,47	27,86	25,32

TABLA 46

Límites y promedios quincenales de la razón AC/AM de jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	AC/AM		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	8,44	12,33	10,70
2a./III	7	9,94	12,76	11,10
1a./IV	4	9,03	12,41	10,63
2a./IV	5	9,12	11,83	10,63
1a./V	4	9,28	10,78	10,20
2a./V	5	7,41	10,23	9,04
1a./VI	6	8,34	10,60	9,29
2a./VI	6	8,11	10,31	9,35
1a./VII	6	7,97	9,89	8,75
2a./VII	6	8,00	10,35	9,09
1a./VIII	8	8,07	12,74	10,12

TABLA 47

Límites y promedios quincenales de la razón AC/AM de jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	AC/AM		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	10,61	10,87	10,74
2a./III	4	11,69	13,50	12,29
1a./IV	5	10,67	11,40	11,08
2a./IV	4	11,19	11,74	11,53
1a./V	5	9,61	12,42	10,73
2a./V	4	11,36	11,52	11,45
1a./VI	7	10,29	11,52	10,91
2a./VI	5	9,68	12,68	11,12
1a./VII	6	10,07	11,98	10,96
2a./VII	6	9,70	12,58	11,32
1a./VIII	8	9,63	13,61	12,03

TABLA 48

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de ácido málico en jugo de limón

	\bar{X}	S	V		CV (%)	r (1)
			Intervalo de confianza			
			68,3%	95,5%		
Ac.málico	4,03	±0,33	3,70 a 4,36	3,57 a 4,69	8,17	-0,077
AC/AM	21,15	±2,88	18,27 a 24,03	15,59 a 26,91	13,62	

(1): r = coeficiente de correlación entre ácido cítrico y ácido málico.

TABLA 49

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de ácido málico en jugo de naranja

	\bar{X}	S	V		CV (%)	r
			Intervalo de confianza			
			68,3%	95,5%		
Ac.málico	2,24	±0,14	2,10 a 2,38	1,96 a 2,52	6,25	0,601
AC/AM	9,52	±1,40	8,12 a 10,92	7,78 a 12,38	14,81	

TABLA 50

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de ácido málico en jugo de pomelo

	\bar{X}	S	V		CV (%)	r
			Intervalo de confianza			
			68,3%	95,5%		
Ac.málico	3,06	±0,38	2,68 a 3,44	2,30 a 3,82	12,42	0,741
AC/AM	11,72	±1,03	10,69 a 12,75	9,66 a 13,78	8,78	

GRAFICO IV

Curva de conductividad del ácido nítrico

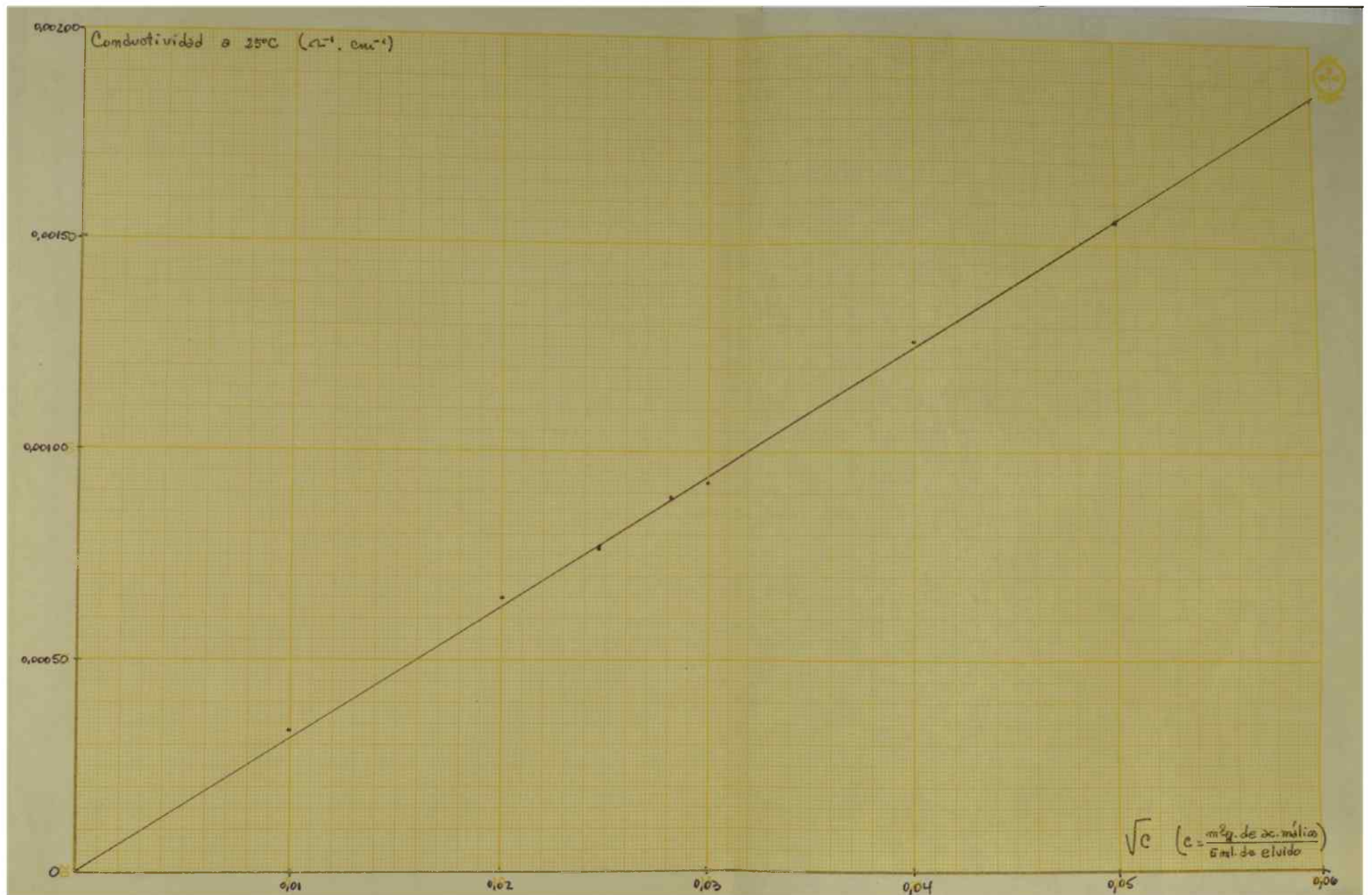


GRAFICO V

Curva de conductividad del ácido málico,
previamente sometido a cromatografía

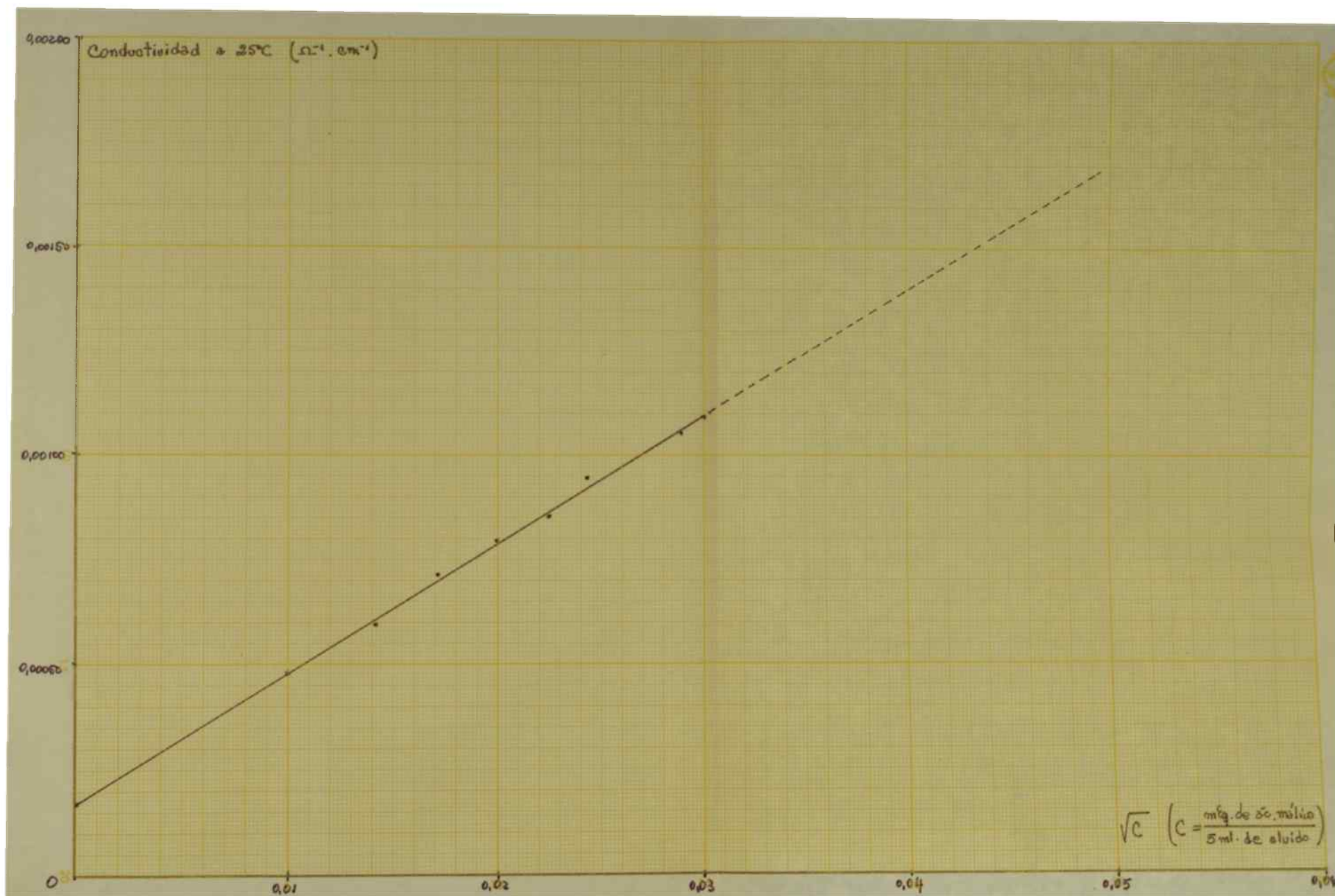


GRAFICO VI

Relación entre los contenidos de ácido málico y de ácido cítrico

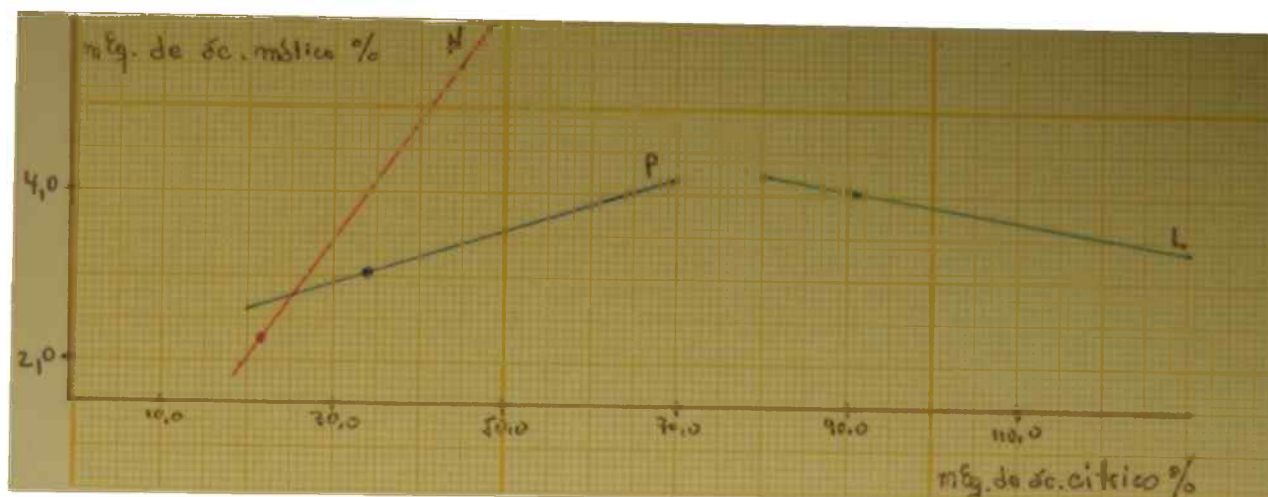


GRAFICO VII

Variaciones estacionales del contenido de ácido málico

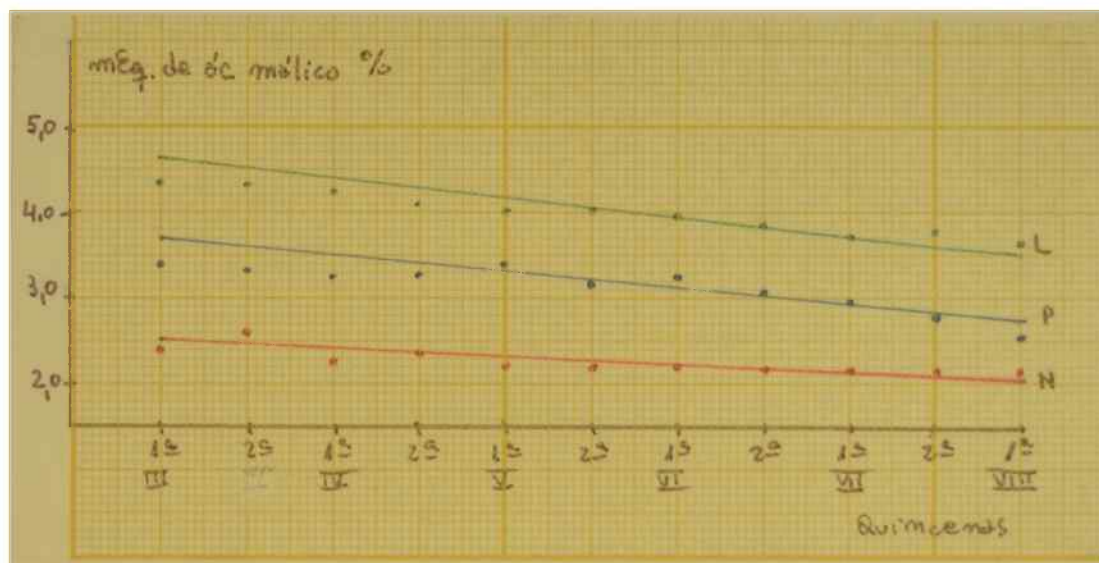


GRAFICO VIII

**Variaciones estacionales del contenido de ácido málico
referido a 10° Brix de los jugos**

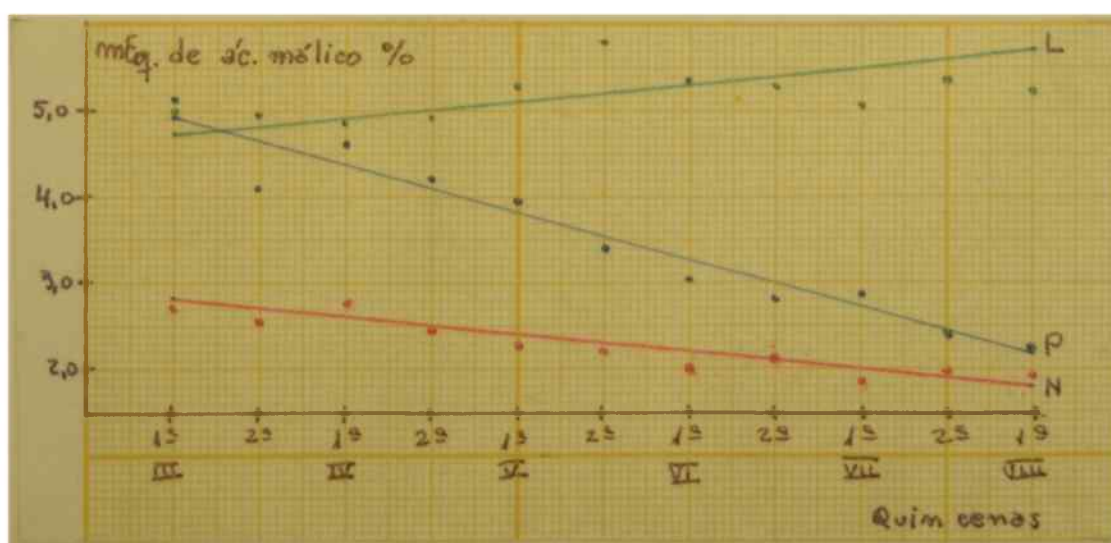
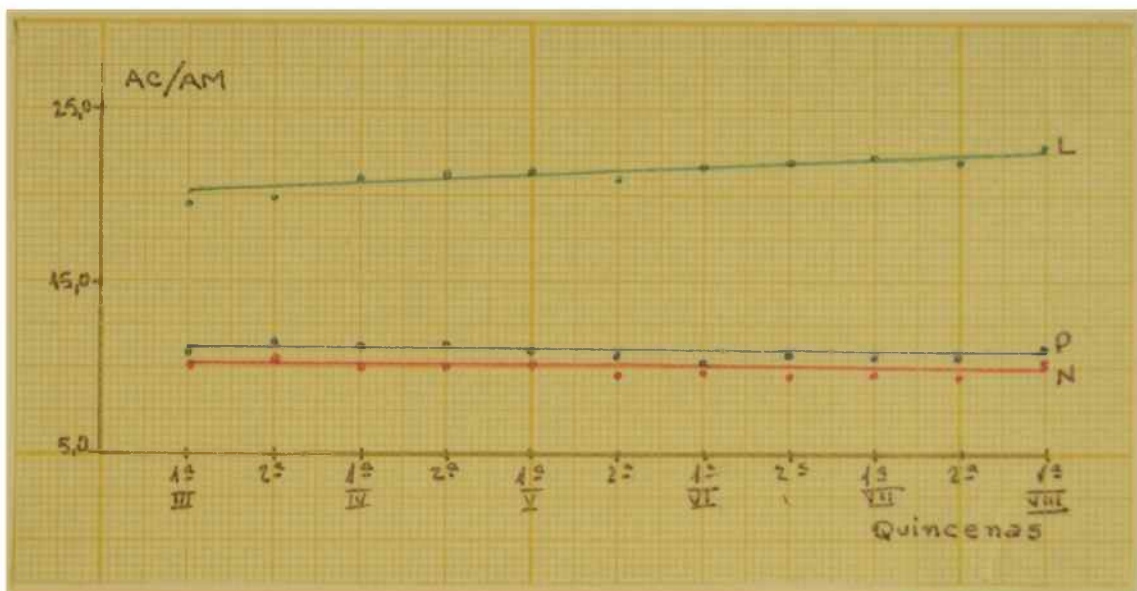


GRAFICO IX

Variaciones estacionales de la razón: ácido cítrico/ácido málico



En cuanto al método analítico propuesto para el ácido málico puede establecerse que: en la TABLA 26 se observa una leve disminución en el valor de los Rf de los ácidos resueltos por cromatografía directa de los jugos en relación a los valores de los ácidos puros, lo que se debe a la presencia de azúcares en las muestras; de todos modos, una de las manchas resueltas (Rf 0,200 - 0,206) coincide prácticamente con el testigo de ácido málico (Rf 0,225), como surge de la comparación de las corridas 1), 2) y 3) de cada placa con las 4) y 8); en la 8) se cumple lo previsto teóricamente, ya que se trata de una mezcla de jugo más ácido málico, obteniéndose una mancha con Rf 0,209 - 0,211 de mayor tamaño que la misma en las otras corridas. La disminución del Rf de la otra mancha resuelta en el jugo de limón (Rf 0,036) con respecto a la misma en naranja y pomelo (Rf 0,065 - 0,072) se debe posiblemente al bajo o nulo porcentaje de ácido tartárico en aquél.

De lo expuesto se deduce que este método cromatográfico, en las condiciones experimentadas, es apto para la separación del ácido málico en los jugos cítricos estudiados.

Los Resultados observados en la TABLA 27 y el GRAFICO IV permiten demostrar que la conductividad es proporcional a la concentración (\sqrt{C}), y por lo tanto es éste un método válido para la determinación cuantitativa del ácido málico.

A partir de la ecuación que interpreta la variación de la conductividad con la raíz cuadrada de la concentración, puede deducirse una expresión que permite calcular la concentración de ácido málico en el eluido:

$$K = a \cdot \sqrt{C} + b$$

de donde:
$$\sqrt{C} = \frac{K - b}{a}$$

y:
$$C = \left(\frac{K - b}{a} \right)^2 \quad (a)$$

siendo:
$$a = \text{pendiente} = \frac{\Delta Y}{\Delta x} = \frac{\Delta K}{\Delta \sqrt{C}}$$

Para determinar las concentraciones de ácido málico pueden utilizarse indistintamente los GRAFICOS IV o V, o la ECUACION (a). Si se utiliza el GRAFICO IV a cada lectura de conductividad de los eluidos debe restarse el valor de la conductividad del blanco.

En este trabajo todas las concentraciones de ácido málico fueron obtenidas a partir del GRAFICO V.

Por los resultados obtenidos se concluye que este método combinado de separación por cromatografía en capa fina y determinación por medidas de conductividad, es satisfactorio para el dosaje de ácido málico en jugos de limón, naranja y pomelo.

La limitación del método está en el minucioso control de todos los detalles de técnica para reducir a un mínimo el error, fundamentalmente en la separación cromatográfica y elución cuantitativas; tiene la ventaja de una gran sensibilidad y de la exactitud de las lecturas de conductividad en las que el error se encuentra recién en la quinta cifra decimal; no obstante debe tenerse en cuenta que un error de lectura de $\pm 0,00001 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ se traduce en un error de 0,04 - 0,26 por ciento en los resultados, dentro de los valores de este trabajo (en el método polarimétrico el error de lectura se encuentra en la segunda cifra decimal, y un error de $\pm 0,01^\circ$ se traduce en un error de 1,5 - 5 por ciento en los valores finales (10)).

Por otra parte, si bien el método presentado aquí tiene el inconveniente de la separación del ácido málico previamente a su determinación, el trabajo y el tiempo requeridos son inferiores a los del método polarimétrico, donde el análisis dura alrededor de tres días (30), aunque no separa el ácido málico para determinarlo.

En lo que se refiere al análisis de los jugos, en el de naranja se observa que las variaciones estacionales de la concentración de ácido málico son poco importantes, pero se constata una disminución más acentuada en el contenido absoluto con el progreso de la estación, como se deduce de tomar una concentración constante de sólidos solubles del jugo (10° Brix); algo semejante ocurre con el jugo de pomelo, aunque la disminución

es más acentuada. En el jugo de limón se verifica una disminución importante con el progreso de la estación, pero como simultáneamente el jugo se diluye con la maduración, se produce un juego de variables que determina un aumento (leve) del contenido absoluto del ácido málico, como surge de los GRAFICOS VII y VIII; en este caso se observa un cambio en el signo de la pendiente de la recta que interpreta las variaciones estacionales del ácido málico.

Dada la escasa variabilidad del ácido málico con el curso de la estación (comparando con las modificaciones que sufren otros componentes en el mismo lapso), la relación: acidez total/ácido málico constituye un parámetro importante para decidir sobre el grado de maduración de los frutos. Esta relación, a pesar de parecer menos correlacionada con el tiempo que la relación: acidez total/Brix, es más importante, ya que los sólidos solubles del jugo pueden modificarse fácilmente por un simple agregado de azúcar, invalidando cualquier conclusión que pueda obtenerse (TABLAS 42 y 45). En naranja y pomelo la relación: ácido cítrico/ácido málico no se modifica mucho con la maduración, por lo que constituye un buen parámetro analítico para caracterizar los jugos, pero no para decidir sobre el grado de madurez (TABLAS 43, 44, 46 y 47 y GRAFICO IX).

Del análisis estadístico (TABLAS 48, 49 y 50) surge buena reproducibilidad de los resultados. En cuanto a la relación entre la concentración de ácido cítrico y la de ácido málico se observa que la contribución del málico a la caracterización de los jugos en base al contenido de ácido cítrico tiene valor significativo en todos los casos, como se deduce de los respectivos coeficientes de correlación (r) (44). En el caso del jugo de limón, r tiene valor negativo, es decir, se trata de una relación inversa, pero de todos modos es una contribución positiva en el análisis.

De los resultados analíticos obtenidos puede concluirse que la determinación del ácido málico constituye un parámetro analítico importante para juzgar los jugos estudiados, aunque se acrecienta esta importancia cuando se relaciona el contenido de ácido málico con otros componentes naturalmente presentes en los jugos, como por ejemplo el ácido cítrico.

IV - DETERMINACION DE AMINOACIDOS TOTALES

Los jugos cítricos pueden caracterizarse por su contenido en aminoácidos, pero principalmente relacionando el contenido de aminoácidos totales con el de ácido cítrico (10) (12) (45) (46) (47).

Los aminoácidos libres constituyen una fracción importante de los sólidos solubles del jugo de frutos cítricos. Los mismos podrían ser preformados a partir de otros ácidos orgánicos, y cumplen funciones varias, como presentar efectos buffer en las células, y ser indispensables como unidades estructurales de las proteínas.

Hay muchas referencias, por el análisis de muestras de jugos de limón seleccionados, que los limones pueden diferir en el contenido de aminoácidos en varias áreas de crecimiento y en distintas épocas de la estación; la posibilidad de fluctuaciones de los datos obtenidos por el análisis, influenciados por clima, cultivo, nutrientes, portainjertos y otras condiciones, es común en la investigación; sin embargo todas las muestras caen dentro de un modelo general, y en particular la relación de aminoácidos totales a ácido cítrico es esencialmente constante (10).

Los aparatos utilizados fueron: una bomba de vacío y un potenciómetro, Ludwig Seibold Wien I, tipo GNE. Se emplearon: "Celite", solución de hidróxido de sodio al 20 por ciento P/V, solución de hidróxido de sodio 0,1000 N y solución neutra de formal al 37 por ciento P/V.

Para la valoración se utilizó una alícuota de la muestra clarificada preparada para la determinación de acidez total titulable y se tituló potenciométricamente con solución de hidróxido de sodio 0,1000 N, después de ser neutralizada (primero con solución de hidróxido de sodio al 20% P/V y luego con 0,1000 N) y tratada con formal neutro al 37 por ciento P/V.

El contenido de aminoácidos totales de los jugos se calculó por la fórmula: $V.N.100/m$, donde V son los ml de solución de hidróxido de sodio 0,1000 N gastados en la titulación; N es la normalidad de la solución de hidróxido de sodio, y m los ml de muestra tomados; así, el resultado queda expresado en mEq. de aminoácidos totales/100 ml de jugo.

Se determinó el contenido de aminoácidos totales en los jugos de limón, naranja y pomelo estudiados, y se efectuó el cálculo estadístico de las determinaciones realizadas.

En las TABLAS 51, 52 y 53 y el GRAFICO X figuran los resultados obtenidos; se observa que la concentración de aminoácidos en todos los jugos analizados es prácticamente constante, ubicándose en orden decreciente: pomelo, limón y naranja. No obstante, si se refiere dicho contenido a 10° Brix de los jugos (TABLAS 54, 55 y 56 y GRAFICO XI), en el caso del jugo de limón se observa pendiente positiva de la recta que interpreta la variación del contenido de aminoácidos totales con el progreso de la estación, mientras que la misma es negativa en los casos de naranja y pomelo.

En las TABLAS 57, 58 y 59 se dan los límites y promedios quincenales del contenido de aminoácidos totales, y en las TABLAS 60, 61 y 62 los mismos para 10° Brix de los jugos.

La razón: ácido cítrico/aminoácidos totales se muestra en las TABLAS 63, 64 y 65, y sus límites y promedios quincenales en las TABLAS 66, 67 y 68, pudiendo observarse variaciones estacionales constantes de aquella en todos los casos, como se constata en el GRAFICO XII. En el GRAFICO XIII puede verse la relación entre el contenido de aminoácidos totales y el contenido de ácido cítrico.

Los GRAFICOS X, XI y XII se trazaron utilizando los límites y promedios quincenales de los valores experimentales, mientras que en el GRAFICO XIII se construyó la recta de regresión obtenida a partir de los datos del análisis múltiple regresivo y cálculo estadístico (TABLAS 69, 70 y 71), según descripción efectuada para el GRAFICO VI. Aquí los valores de X correspondieron al ácido cítrico y los de Y al contenido de aminoácidos totales, y se obtuvieron los siguientes valores de las pendientes:

para jugo de limón: $p = 7,52$
para jugo de naranjas: $p = 0,68$;
para jugo de pomelo: $p = 0,29$.

El análisis estadístico puede verse en las TABLAS 69, 70 y 71, observándose poca dispersión de los valores en todos los casos.

TABLE 51

Determinación de aminoácidos totales en jugo de limón

Mues tra n°	Fecha (quincenas)	mEq. de ami noác./100 ml	Mues tra n°	Fecha (quincenas)	mEq. de ami noác./100 ml.
1	1a./III	2,38	31	2a./V	1,99
2	"	1,63	32	" "	2,12
3	"	1,94	33	"	1,88
4	"	2,16	34	1a./VI	2,01
5	"	1,73	35	"	1,99
6	2a./III	2,01	36	"	1,93
7	"	1,64	37	"	2,25
8	"	1,88	38	"	1,94
9	"	1,98	39	"	1,94
10	1a./IV	1,98	40	2a./VI	1,88
11	"	1,96	41	"	1,92
12	"	1,67	42	"	1,98
13	"	1,80	43	"	1,91
14	"	2,43	44	"	2,06
15	"	2,02	45	"	1,92
16	"	2,03	46	1a./VII	1,95
17	2a./IV	1,99	47	"	1,95
18	"	1,99	48	"	2,10
19	"	2,02	49	"	1,29
20	"	1,92	50	"	1,59
21	"	1,86	51	2a./VII	1,71
22	"	1,89	52	"	1,99
23	"	1,91	53	"	1,21
24	"	1,90	54	"	1,85
25	1a./V	1,90	55	1a./VIII	1,90
26	"	1,94	56	"	1,86
27	"	1,97	57	"	1,78
28	"	1,73	58	"	1,97
29	"	1,87	59	"	1,39
30	2a./V	1,92			

Tabla 52

Determinación de aminoácidos totales en jugo de naranja

Mues- tra n°	Fecha (quinoenas)	mEq. de ami- noác./100 ml	Mues- tra n°	Fecha (quinoenas)	mEq. de ami- noác./100 ml
1	1a./III	1,95	32	1a./VI	1,96
2	"	1,89	33	"	1,54
3	"	1,69	34	"	1,64
4	"	1,74	35	"	2,12
5	"	1,88	36	"	1,85
6	2a./III	1,62	37	2a./VI	1,96
7	"	1,91	38	"	1,76
8	"	1,65	39	"	1,91
9	"	1,93	40	"	1,57
10	"	1,64	41	"	1,75
11	"	1,96	42	"	1,49
12	"	1,93	43	1a./VII	1,56
13	1a./IV	1,74	44	"	1,48
14	"	1,83	45	"	1,89
15	"	1,55	46	"	1,65
16	"	1,49	47	"	1,85
17	2a./IV	1,62	48	"	1,88
18	"	1,55	49	2a./VII	1,52
19	"	1,90	50	"	1,41
20	"	1,96	51	"	1,62
21	"	1,78	52	"	1,61
22	1a./V	1,63	53	"	1,52
23	"	1,75	54	"	1,86
24	"	1,56	55	1a./VIII	1,95
25	"	1,51	56	"	1,77
26	2a./V	1,85	57	"	2,09
27	"	1,60	58	"	1,97
28	"	1,57	59	"	2,15
29	"	1,83	60	"	1,80
30	"	1,83	61	"	1,57
31	1a./VI	1,54	62	"	1,88

TABLA 53

Determinación de aminoácidos totales en jugo de pomelo

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	mEq.de ami- noác./100 ml	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	mEq.de ami- noác./100 ml
1	1a./III	2,21	29	1a./VI	2,02
2	"	1,89	30	"	1,89
3	2a./III	2,22	31	"	2,15
4	"	2,07	32	2a./VI	1,97
5	"	2,19	33	"	1,90
6	"	2,21	34	"	1,93
7	1a./IV	1,96	35	"	2,00
8	"	2,09	36	"	1,93
9	"	2,13	37	1a./VII	2,14
10	"	2,12	38	"	1,99
11	"	2,05	39	"	2,17
12	2a./IV	1,86	40	"	2,01
13	"	1,79	41	"	1,99
14	"	2,01	42	2a./VII	1,97
15	"	1,91	43	"	2,12
16	1a./V	1,96	44	"	1,96
17	"	1,85	45	"	1,93
18	"	1,87	46	"	2,12
19	"	1,94	47	"	1,86
20	"	1,83	48	"	2,18
21	2a./V	1,89	49	1a./VIII	2,20
22	"	2,03	50	"	2,01
23	"	1,97	51	"	2,11
24	"	2,18	52	"	2,08
25	1a./VI	2,12	53	"	1,89
26	"	2,20	54	"	1,94
27	"	1,87	55	"	1,90
28	"	1,91	56	"	1,96

TABLA 54

Aminoácidos totales referidos a 10² Brix del jugo de limón

Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mEq.de ami- noác./100 ml	Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mEq.de ami- noác./100 ml
1	1a./III	2,64	31	2a./V	2,92
2	"	1,89	32	"	2,99
3	"	2,20	33	"	3,13
4	"	2,43	34	1a./VI	2,79
5	"	2,01	35	"	2,55
6	2a./III	2,28	36	"	2,46
7	"	1,91	37	"	2,81
8	"	2,09	38	"	2,87
9	"	2,28	39	"	2,73
10	1a./IV	2,20	40	2a./VI	2,58
11	"	2,20	41	"	2,70
12	"	1,88	42	"	2,60
13	"	2,05	43	"	2,55
14	"	2,82	44	"	2,61
15	"	2,27	45	"	2,53
16	"	2,57	46	1a./VII	2,79
17	2a./IV	2,26	47	"	2,64
18	"	2,26	48	"	2,87
19	"	2,35	49	"	1,61
20	"	2,37	50	"	2,16
21	"	2,24	51	2a./VII	2,40
22	"	2,39	52	"	2,88
23	"	2,45	53	"	1,68
24	"	2,40	54	"	2,64
25	1a./V	2,44	55	1a./VIII	2,67
26	"	2,58	56	"	2,62
27	"	2,62	57	"	2,44
28	"	2,34	58	"	2,86
29	"	2,82	59	"	2,16
30	2a./V	2,15			

Aminoácidos totales referidos a 10° Brix del jugo de naranja

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	mEq. de ami- noác./100 ml	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	mEq. de ami- noác./100 ml
1	1a./III	2,52	32	1a./VI	1,78
2	"	2,22	33	"	1,41
3	"	1,96	34	"	1,50
4	"	1,93	35	"	1,89
5	"	2,06	36	"	1,83
6	2a./III	1,84	37	2a./VI	1,96
7	"	2,17	38	"	1,55
8	"	1,79	39	"	1,93
9	"	1,99	40	"	1,46
10	"	1,68	41	"	1,56
11	"	2,02	42	"	1,31
12	"	2,05	43	1a./VII	1,43
13	1a./IV	1,74	44	"	1,34
14	"	1,90	45	"	1,26
15	"	1,65	46	"	1,89
16	"	1,53	47	"	1,68
17	2a./IV	1,74	48	"	1,59
18	"	1,61	49	2a./VII	1,29
19	"	2,13	50	"	1,21
20	"	2,02	51	"	1,64
21	"	1,85	52	"	1,46
22	1a./V	1,68	53	"	1,38
23	"	1,75	54	"	1,69
24	"	1,58	55	1a./VIII	1,71
25	"	1,66	56	"	1,62
26	2a./V	1,98	57	"	1,94
27	"	1,57	58	"	1,79
28	"	1,40	59	"	1,91
29	"	1,87	60	"	1,62
30	"	1,67	61	"	1,39
31	1a./VI	1,40	62	"	1,75

TABLA 56

Aminoácidos totales referidos a 10² Brix del jugo de pomelo

Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mEq.de ami- noác./100 ml	Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mEq.de ami- noác./100 ml
1	1a./III	3,29	29	1a./VI	2,15
2	"	2,91	30	"	1,89
3	2a./III	2,49	31	"	2,31
4	"	2,79	32	2a./VI	1,89
5	"	3,13	33	"	1,71
6	"	2,69	34	"	2,03
7	1a./IV	2,68	35	"	1,92
8	"	3,21	36	"	2,32
9	"	2,87	37	1a./VII	2,00
10	"	2,78	38	"	1,62
11	"	3,01	39	"	1,92
12	2a./IV	2,48	40	"	1,84
13	"	2,29	41	"	1,83
14	"	2,75	42	"	2,21
15	"	2,16	43	2a./VII	2,38
16	1a./V	2,55	44	"	1,79
17	"	2,50	45	"	1,81
18	"	1,95	46	"	2,35
19	"	2,11	47	"	2,02
20	"	1,91	48	"	2,50
21	2a./V	1,99	49	1a./VIII	2,13
22	"	2,20	50	"	1,81
23	"	2,16	51	"	1,88
24	"	2,27	52	"	2,12
25	1a./VI	2,30	53	"	1,95
26	"	2,32	54	"	1,85
27	"	2,01	55	"	1,92
28	"	2,12	56	"	2,14

TABLA 57

Límites y promedios quincenales de los aminoácidos totales de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	Aminoácidos totales (mEq./100ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	1,63	2,38	1,97
2a./III	4	1,64	2,01	1,88
1a./IV	7	1,67	2,43	1,98
2a./IV	8	1,86	2,02	1,94
1a./V	5	1,73	1,97	1,88
2a./V	4	1,88	2,12	1,98
1a./VI	6	1,93	2,25	2,01
2a./VI	6	1,88	2,06	1,95
1a./VII	5	1,29	2,10	1,77
2a./VII	4	1,21	1,99	1,69
1a./VIII	5	1,39	1,97	1,78

TABLA 58

Límites y promedios quincenales de los aminoácidos totales de jugo de naranja

Quincena	Nº de muestras	Aminoácidos totales (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	1,69	1,95	1,83
2a./III	7	1,62	1,96	1,81
1a./IV	4	1,49	1,83	1,65
2a./IV	5	1,55	1,96	1,76
1a./V	4	1,51	1,73	1,61
2a./V	5	1,57	1,85	1,74
1a./VI	6	1,54	2,12	1,78
2a./VI	6	1,49	1,96	1,74
1a./VII	6	1,39	1,88	1,64
2a./VII	6	1,41	1,86	1,59
1a./VIII	8	1,57	2,15	1,90

Tabla 59Límites y promedios quincenales de los aminoácidos totales de jugo de pomelo

Quincena	Nº de muestras	Aminoácidos totales (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	1,89	2,21	2,05
2a./III	4	2,07	2,22	2,17
1a./IV	5	1,96	2,13	2,07
2a./IV	4	1,76	2,01	1,90
1a./V	5	1,83	1,96	1,88
2a./V	4	1,89	2,18	2,02
1a./VI	7	1,87	2,20	2,02
2a./VI	5	1,90	2,00	1,95
1a./VII	6	1,89	2,17	2,03
2a./VII	6	1,86	2,19	2,05
1a./VIII	8	1,89	2,20	2,01

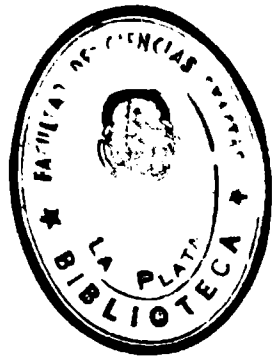


TABLA 60

Límites y promedios quincenales de los aminoácidos totales
referidos a 10² Brix del jugo de limón

Quincena	N ^o de muestras	Aminoácidos totales (mg./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	1,89	2,64	2,23
2a./III	4	1,91	2,28	2,14
1a./IV	7	1,88	2,82	2,28
2a./IV	8	2,24	2,45	2,34
1a./V	5	2,34	2,82	2,56
2a./V	4	2,15	3,13	2,80
1a./VI	6	2,46	2,87	2,70
2a./VI	6	2,53	2,70	2,60
1a./VII	5	1,61	2,87	2,42
2a./VII	4	1,68	2,88	2,40
1a./VIII	5	2,16	2,86	2,66

TABLA 61

Límites y promedios quincenales de los aminoácidos totales
referidos a 10^a Brix del jugo de naranja

Quincena	N ^o de muestras	Aminoácidos totales (nEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	1,93	2,52	2,16
2a./III	7	1,79	2,17	1,93
1a./IV	4	1,53	1,90	1,71
2a./IV	5	1,61	2,13	1,87
1a./V	4	1,58	1,75	1,67
2a./V	5	1,40	1,98	1,70
1a./VI	6	1,40	1,89	1,64
2a./VI	6	1,31	1,96	1,63
1a./VII	6	1,26	1,68	1,45
2a./VII	6	1,21	1,69	1,45
1a./VIII	8	1,39	1,94	1,72

TABLA 62

Límites y promedios quincenales de los aminoácidos totales
referidos a 10⁰ Brix del jugo de pomelo

Quincena	N ^o de muestras	Aminoácidos totales (mEq./100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	2,91	3,29	3,10
2a./III	4	2,49	3,13	2,78
1a./IV	5	1,68	3,21	2,91
2a./IV	4	2,16	2,75	2,42
1a./V	5	1,91	2,55	2,20
2a./V	4	1,99	2,27	2,16
1a./VI	7	1,89	2,32	2,14
2a./VI	5	1,71	2,32	1,95
1a./VII	6	1,62	2,21	1,90
2a./VII	6	1,79	2,50	2,14
1a./VIII	8	1,81	2,14	1,99

TABLA 63

Razón ácido cítrico/aminoácidos totales del jugo de limón

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/AA	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/AA
1	1a./III	33,41	31	2a./V	44,90
2	"	49,23	32	"	38,16
3	"	46,63	33	"	48,43
4	"	39,97	34	1a./VI	44,36
5	"	51,05	35	"	45,47
6	2a./III	43,04	36	"	50,56
7	"	55,32	37	"	42,94
8	"	43,45	38	"	47,84
9	"	45,54	39	"	48,46
10	1a./IV	46,98	40	2a./VI	50,45
11	"	50,51	41	"	51,04
12	"	55,37	42	"	48,99
13	"	51,53	43	"	50,77
14	"	37,05	44	"	43,91
15	"	45,43	45	"	51,63
16	"	44,32	46	1a./VII	53,59
17	2a./IV	47,09	47	"	50,27
18	"	45,76	48	"	46,84
19	"	44,75	49	"	63,18
20	"	51,90	50	"	54,83
21	"	44,35	51	2a./VII	58,92
22	"	48,76	52	"	50,05
23	"	45,89	53	"	62,04
24	"	52,73	54	"	43,50
25	1a./V	50,19	55	1a./VIII	51,05
26	"	52,31	56	"	54,60
27	"	43,41	57	"	44,61
28	"	54,15	58	"	50,20
29	"	47,31	59	"	55,15
30	2a./V	48,26			

TABLA 64

Razón ácido cítrico/aminoácidos totales del jugo de naranja

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/AA	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/AA
1	1a./III	14,78	32	1a./VI	10,81
2	"	13,43	33	"	13,14
3	"	12,82	34	"	13,51
4	"	15,84	35	"	9,09
5	"	14,21	36	"	9,43
6	2a./III	14,18	37	2a./VI	9,35
7	"	13,48	38	"	11,66
8	"	17,82	39	"	11,69
9	"	12,93	40	"	12,64
10	"	14,69	41	"	11,39
11	"	14,26	42	"	13,73
12	"	12,99	43	1a./VII	11,39
13	1a./IV	13,28	44	"	12,44
14	"	15,25	45	"	12,34
15	"	13,86	46	"	12,51
16	"	16,48	47	"	9,86
17	2a./IV	15,52	48	"	11,09
18	"	14,64	49	2a./VII	15,07
19	"	11,51	50	"	14,98
20	"	12,90	51	"	11,07
21	"	12,63	52	"	11,26
22	1a./V	15,15	53	"	12,22
23	"	11,66	54	"	9,34
24	"	14,97	55	1a./VIII	10,83
25	"	13,64	56	"	11,05
26	2a./V	11,25	57	"	8,25
27	"	12,95	58	"	9,18
28	"	13,50	59	"	8,07
29	"	9,53	60	"	9,77
30	"	11,00	61	"	12,74
31	2a./VI	14,39	62	"	11,08

TABLA 65

Razón ácido cítrico/aminoácidos totales del jugo de pomelo

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/AA	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/AA
1	1a./III	17,17	29	1a./VI	17,53
2	"	18,58	30	"	20,48
3	2a./III	18,89	31	"	15,74
4	"	17,46	32	2a./VI	19,31
5	"	17,72	33	"	21,31
6	"	18,35	34	"	14,98
7	1a./IV	18,15	35	"	15,00
8	"	16,75	36	"	15,45
9	"	17,41	37	1a./VII	14,77
10	"	17,69	38	"	17,92
11	"	17,35	39	"	16,18
12	2a./IV	19,97	40	"	15,38
13	"	21,00	41	"	16,54
14	"	17,65	42	"	14,74
15	"	21,39	43	2a./VII	13,95
16	1a./V	19,52	44	"	10,28
17	"	19,74	45	"	19,69
18	"	17,91	46	"	13,07
19	"	17,39	47	"	15,62
20	"	22,07	48	"	13,12
21	2a./V	20,48	49	1a./VIII	13,76
22	"	18,03	50	"	15,73
23	"	17,42	51	"	17,11
24	"	17,19	52	"	14,94
25	1a./VI	16,59	53	"	16,23
26	"	16,34	54	"	16,09
27	"	19,45	55	"	15,46
28	"	16,77	56	"	14,80

TABLA 66

Límites y promedios quincenales de la razón AC/AA de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	AC/AA		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	33,41	51,05	44,06
2a./III	4	43,04	55,32	46,84
1a./IV	7	37,05	53,37	47,29
2a./IV	8	44,36	52,73	47,59
1a./V	5	43,41	54,15	49,47
2a./V	4	38,16	48,43	44,94
1a./VI	6	42,94	50,56	46,61
2a./VI	6	43,91	51,63	49,47
1a./VII	5	46,84	63,18	53,74
2a./VII	4	43,50	62,04	53,63
1a./VIII	5	44,61	55,15	51,12

TABLA 67

Límites y promedios quincenales de la razón AC/AA de jugo de naranja

Quincena	Nº de muestras	AC/AA		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	12,82	15,84	14,22
2a./III	7	12,93	17,82	14,34
1a./IV	4	13,28	16,48	14,72
2a./IV	5	11,51	15,52	13,44
1a./V	4	11,66	15,15	13,86
2a./V	5	9,53	13,50	11,65
1a./VI	6	9,09	14,39	11,73
2a./VI	6	9,35	13,73	11,74
1a./VII	6	9,86	12,51	11,61
2a./VII	6	9,34	15,07	12,36
1a./VIII	8	8,07	12,74	10,12

TABLA 68

Límites y promedios quincenales de la razón AC/AA de jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	AC/AA		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	17,17	18,58	17,88
2a./III	4	17,46	18,89	18,11
1a./IV	5	16,75	18,15	17,47
2a./IV	4	17,65	21,39	20,00
1a./V	5	17,39	22,07	19,53
2a./V	4	17,19	20,48	18,28
1a./VI	7	15,74	20,48	17,56
2a./VI	5	14,98	21,31	17,21
1a./VII	6	14,74	17,92	15,92
2a./VII	6	10,28	19,69	14,29
1a./VIII	8	13,76	17,11	15,50

TABLA 69

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de aminoác. tot. en jugo de limón

	\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
AA totales	1,90	±0,21	1,69 a 2,11	1,48 a 2,32	11,05	0,239
AC/AA	48,61	±5,53	43,08 a 54,14	37,55 a 59,67	11,37	

TABLA 70

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de aminoác. tot. en jugo de naranja

	\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
AA totales	1,74	±0,19	1,55 a 1,93	1,36 a 2,12	10,92	0,040
AC/AA	12,71	±2,12	10,49 a 14,83	8,47 a 16,95	16,69	

TABLA 71

Datos estadísticos correspondientes a la determinación de aminoác. tot. en jugo de pomelo

	\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
AA totales	2,01	±0,12	1,89 a 2,13	1,77 a 2,25	5,97	0,039
AC/AA	17,41	±2,32	15,09 a 19,73	12,77 a 22,05	13,32	

GRAFICO X

Variaciones estacionales del contenido de aminoácidos totales

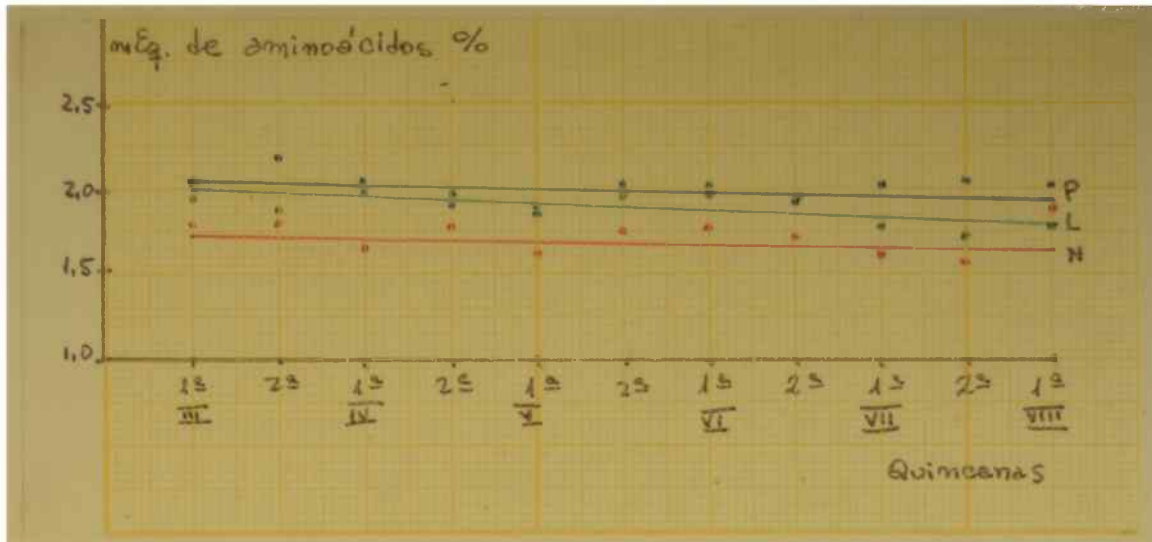


GRAFICO XI

Variaciones estacionales del contenido de aminoácidos totales referidos a 10° Brix de los jugos

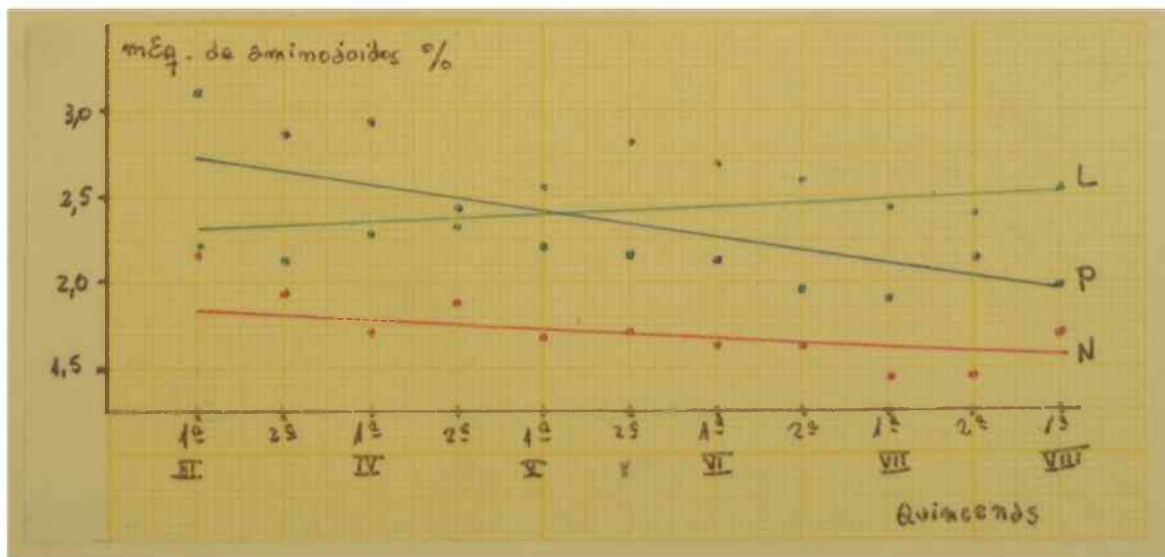


GRAFICO XII

Variaciones estacionales de la razón: ácido cítrico/aminocidos totales

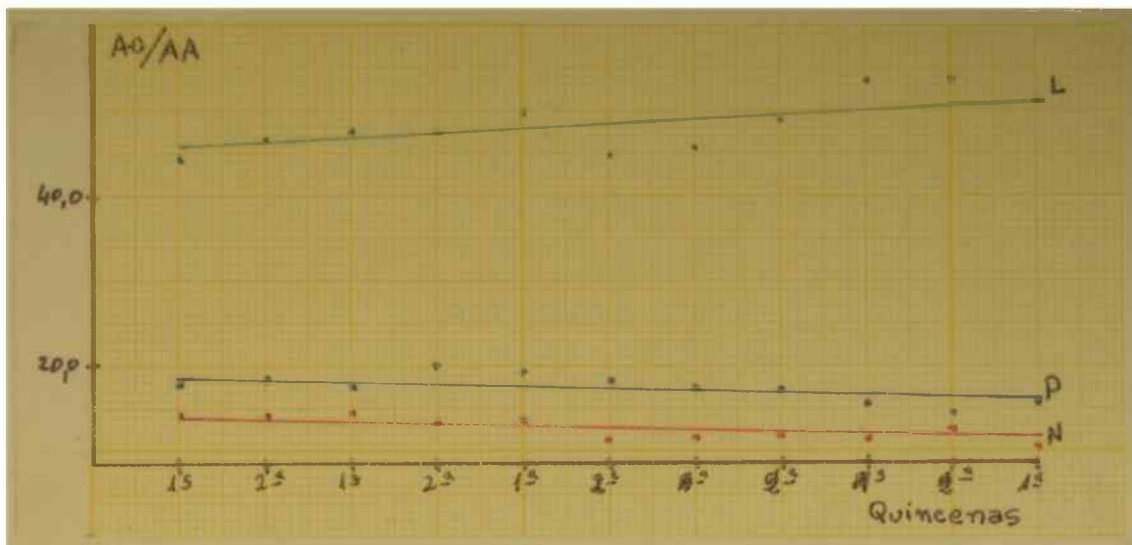
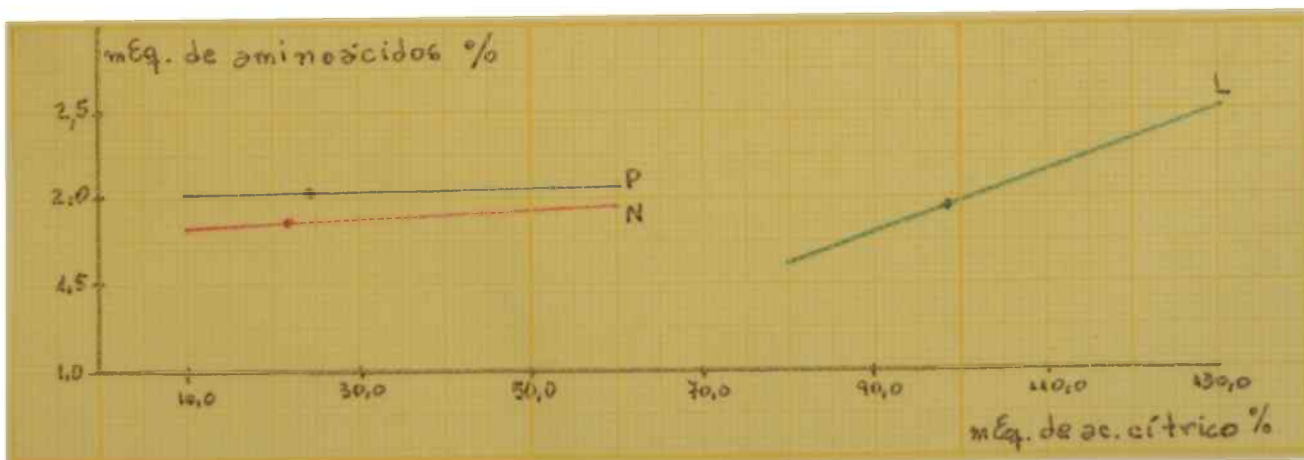


GRAFICO XIII

Relación entre los contenidos de aminoácidos totales y de ácido cítrico



Puede observarse, al referir el contenido de aminoácidos totales a 10° Brix de los jugos, que se verifica un aumento del valor absoluto con el correr de la estación en el caso de limón, contra una disminución bastante marcada en pomelo y algo menor en naranja, debidos a las respectivas dilución y concentración experimentadas con la maduración.

Las variaciones estacionales constantes de la relación: ácido cítrico/aminoácidos totales la habilitan como contribuyente para la determinación del grado de madurez de las muestras en general y para la caracterización del jugo de limón en particular (por sus valores elevados en relación a los de naranja y pomelo) (TABLAS 66, 67 y 68 y GRAFICO XII).

Del cálculo estadístico surge que en todos los casos el contenido de aminoácidos totales contribuye positivamente, aunque en menor escala que el ácido málico como se deduce de comparar los respectivos coeficientes de correlación r , a la caracterización de los jugos estudiados por determinación del contenido de ácido cítrico, aunque se observa en el caso de limón que esa contribución es algo mayor (mayor valor de r) que en los jugos restantes; el signo positivo de r indica una relación directa con el ácido cítrico.

En cuanto a la variabilidad, por observarse en todos los casos poca dispersión de los valores, se deduce que el contenido de aminoácidos totales constituye un buen parámetro para la investigación, fundamentalmente en la determinación, junto con otras variables, del grado de madurez de los frutos.

V - DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS POLIFENOLICOS TOTALES

Los jugos de frutos cítricos pueden caracterizarse por su contenido de compuestos polifenólicos totales medidos por su espectro ultravioleta (11) (14) (16) (45) (47), y fundamentalmente por su relación con el ácido cítrico.

Sale (48) caracteriza las esencias puras de limón obtenidas por presión en frío, basándose en la composición cumarínica de las mismas y sus espectros ultravioletas.

Stanley y Vannier (49) identifican cierto número de cumarínicos en la esencia de limón, y Bernard (50) encuentra algunos de esos mismos compuestos en el jugo. Horowitz y Gentili (51) (52) (53) (54) (55) hallan que la corteza de limón es particularmente rica en flavonoides.

Muchos flavonoides cítricos son glucósidos en los que los azúcares, generalmente ramosa y glucosa, se hallan unidos a la flavonona(17) (29) (45). En frutos cítricos es común el hallazgo de hesperidina, que es un flavonoide insípido, y de naringina y limonina, amargos.

Desde el punto de vista biológico, los flavonoides interesan por su actividad en el área de la permeabilidad celular.

Davis (56) propone un método para la estimación de flavonoides en jugo de limón, pero Horowitz y Gentili (57) demuestran que el mismo no mide exactamente la hesperidina.

Vandercook y Rolle (11) desarrollan un método para la determinación de compuestos polifenólicos totales en el jugo de limón de California-Arizona, basado en la determinación del espectro ultravioleta del jugo clarificado, y expresan la concentración en términos de absorbancia en lugar de hacerlo en función de uno o más compuestos, debido al desconocimiento de la composición cuali-cuantitativa exacta.

Este último método fue el seguido en el presente trabajo. Los aparatos empleados fueron: una bomba de vacío, una centrífuga Otto Hess y un espectrofotómetro registrador Beckman DK-2, y se utilizó "Celite" y etanol absoluto.

Se pipetearon 0,5 ml del jugo clarificado por filtración con aspiración (previo tratamiento con "Celite") a un matraz aforado de 10 ml y se llevaron a volumen con etanol absoluto para eliminar las pectinas; se dejaron en reposo 5 minutos agitando ocasionalmente y se centrifugó, en tubos tapados con hojas de aluminio para evitar la evaporación, a 5.200 r.p.m. durante 20 minutos.

Para la determinación se llevó a cero el espectrofotómetro a 330 m μ con etanol absoluto y se midió el espectro del jugo alcohólico límpido y libre de pectinas desde 360 hasta 250 m μ . En el jugo de limón de California-Arizona normalmente se observan dos picos ubicados a 273 - 277 m μ (pico A) y a 326 - 332 m μ (pico B) (11); otros autores amplían los límites del pico B (16). El pico A a veces aparece como un punto de inflexión.

La absorbancia en el pico B se utiliza como una estimación del contenido de compuestos polifenólicos totales del jugo.

De esta forma se estudiaron los jugos de limón, naranja y pomelo, obteniéndose los espectros ultravioletas correspondientes, que fueron registrados automáticamente en unidades de T% (transmisión por ciento). Las absorbancias (A) en los picos A y B se calcularon mediante la fórmula

$$A = 2 - \log T$$

Se efectuó un cálculo estadístico de las determinaciones realizadas.

En los GRAFICOS XIV a LXXXV se hallan registrados los espectros ultravioletas de los jugos analizados, donde se observa que los mismos son esencialmente constantes para cada especie estudiada.

Las absorbancias en el pico B (estimación del contenido de polifenólicos totales) pueden verse en las TABLAS 72, 73 y 74, donde figuran también las absorbancias en el pico A y las relaciones de absorbancias A/B. En las TABLAS 75, 76 y 77 figuran las variaciones y el valor promedio quincenales de las absorbancias en el pico B, y en las 78, 79 y 80, los de la relación A/B. En las muestras analizadas los picos A y B se encuentran entre 270 - 285 m μ (A) y 320 - 335 m μ (B) para todas las especies estudia-

das, aunque en limón el pico B aparece más corrido hacia 335 $m\mu$ mientras que en naranja y pomelo lo hace hacia 320 $m\mu$, como puede observarse en los registros espectrales correspondientes. En el jugo de limón el pico A aparece generalmente como punto de inflexión.

También se observa constancia en la relación A/B (TABLAS 78, 79 y 80).

La relación: ácido cítrico/compuestos polifenólicos totales (absorbancia en el pico B), puede observarse en las TABLAS 81, 82 y 83, donde se expresa como: (ácido cítrico/absorbancia en el pico B)/10, y sus límites y promedios quincenales en las TABLAS 84, 85 y 86.

El GRAFICO LXXXVI muestra la variación del contenido de polifenólicos totales con el progreso de la estación, donde se observa una modificación bastante grande con la maduración; el GRAFICO LXXXVII da las fluctuaciones estacionales de la razón A/B, y el LXXXVIII las de la razón (ácido cítrico/compuestos polifenólicos totales)/10, representando en todos los casos los valores promedio quincenales. En el GRAFICO LXXXIX se muestra la absorbancia en el pico B en función del contenido de ácido cítrico; aquí se construyó la recta de regresión obtenida a partir de los datos estadísticos, según detalle efectuado al describir el GRAFICO VI. Los valores de X corresponden al ácido cítrico y los de Y al contenido de compuestos polifenólicos totales. Se obtuvieron los siguientes valores de las pendientes:

para jugo de limón: $p = -20,42$

para jugo de naranja: $p = 23,41$

para jugo de pomelo: $p = -12,45$

El análisis estadístico de las determinaciones realizadas puede verse en las TABLAS 87, 88 y 89.

ESPECTROS ULTRAVIOLETAS

DE LOS

JUGOS ANALIZADOS

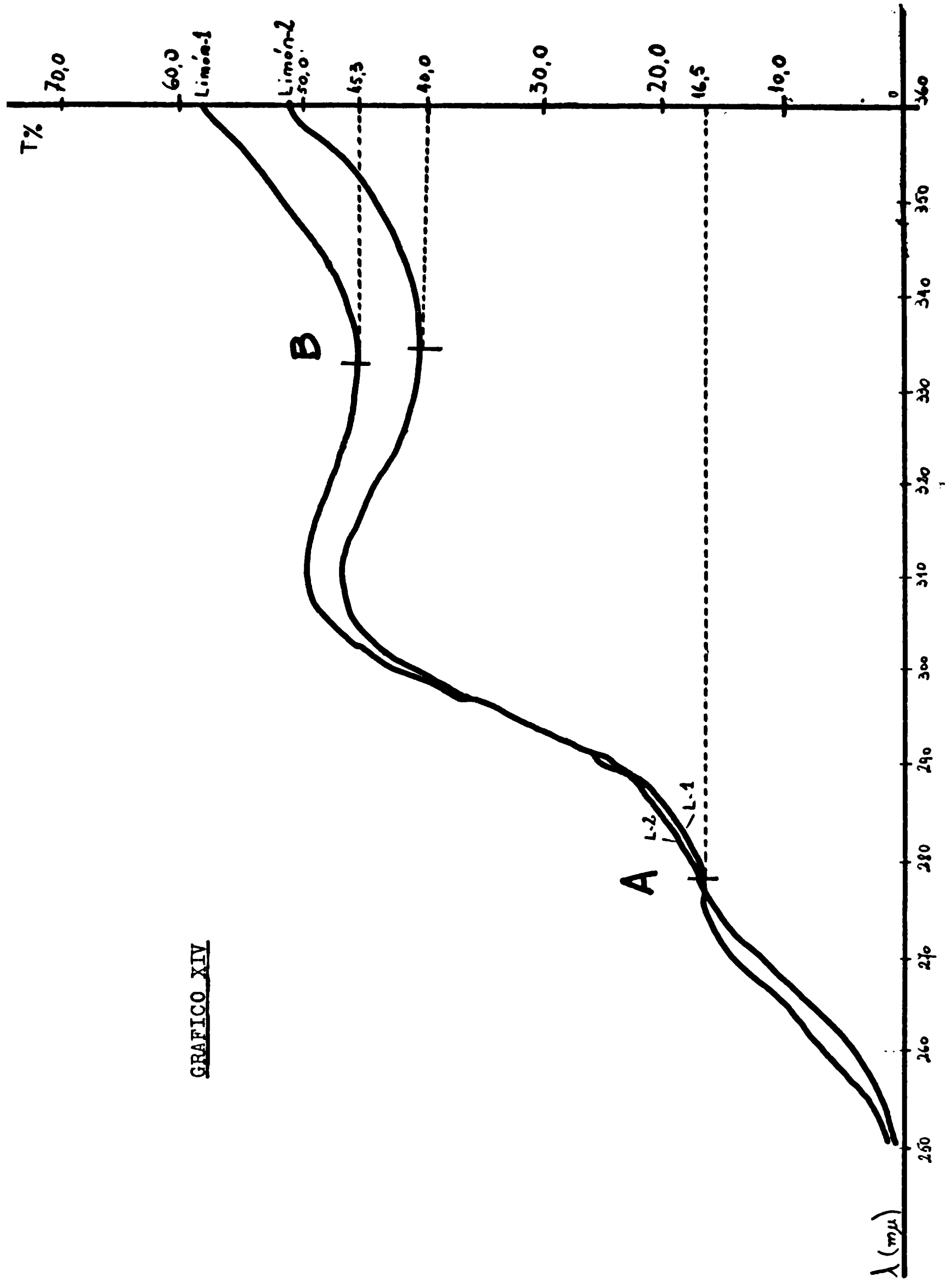


GRAFICO XIV

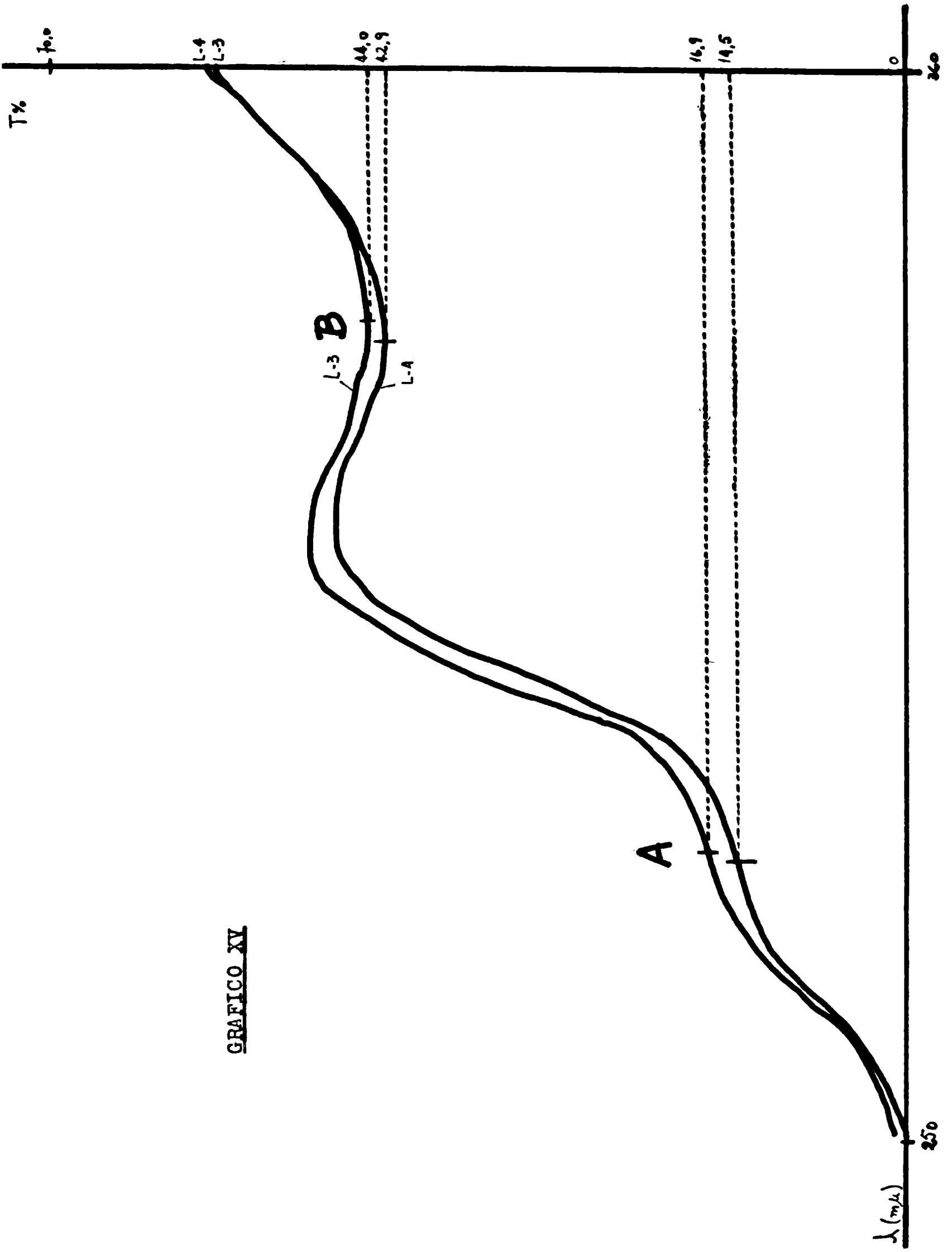


GRAFICO XV

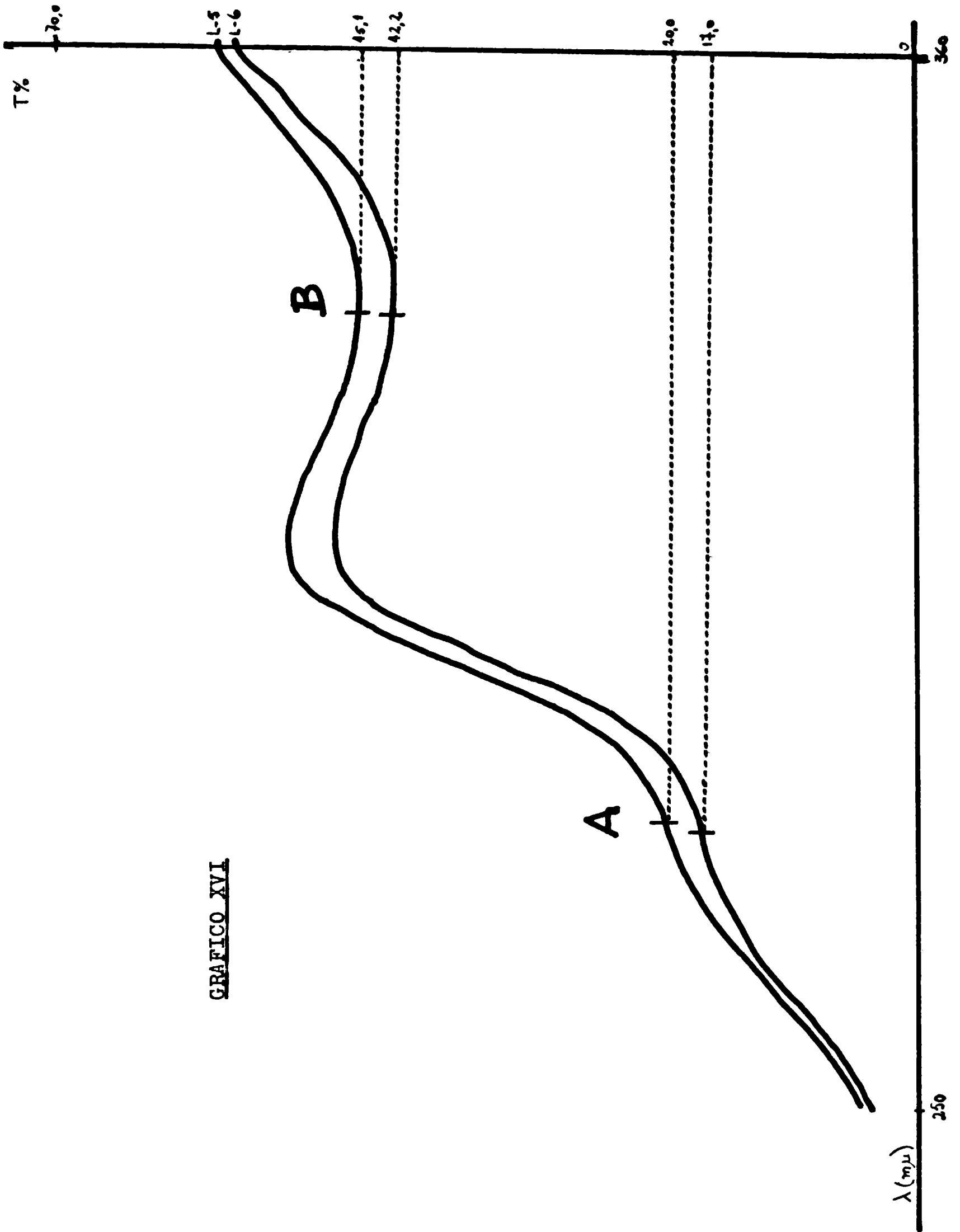


GRAFICO XVI

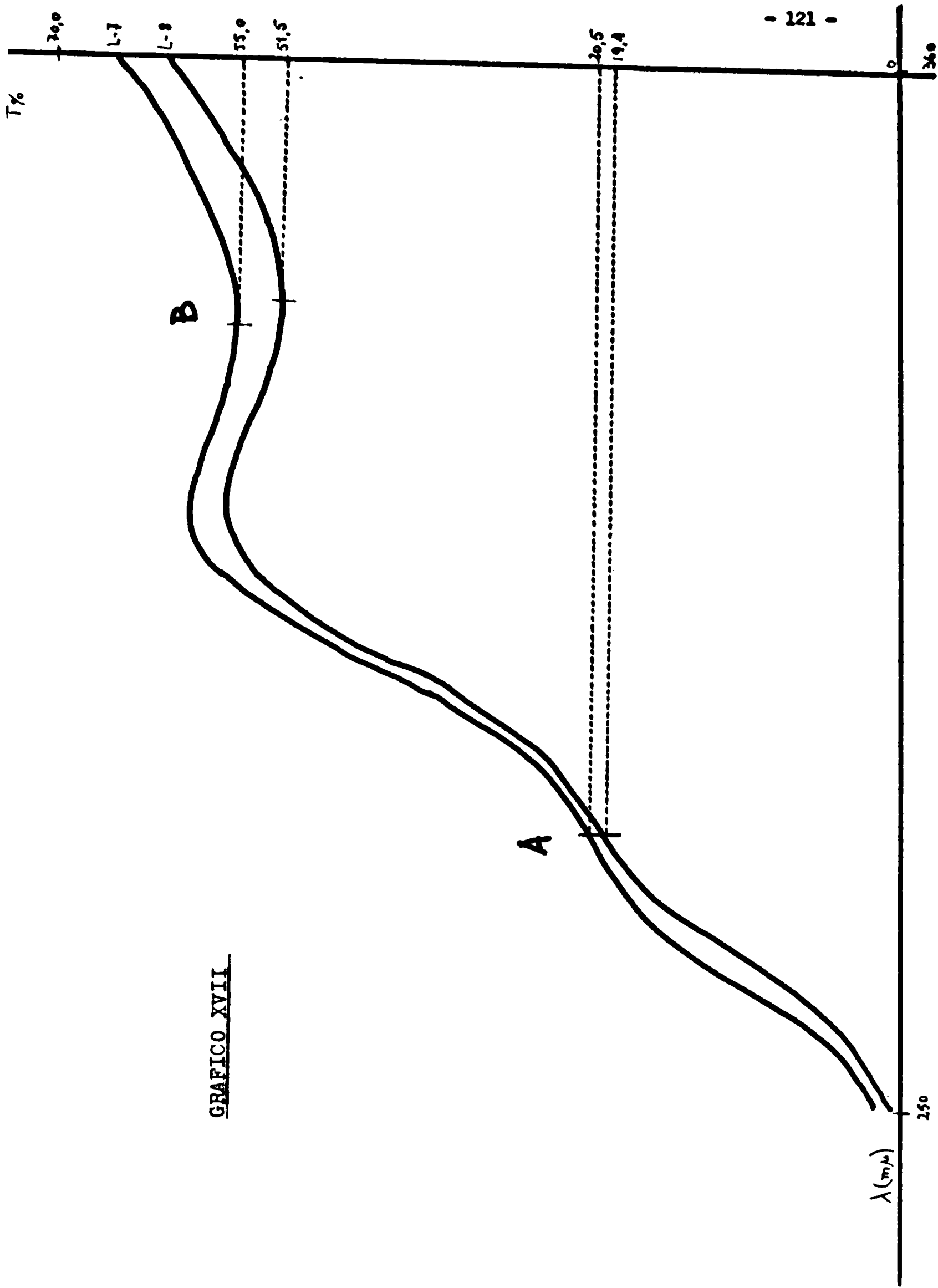


GRAFICO XVII

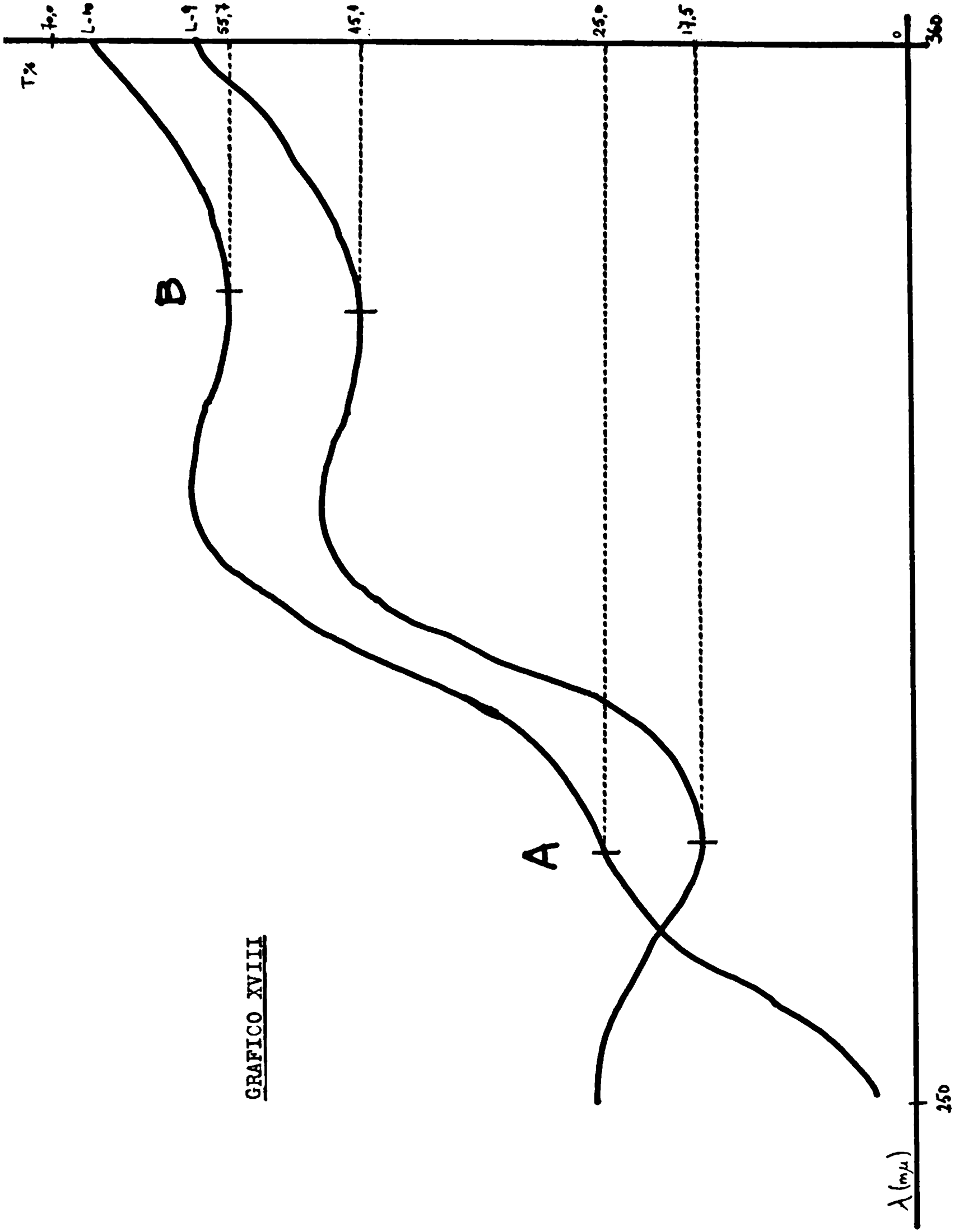
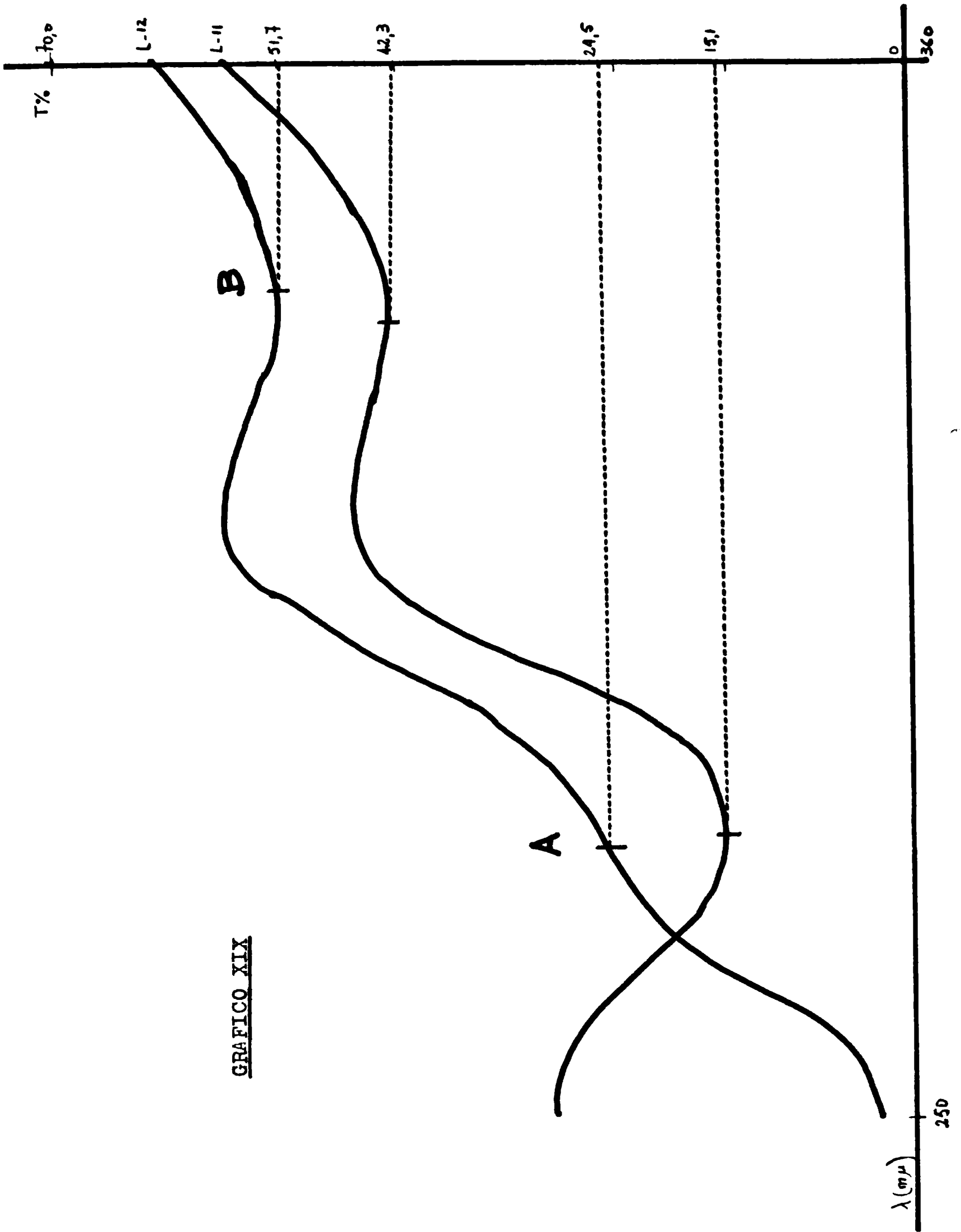
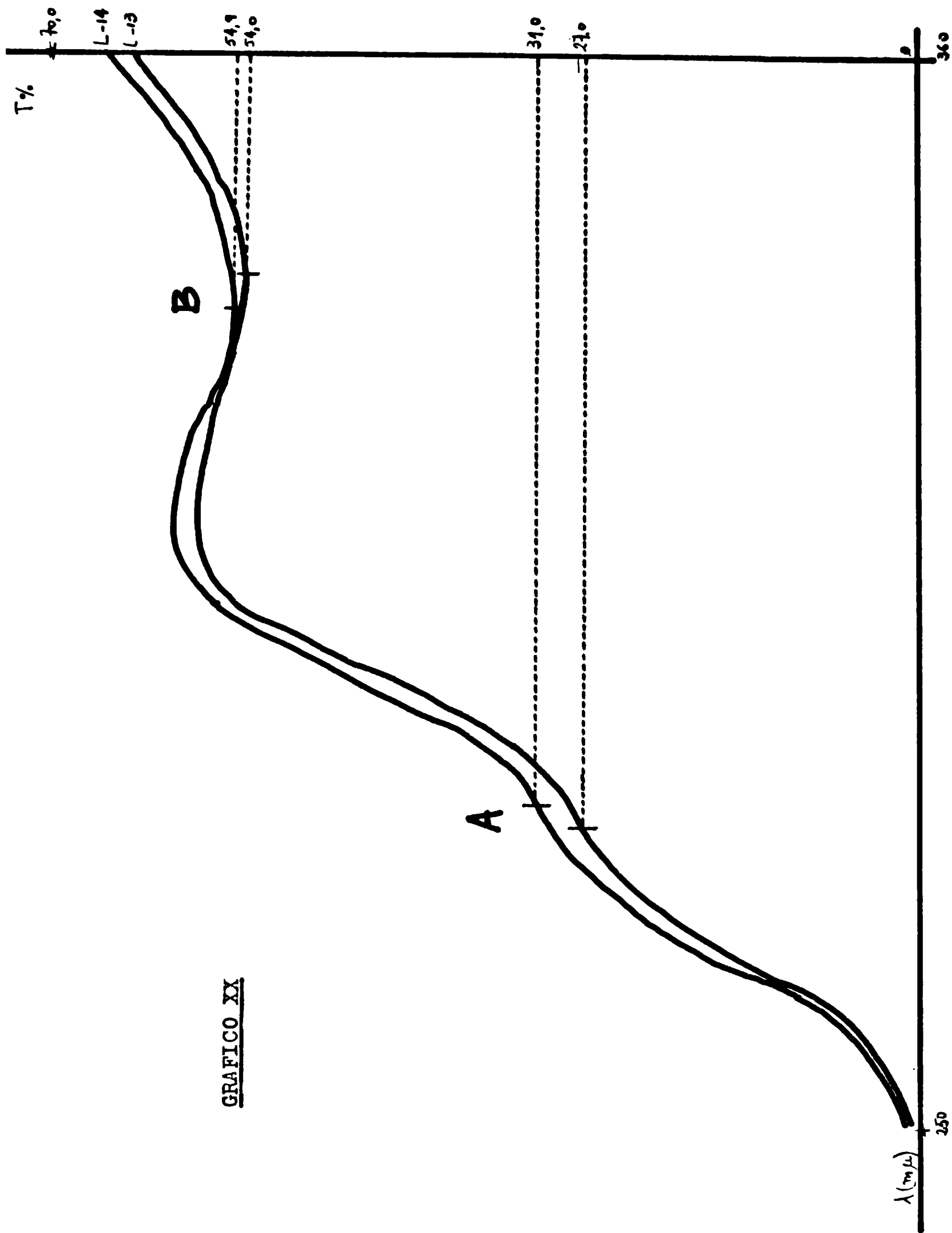


GRAFICO XVIII





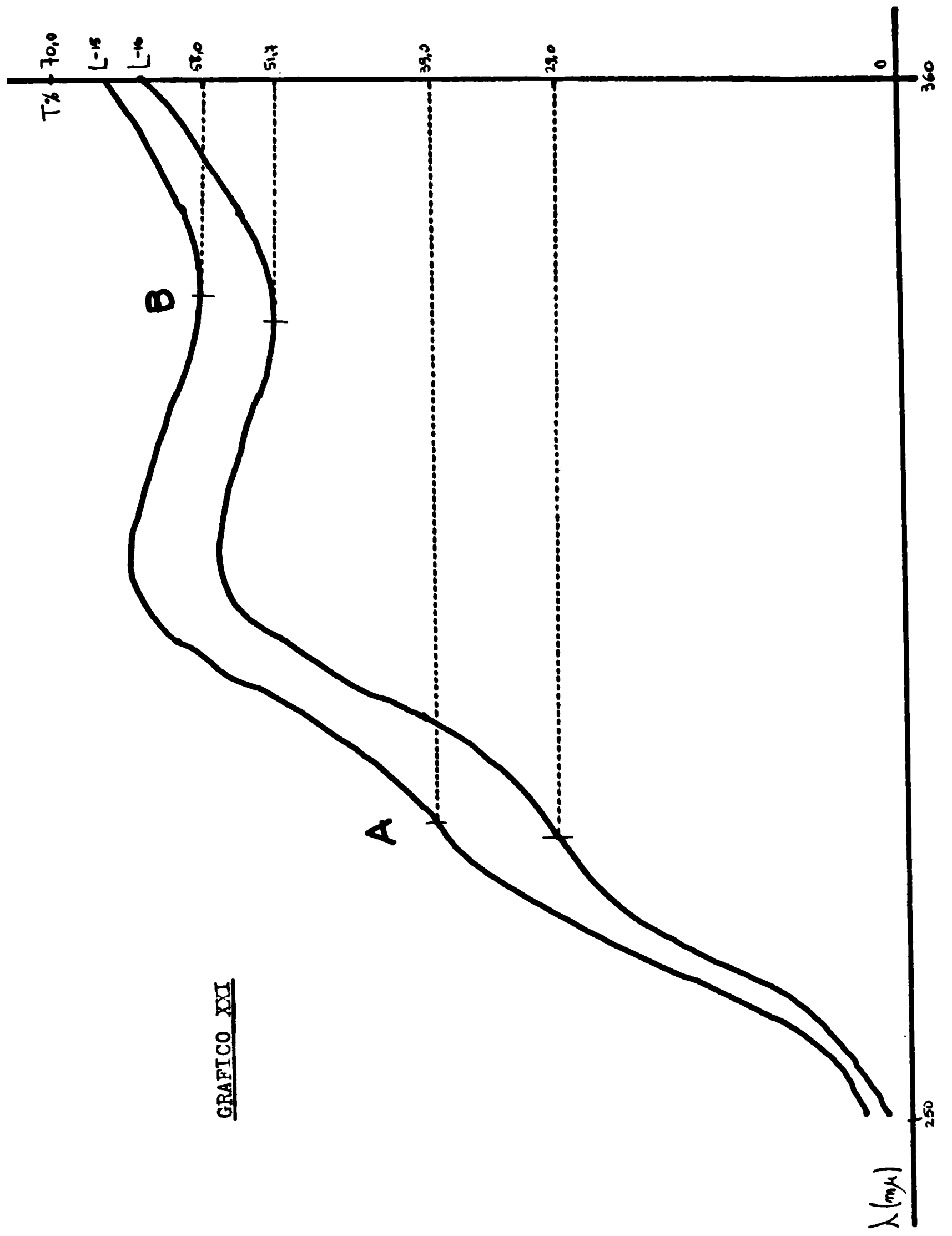


GRAFICO XXI

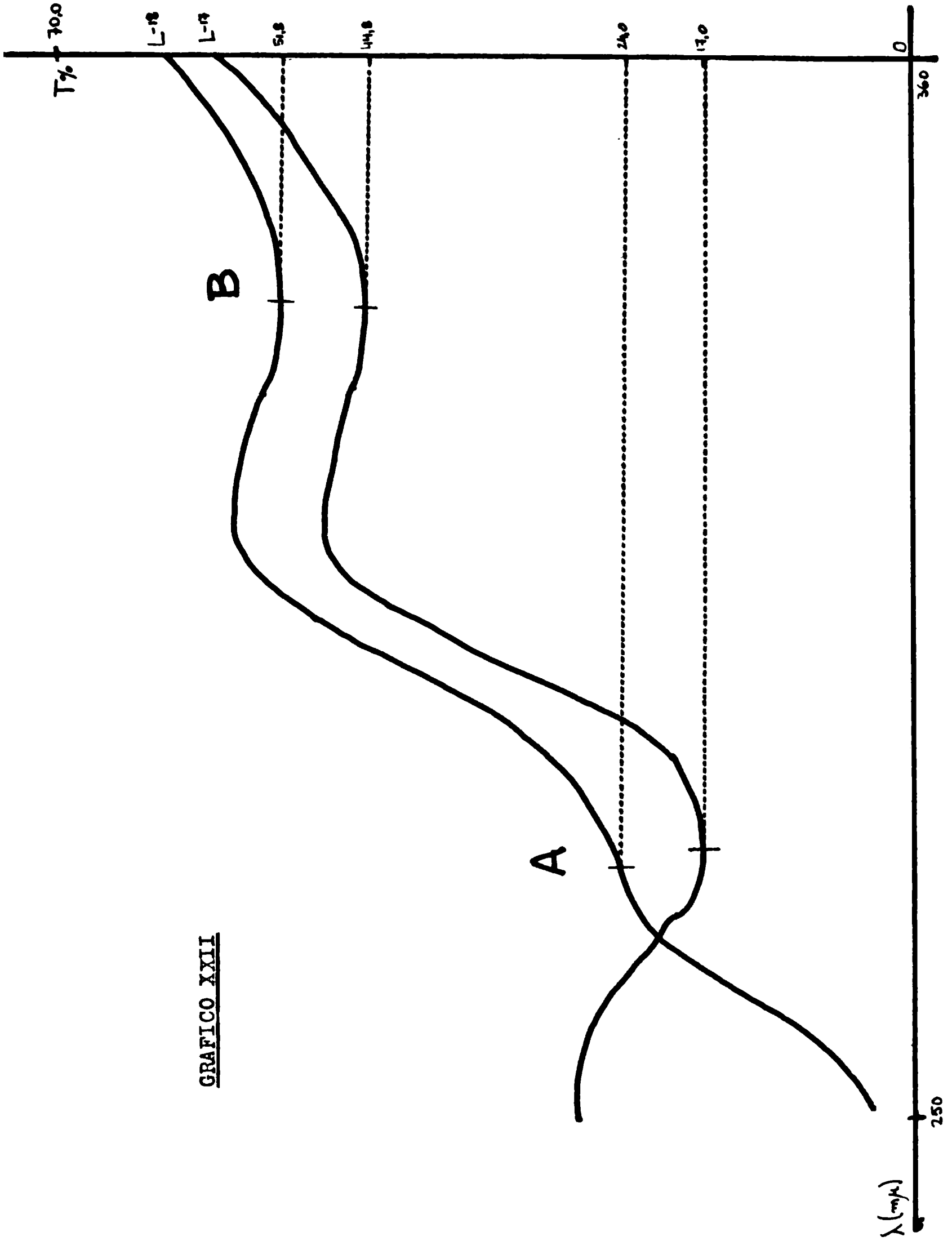


GRAFICO XXII

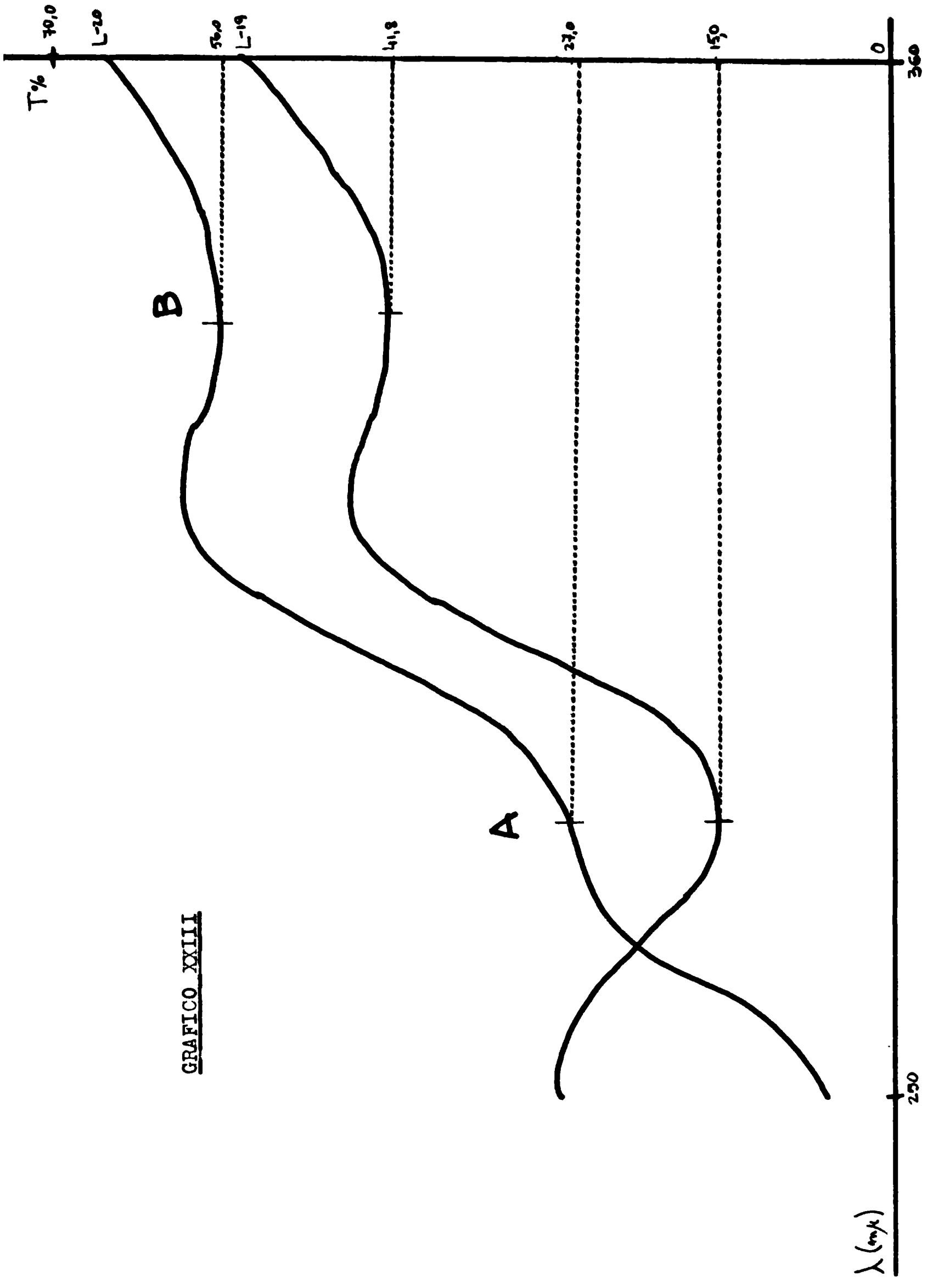


GRAFICO XXIII

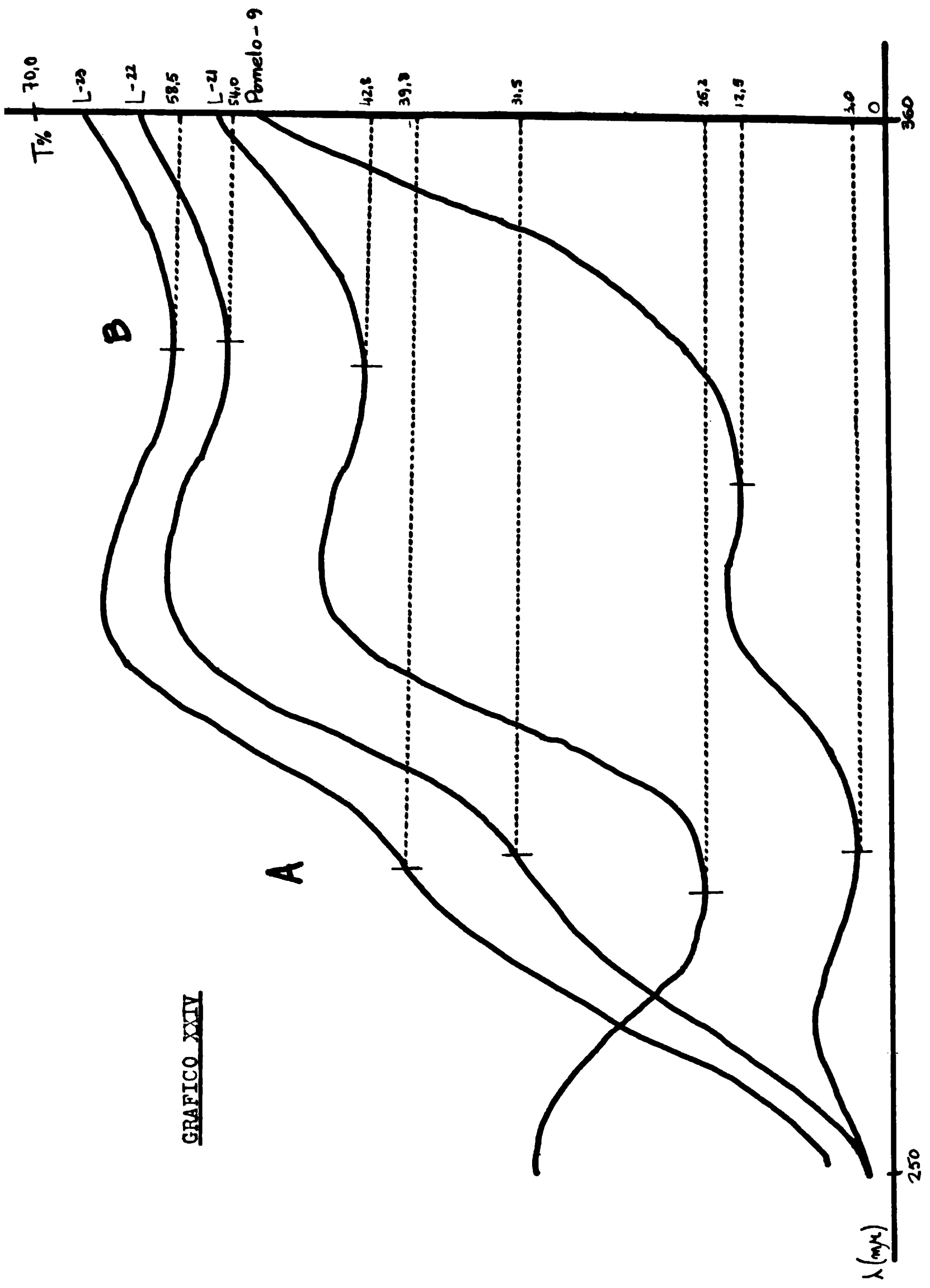


GRAFICO XXIV

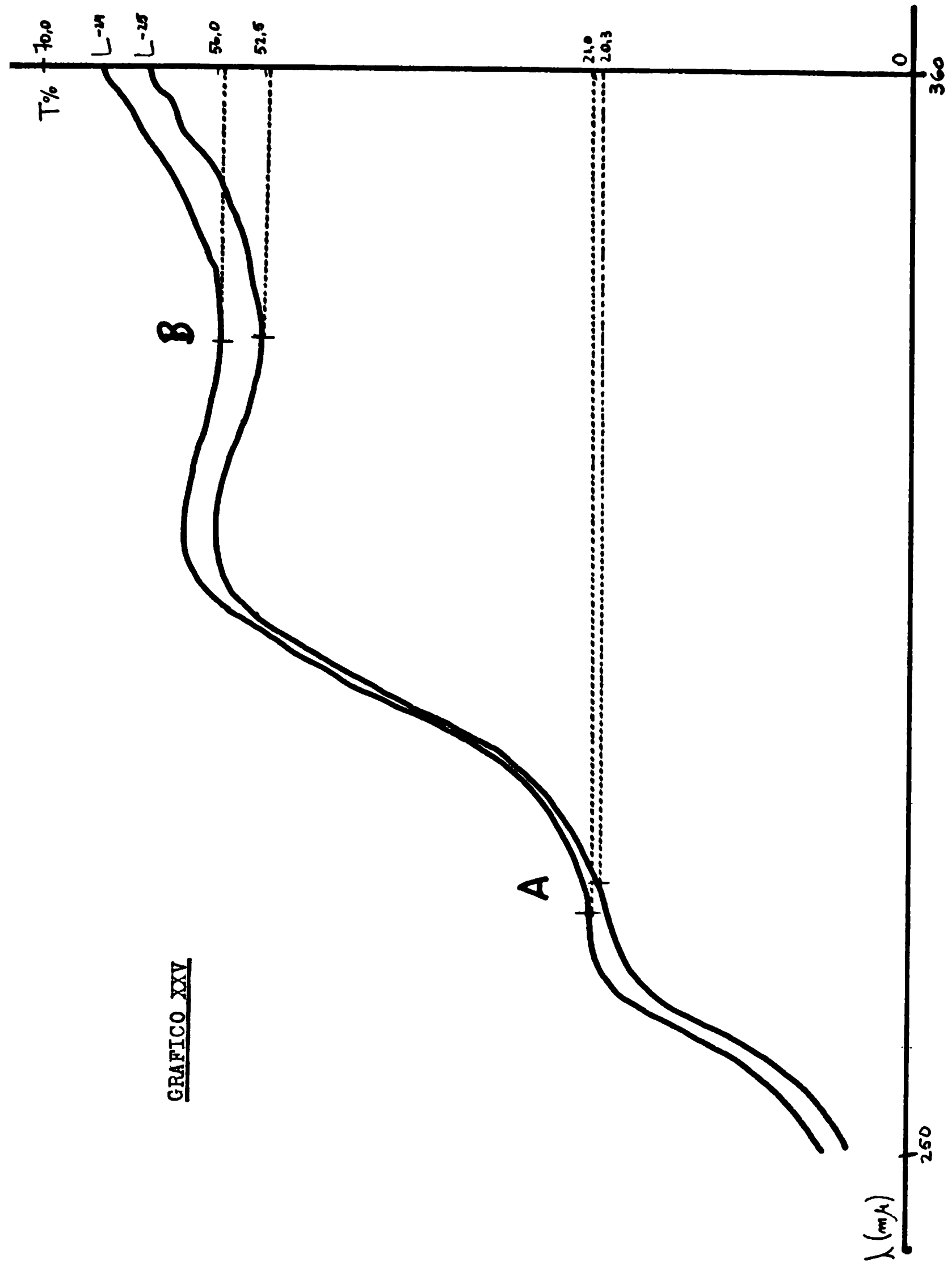
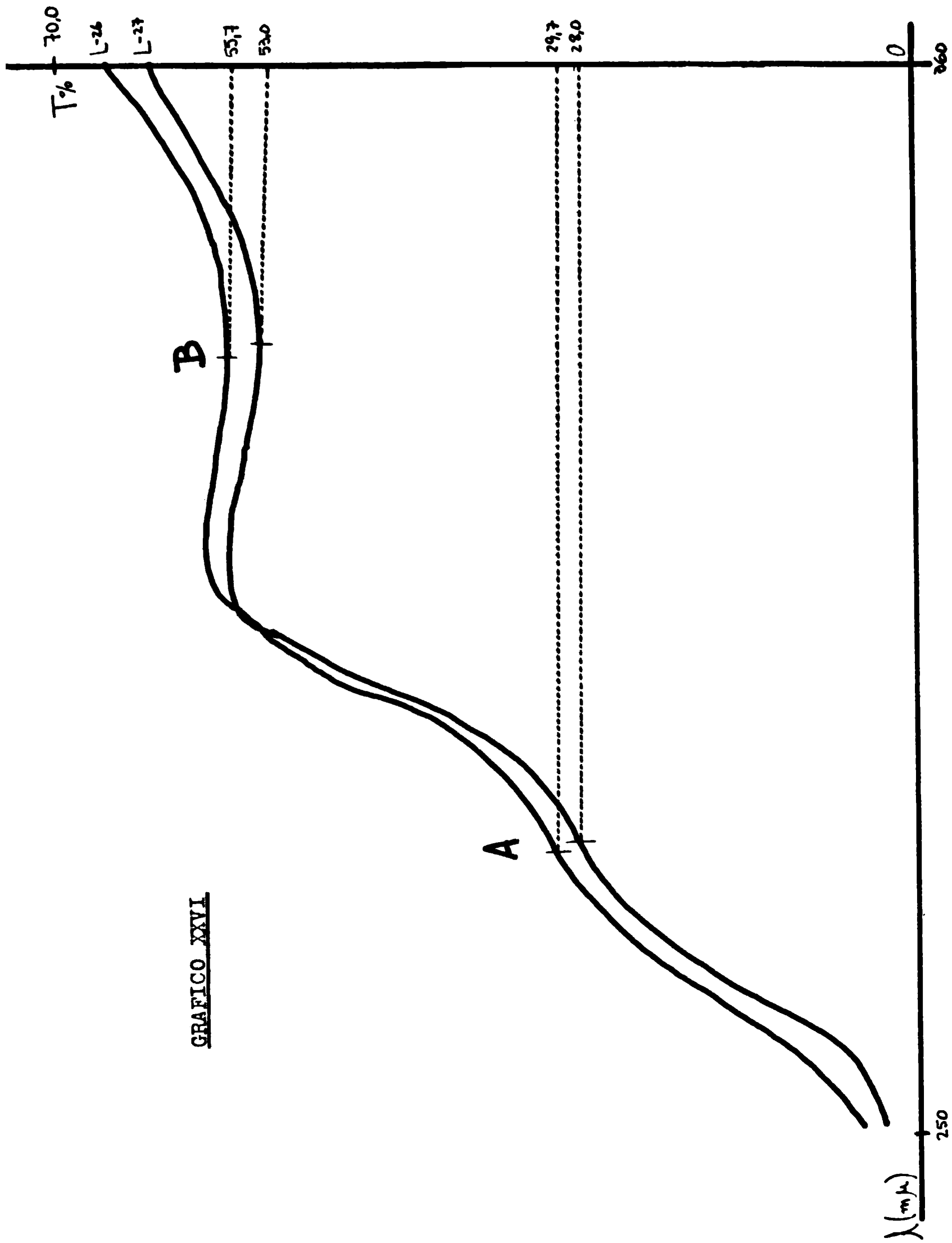


GRAFICO XXV



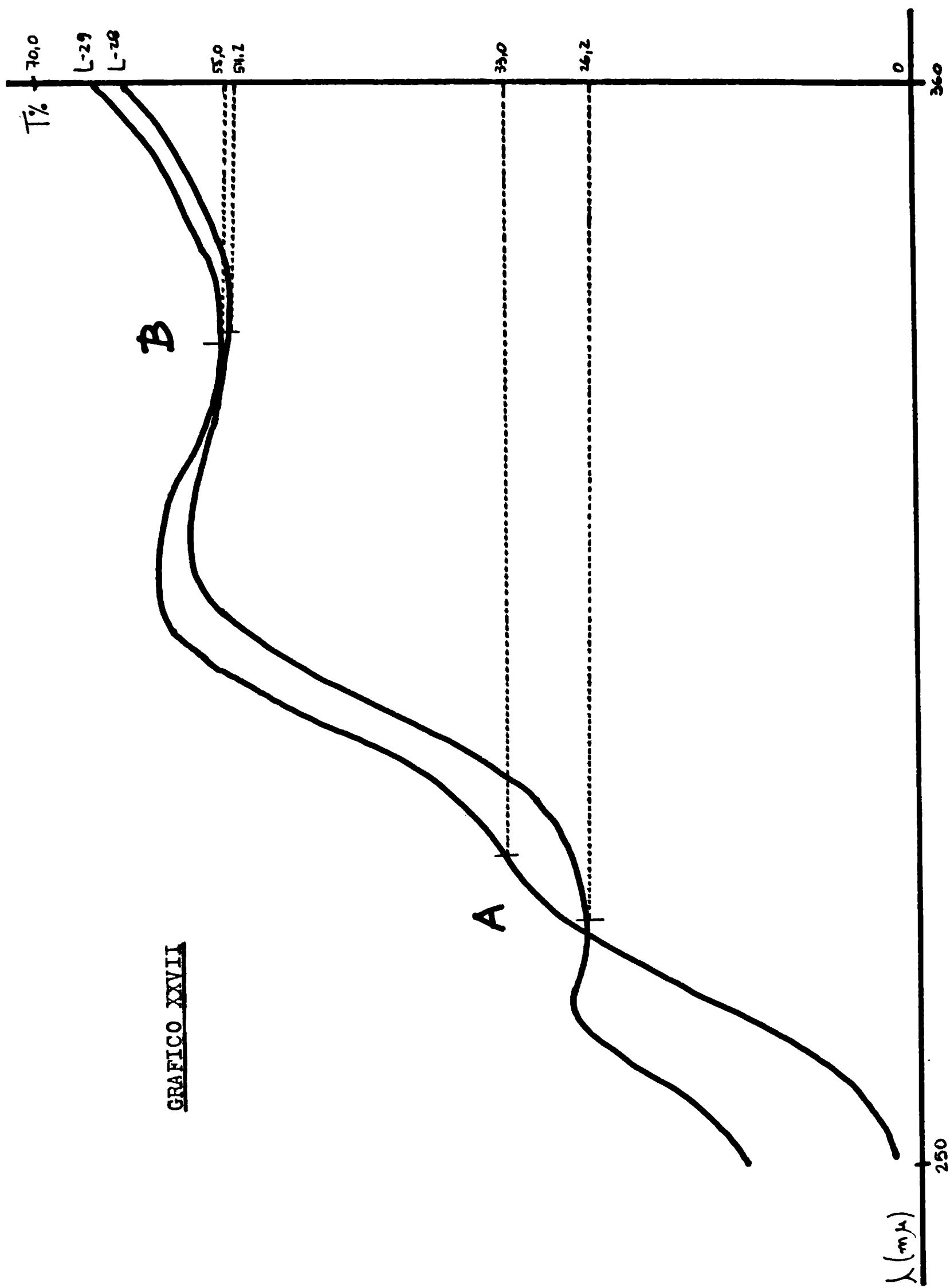
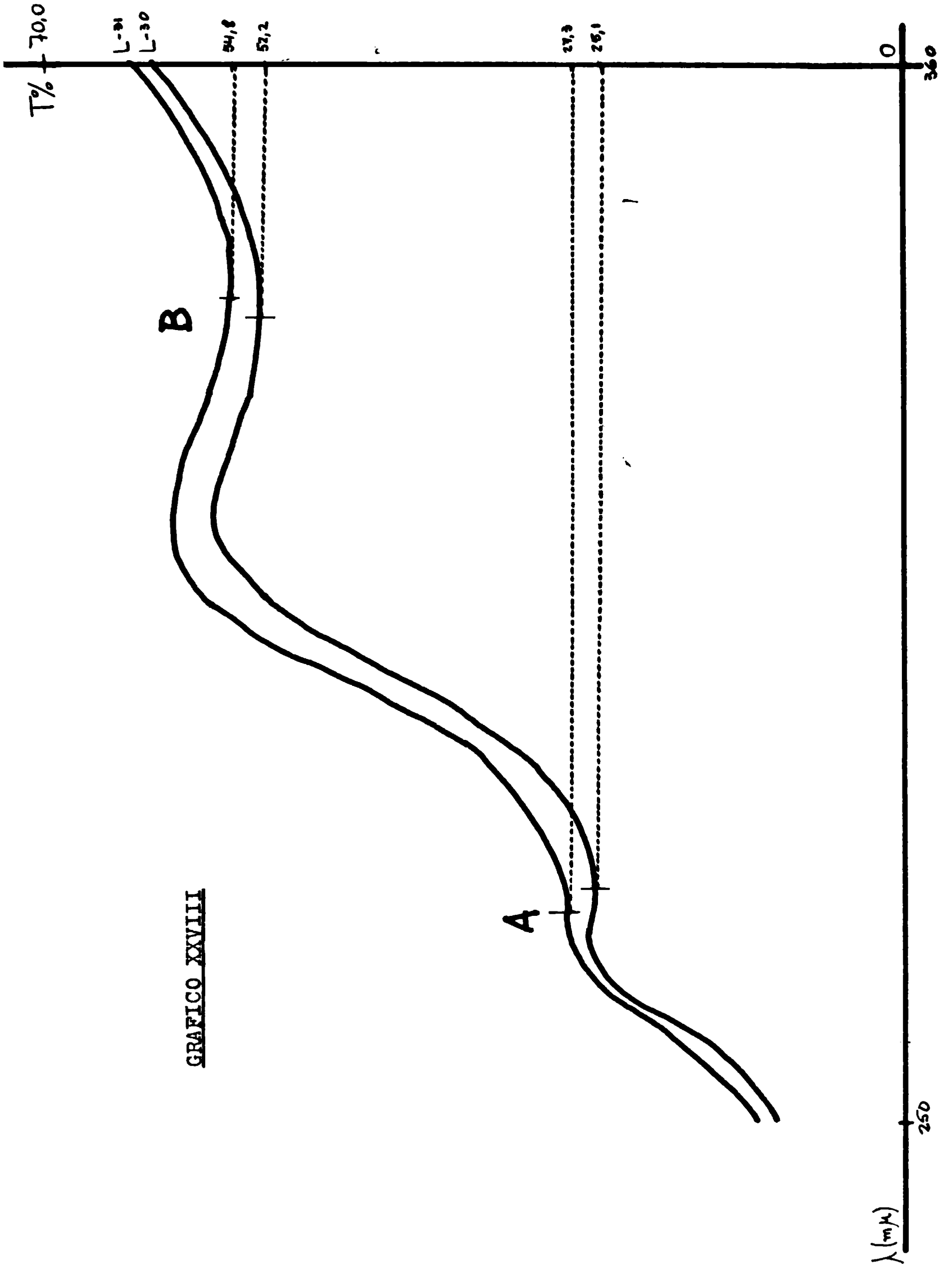


GRAFICO XXVII



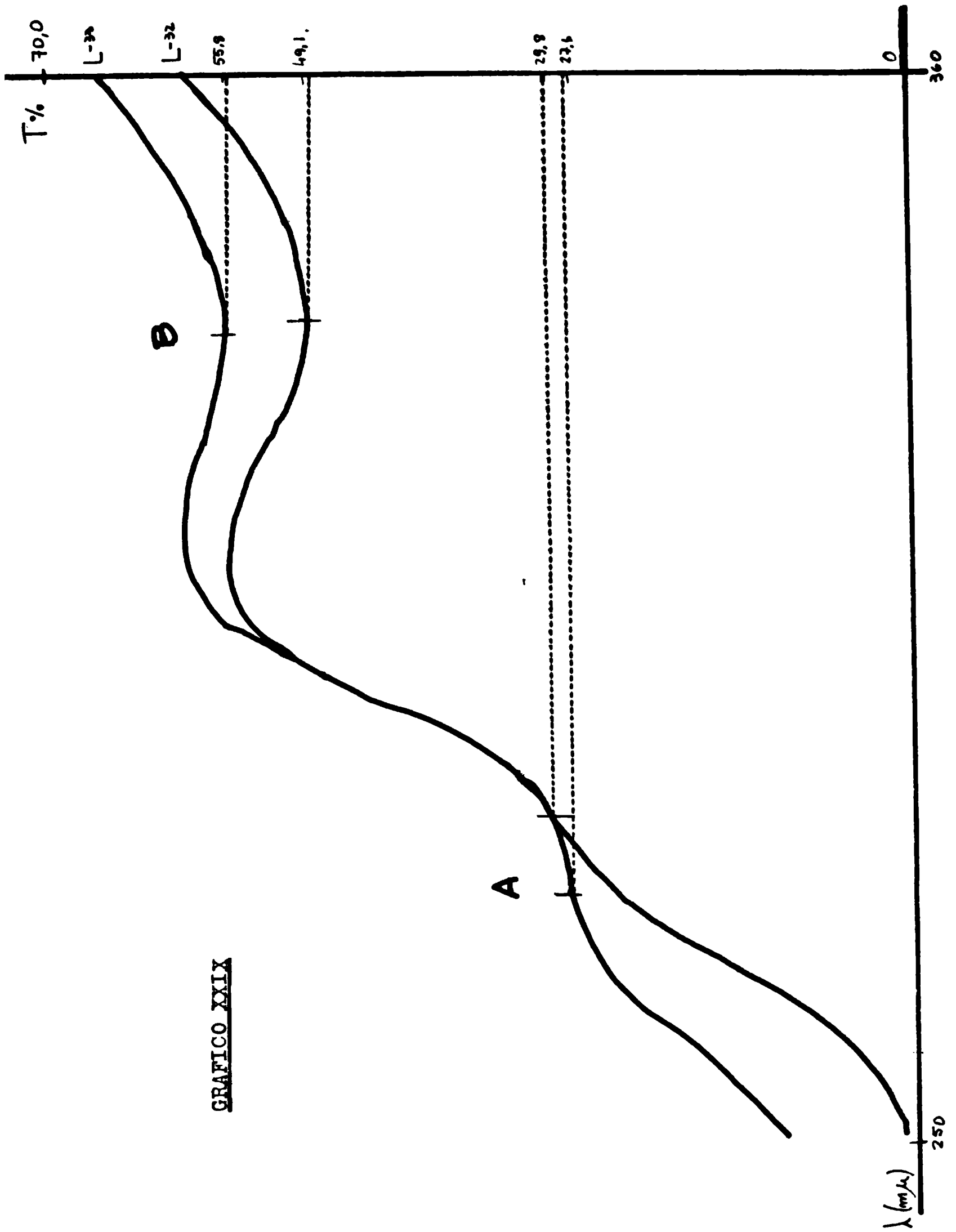


GRAFICO XXIX

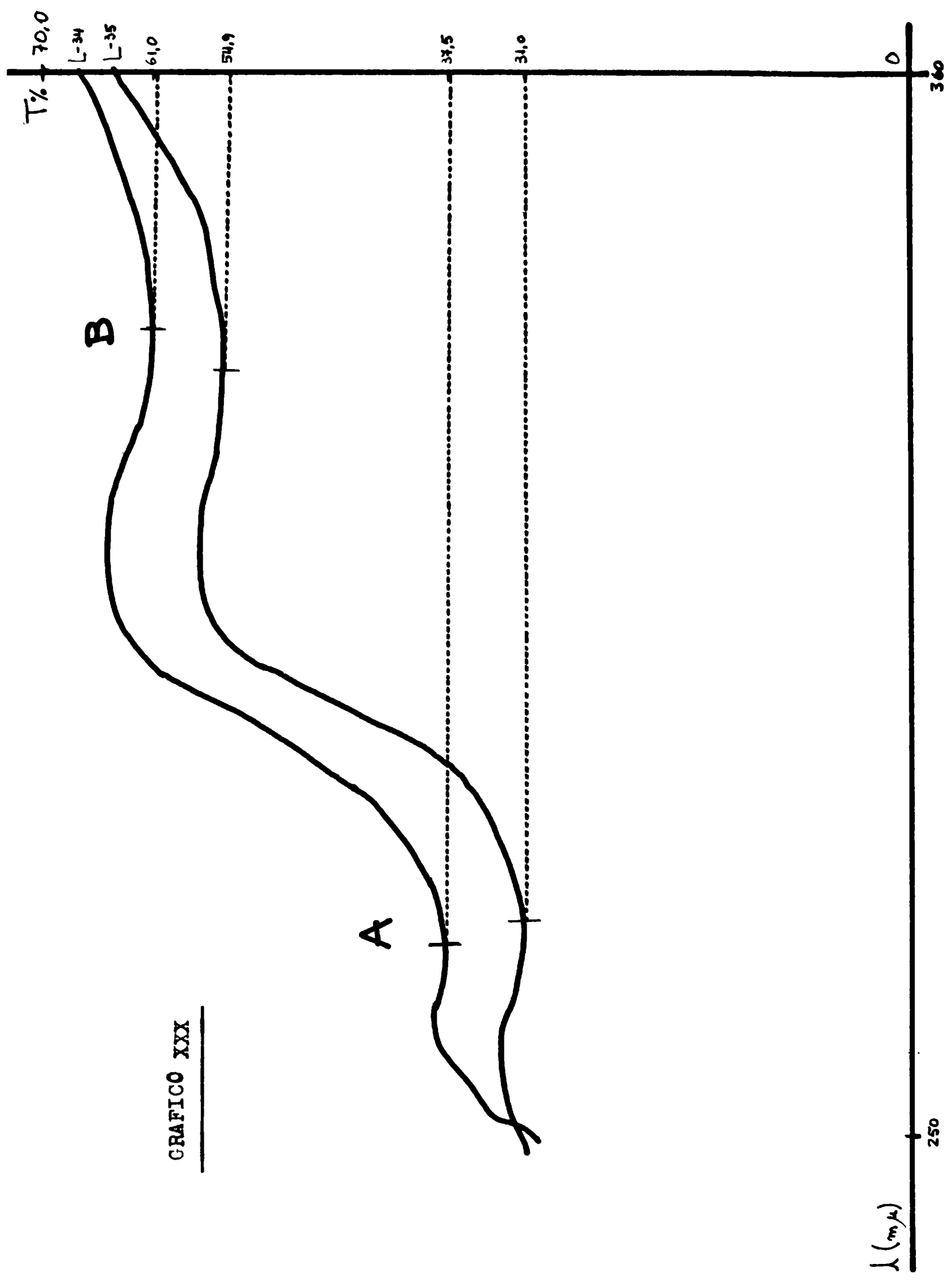
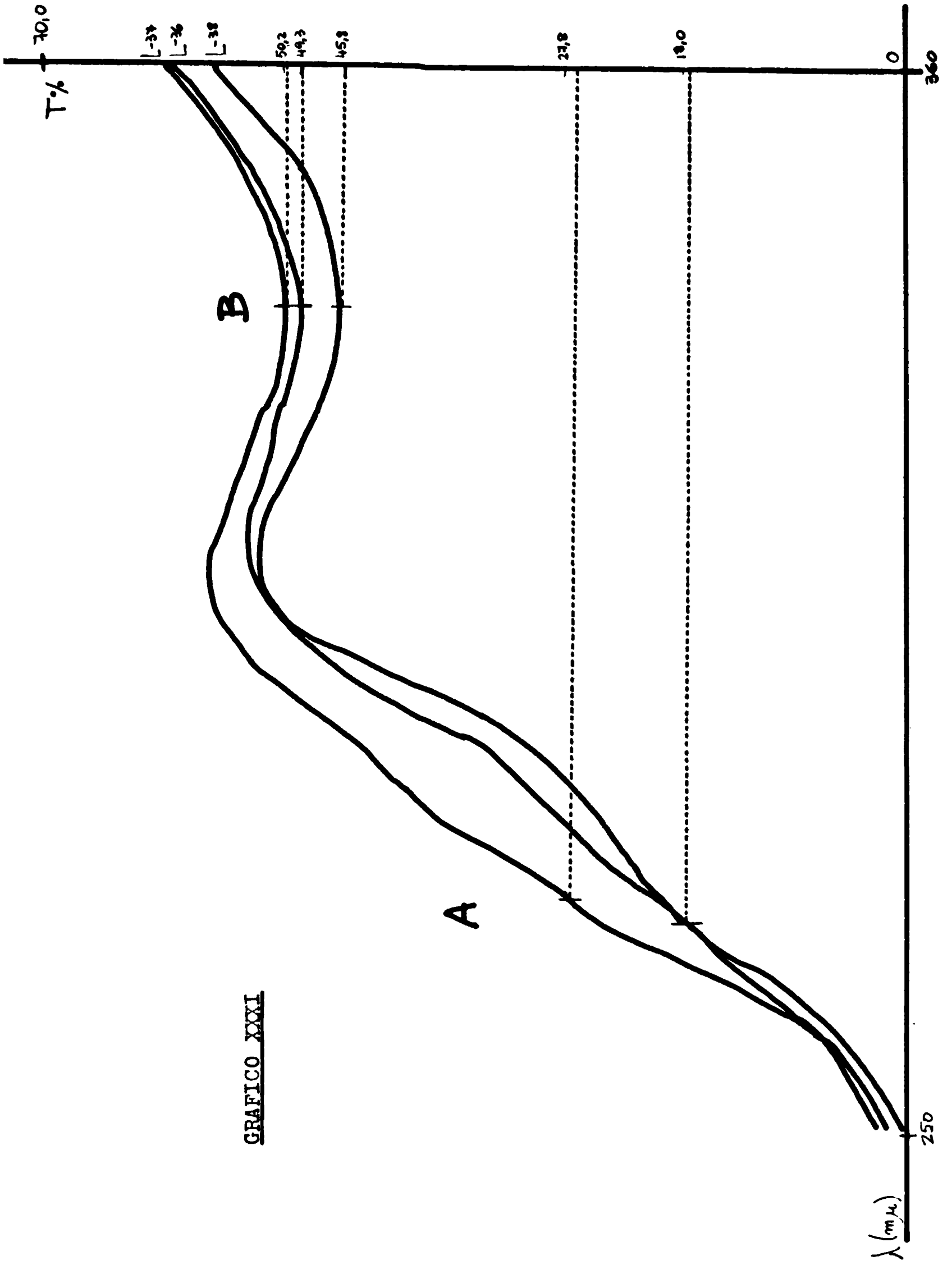


GRAFICO XXX



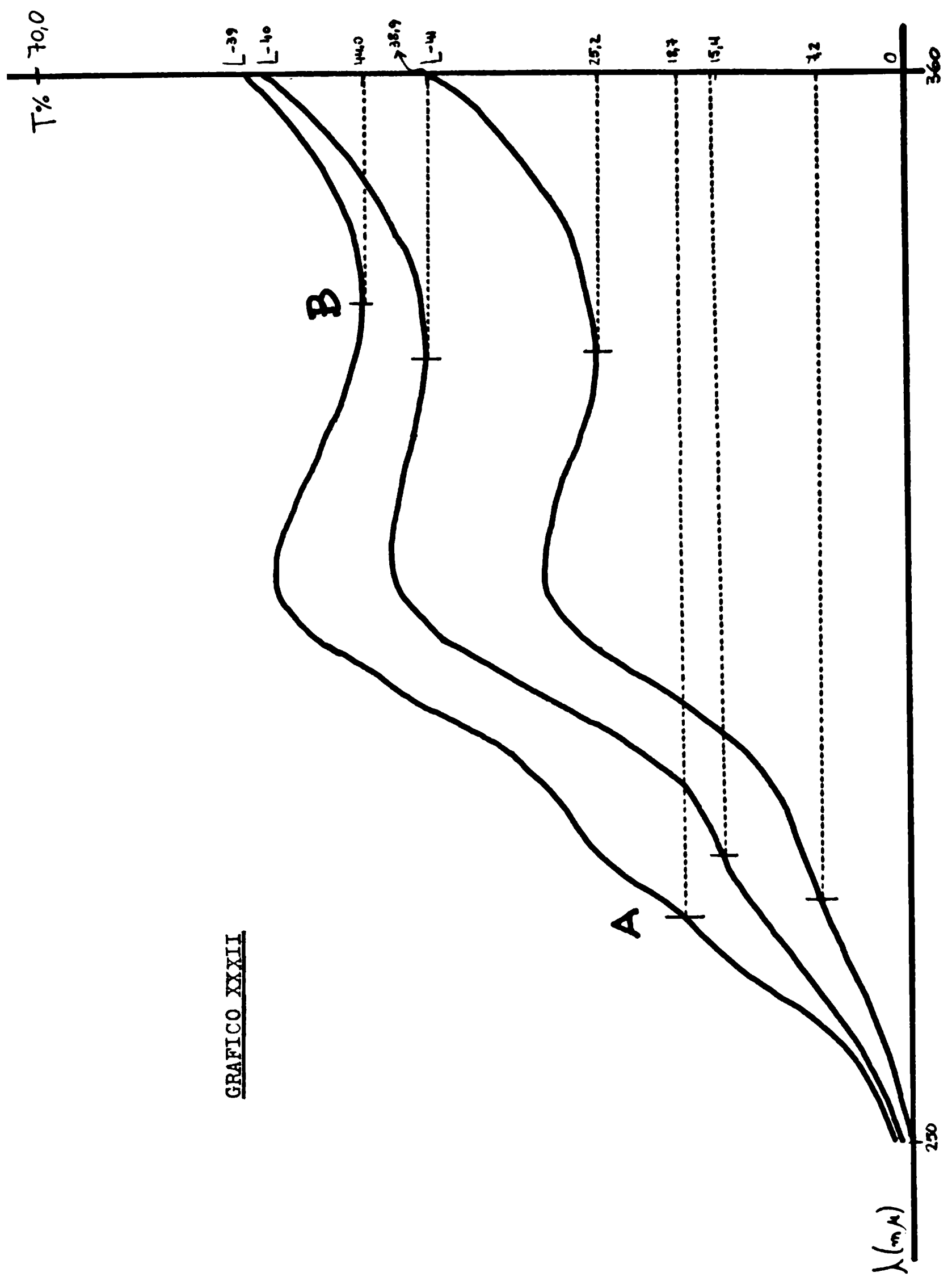
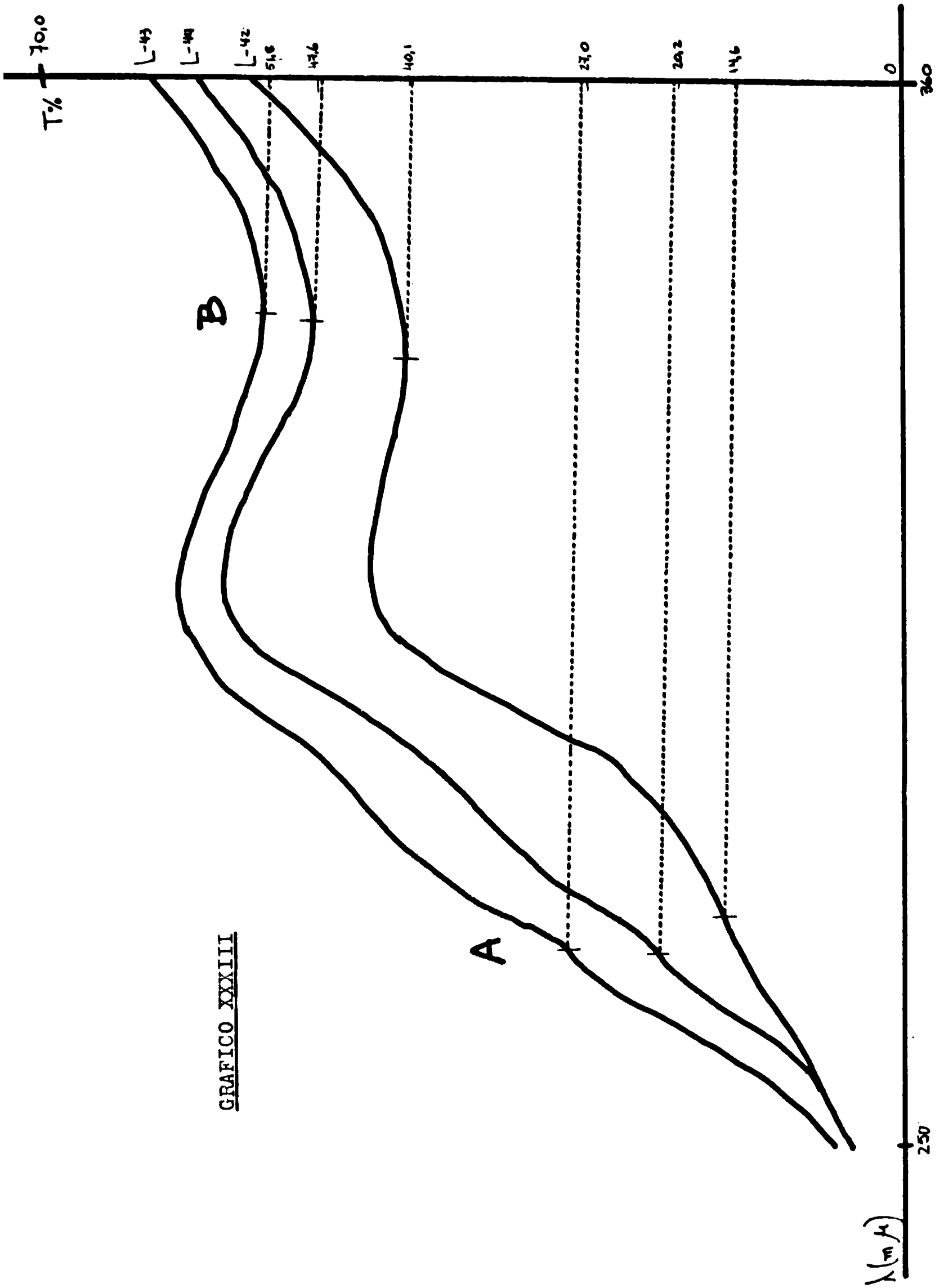


GRAFICO XXXII



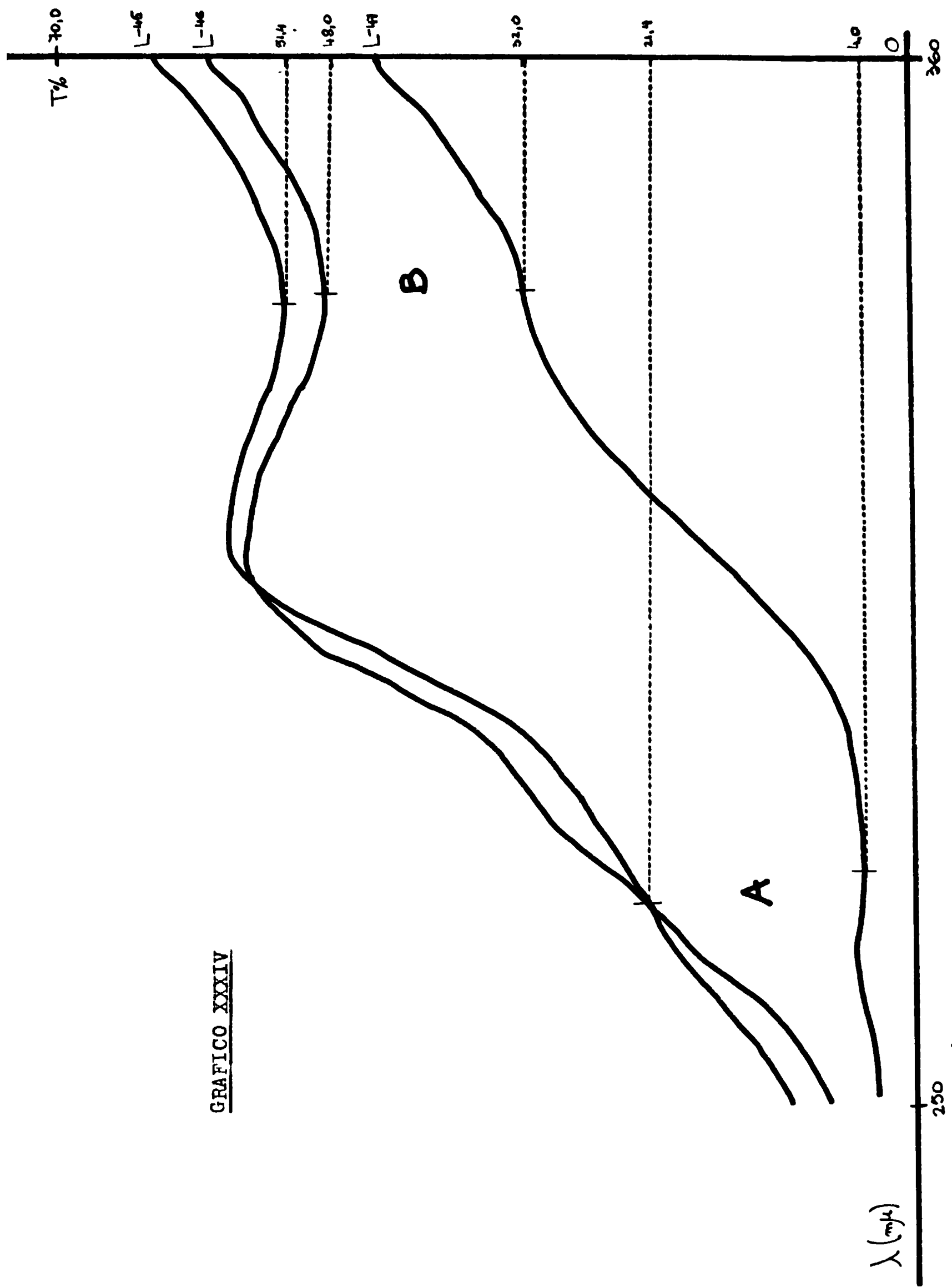


GRAFICO XXXIV

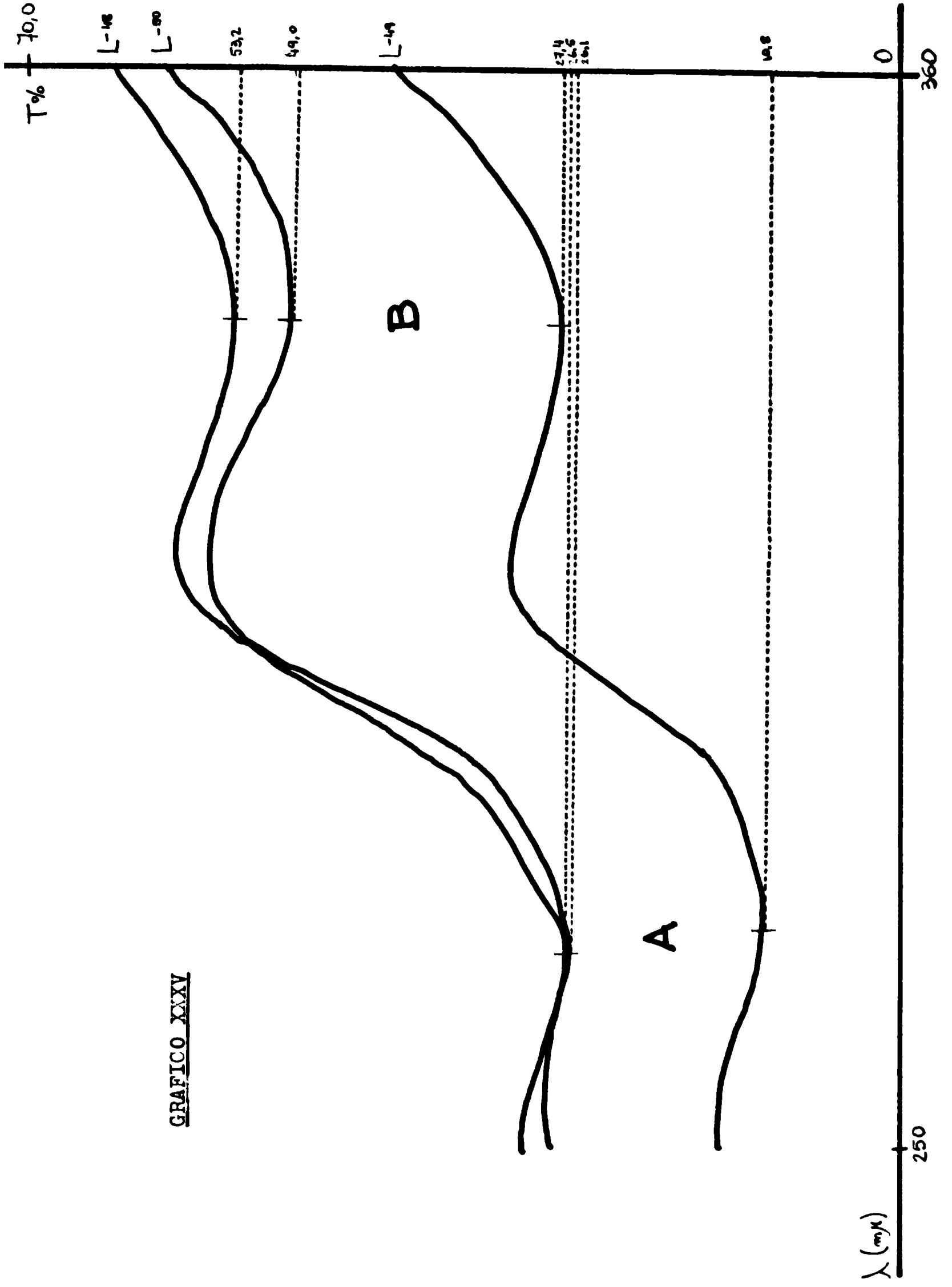


GRAFICO XXXV

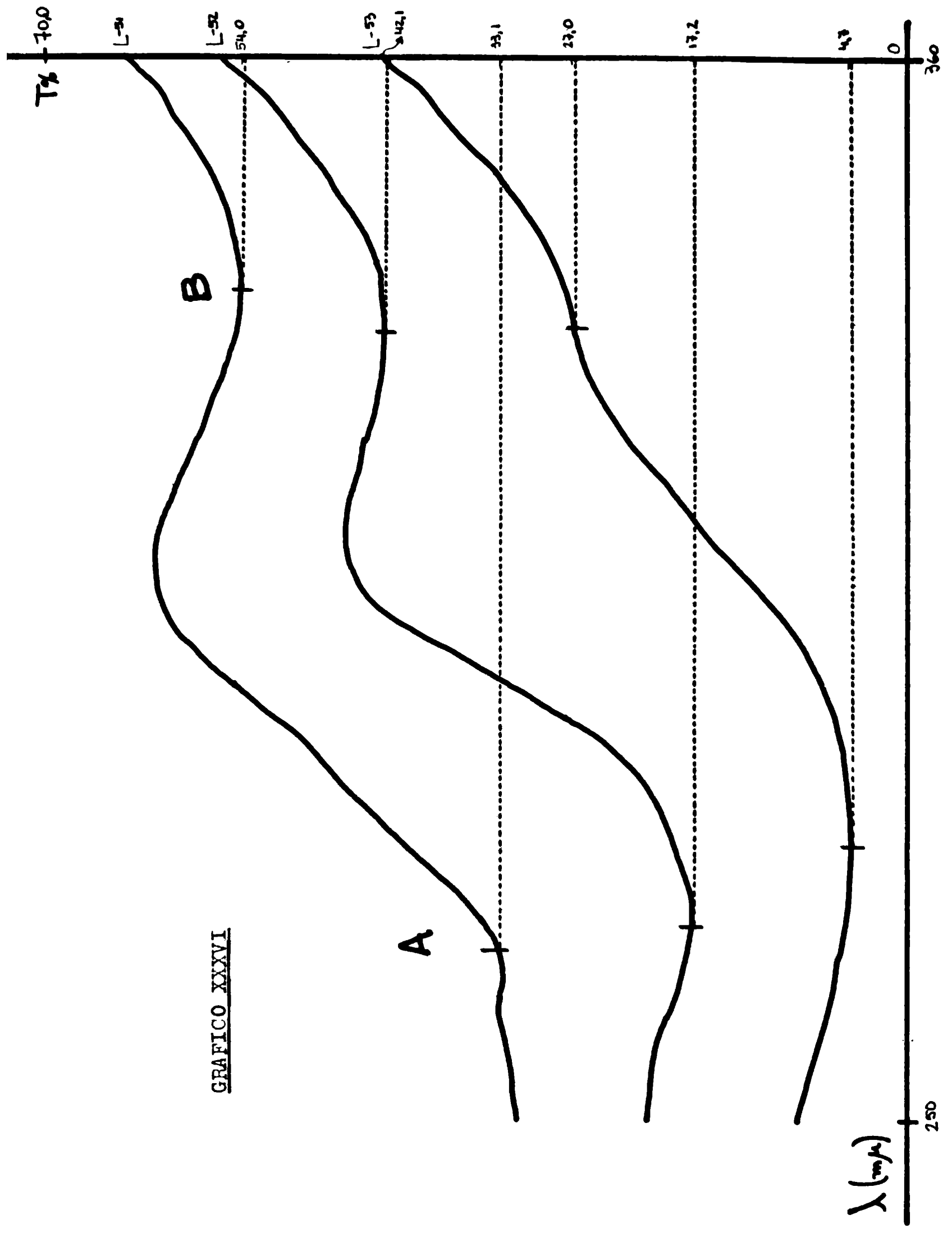


GRAFICO XXXVI

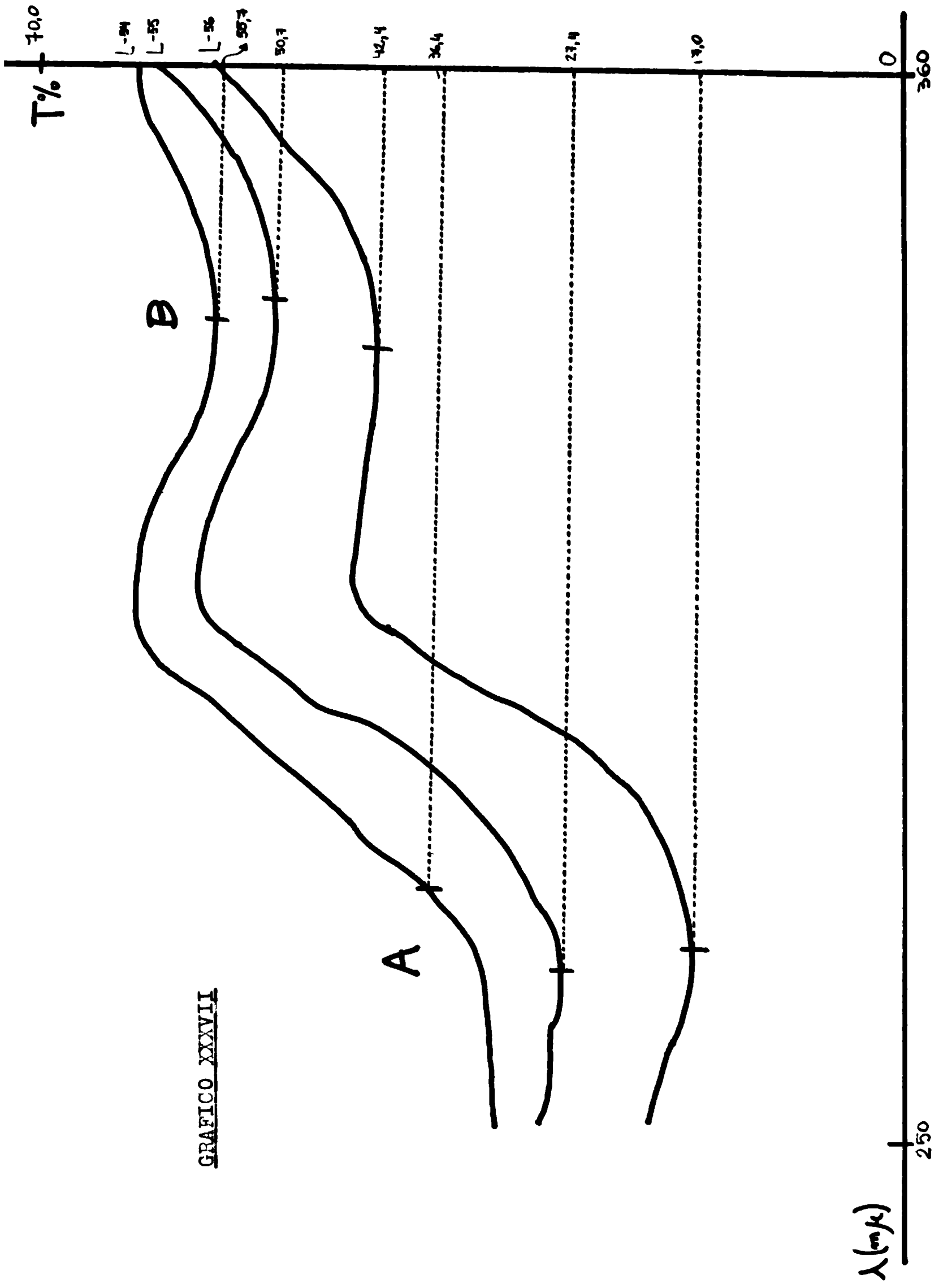


GRAFICO XXXVII

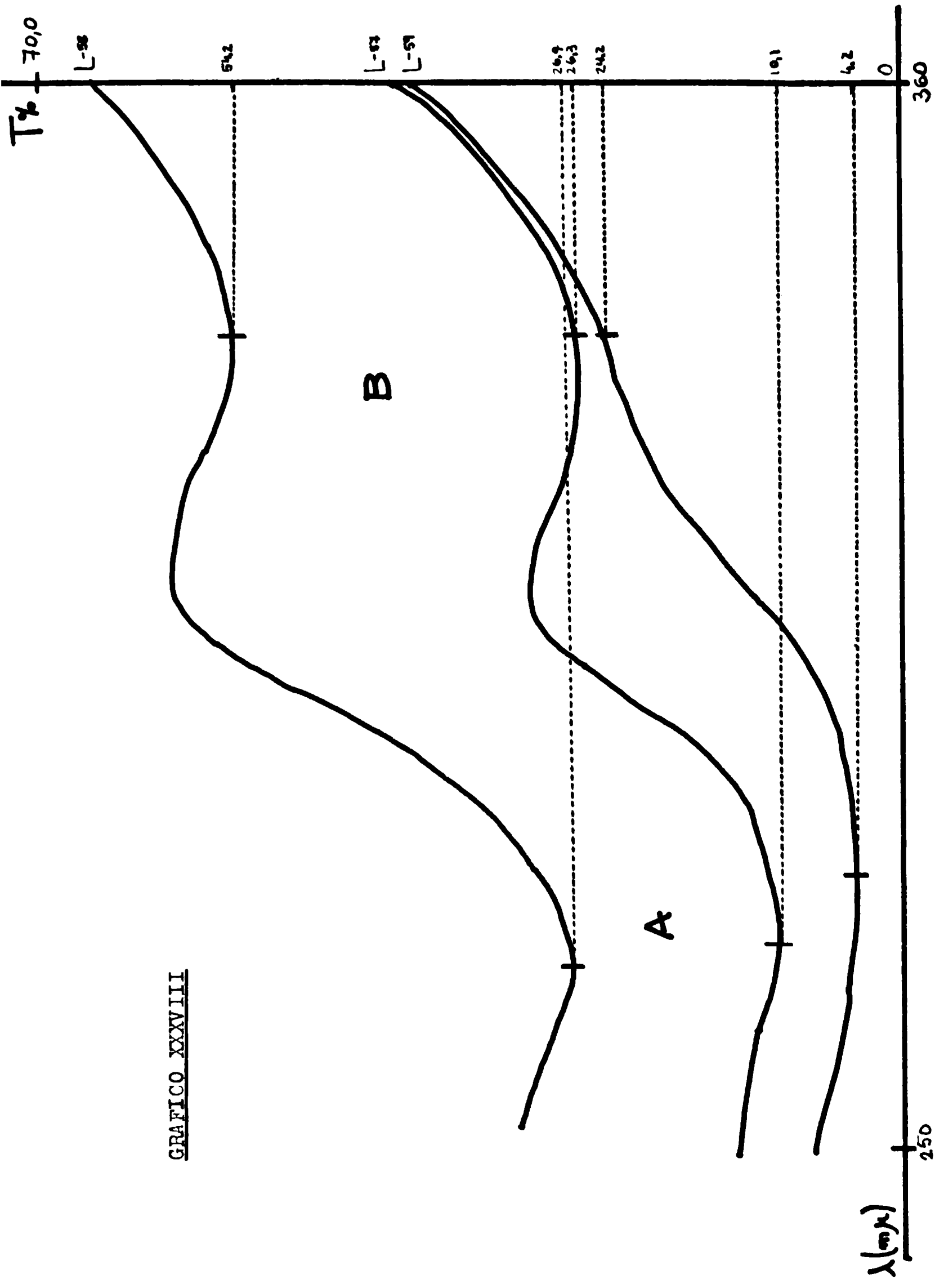


GRAFICO XXXVIII

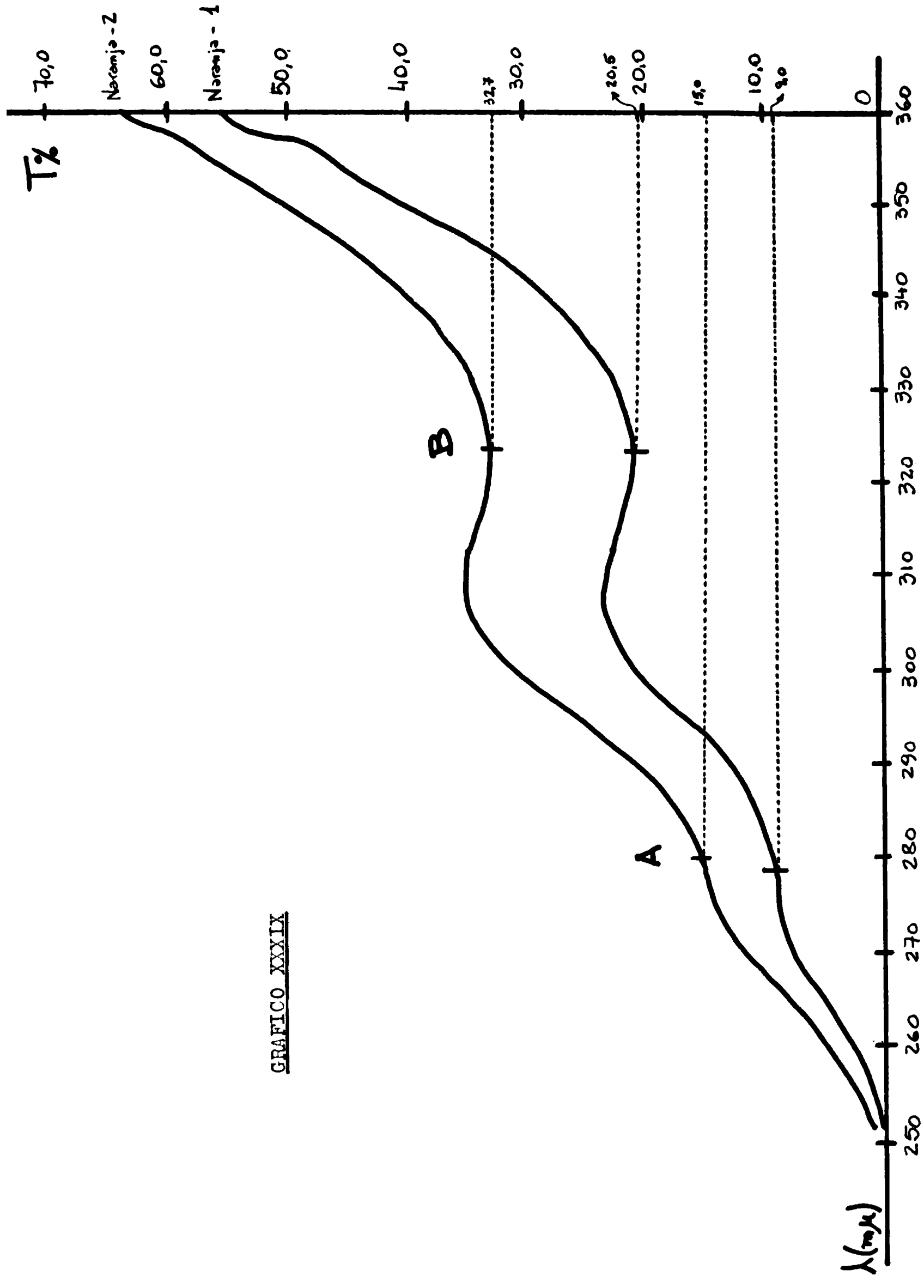


GRAFICO XXXIX

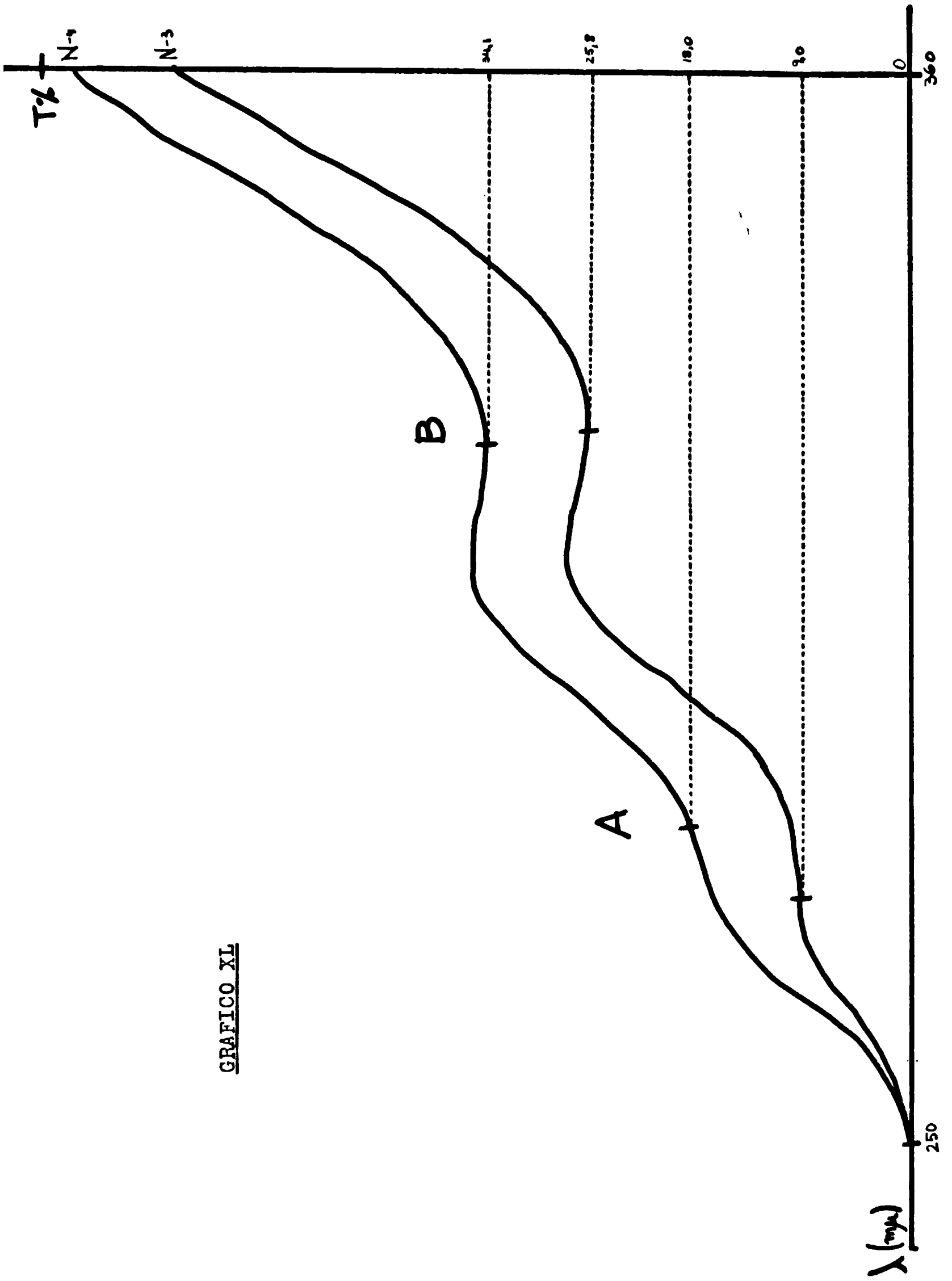


GRAFICO XL

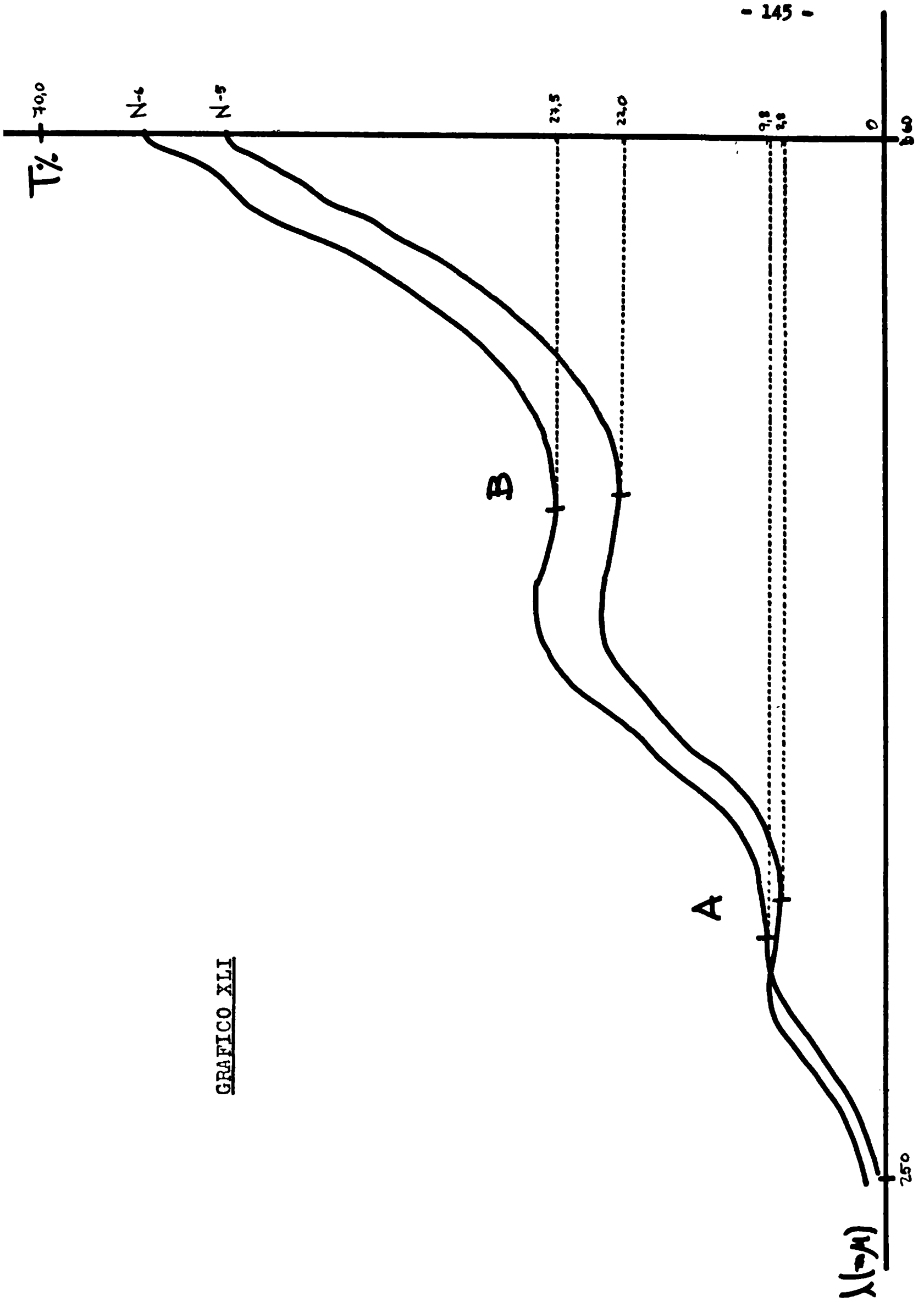


GRAFICO XLI

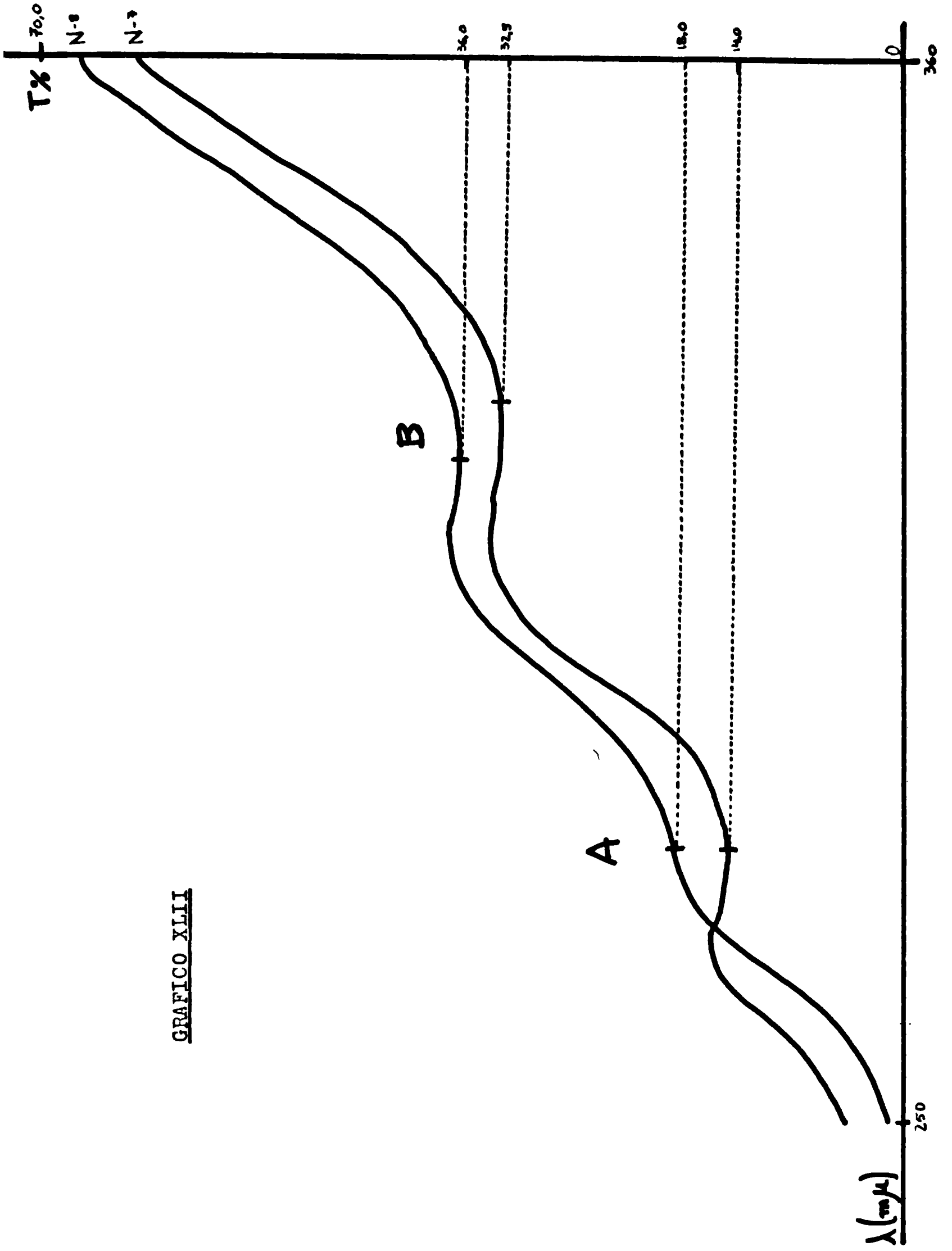


GRAFICO XLIII

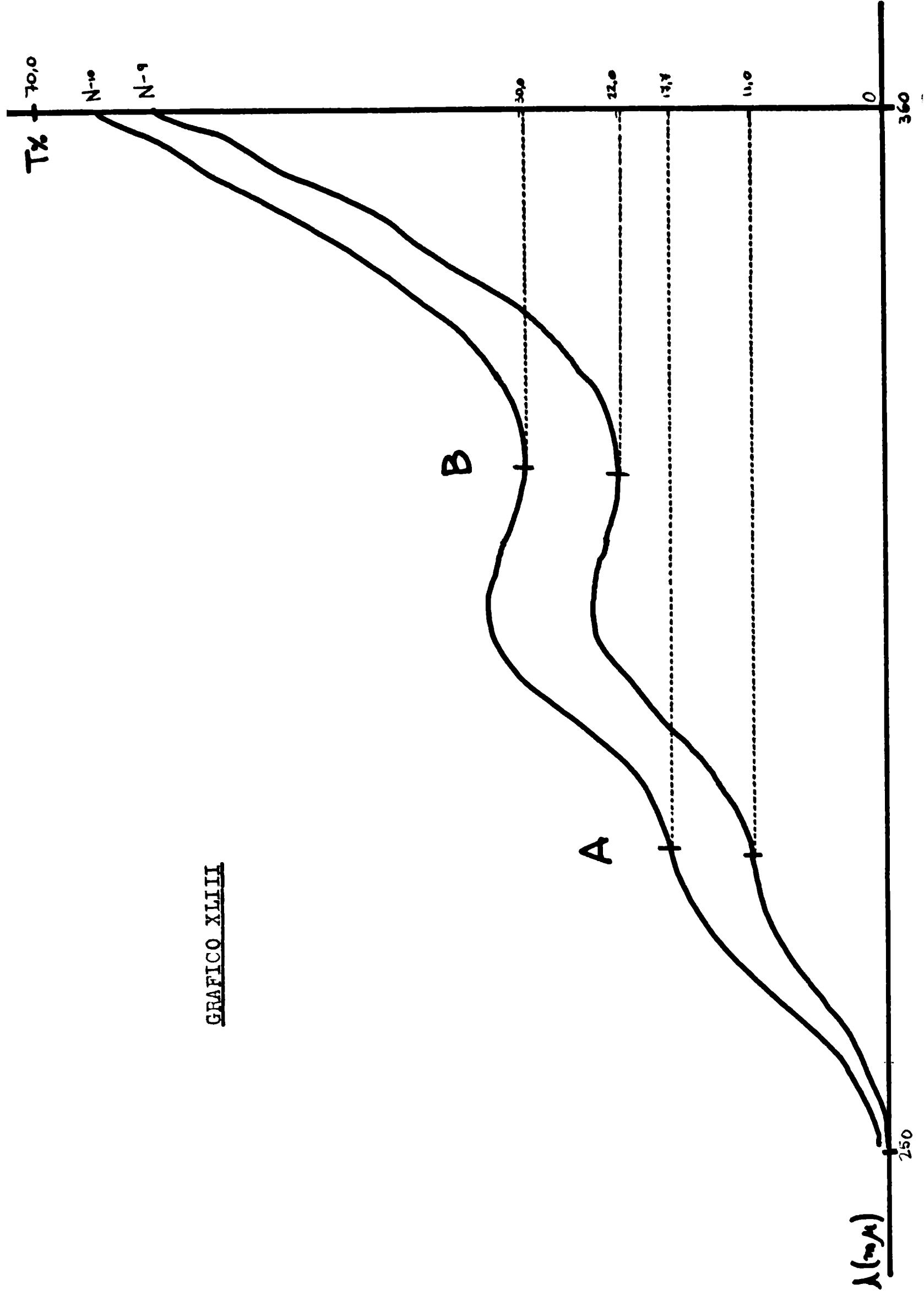


GRAFICO XLIII

T%
70.0
N-10
N-9

λ(mμ)

250

360

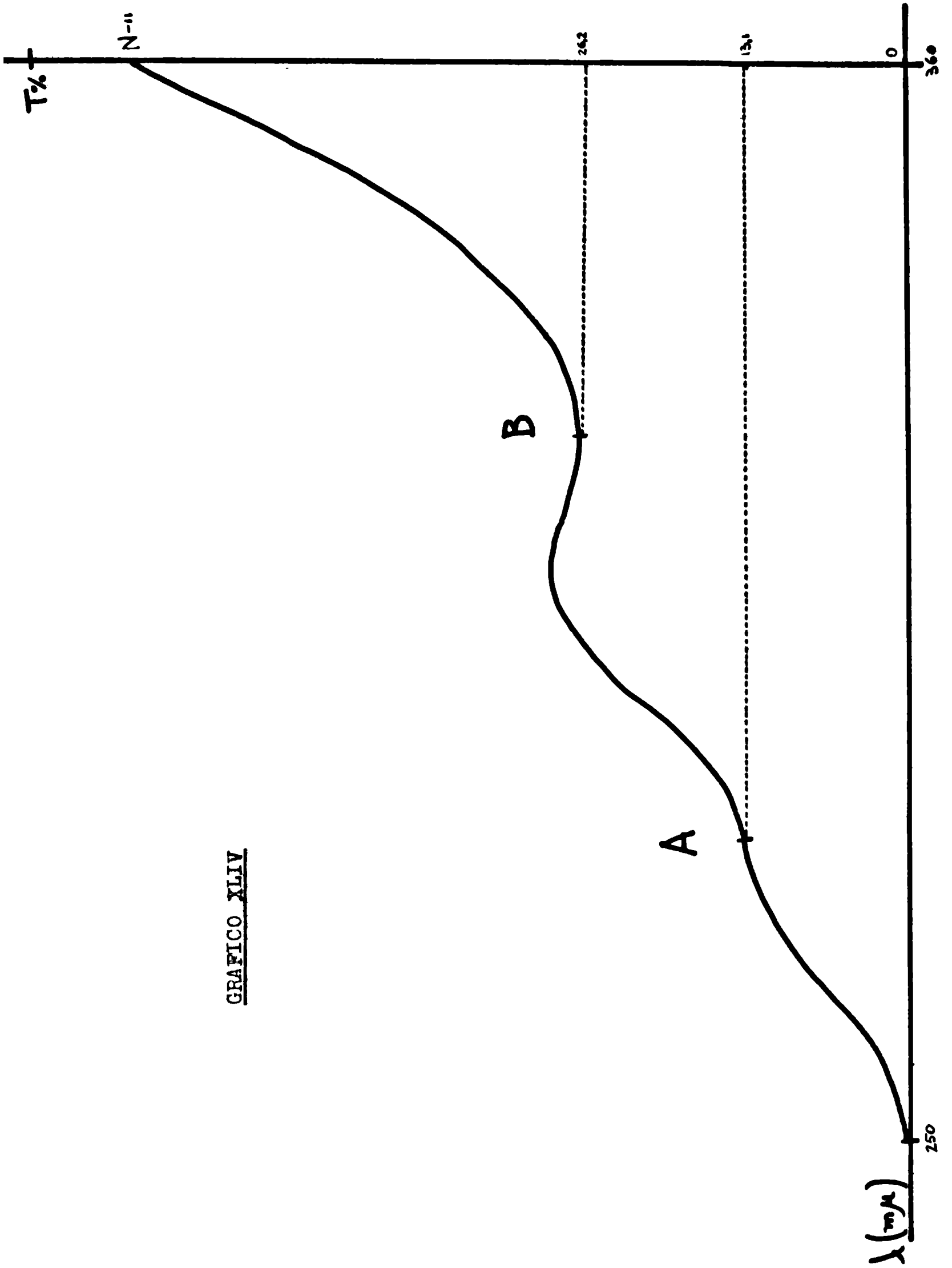


GRAFICO XLIV

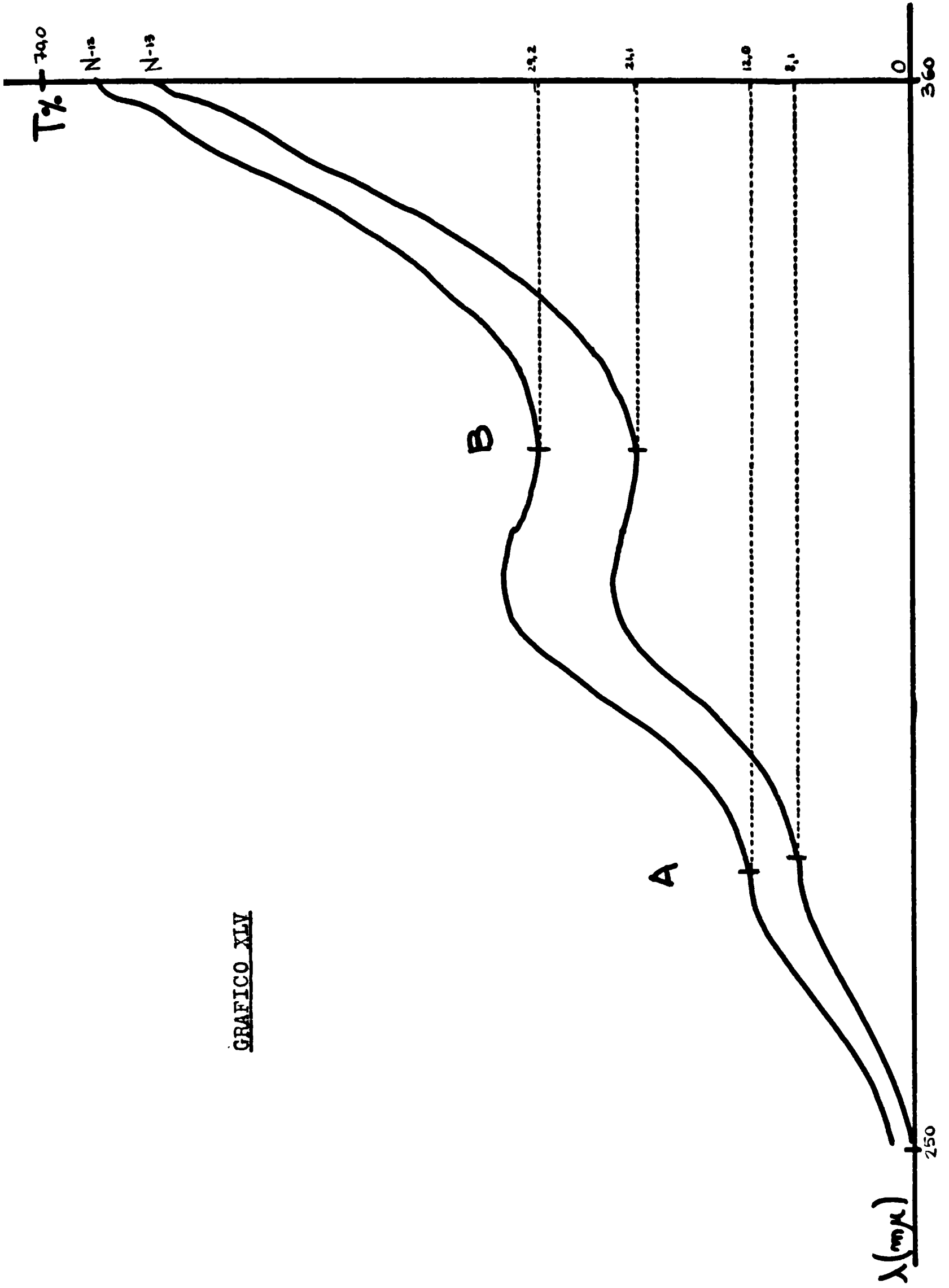


GRAFICO XLV

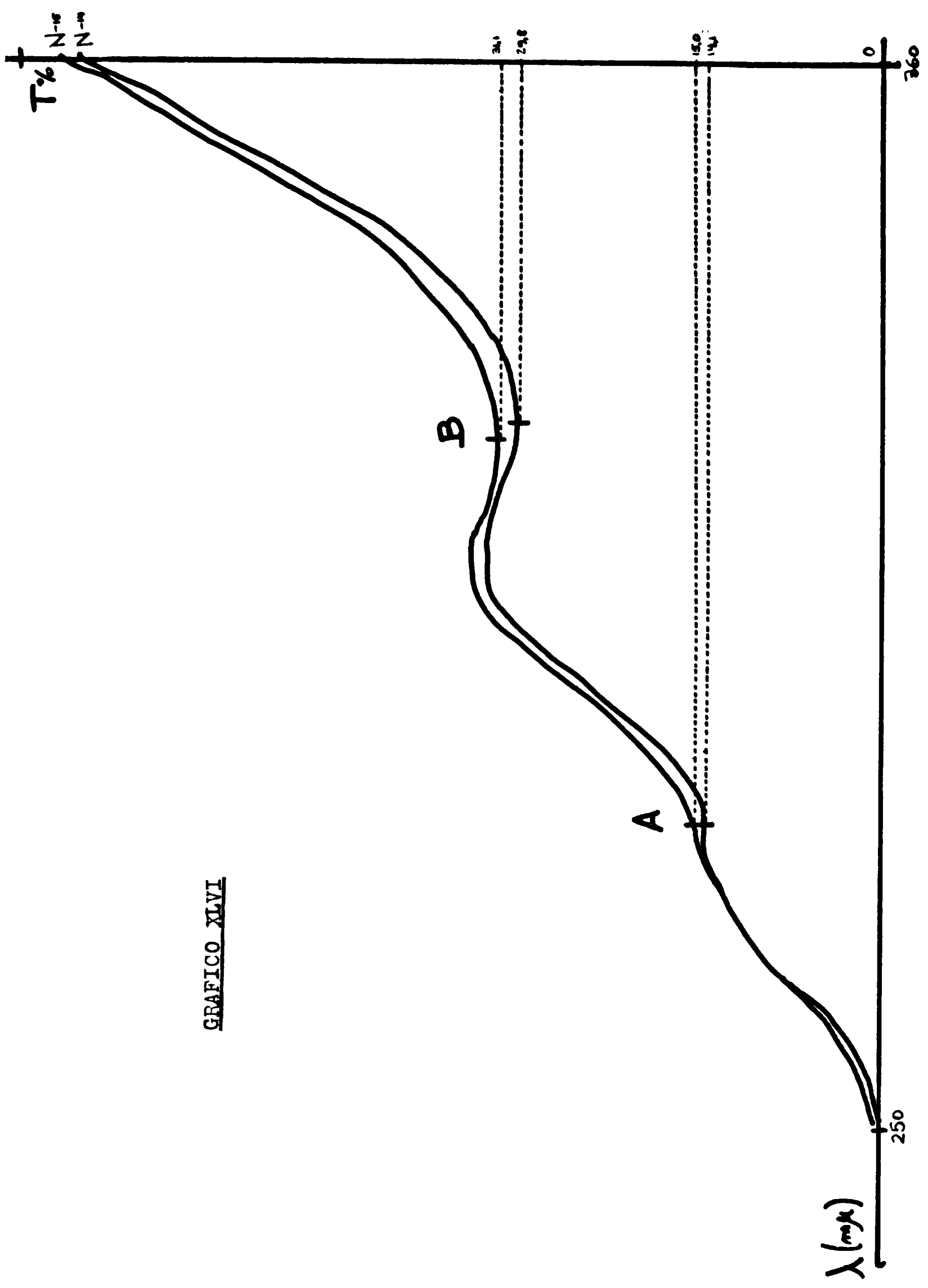


GRAFICO XLVI

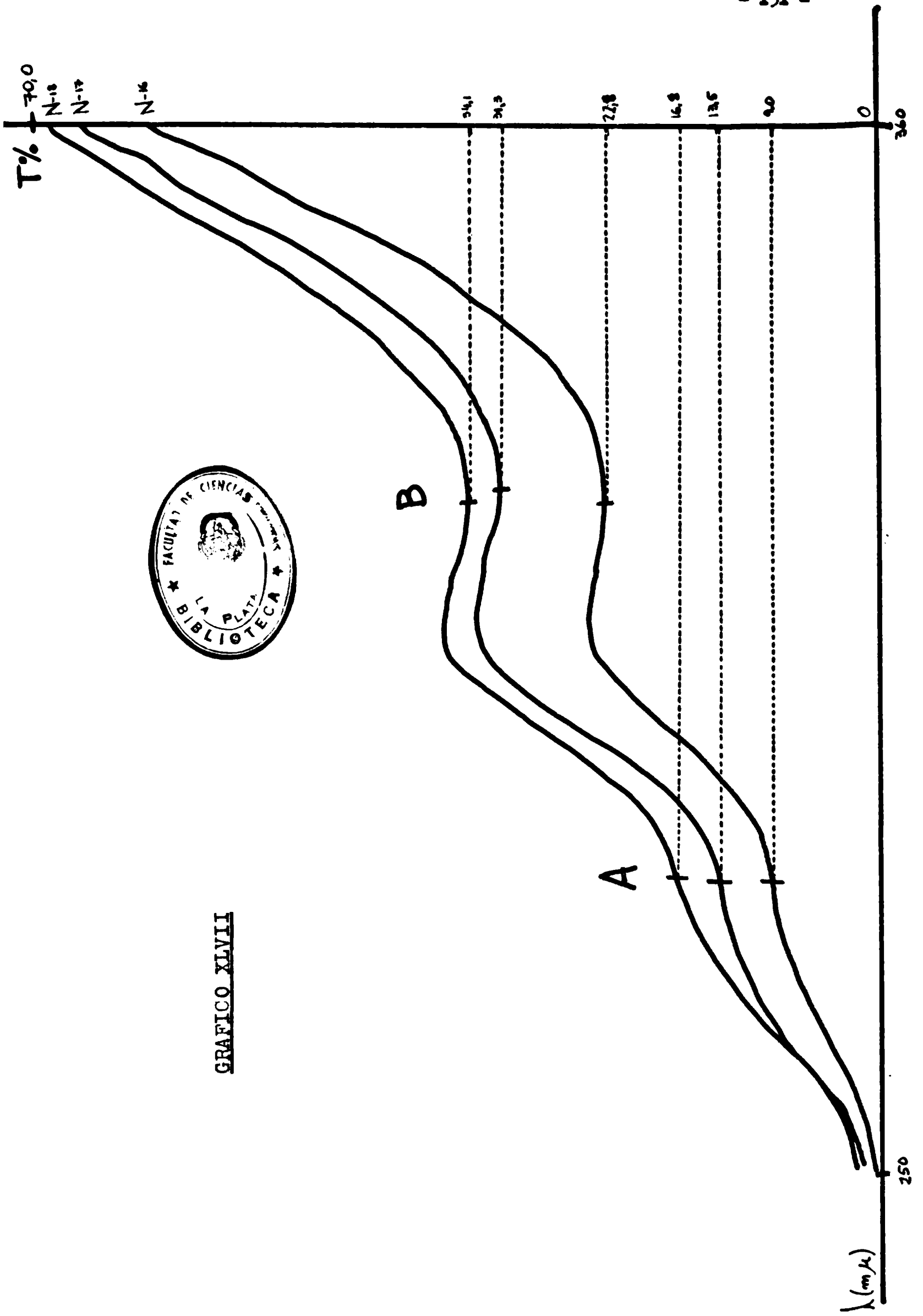


GRAFICO XLVII



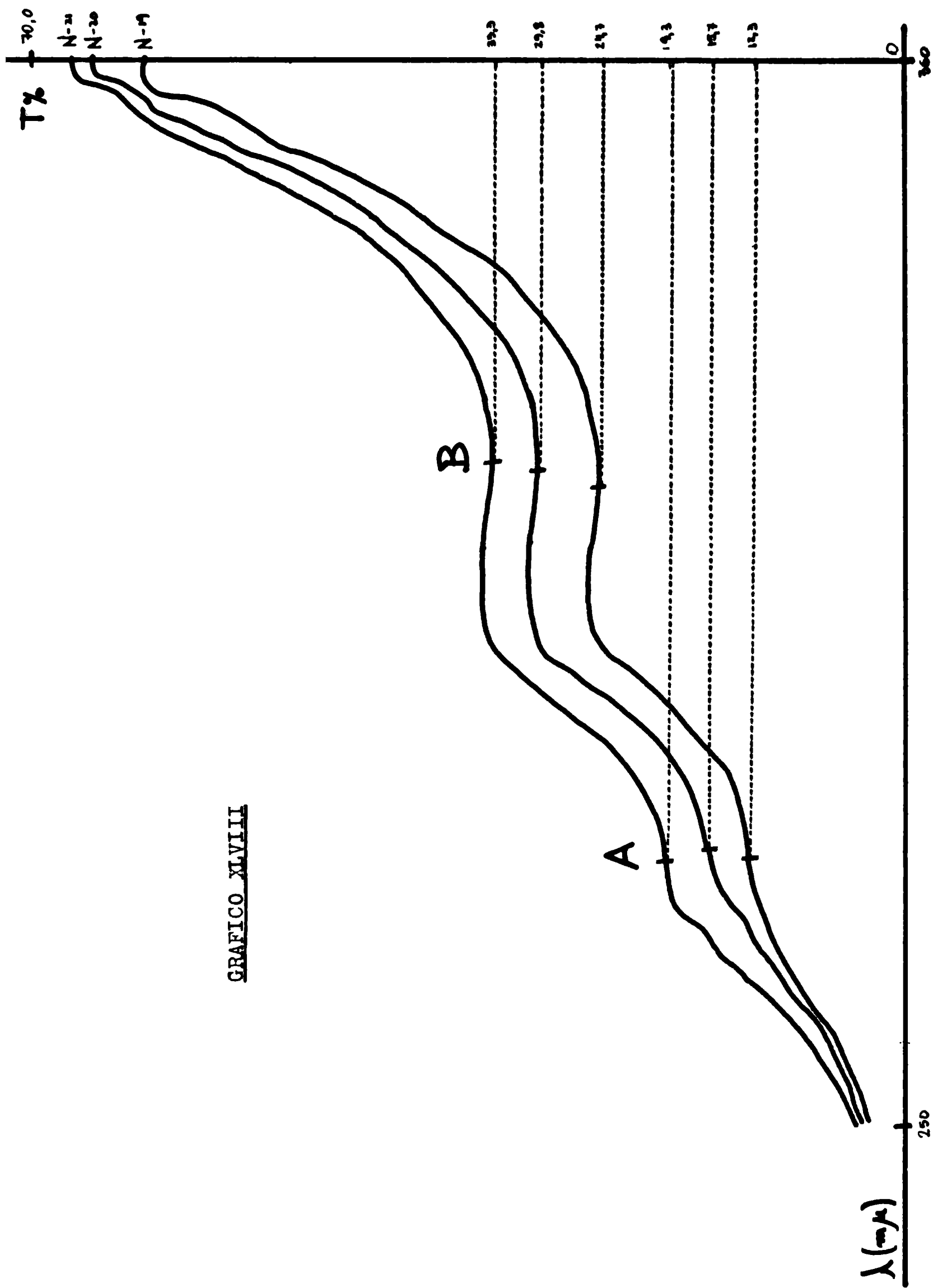


GRAFICO XLVIII

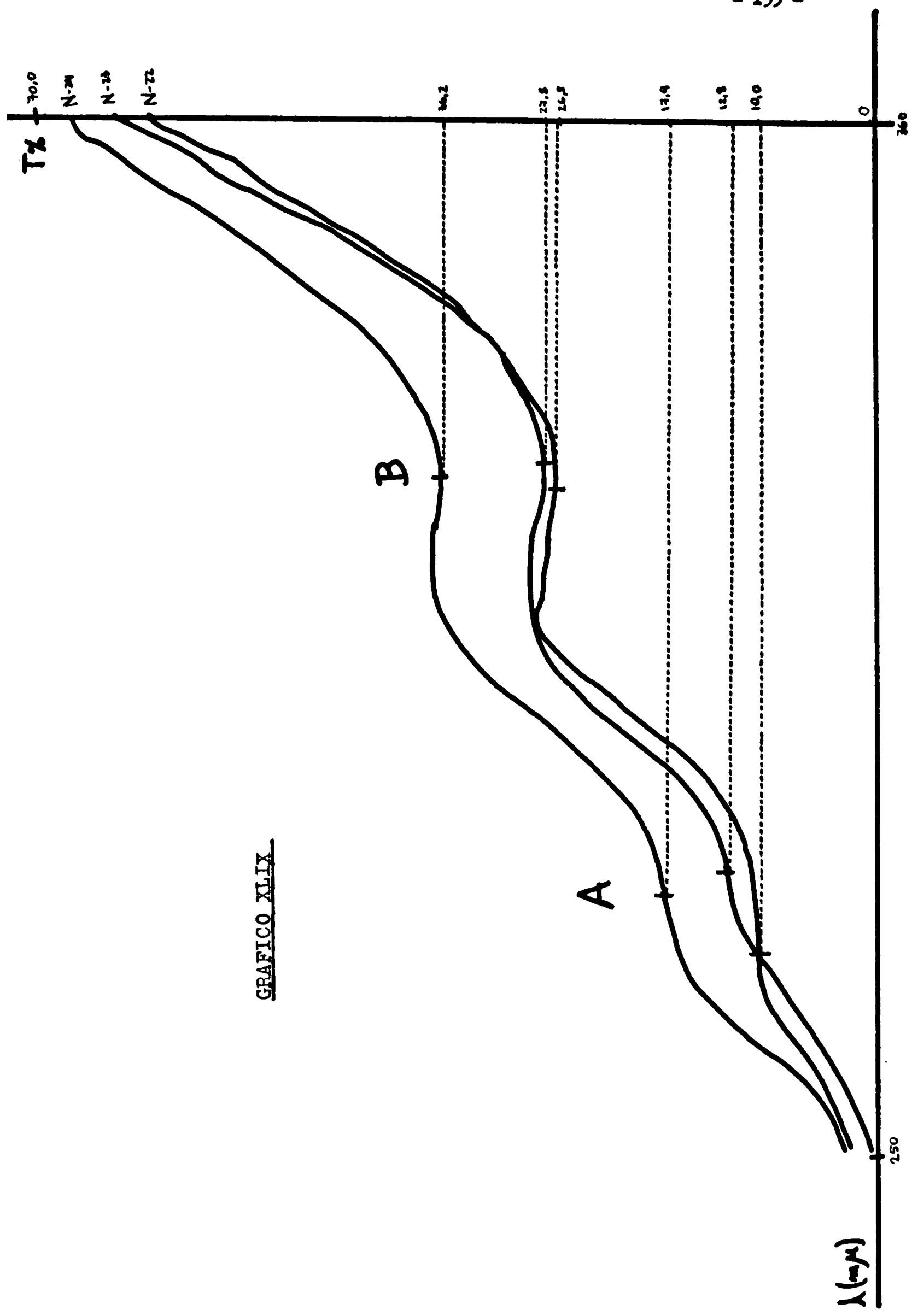
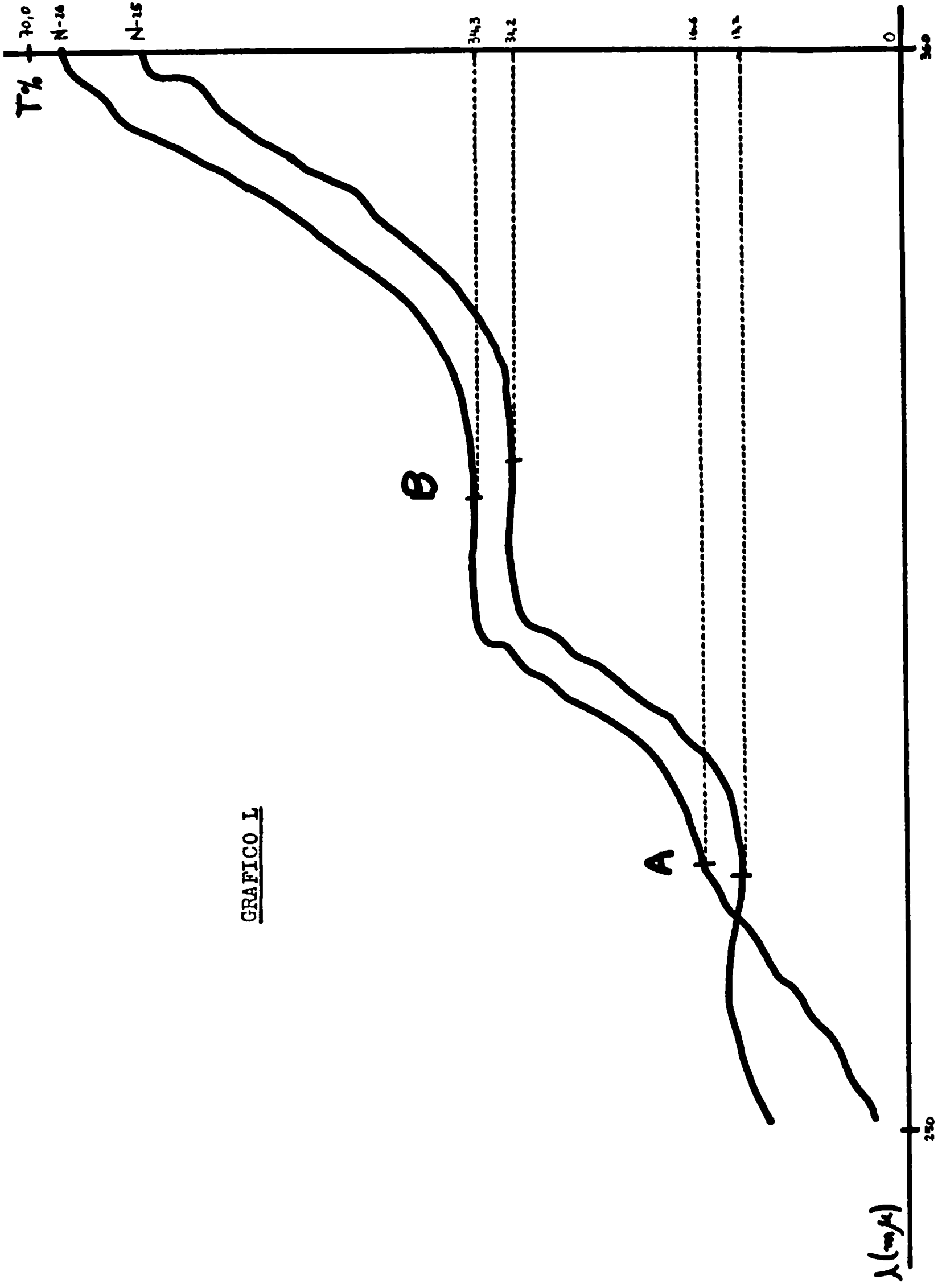


GRAFICO XLIX



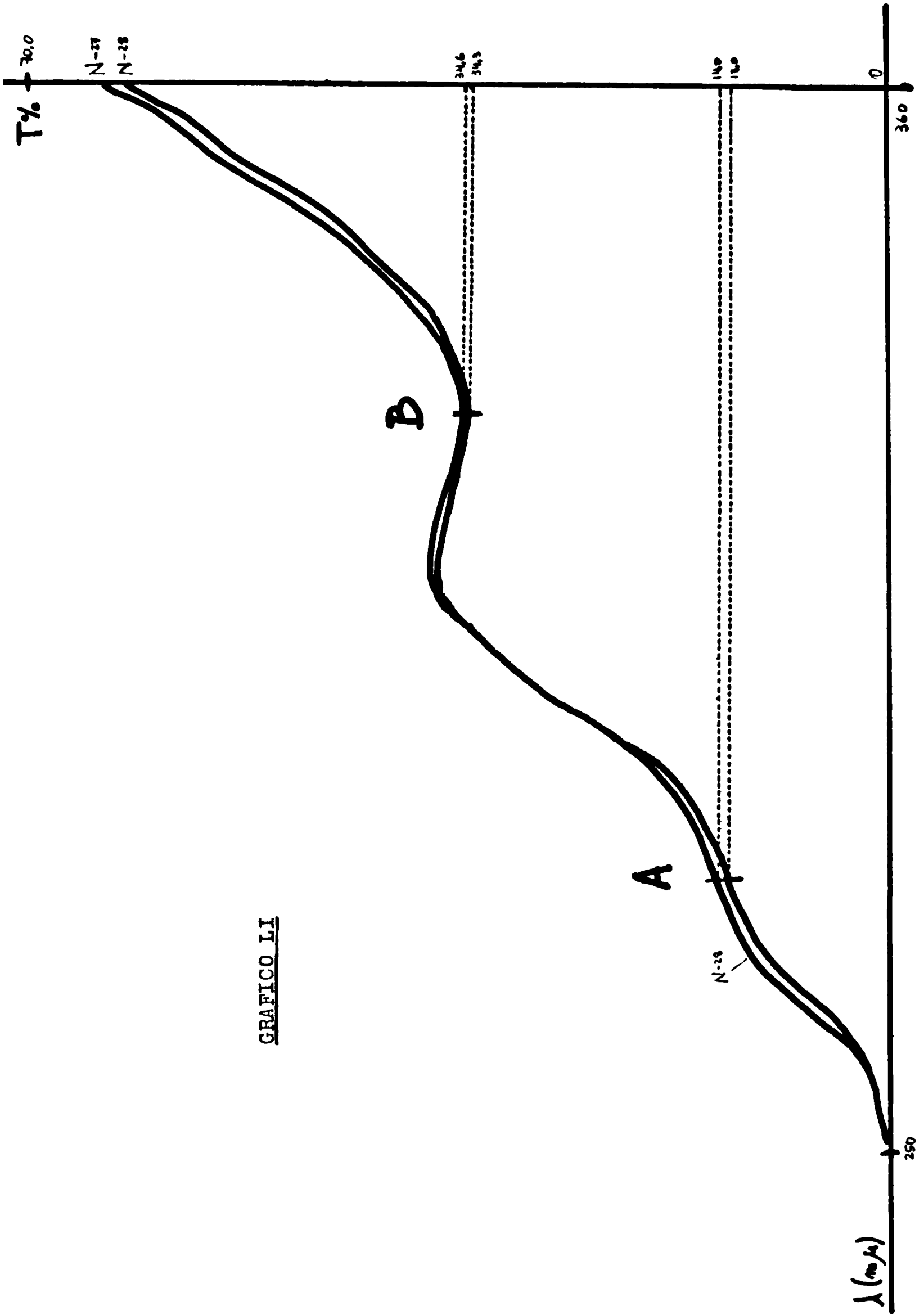


GRAFICO LI

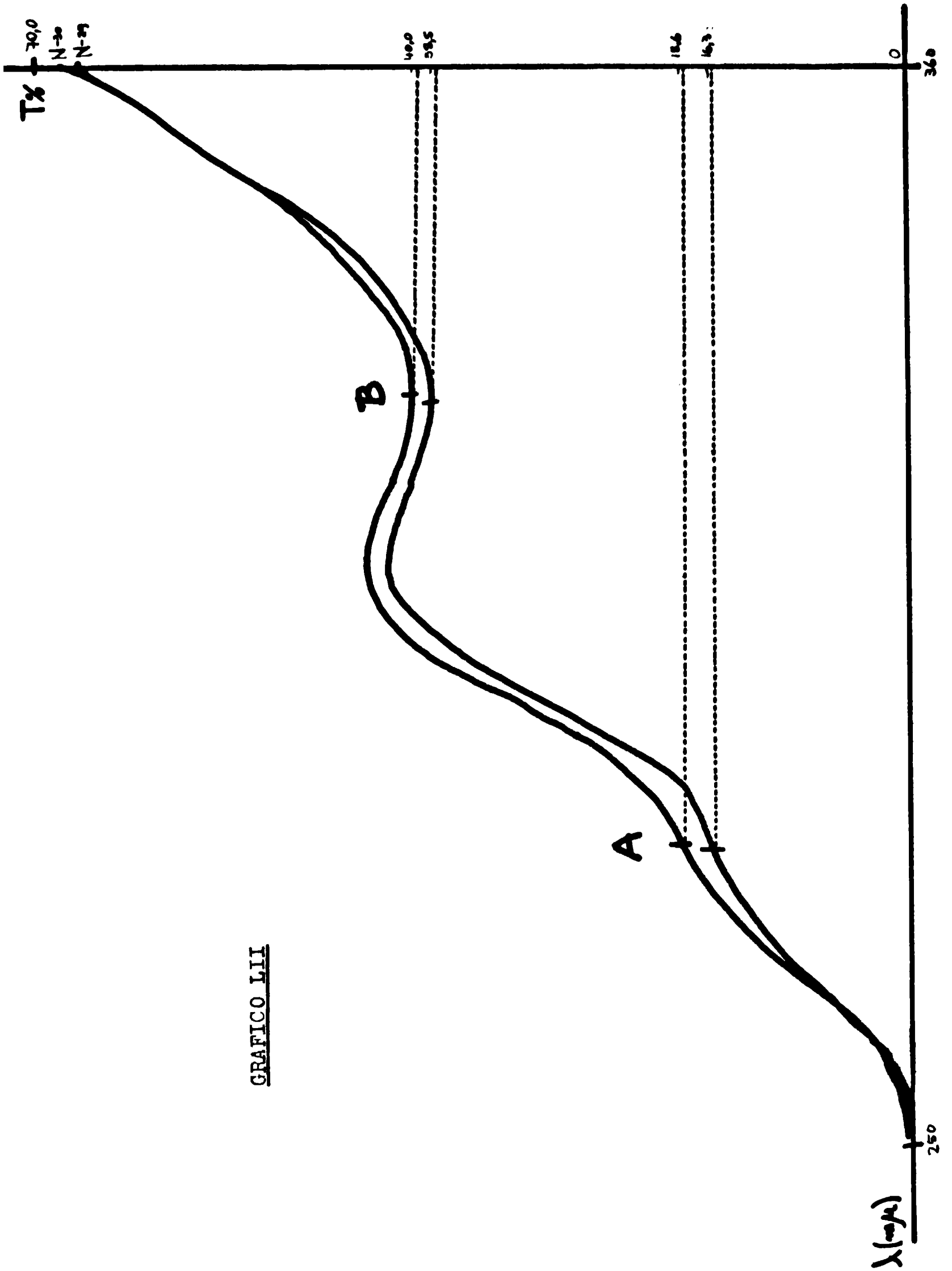


GRAFICO LII

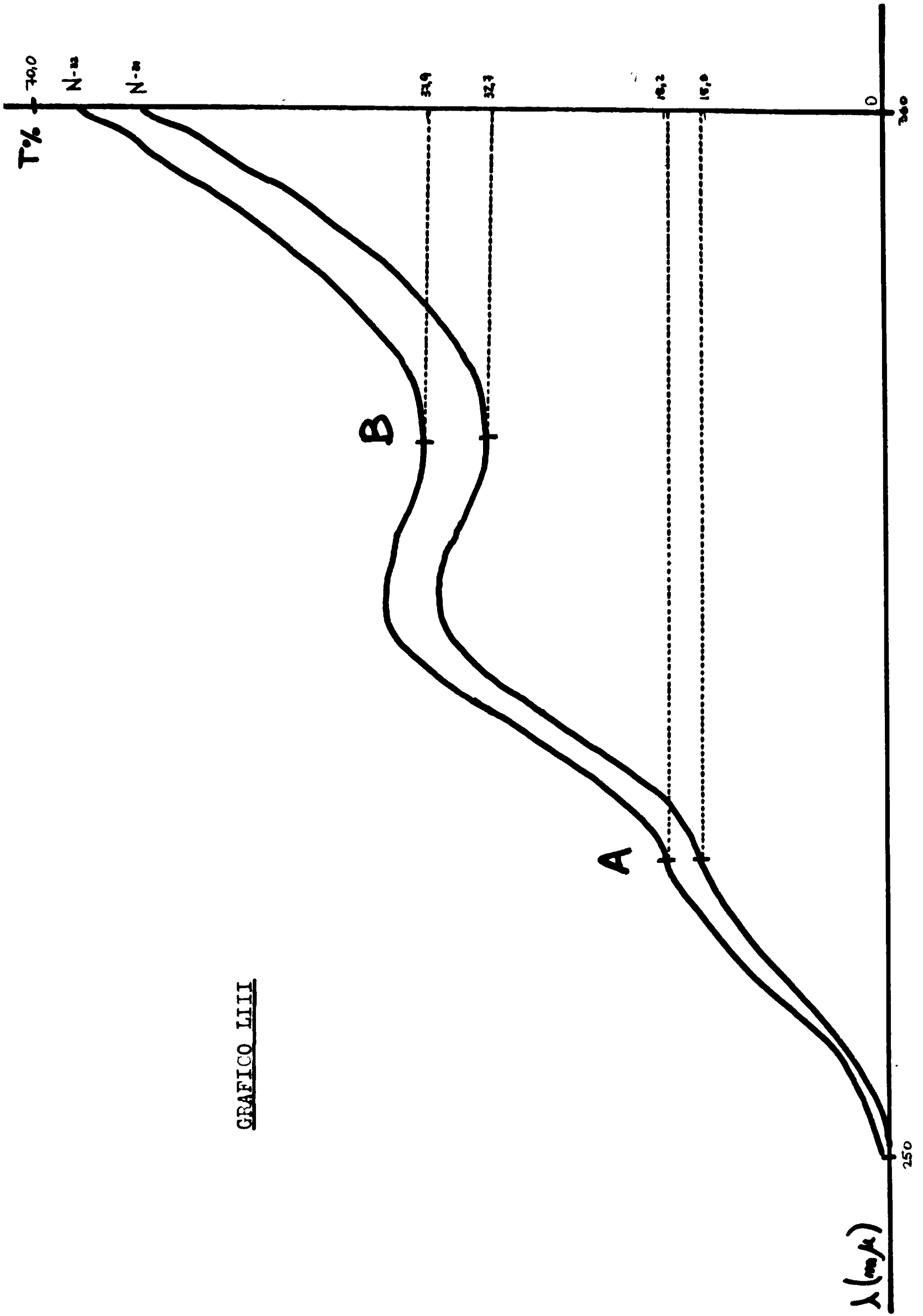


GRAFICO LIII

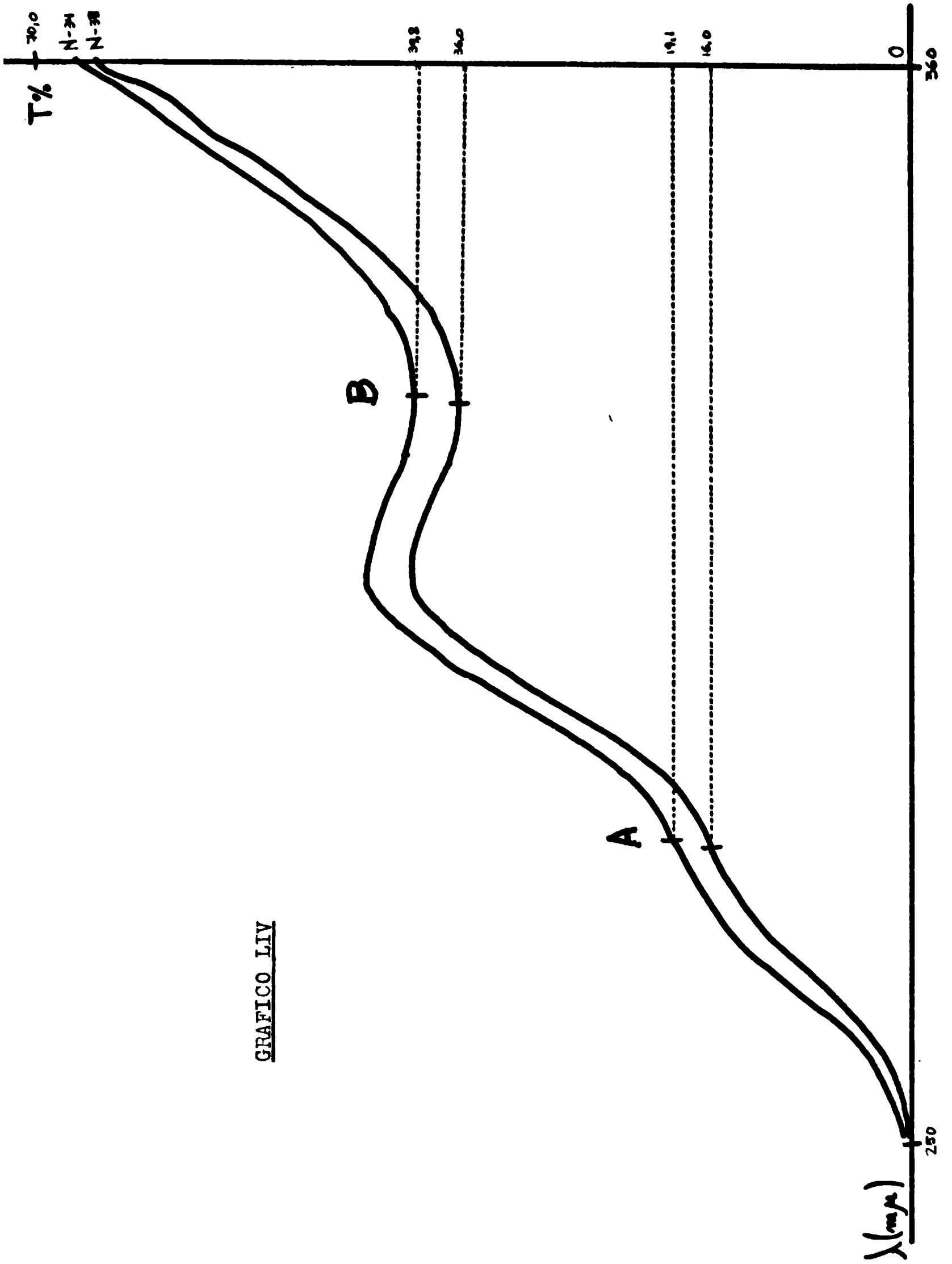


GRAFICO LIV

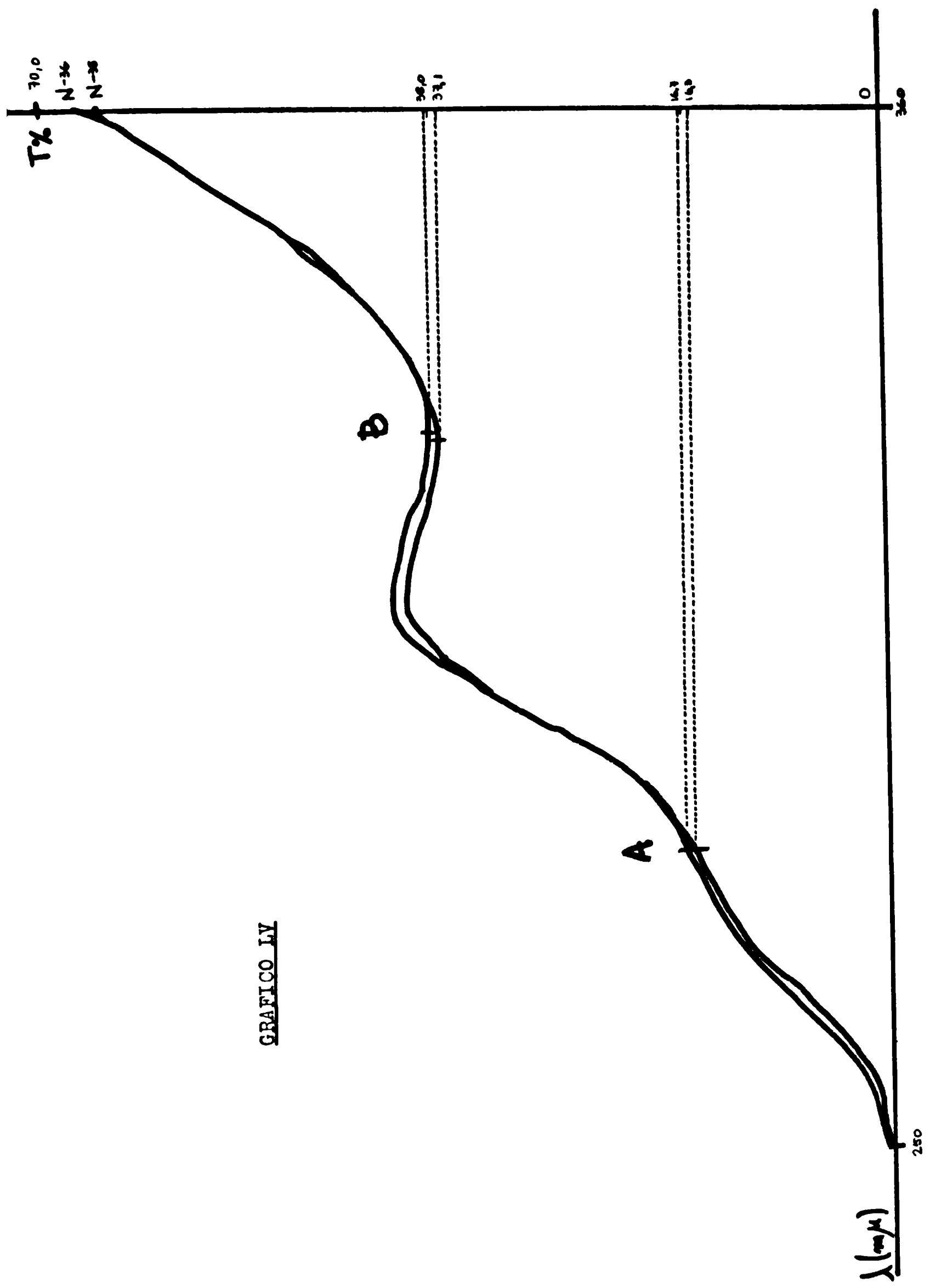
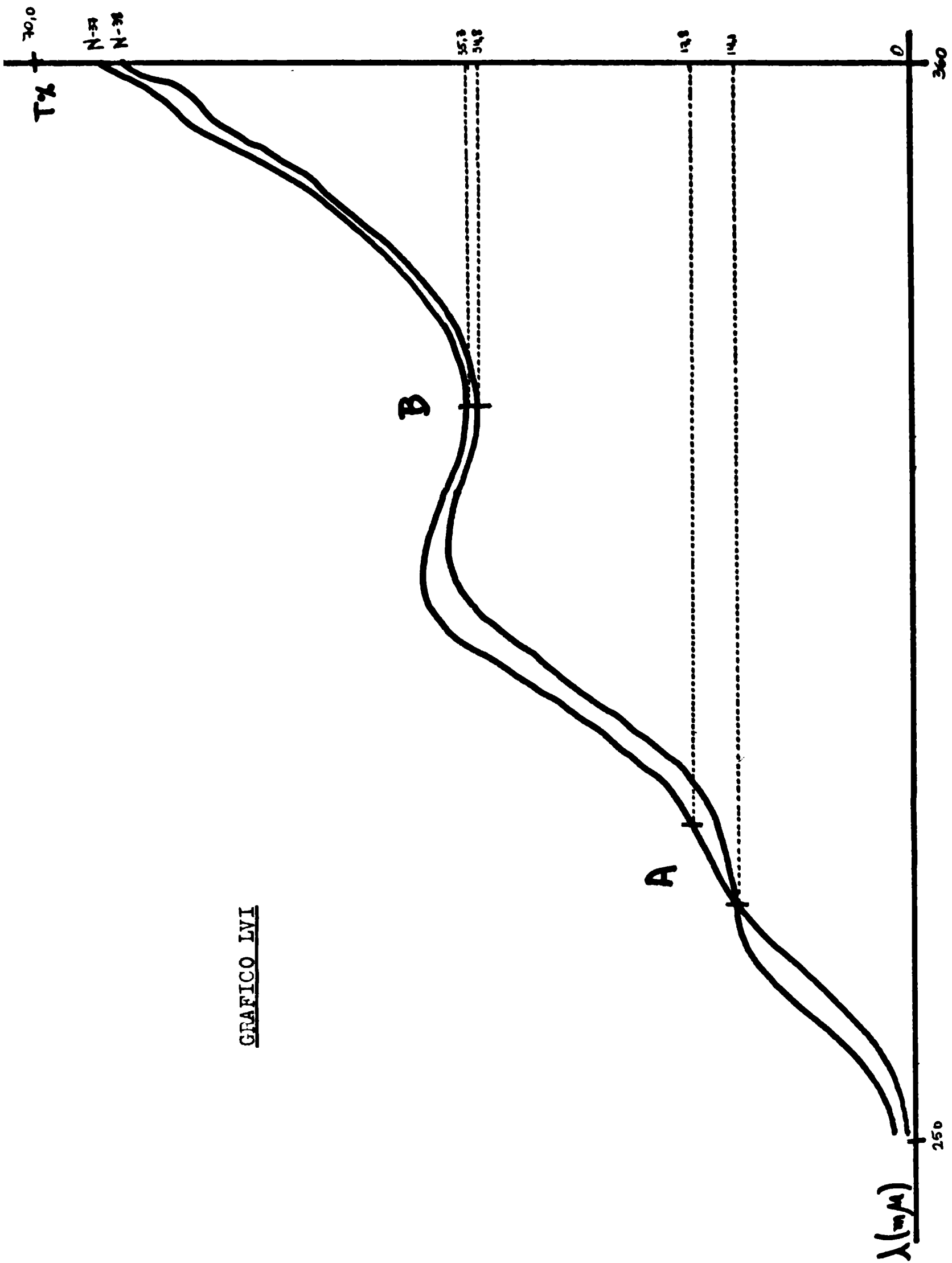


GRAFICO IV



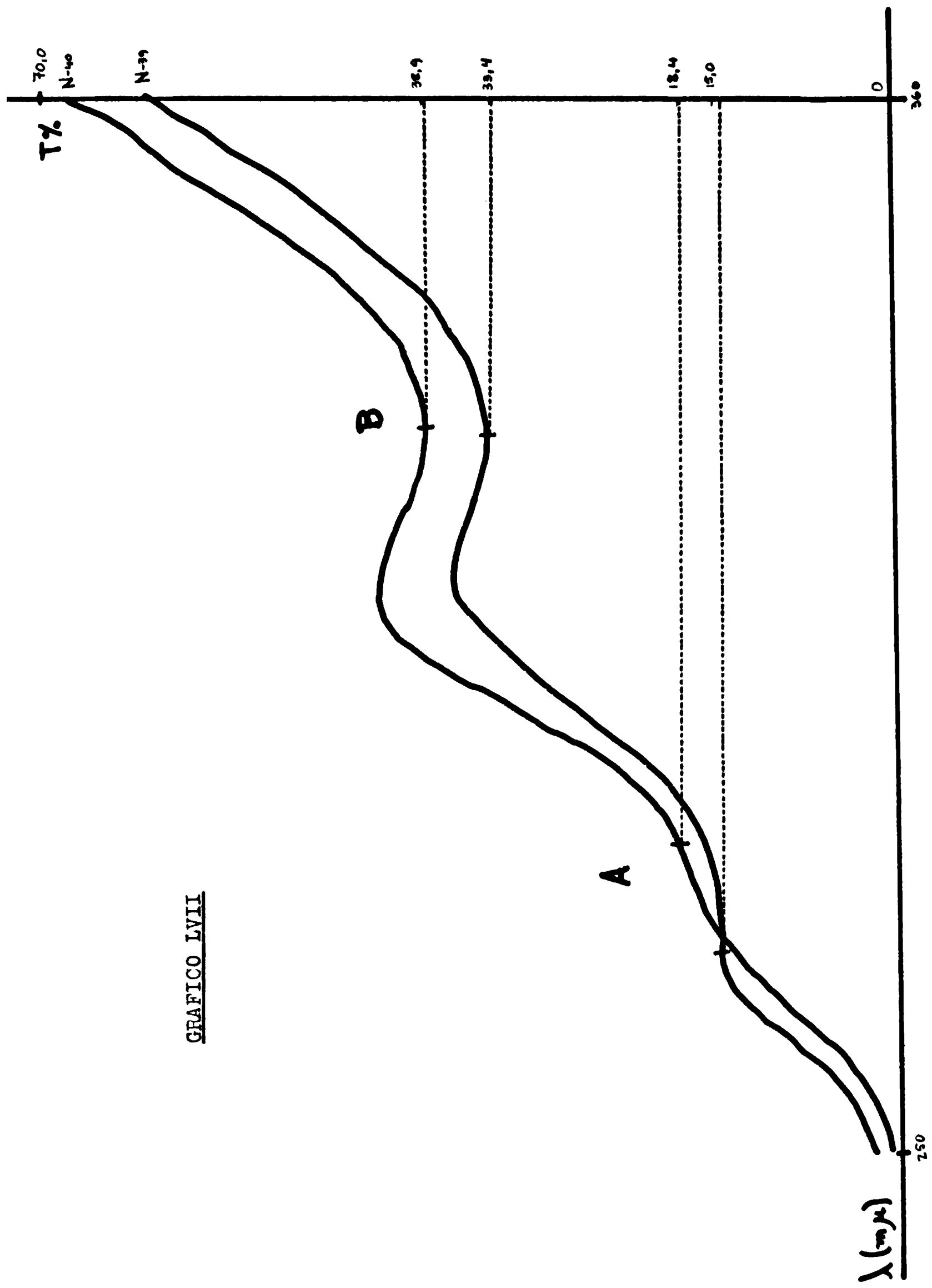


GRAFICO LVII

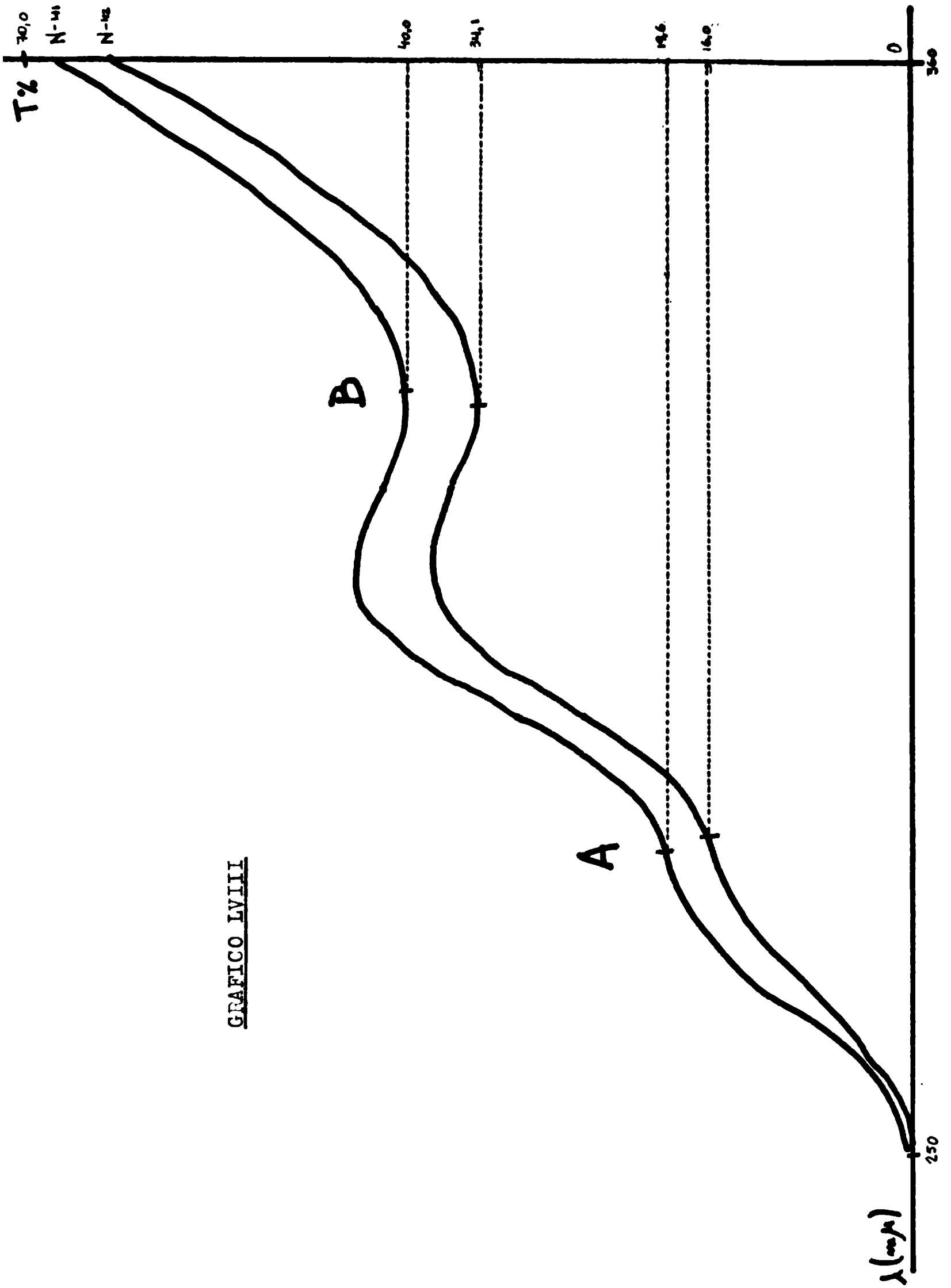


GRAFICO LVIII

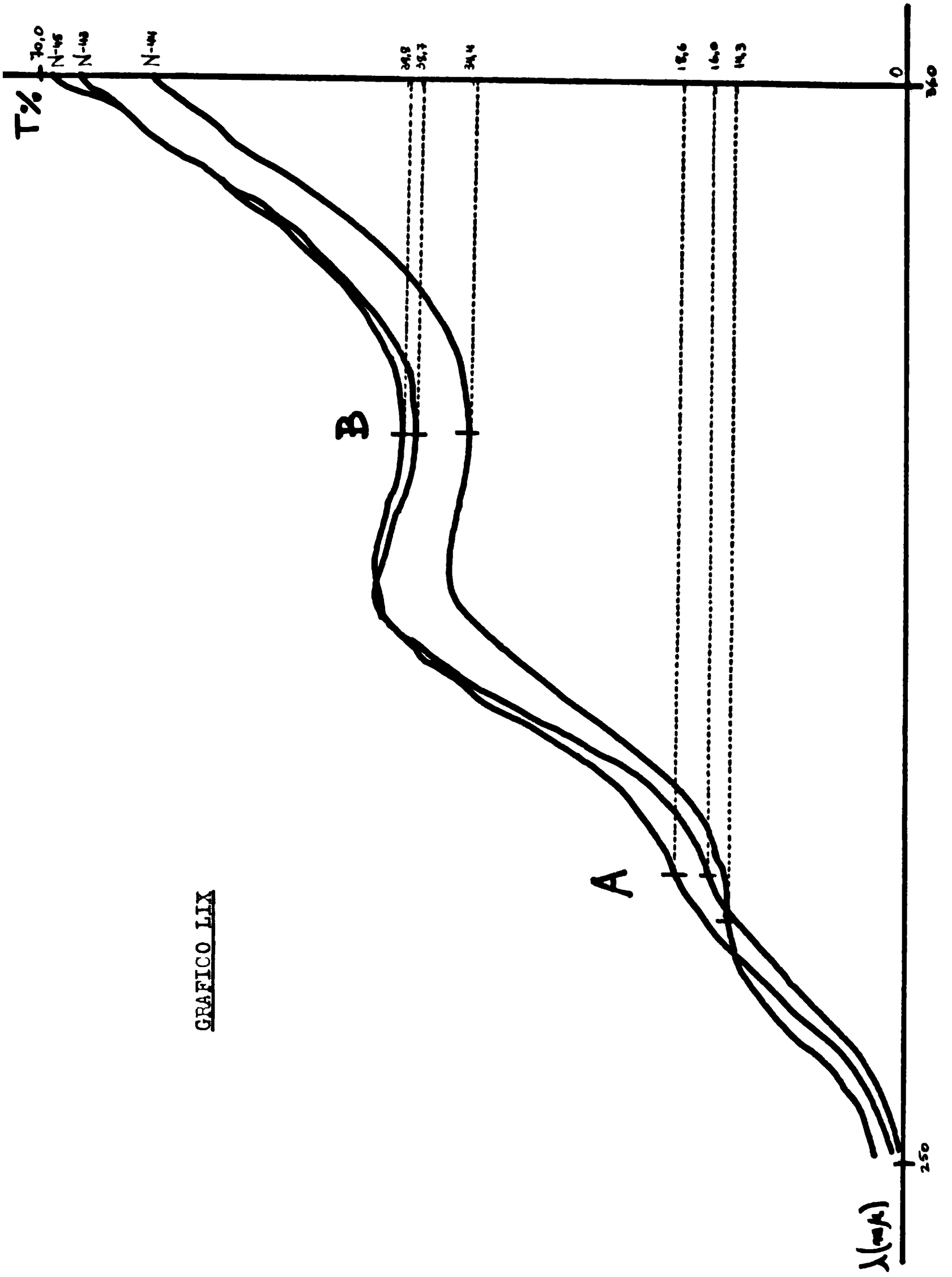
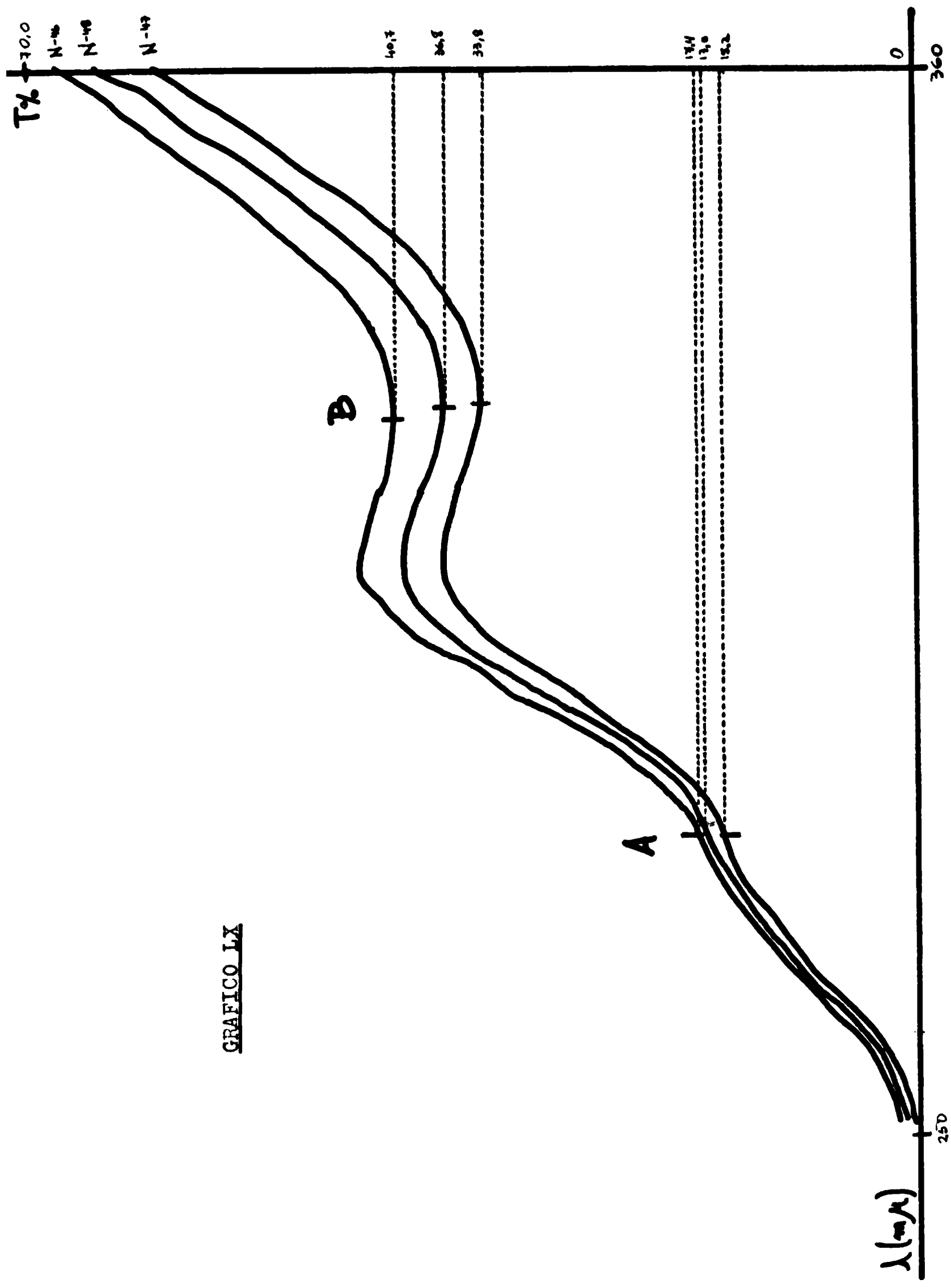


GRAFICO LIX



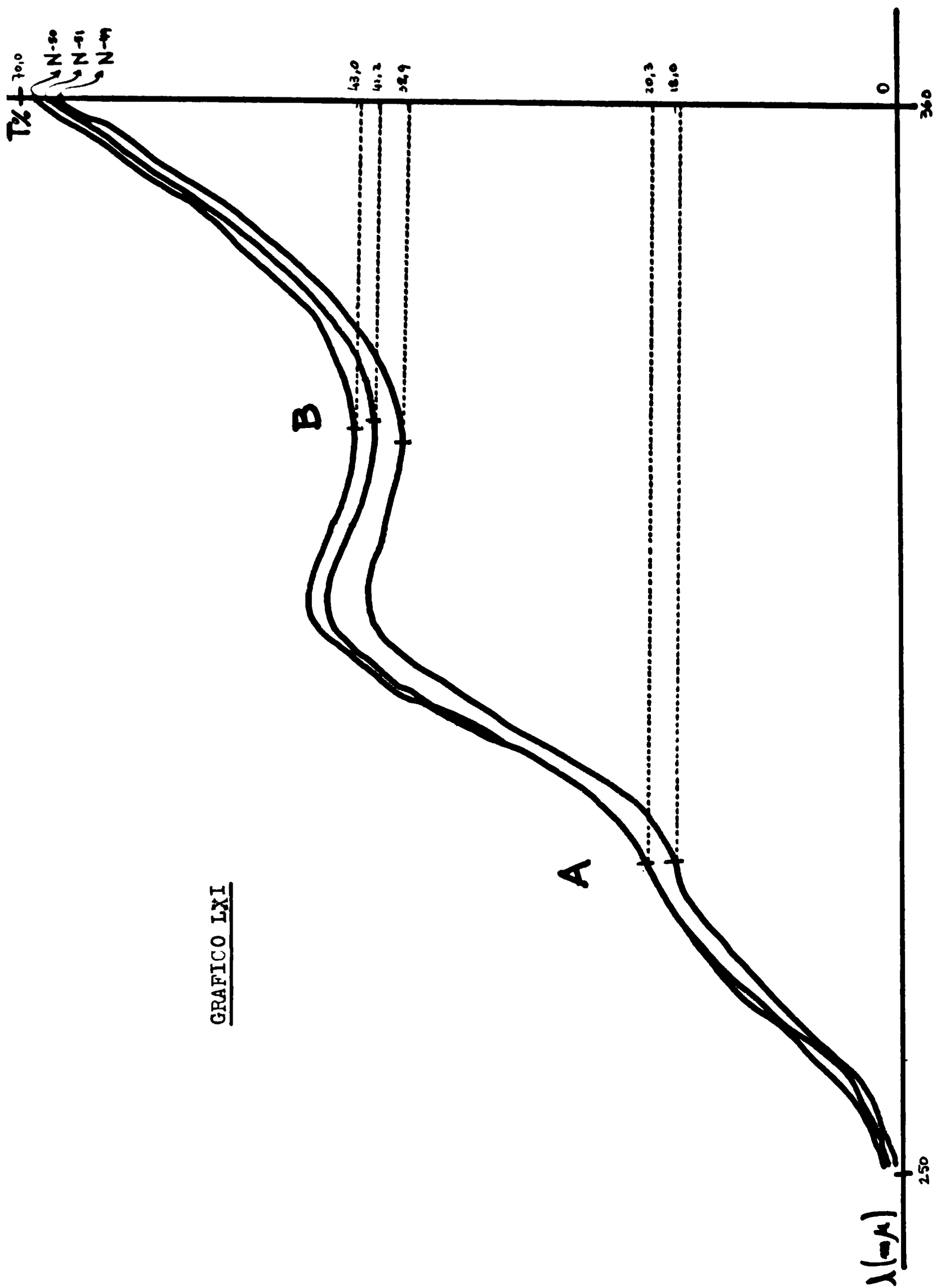


GRAFICO LXI

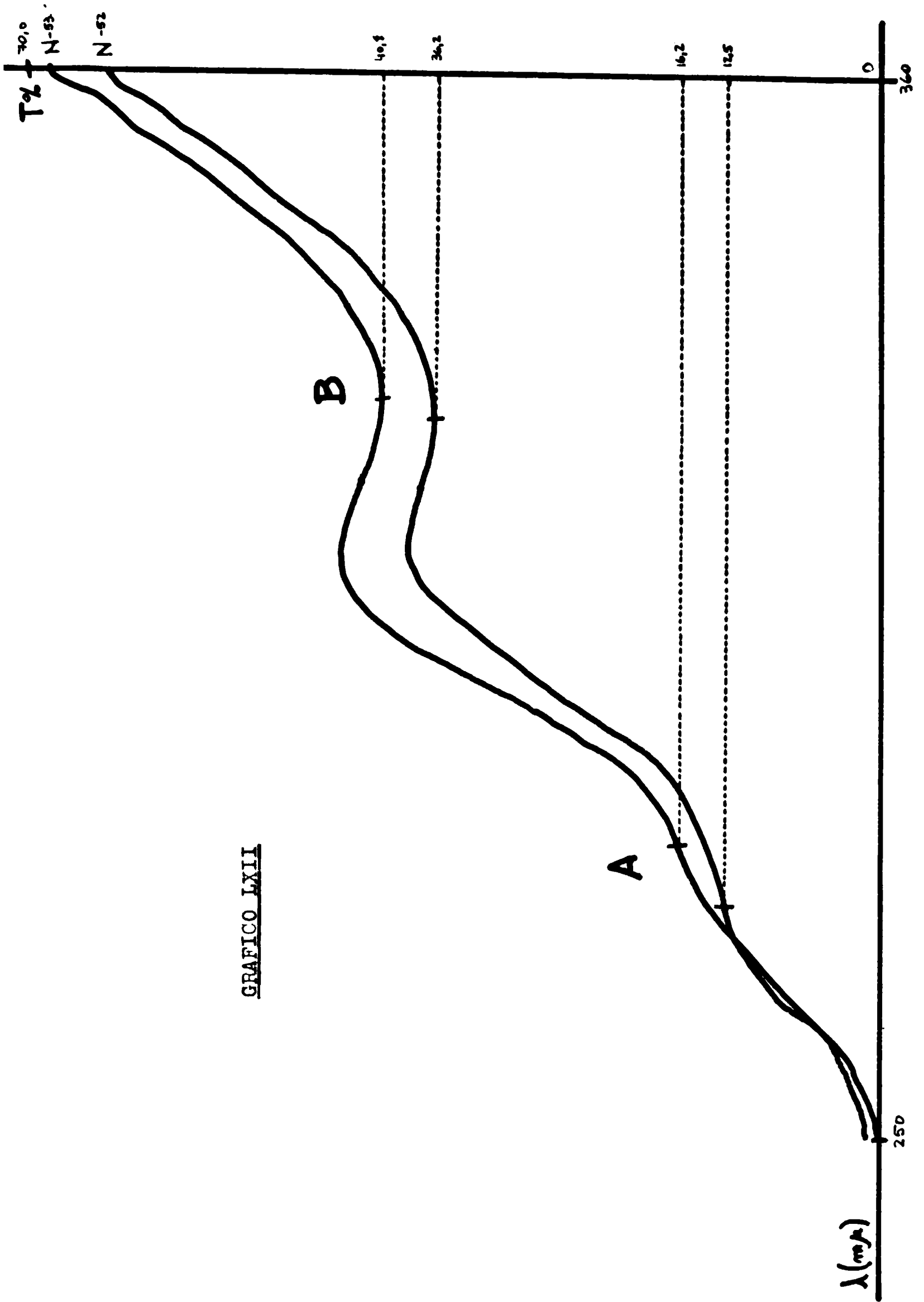


GRAFICO LXII

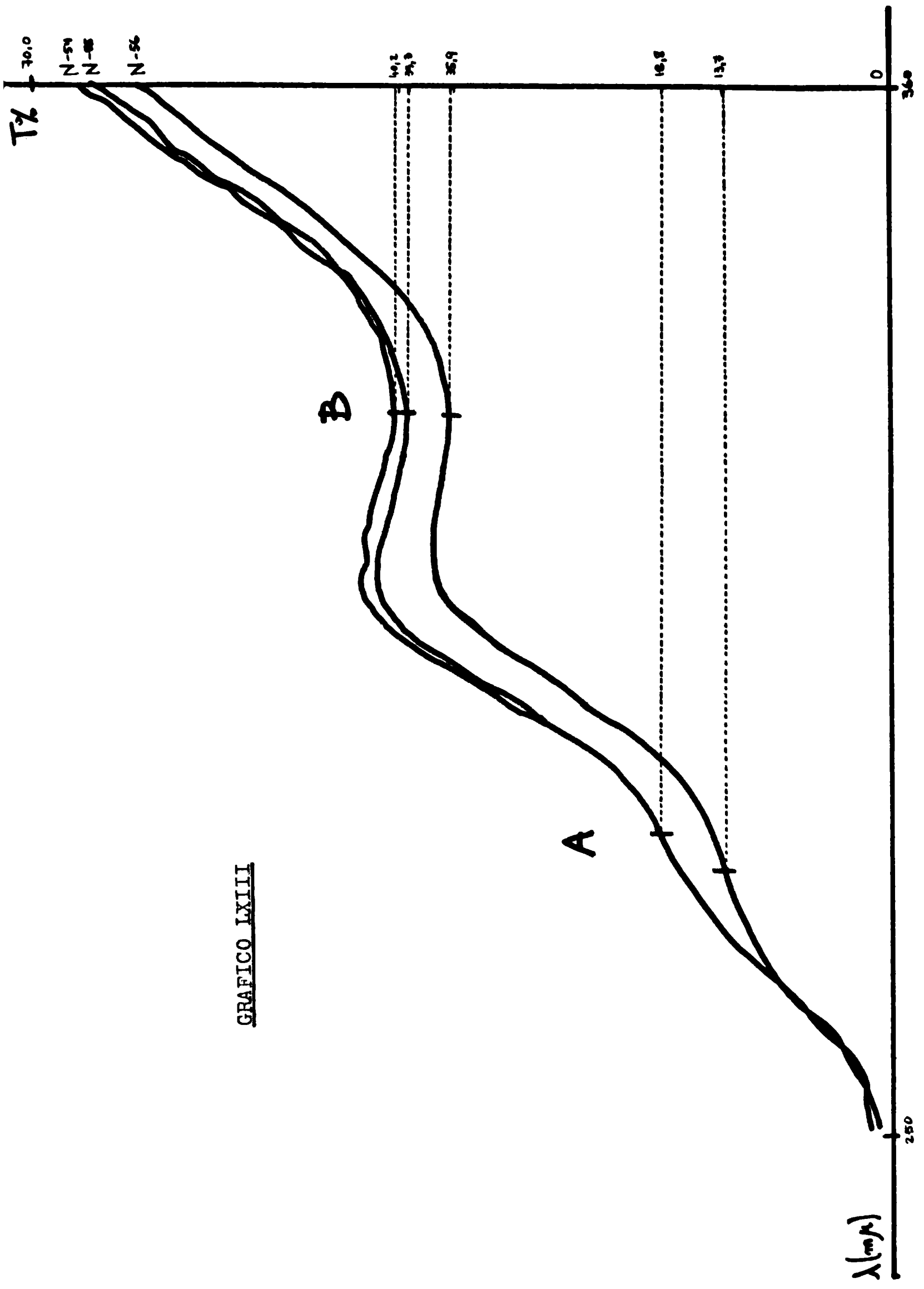


GRAFICO LXIII

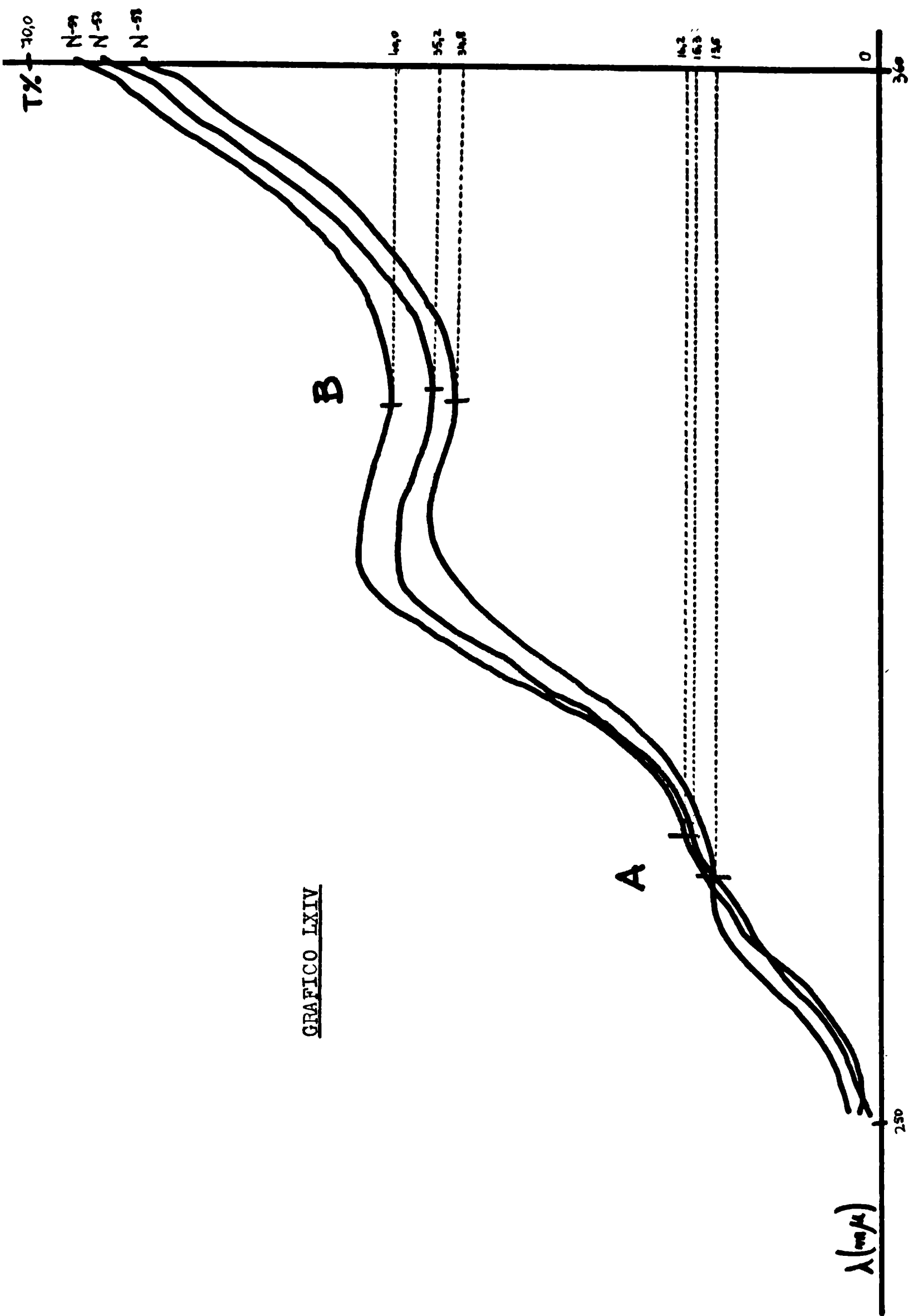


GRAFICO LXIV

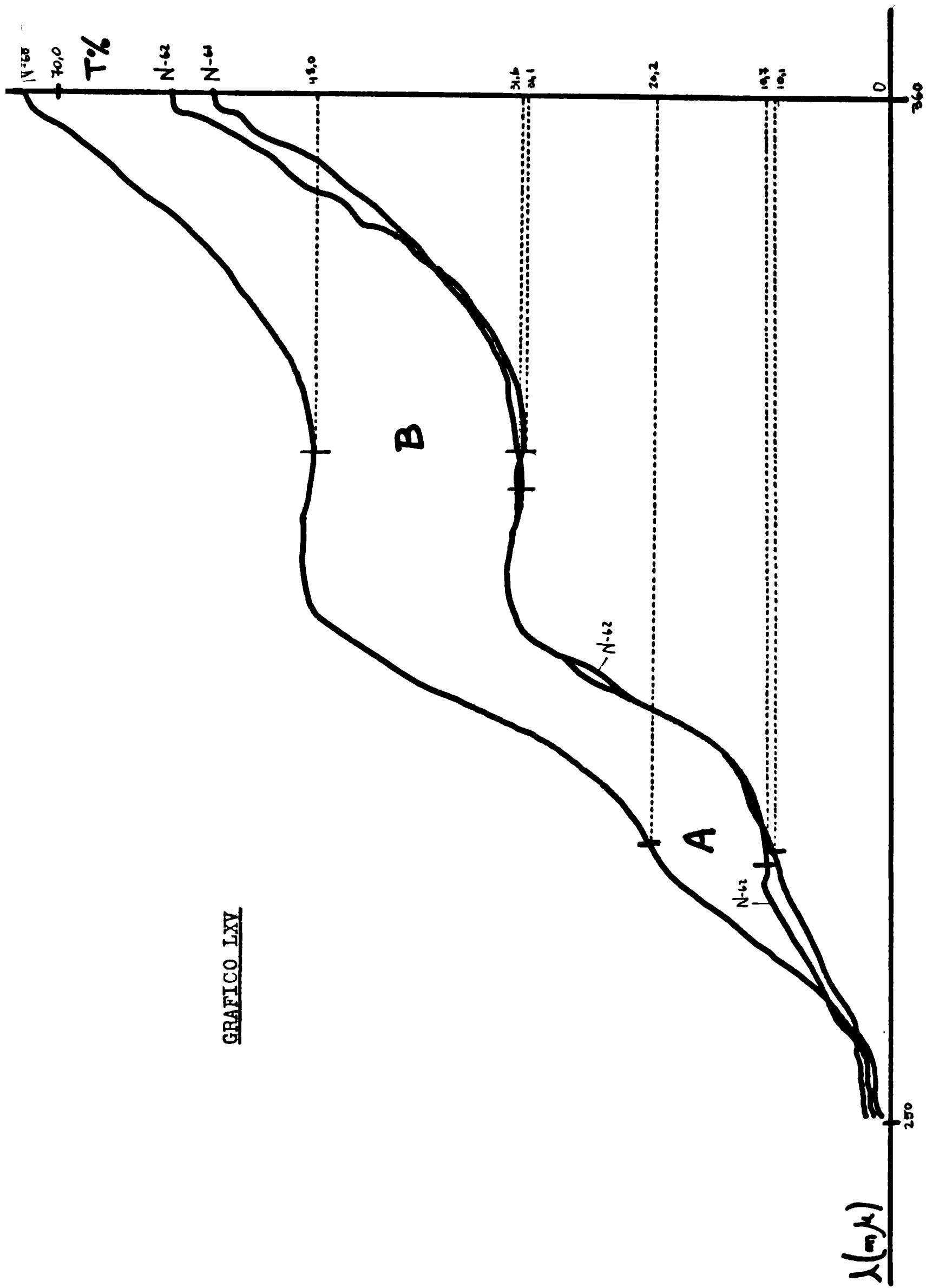


GRAFICO LXV

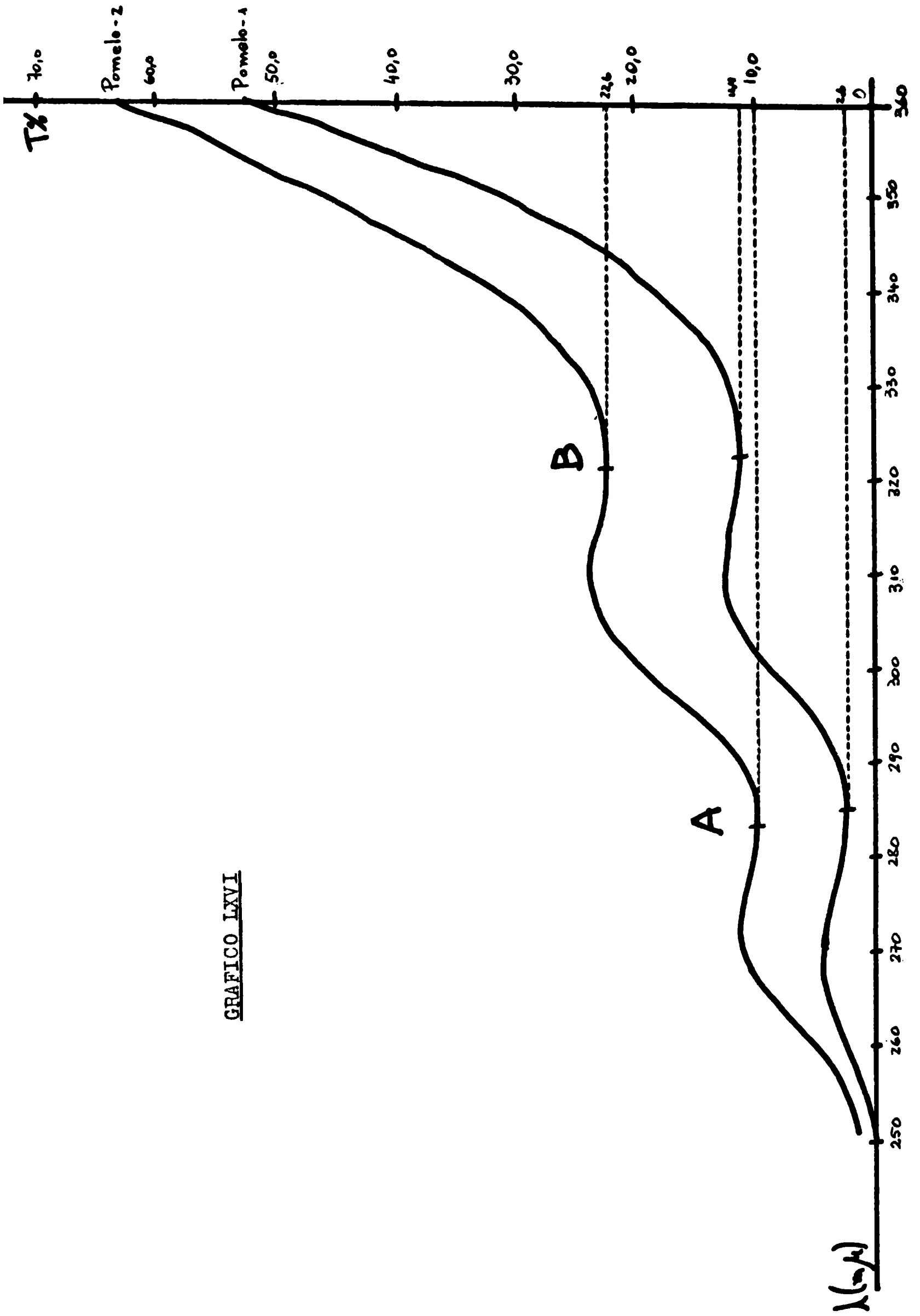


GRAFICO LXVI

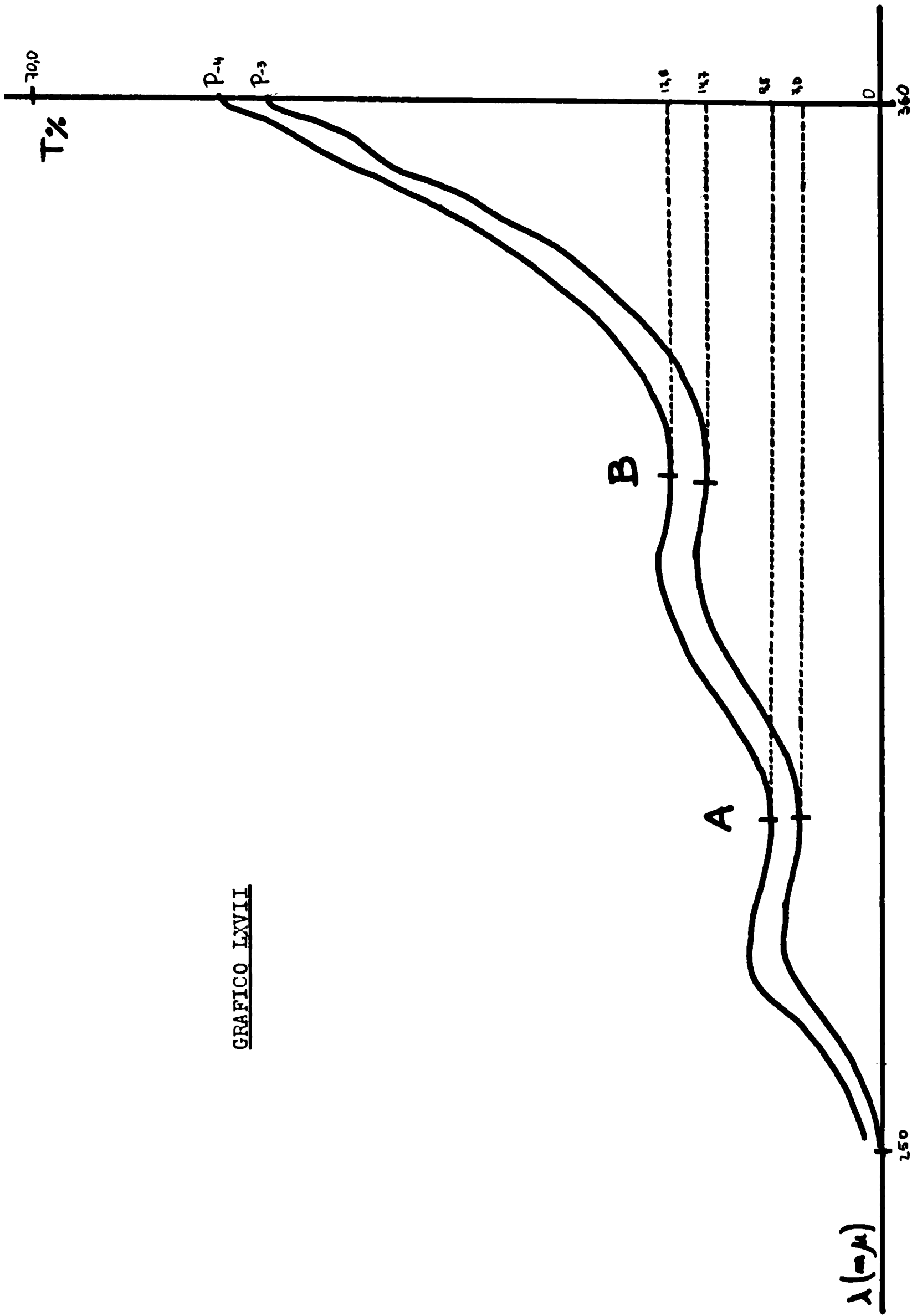


GRAFICO LXVII

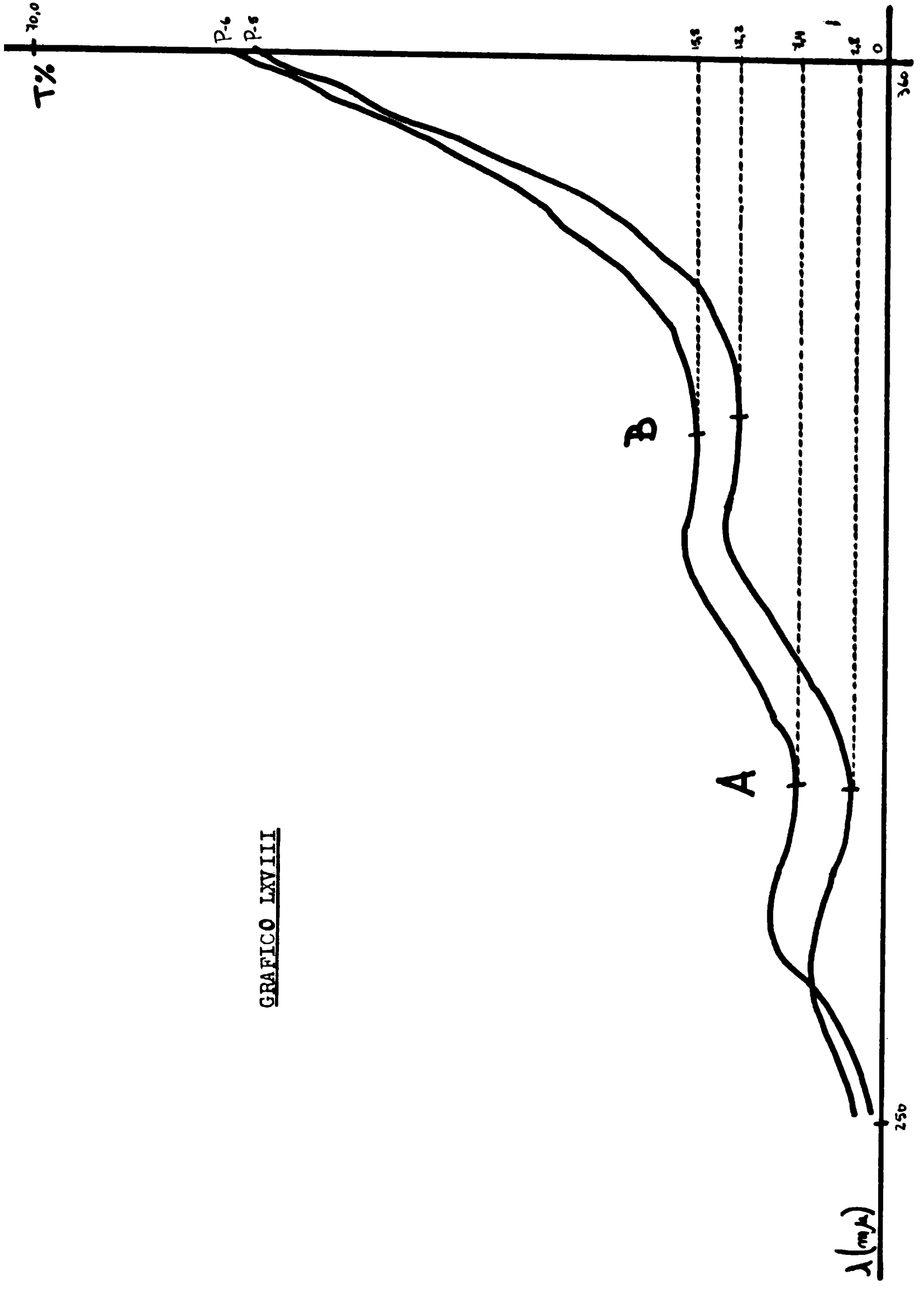


GRAFICO LXVIII

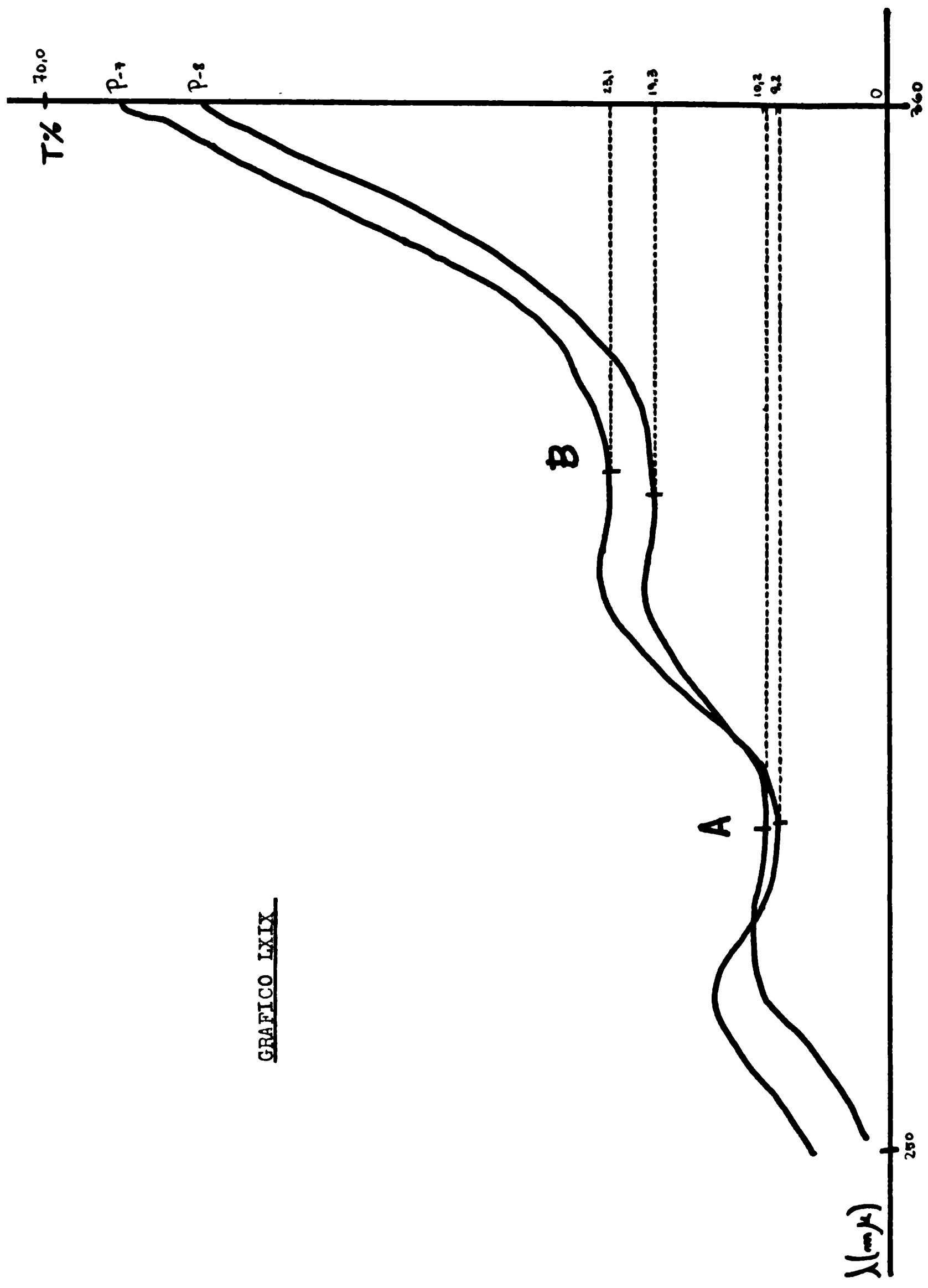


GRAFICO LXIX

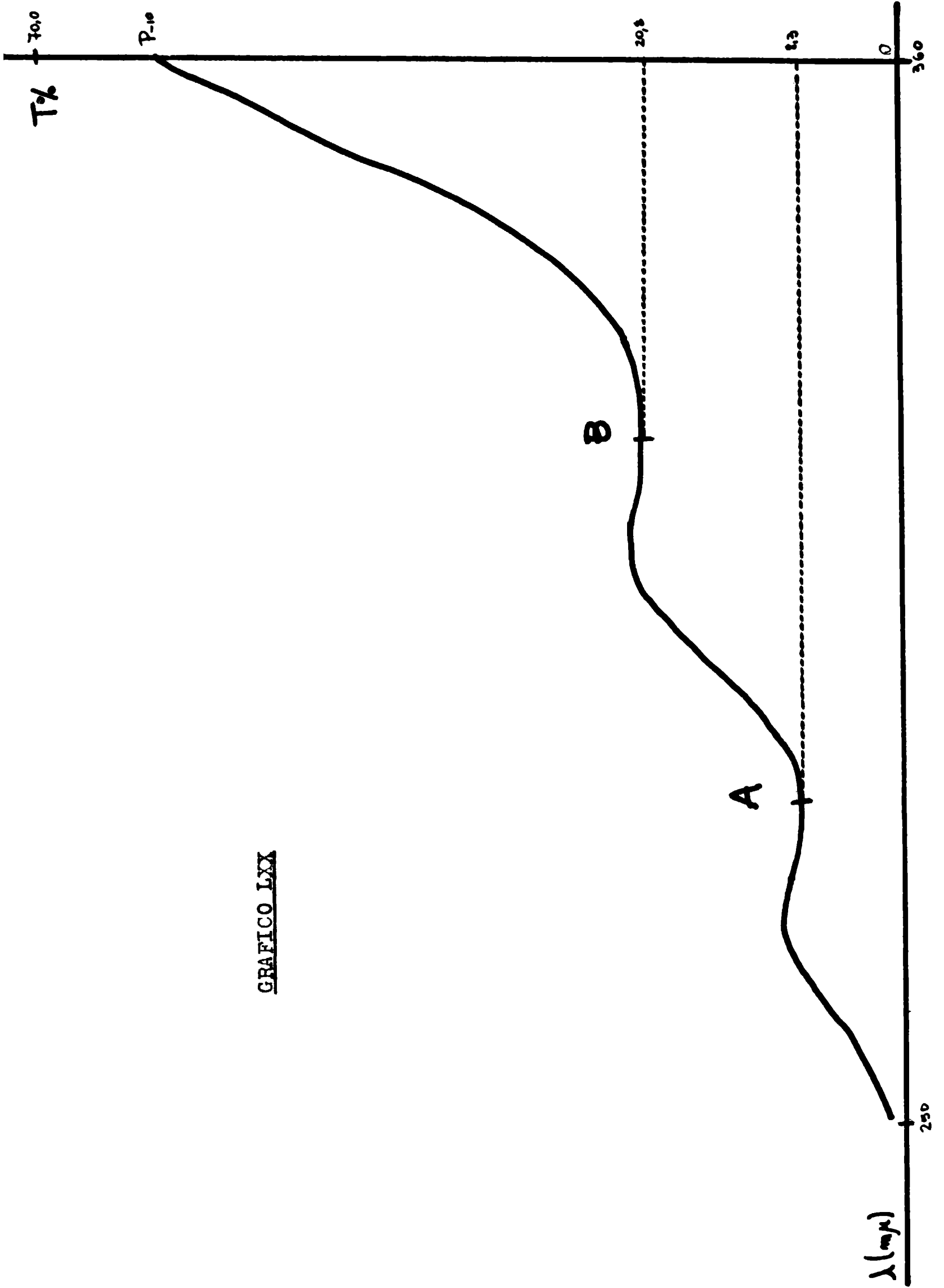


GRAFICO LXX

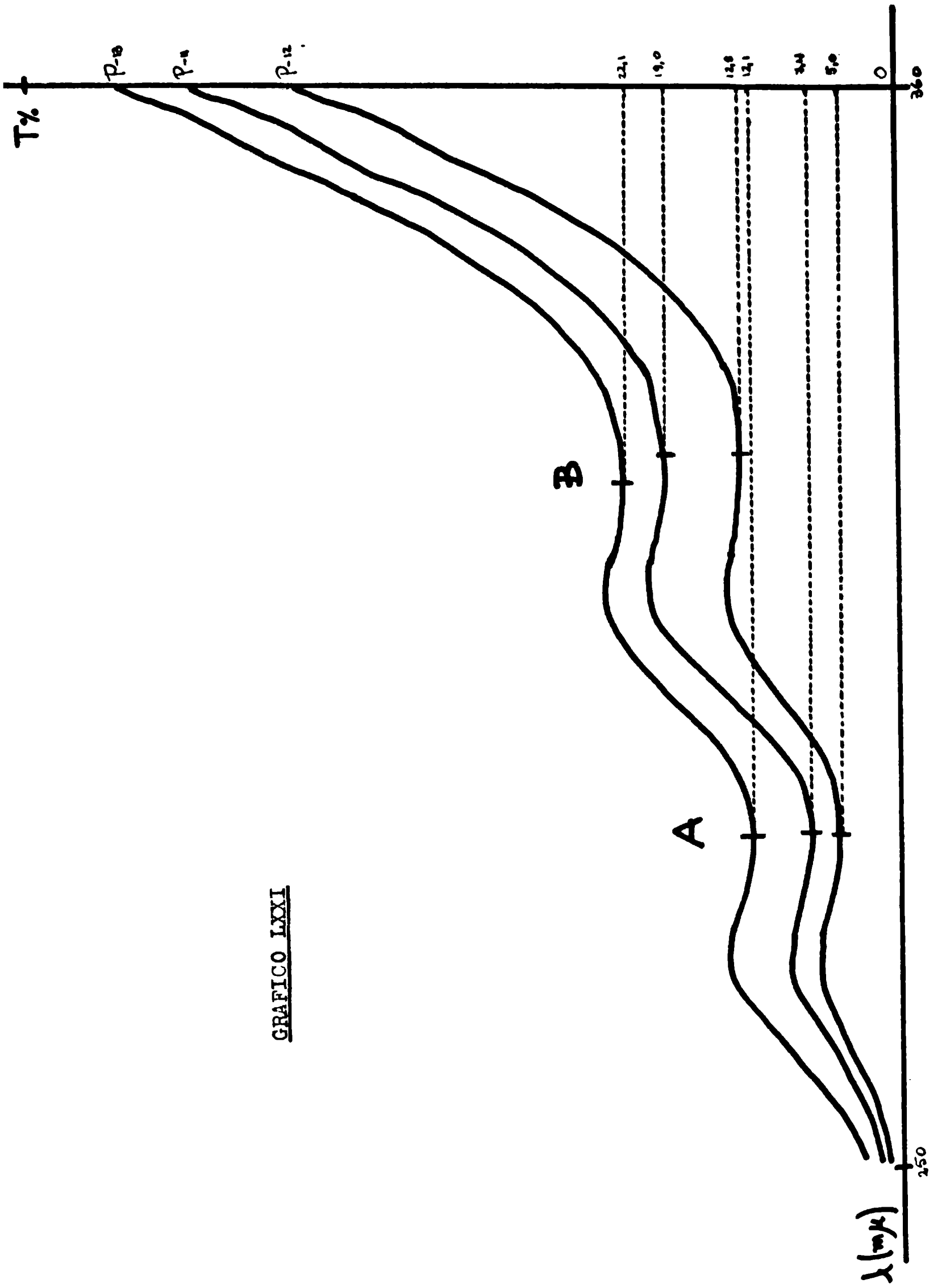


GRAFICO LXXI

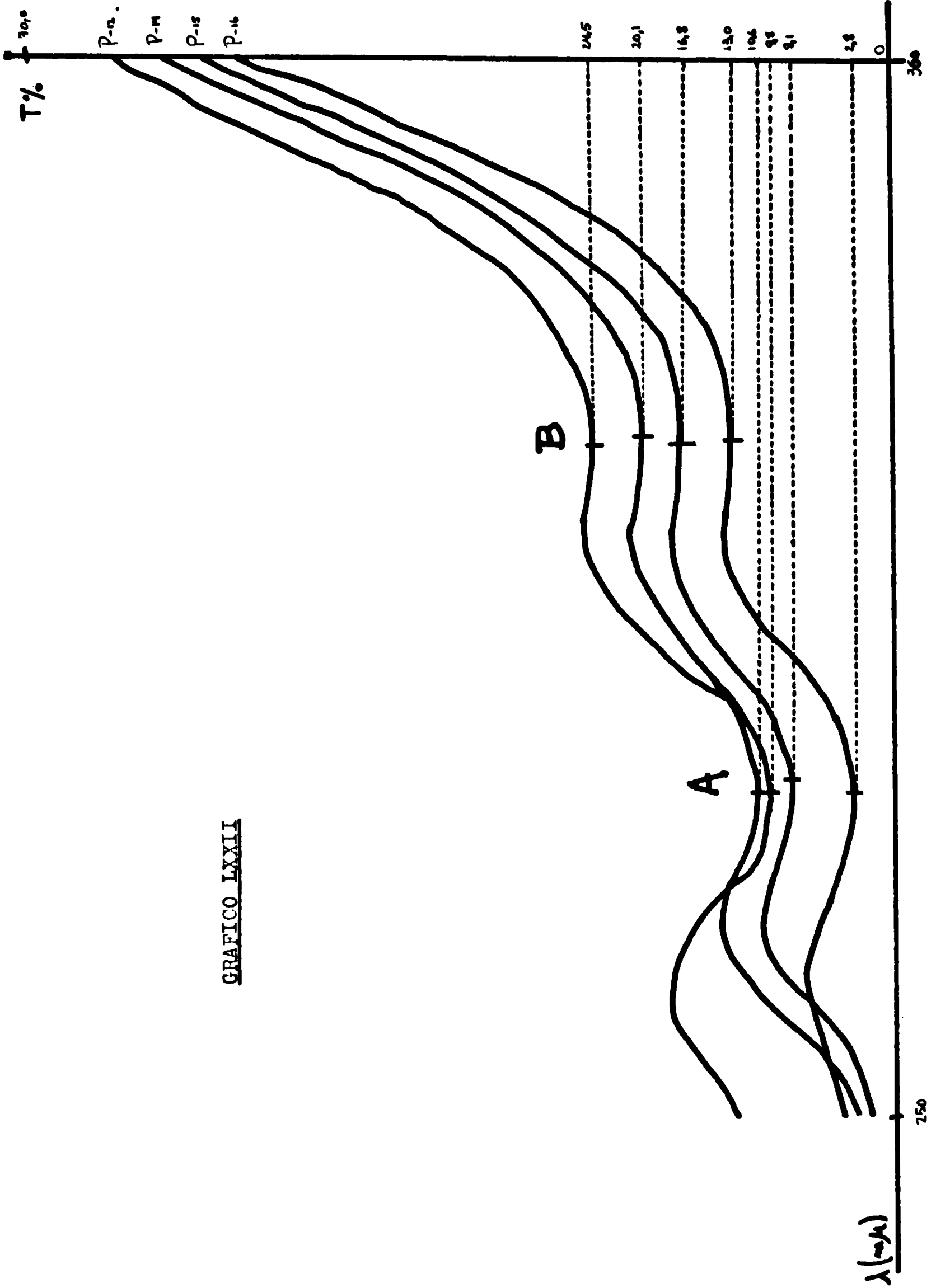


GRAFICO LXXII

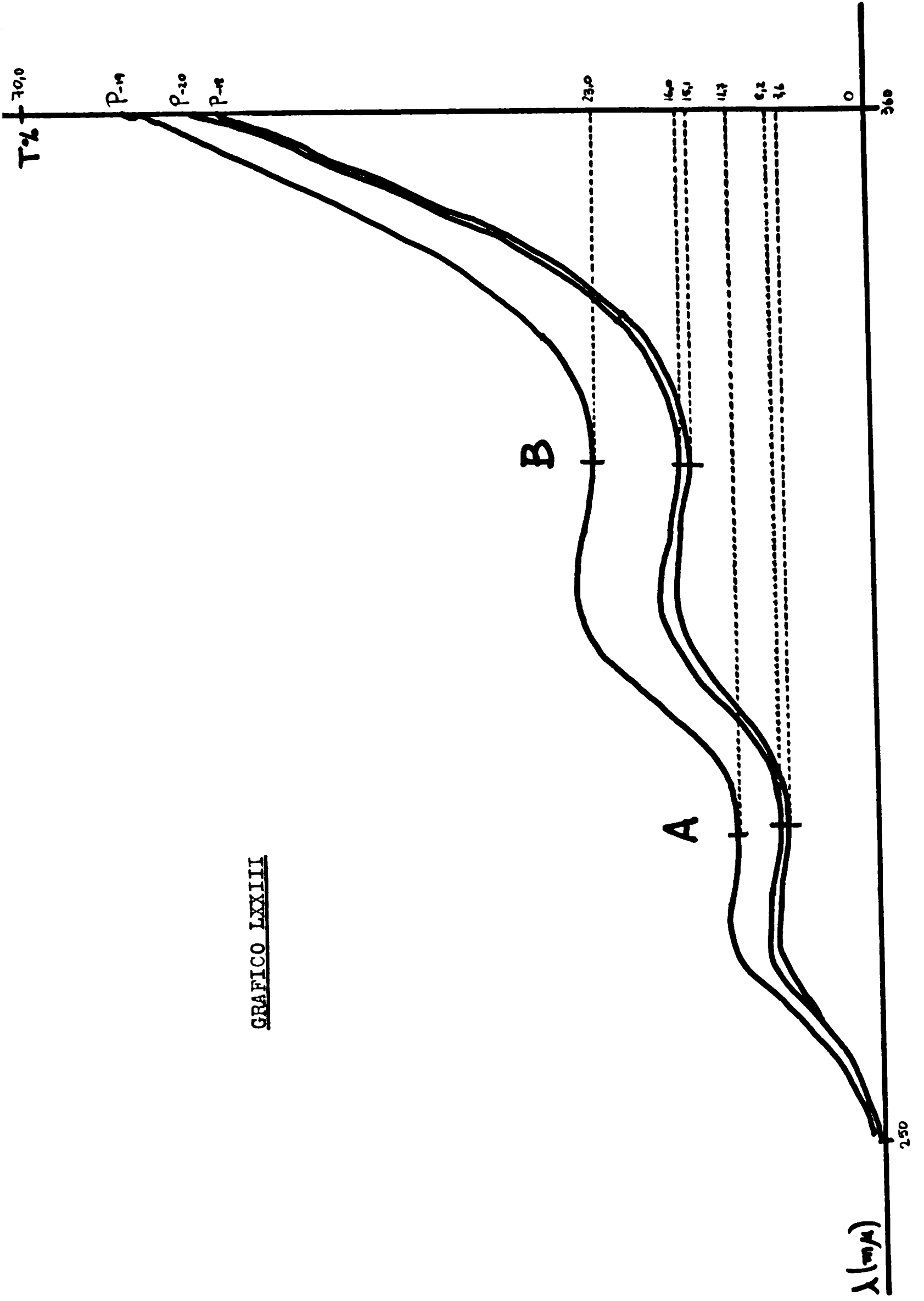


GRAFICO LXXIII

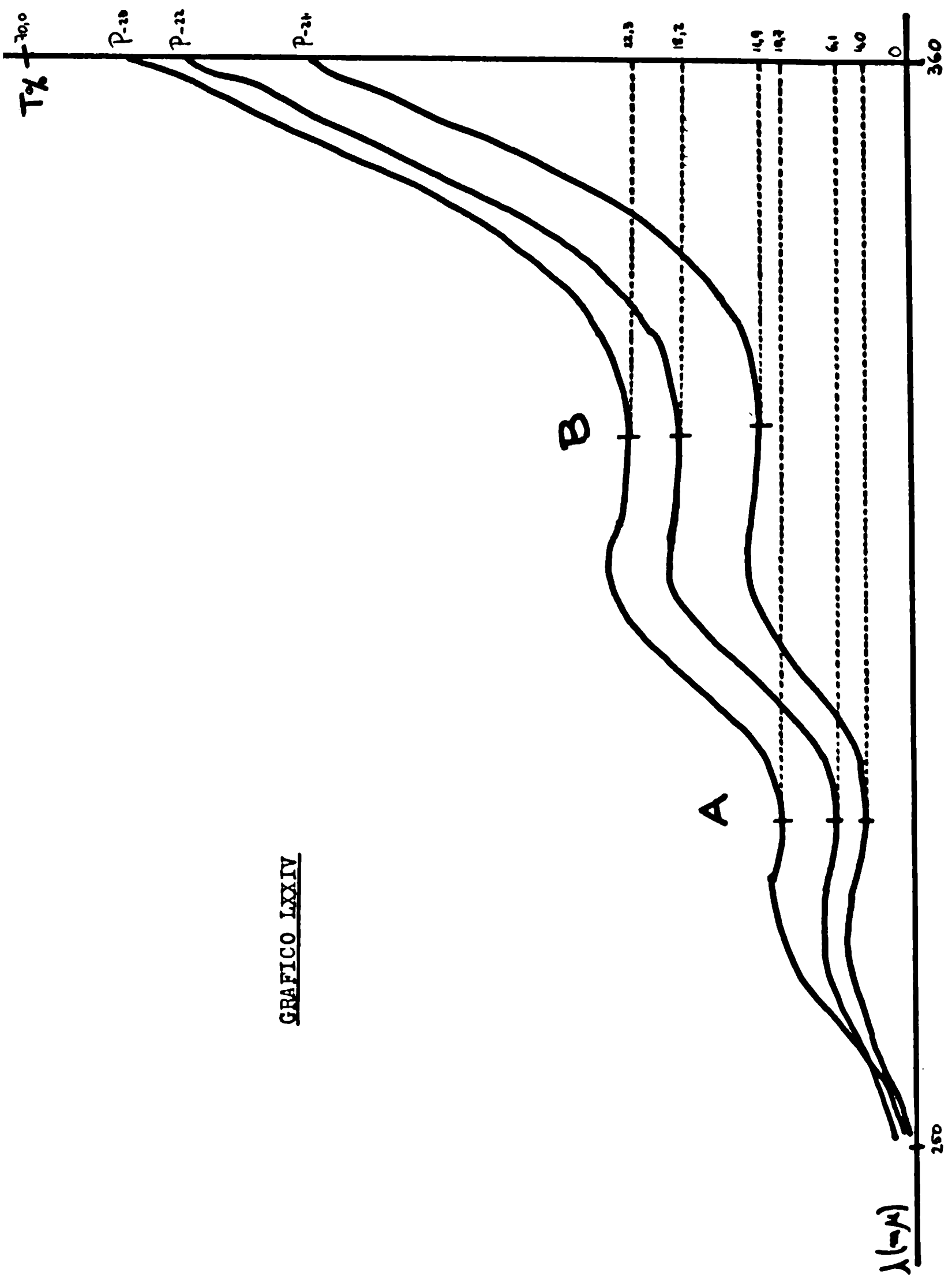


GRAFICO LXXIV

$T\%$

P-20

P-22

P-24

B

A

λ ($m\mu$)

250

360

0

40

61

10

14

18

22

30

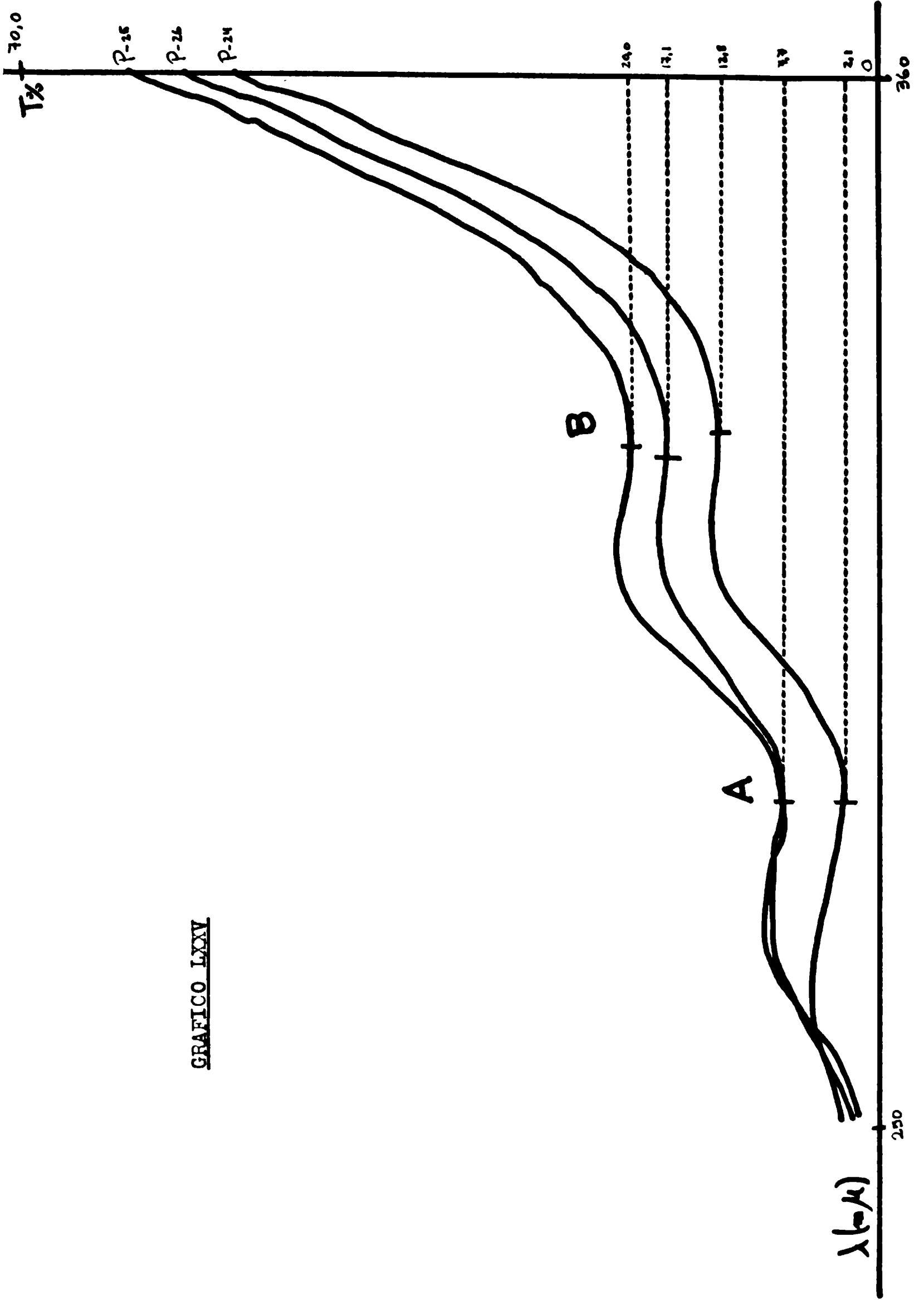


GRAFICO LXXV

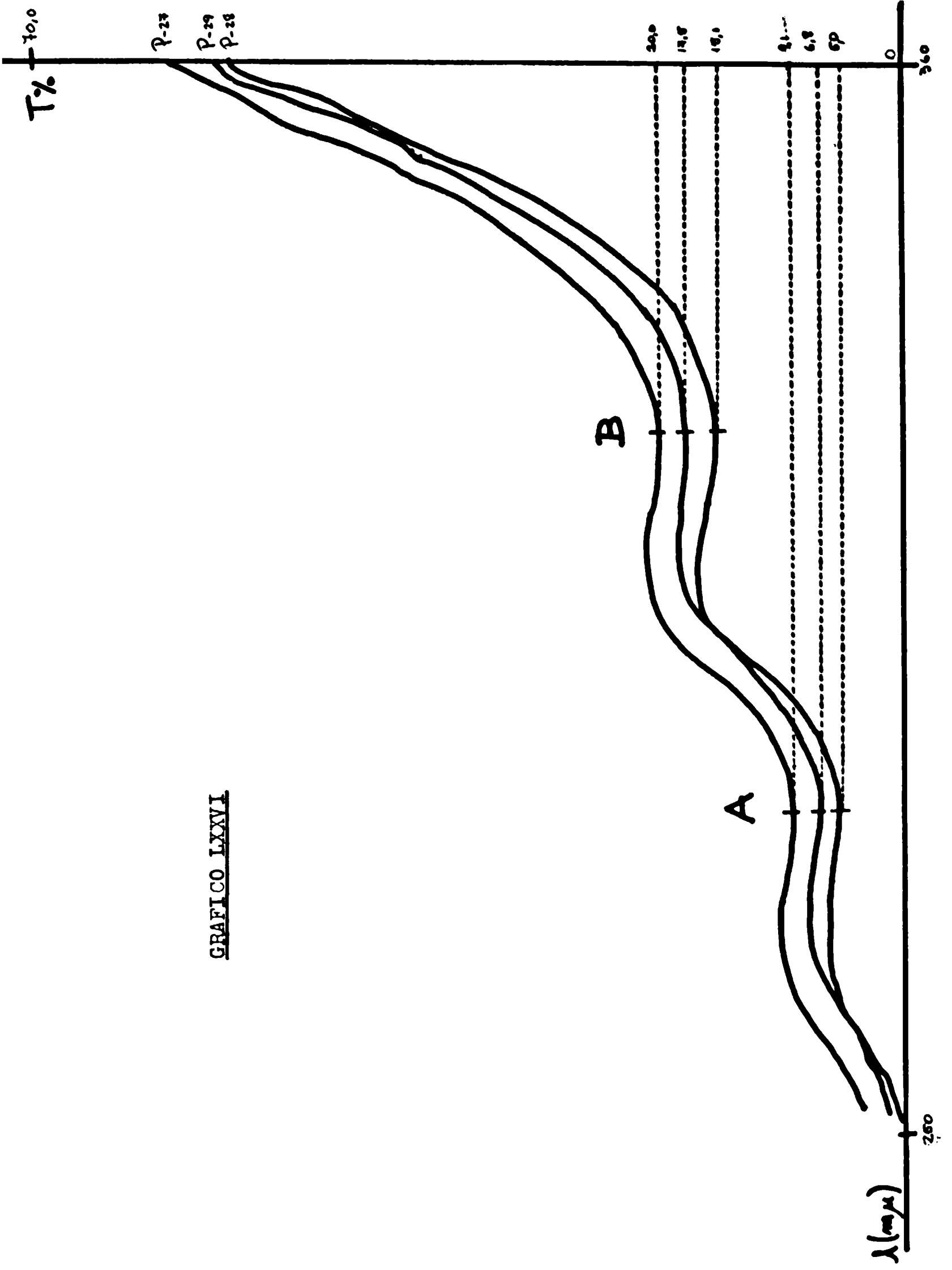


GRAFICO LXXVI

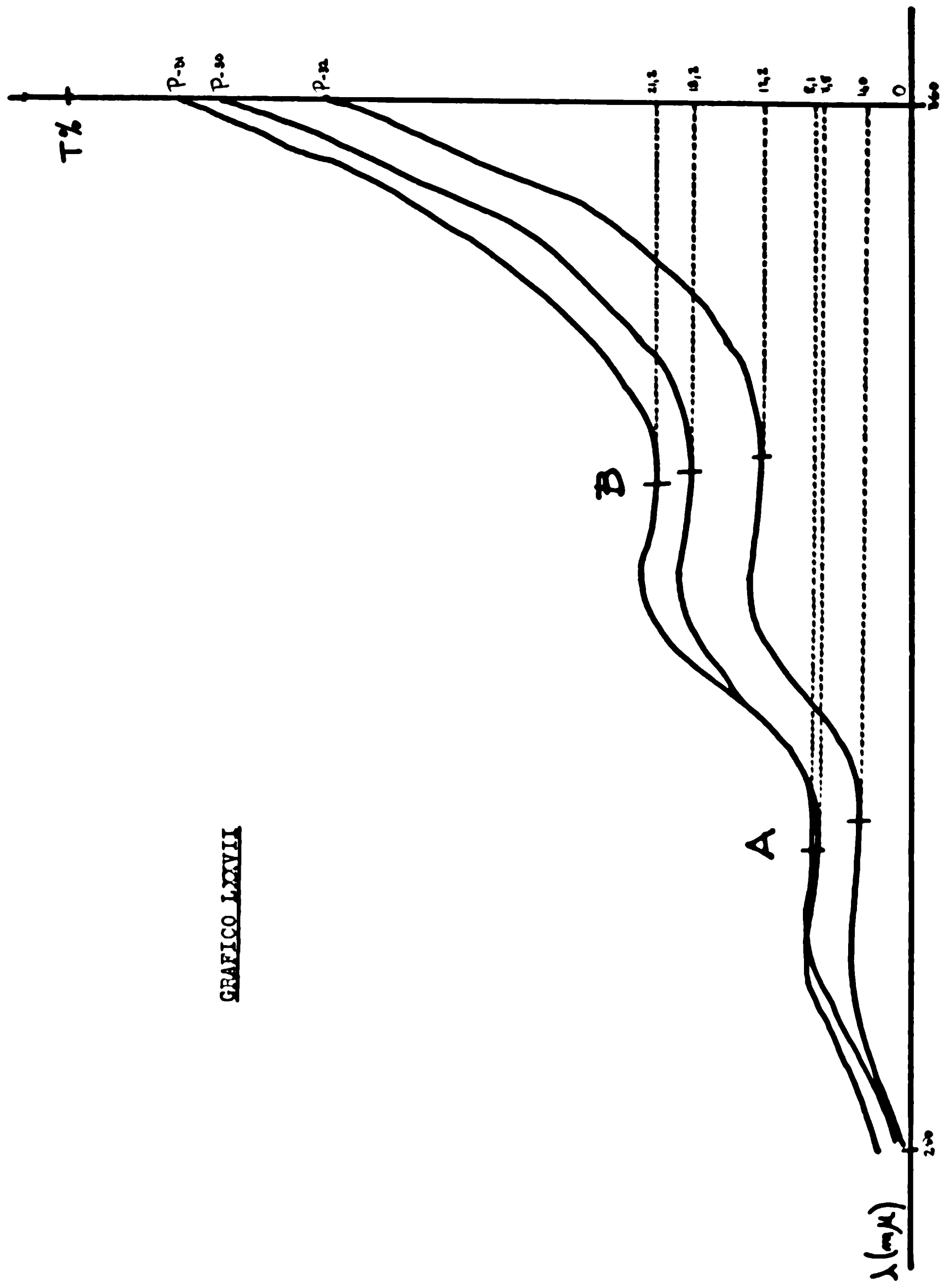


GRAFICO LXXVII

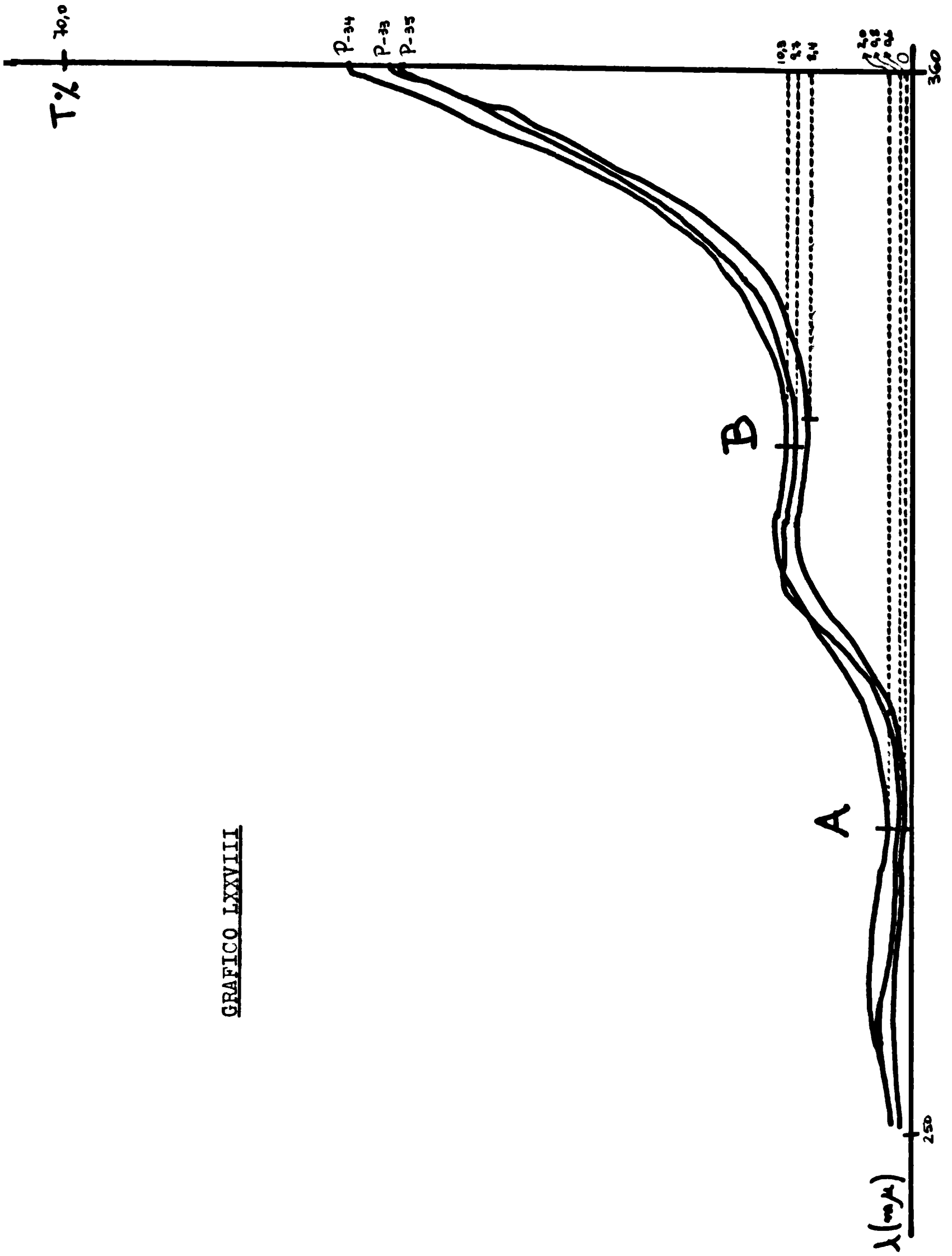


GRAFICO LXXVIII

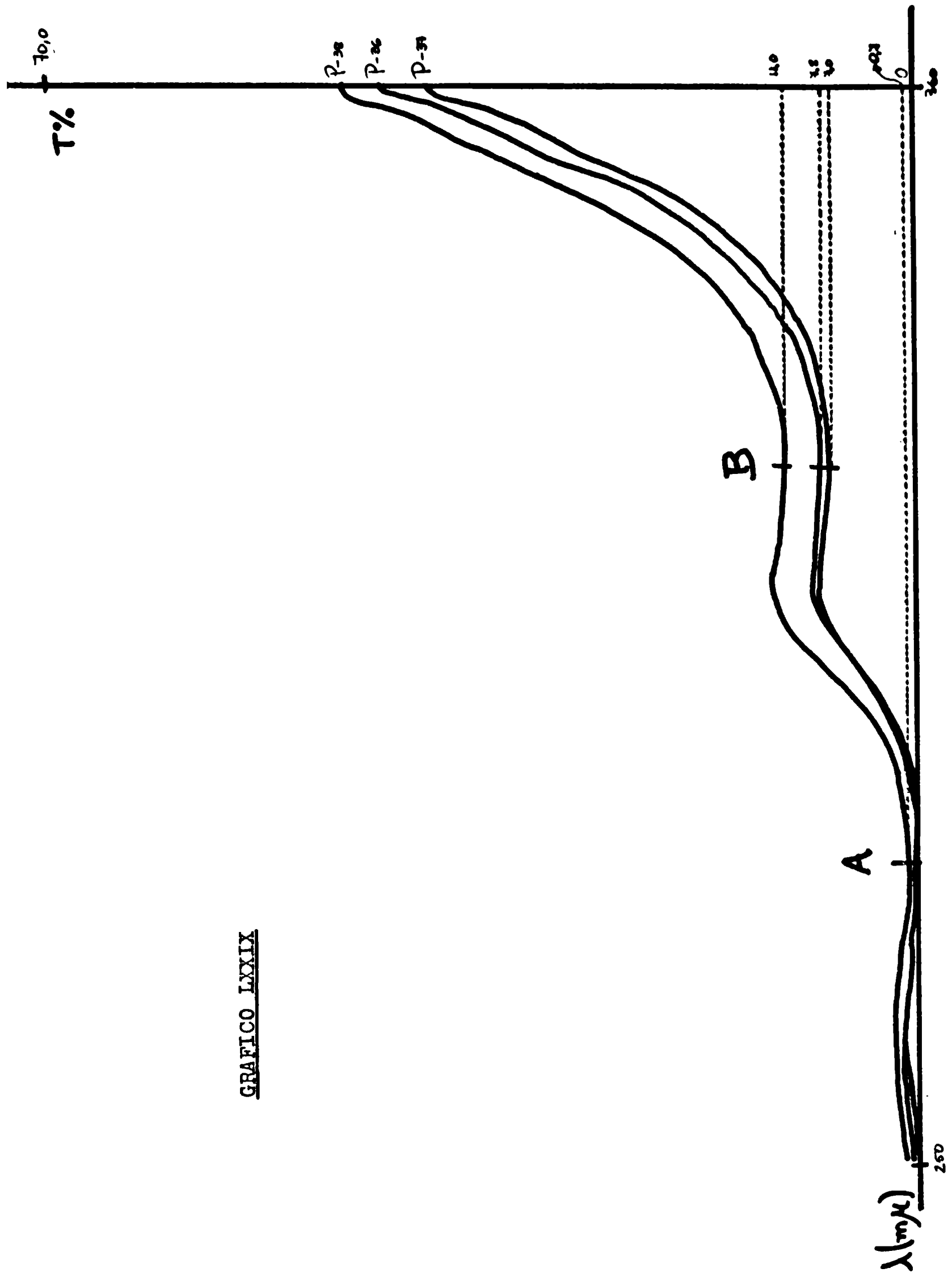


GRAFICO LXXIX

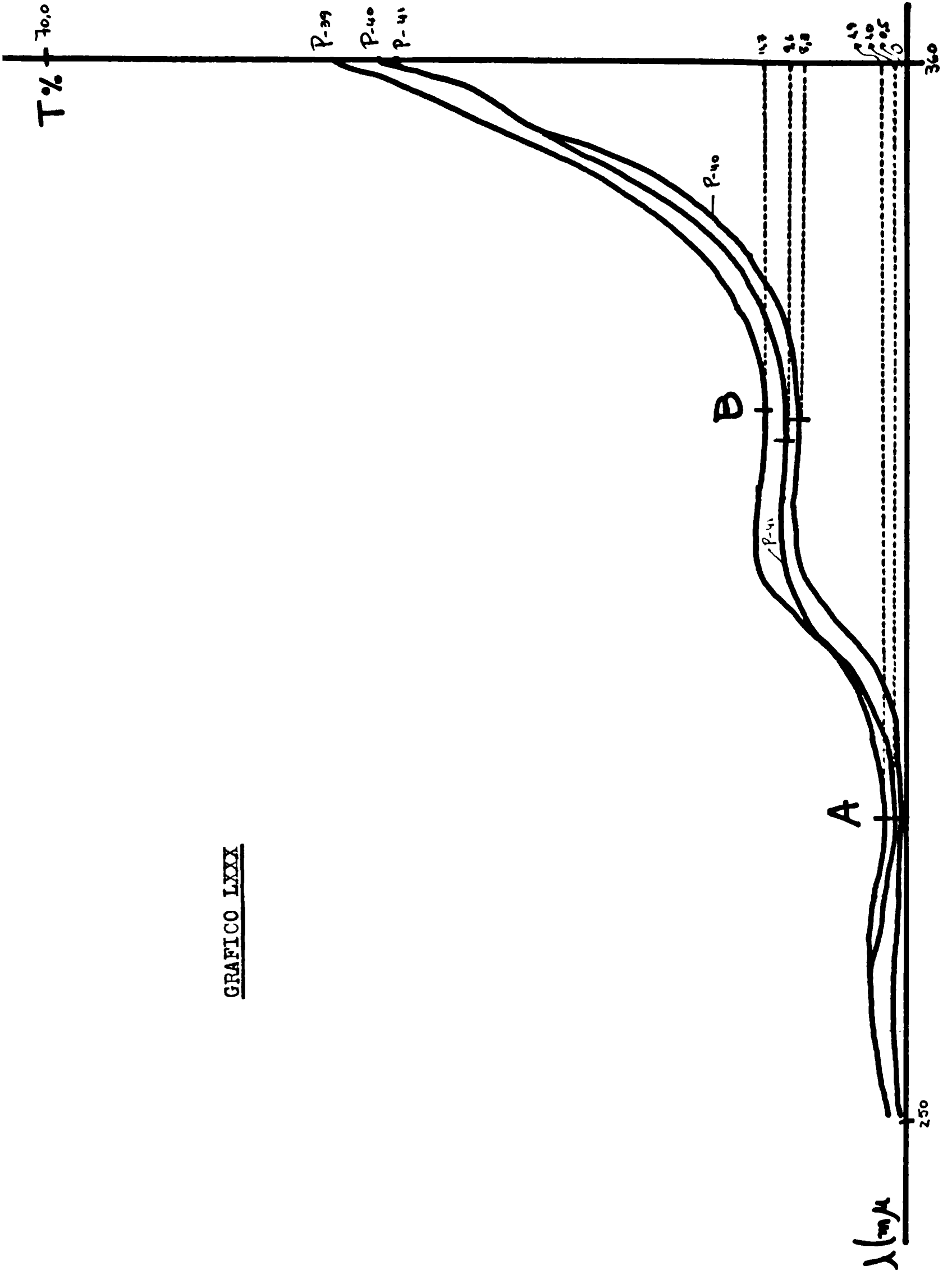


GRAFICO LXXX

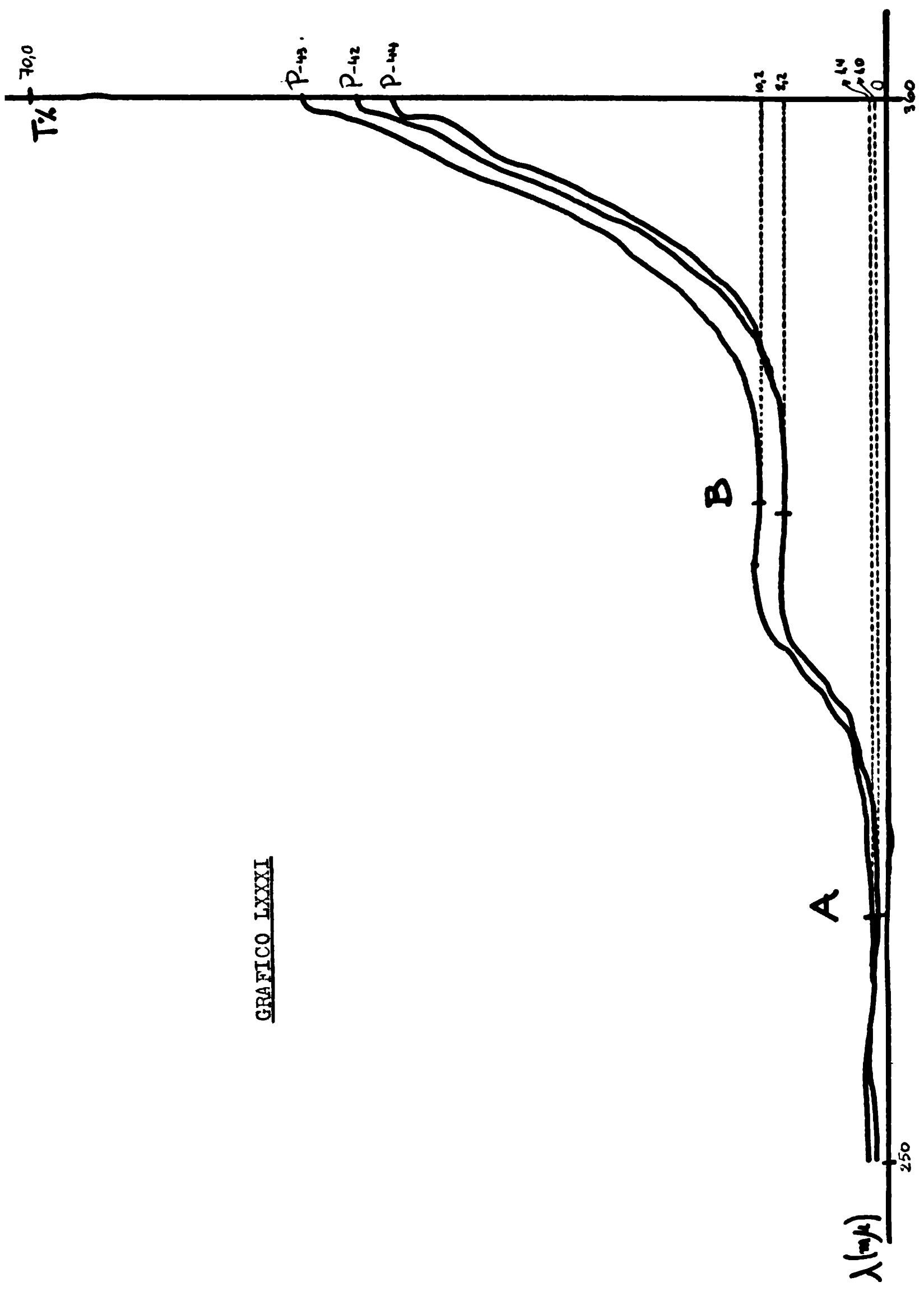


GRAFICO LXXXI

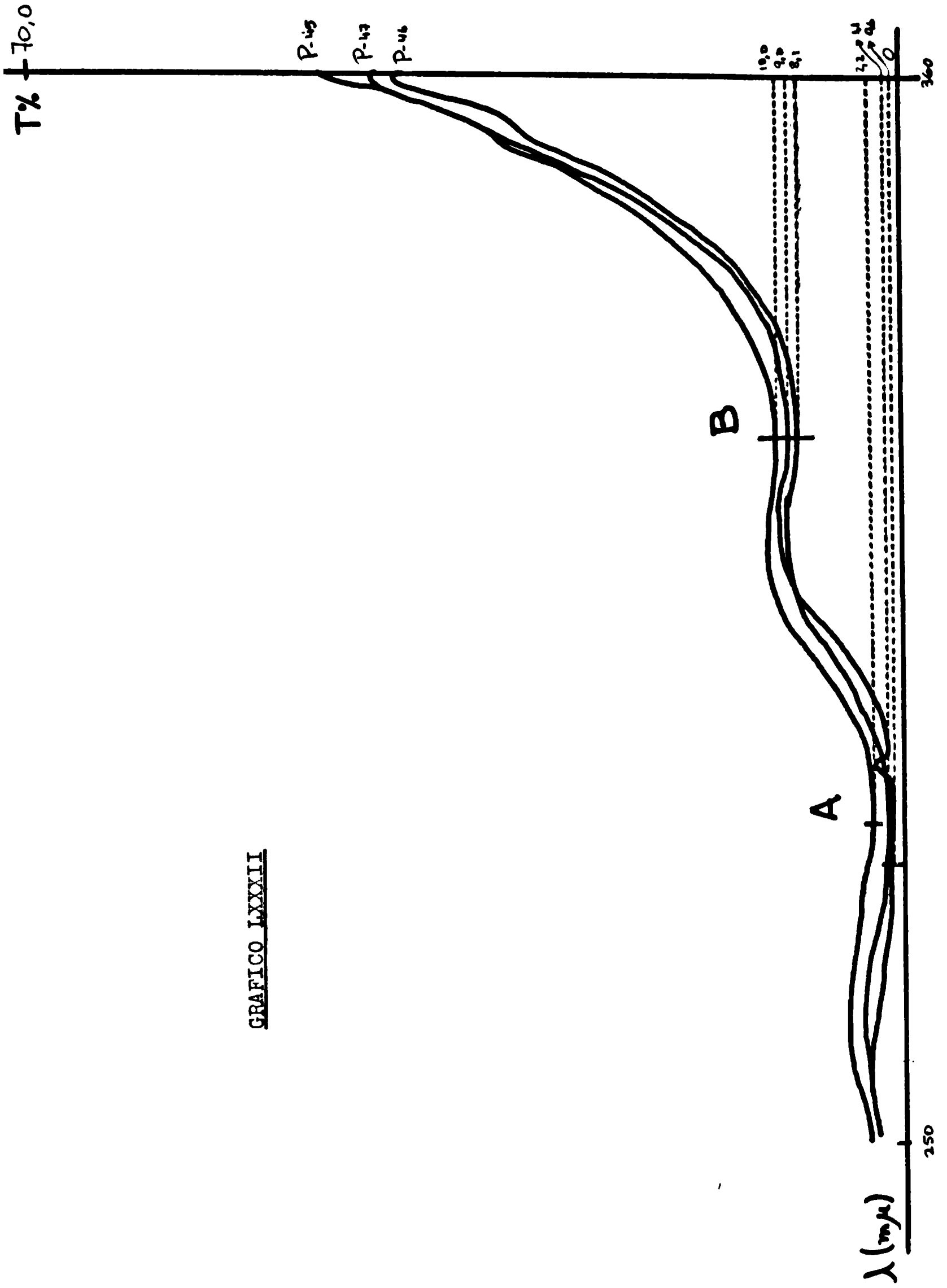


GRAFICO LXXXII

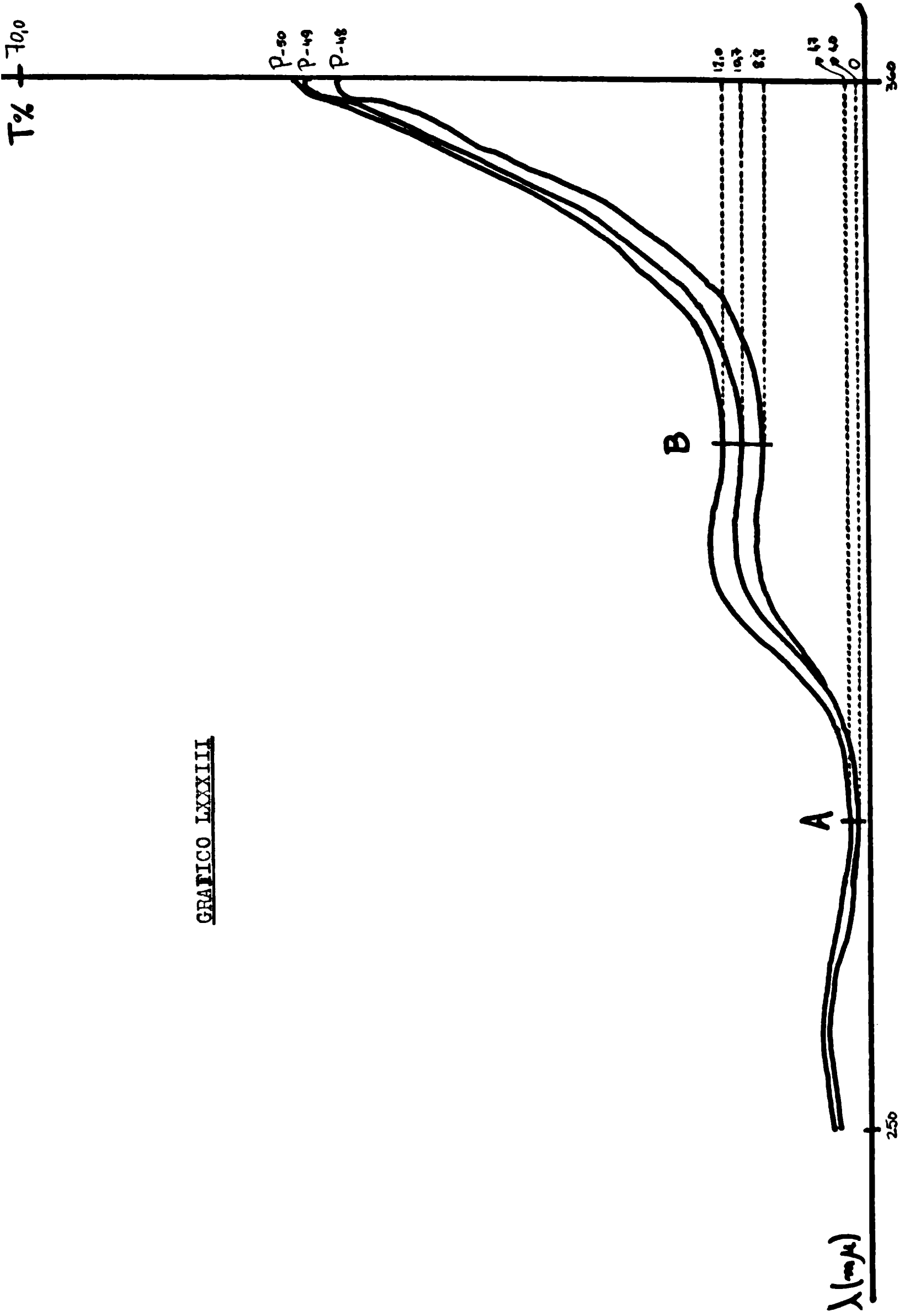


GRAFICO LXXXIII

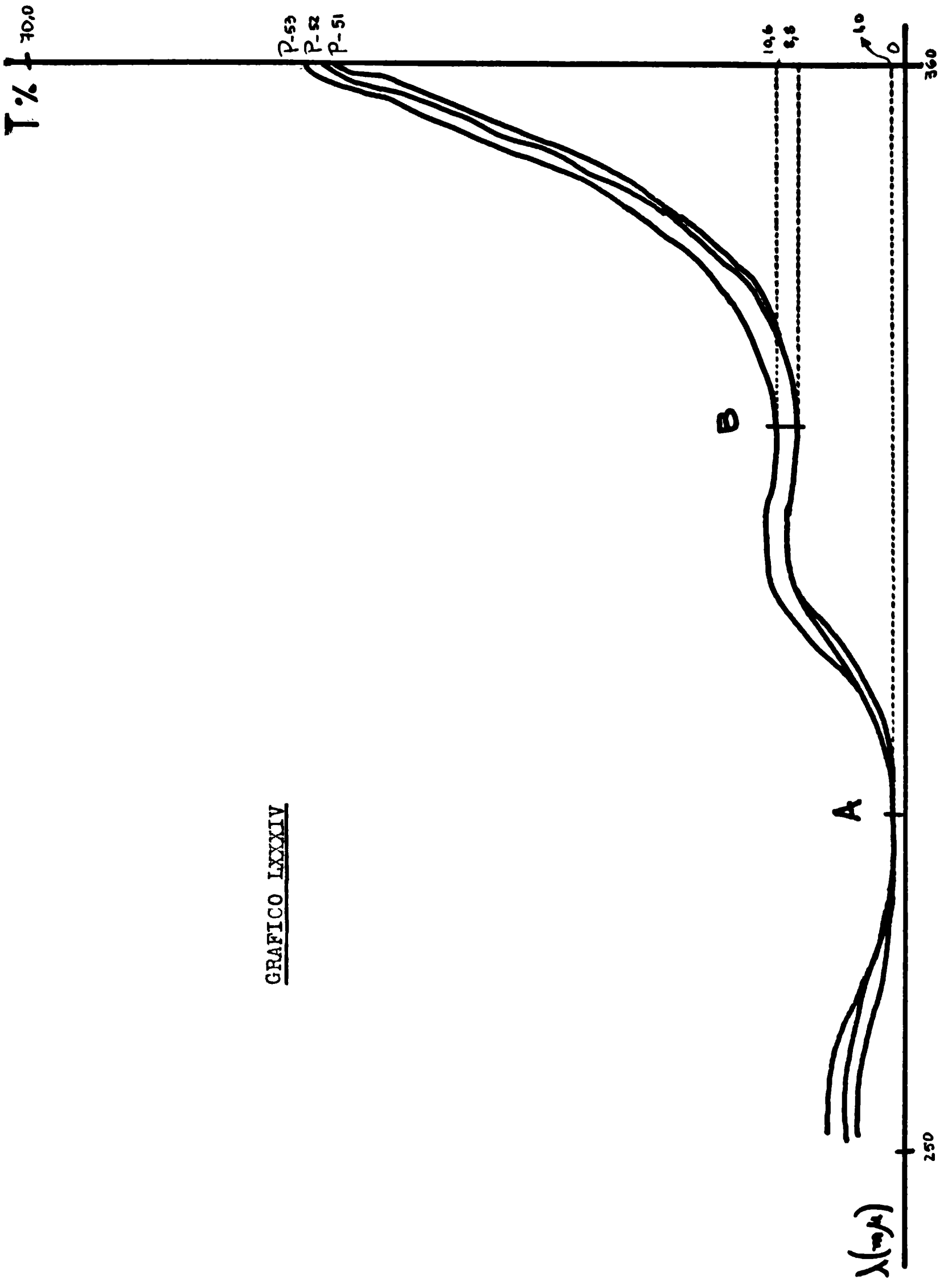


GRAFICO LXXXIV

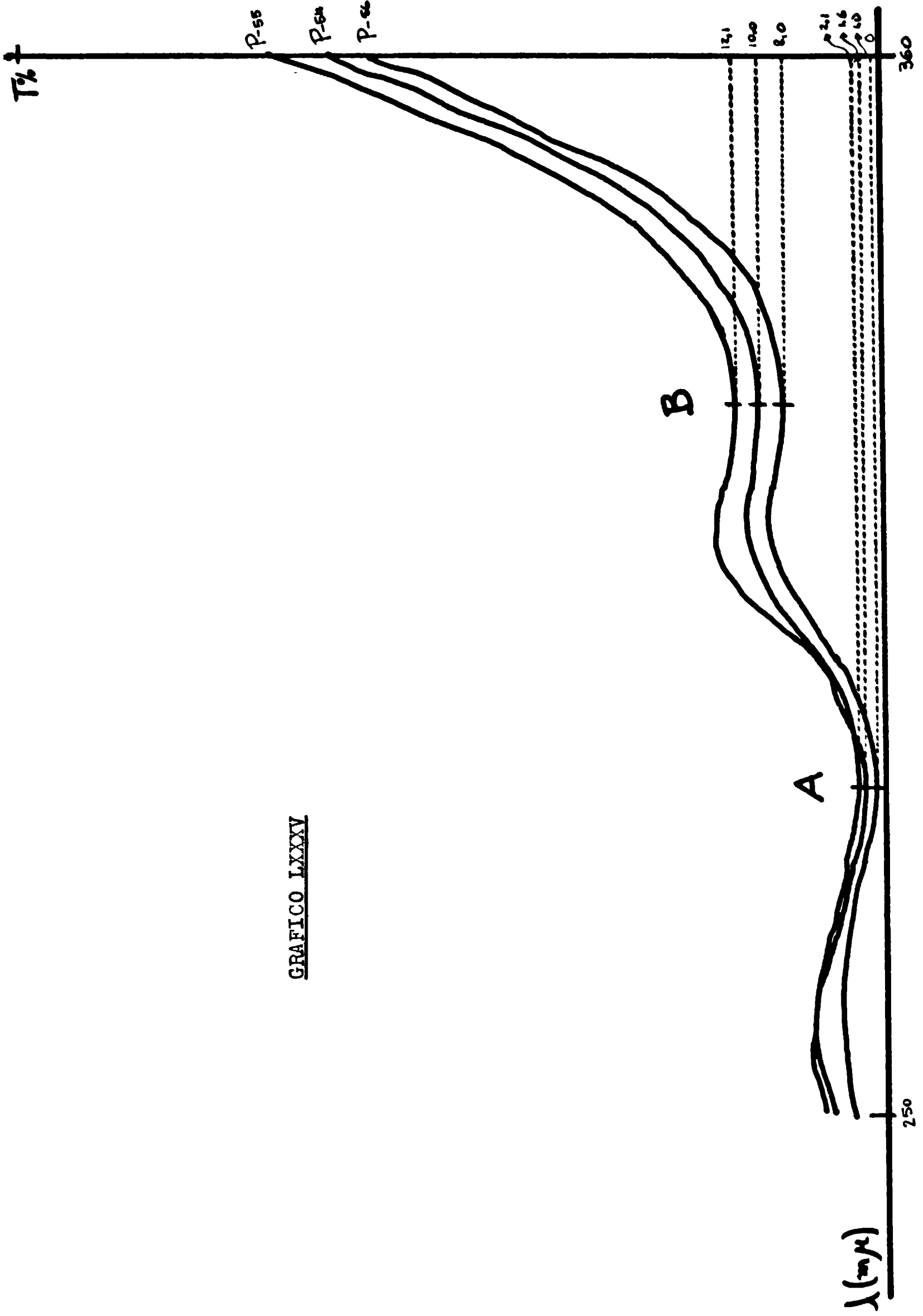


GRAFICO LXXXV

TABLA 72

Determinación de compuestos polifenólicos totales en jugo de limón

Hues- tra n°	Fe- cha	% pi- co A	% pi- co B	A pi- co A	A pi- co B	A/B
1	1a/ III	16,5	45,3	0,78	0,34	2,28
2	"	16,5	40,0	0,78	0,40	1,98
3	"	14,5	44,0	0,84	0,36	2,35
4	"	16,9	42,9	0,77	0,37	2,10
5	"	20,0	43,1	0,70	0,35	2,02
6	2a/ III	17,0	42,2	0,77	0,38	2,05
7	"	20,5	55,0	0,69	0,25	2,65
8	"	19,4	51,8	0,71	0,29	2,49
9	"	17,5	45,1	0,76	0,35	2,19
10	1a/ IV	25,0	55,7	0,60	0,25	2,37
11	"	25,1	42,3	0,82	0,36	2,26
12	"	24,5	51,7	0,61	0,29	2,12
13	"	31,0	54,0	0,51	0,27	1,90
14	"	27,9	54,9	0,55	0,26	2,09
15	"	39,0	58,0	0,41	0,24	1,31
16	"	29,0	51,7	0,54	0,27	1,98
17	2a/ IV	17,6	44,8	0,75	0,35	2,16
18	"	24,0	51,8	0,62	0,29	2,17
19	"	15,0	41,8	0,82	0,37	2,23
20	"	27,0	56,0	0,57	0,25	2,26
21	"	25,2	42,8	0,50	0,37	1,62
22	"	31,5	58,5	0,50	0,23	2,23
23	"	39,8	54,0	0,40	0,27	1,49
24	"	21,0	56,0	0,68	0,25	2,69
25	1a/ V	20,3	52,5	0,69	0,28	2,48
26	"	29,7	55,7	0,55	0,25	2,08
27	"	28,0	53,0	0,55	0,28	2,00
28	"	33,0	54,2	0,48	0,27	1,81
29	"	26,2	55,0	0,58	0,26	2,24
30	2a/ V	25,1	52,2	0,50	0,28	2,13

Hues- tra n°	Fe- cha	% pi- co A	% pi- co B	A pi- co A	A pi- co B	A/B
31	2a/ V	27,3	54,8	0,56	0,26	2,16
32	"	39,8	49,1	0,40	0,31	1,30
33	"	27,0	55,8	0,57	0,25	2,25
34	1a/ VI	37,5	61,0	0,43	0,22	1,98
35	"	31,0	54,9	0,51	0,26	1,96
36	"	18,0	49,5	0,75	0,31	2,43
37	"	27,8	50,2	0,56	0,30	1,85
38	"	18,0	45,3	0,75	0,34	2,20
39	"	18,7	44,0	0,57	0,36	2,04
40	2a/ VI	15,4	38,9	0,91	0,31	1,98
41	"	7,2	25,2	1,14	0,50	1,91
42	"	14,6	40,1	0,84	0,40	2,10
43	"	27,0	51,8	0,57	0,29	1,99
44	"	20,2	47,6	0,70	0,32	2,16
45	"	21,4	51,4	0,67	0,29	2,32
46	1a/ VII	21,4	48,0	0,67	0,32	2,10
47	"	4,0	32,0	1,40	0,50	2,83
48	"	16,2	53,2	0,79	0,27	2,89
49	"	10,8	27,4	0,97	0,56	1,72
50	"	16,5	49,0	0,78	0,31	2,53
51	2a/ VII	33,1	54,0	0,47	0,27	1,84
52	"	17,2	42,1	0,76	0,38	2,03
53	"	4,7	27,0	1,33	0,57	2,33
54	"	36,4	55,7	0,44	0,25	1,73
55	1a/ VIII	27,4	50,7	0,56	0,30	1,91
56	"	17,0	42,4	0,77	0,37	2,06
57	"	10,1	26,3	1,00	0,56	1,77
58	"	26,9	54,2	0,57	0,27	2,14
59	"	4,0	26,2	1,40	0,62	2,27

TABLA 73

Determinación de compuestos polifenólicos totales en jugo de naranja

Mues- tra n°	Fe- cha	% pi co A	% pi co B	A pi co A	A pi co B	A/B	Mues- tra n°	Fe- cha	% pi co A	% pi co B	A pi co A	A pi co B	A/B
1	1a/ III	9,0	20,5	1,05	0,69	1,52	32	1a/ VI	18,2	37,9	0,74	0,42	1,76
2	"	15,0	32,7	0,82	0,49	1,70	33	"	16,0	36,0	0,80	0,44	1,79
3	"	9,0	25,8	1,05	0,59	1,76	34	"	19,1	39,8	0,72	0,40	1,80
4	"	18,0	34,1	0,75	0,57	1,60	35	"	16,3	38,0	0,79	0,42	1,88
5	"	8,8	22,0	1,06	0,66	1,61	36	"	16,7	37,1	0,78	0,43	1,80
6	2a/ III	9,8	27,5	1,01	0,56	1,80	37	2a/ VI	17,8	35,3	0,75	0,45	1,66
7	"	14,0	32,5	0,85	0,49	1,75	38	"	14,1	34,8	0,85	0,46	1,86
8	"	18,0	36,0	0,75	0,44	1,68	39	"	15,0	33,4	0,82	0,48	1,75
9	"	11,0	22,0	0,96	0,66	1,46	40	"	18,0	38,9	0,75	0,41	1,82
10	"	17,7	30,0	0,75	0,52	1,44	41	"	19,6	40,0	0,71	0,40	1,78
11	"	13,1	26,2	0,88	0,58	1,52	42	"	16,0	34,1	0,80	0,48	1,70
12	"	12,0	29,2	0,92	0,54	1,71	43	1a/ VII	16,0	39,8	0,80	0,40	1,99
13	1a/ IV	8,1	21,1	1,09	0,58	1,62	44	"	14,3	34,4	0,85	0,46	1,83
14	"	14,1	29,8	0,85	0,53	1,62	45	"	18,6	38,7	0,73	0,41	1,78
15	"	15,0	31,1	0,82	0,51	1,63	46	"	17,4	30,7	0,76	0,39	1,93
16	"	9,0	22,8	1,05	0,64	1,63	47	"	15,2	33,8	0,82	0,47	1,74
17	2a/ IV	13,5	31,3	0,87	0,50	1,73	48	"	17,0	36,8	0,77	0,43	1,77
18	"	16,8	34,1	0,78	0,47	1,66	49	2a/ VII	18,0	38,9	0,75	0,41	1,82
19	"	12,3	24,7	0,91	0,61	1,50	50	"	20,3	47,0	0,69	0,37	1,89
20	"	15,7	29,8	0,80	0,53	1,53	51	"	20,3	41,2	0,69	0,39	1,80
21	"	19,3	33,3	0,71	0,48	1,50	52	"	12,5	36,2	0,90	0,44	2,05
22	1a/ V	10,0	27,8	1,00	0,56	1,80	53	"	16,2	40,8	0,79	0,39	2,03
23	"	12,8	26,8	0,89	0,57	1,56	54	"	18,8	39,3	0,73	0,41	1,79
24	"	17,9	36,2	0,75	0,44	1,69	55	1a/ VIII	18,8	40,2	0,73	0,40	1,83
25	"	13,2	31,2	0,89	0,51	1,74	56	"	13,7	35,9	0,86	0,45	1,94
26	2a/ V	16,6	34,3	0,78	0,47	1,68	57	"	15,3	35,2	0,82	0,45	1,82
27	"	13,0	34,6	0,89	0,46	1,92	58	"	13,5	34,8	0,87	0,46	1,90
28	"	14,0	34,3	0,85	0,47	1,84	59	"	16,2	40,0	0,79	0,40	1,99
29	"	16,3	38,5	0,79	0,42	1,90	60	"	20,2	48,0	0,32	0,70	2,18
30	"	18,6	40,0	0,73	0,40	1,83	61	"	10,1	31,6	0,99	0,50	1,99
31	1a/ VI	15,0	32,7	0,82	0,49	1,70	62	"	10,7	31,1	0,97	0,51	1,91

TABLA 74

Determinación de compuestos polifenólicos totales en jugo de pomelo

Mues- tra n ^o	Fe- cha	T% pi co A	T% pi co B	A pi- co A	A pi co B	A/B	Mues- tra n ^o	Fe- cha	T% pi co A	T% pi co B	A pi co A	A pi co B	A/B
1	1a/ III	2,6	11,4	1,59	0,94	1,68	29	1a/ VI	6,8	17,5	1,17	0,76	1,54
2	"	10,0	22,6	1,00	0,65	1,55	30	"	8,1	17,2	1,22	0,76	1,59
3	2a/ III	7,0	14,7	1,16	0,83	1,59	31	"	7,5	20,2	1,13	0,70	1,62
4	"	9,5	17,8	1,02	0,75	1,36	32	2a/ VI	4,0	12,2	1,40	0,91	1,53
5	"	2,8	12,2	1,55	0,91	1,70	33	"	0,6	8,4	2,22	0,76	2,01
6	"	7,4	15,8	1,13	0,80	1,41	34	"	2,0	10,3	1,70	0,99	1,71
7	1a/ IV	10,2	23,1	0,99	0,64	1,57	35	"	0,8	9,7	2,10	1,01	2,01
8	"	9,2	19,3	1,04	0,71	1,45	36	"	0,0	7,8	3,00	1,11	2,70
9	"	3,0	12,5	1,52	0,90	1,69	37	1a/ VII	0,0	7,0	3,00	1,16	2,58
10	"	8,3	20,8	1,08	0,68	1,59	38	"	0,7	11,0	2,16	0,96	2,25
11	"	7,4	19,0	1,13	0,72	1,56	39	"	1,9	11,7	1,72	0,93	1,85
12	2a/ IV	5,0	12,8	1,30	0,89	1,46	40	"	0,5	8,3	2,30	1,08	2,13
13	"	12,1	22,1	1,92	0,66	1,40	41	"	1,0	9,6	2,00	1,02	1,97
14	"	10,6	20,1	1,98	0,70	1,40	42	"	1,0	8,2	2,00	1,09	1,77
15	"	8,1	15,8	1,09	0,78	1,41	43	2a/ VII	1,4	10,2	1,85	0,99	1,87
16	1a/ V	2,8	13,0	1,55	0,89	1,75	44	"	1,0	8,2	2,00	1,09	1,77
17	"	9,8	24,5	1,01	0,61	1,65	45	"	0,6	9,0	2,22	1,05	2,12
18	"	7,6	15,1	1,12	0,82	1,36	46	"	1,1	8,1	1,96	1,09	1,80
19	"	11,7	23,0	0,93	0,64	1,46	47	"	2,2	10,0	1,66	1,08	1,66
20	"	8,2	16,0	1,09	0,80	1,36	48	"	1,0	8,8	2,00	1,06	1,89
21	2a/ V	4,0	11,9	1,40	0,92	1,51	49	1a/ VIII	1,0	10,7	2,00	0,97	2,06
22	"	6,1	18,2	1,22	0,74	1,62	50	"	1,7	12,0	1,77	0,92	1,81
23	"	10,7	22,3	0,97	0,65	1,49	51	"	1,0	8,8	2,00	1,06	1,89
24	"	2,1	12,8	1,68	0,89	1,88	52	"	1,0	8,8	2,00	1,06	1,89
25	1a/ VI	7,7	20,2	1,11	0,70	1,60	53	"	1,0	10,6	2,00	0,98	2,05
26	"	7,7	17,1	1,11	0,77	1,45	54	"	2,1	10,0	1,68	1,00	1,68
27	"	9,1	20,0	1,04	0,70	1,49	55	"	1,6	12,1	1,80	0,93	1,94
28	"	5,0	15,1	1,30	0,82	1,59	56	"	1,0	8,0	2,00	1,10	1,84

TABLA 75

Límites y promedios quincenas de los compuestos polifenólicos totales
de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	Absorbancia en el pico B		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	0,34	0,40	0,36
2a./III	4	0,26	0,38	0,32
1a./IV	7	0,27	0,36	0,30
2a./IV	8	0,23	0,37	0,30
1a./V	5	0,25	0,29	0,27
2a./V	4	0,25	0,31	0,28
1a./VI	6	0,22	0,36	0,30
2a./VI	6	0,29	0,60	0,38
1a./VII	5	0,27	0,56	0,39
2a./VII	4	0,25	0,57	0,37
1a./VIII	5	0,27	0,62	0,42

TABLA 76

Límites y promedios quincenales de los compuestos polifenólicos totales
de jugo de naranja

Quincena	N ^o de muestras	Absorbancia en el pico B		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	0,47	0,69	0,58
2a./III	7	0,44	0,66	0,54
1a./IV	4	0,51	0,68	0,59
2a./IV	5	0,47	0,61	0,52
1a./V	4	0,44	0,57	0,52
2a./V	5	0,40	0,47	0,45
1a./VI	6	0,40	0,49	0,43
2a./VI	6	0,40	0,48	0,44
1a./VII	6	0,39	0,47	0,43
2a./VII	6	0,37	0,44	0,40
1a./VIII	8	0,32	0,51	0,44

TABLA 77

Límites y promedios quincenales de los compuestos polifenólicos totales
de jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	Absorbancia en el pico B		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	2	0,65	0,94	0,80
2a./III	4	0,75	0,91	0,83
1a./IV	5	0,64	0,90	0,73
2a./IV	4	0,66	0,89	0,76
1a./V	5	0,61	0,89	0,75
2a./V	4	0,65	0,92	0,80
1a./VI	7	0,70	0,82	0,74
2a./VI	5	0,91	1,11	1,02
1a./VII	6	0,93	1,16	1,04
2a./VII	6	0,99	1,09	1,05
1a./VIII	8	0,92	1,10	1,00

TABLA 78

Límites y promedios quincenales
de la relación: absorbancia en el pico A/absorbancia en el pico B
de jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	A/B		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	1,98	2,35	2,15
2a./III	4	2,05	2,65	2,35
1a./IV	7	1,81	2,37	1,99
2a./IV	8	1,49	2,69	2,11
1a./V	5	1,81	2,48	2,12
2a./V	4	1,30	2,25	1,96
1a./VI	6	1,85	2,43	2,08
2a./VI	6	1,91	2,32	2,08
1a./VII	5	1,72	2,89	2,41
2a./VII	4	1,73	2,33	1,98
1a./VIII	5	1,77	2,27	2,03

TABLA 79

Límites y promedios quincenales
de la relación: absorbancia en el pico A/absorbancia en el pico B
de jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	A/B		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	5	1,52	1,76	1,68
2a./III	7	1,44	1,80	1,62
1a./IV	4	1,62	1,63	1,63
2a./IV	5	1,49	1,73	1,58
1a./V	4	1,56	1,80	1,70
2a./V	5	1,68	1,92	1,83
1a./VI	6	1,70	1,88	1,79
2a./VI	6	1,66	1,86	1,76
1a./VII	6	1,74	2,00	1,84
2a./VII	6	1,79	2,05	1,89
1a./VIII	8	1,82	2,18	1,95

TABLA 80

Límites y promedios quincenales
de la relación: absorbancia en el pico A/absorbancia en el pico B
de jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	A/B		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a./III	2	1,55	1,68	1,62
2a./III	4	1,39	1,70	1,46
1a./IV	5	1,45	1,69	1,57
2a./IV	4	1,40	1,46	1,42
1a./V	5	1,36	1,75	1,52
2a./V	4	1,49	1,88	1,63
1a./VI	7	1,45	1,62	1,56
2a./VI	5	1,53	2,70	1,99
1a./VII	6	1,77	2,58	2,09
2a./VII	6	1,56	2,12	1,85
1a./VIII	8	1,68	2,12	1,89

TABLA 81Razón: (ácido cítrico/polifenólicos totales)/10, del jugo de limón

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/PT 10	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/PT 10
1	1a./III	23,39	31	2a./V	34,36
2	"	20,06	32	"	26,11
3	"	25,15	33	"	36,42
4	"	23,33	34	1a./VI	40,53
5	"	25,23	35	"	34,80
6	2a./III	22,77	36	"	31,48
7	"	34,90	37	"	32,20
8	"	28,17	38	"	27,00
9	"	25,76	39	"	27,43
10	1a./IV	38,51	40	2a./VI	23,13
11	"	27,50	41	"	16,33
12	"	31,89	42	"	24,25
13	"	33,61	43	"	33,44
14	"	30,78	44	"	28,27
15	"	38,26	45	"	34,19
16	"	30,79	46	1a./VII	29,54
17	2a./IV	26,77	47	"	19,61
18	"	31,40	48	"	36,43
19	"	24,46	49	"	14,55
20	"	39,94	50	"	28,13
21	"	22,59	51	2a./VII	37,32
22	"	40,07	52	"	26,21
23	"	32,15	53	"	13,19
24	"	36,48	54	"	32,20
25	1a./V	34,06	55	1a./VIII	32,34
26	"	36,59	56	"	27,44
27	"	30,47	57	"	14,35
28	"	34,70	58	"	36,64
29	"	34,04	59	"	12,35
30	2a./V	33,09			

TABLA 82

Razón: (ácido cítrico/polifenólicos totales)/10, del jugo de naranja

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/PT 10	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/PT 10
1	1a./III	4,03	32	1a./VI	5,05
2	"	5,18	33	"	4,60
3	"	3,68	34	"	5,54
4	"	5,86	35	"	4,59
5	"	4,05	36	"	4,35
6	2a./III	4,10	37	2a./VI	4,07
7	"	5,26	38	"	4,46
8	"	6,68	39	"	4,86
9	"	3,79	40	"	4,84
10	"	4,63	41	"	5,01
11	"	4,82	42	"	4,38
12	"	4,66	43	1a./VII	4,45
13	1a./IV	3,40	44	"	4,00
14	"	5,46	45	"	4,18
15	"	4,16	46	"	5,55
16	"	3,84	47	"	3,69
17	2a./IV	5,23	48	"	4,62
18	"	4,83	49	2a./VII	5,83
19	"	3,59	50	"	5,71
20	"	4,75	51	"	4,55
21	"	4,68	52	"	4,12
22	1a./V	4,39	53	"	4,76
23	"	3,56	54	"	3,99
24	"	5,31	55	1a./VIII	5,25
25	"	4,23	56	"	4,35
26	2a./V	4,64	57	"	3,83
27	"	4,51	58	"	3,83
28	"	4,51	59	"	4,35
29	"	4,13	60	"	5,50
30	"	5,04	61	"	4,20
31	1a./VI	4,74	62	"	4,09

TABLA 83

Razón: (ácido cítrico/polifenólicos totales)/10, del jugo de pomelo

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/PT 10	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/PT 10
1	1a./III	4,03	29	1a./VI	4,65
2	" "	5,41	30	"	5,10
3	2a./III	5,05	31	"	4,81
4	"	4,82	32	2a./VI	4,18
5	"	4,26	33	"	3,75
6	"	5,07	34	"	2,92
7	1a./IV	5,65	35	"	2,97
8	"	4,93	36	"	2,69
9	"	4,04	37	1a./VII	2,72
10	"	5,66	38	"	3,71
11	"	4,94	39	"	3,78
12	2a./IV	4,28	40	"	2,86
13	"	5,69	41	"	3,05
14	"	5,21	42	"	2,66
15	"	5,14	43	2a./VII	2,99
16	1a./V	4,29	44	"	2,77
17	"	5,99	45	"	3,81
18	"	3,99	46	"	2,63
19	"	5,27	47	"	2,91
20	"	5,06	48	"	2,69
21	2a./V	4,20	49	1a./VIII	3,12
22	"	4,95	50	"	3,44
23	"	5,28	51	"	3,41
24	"	4,21	52	"	2,93
25	1a./VI	5,02	53	"	3,18
26	"	4,67	54	"	3,21
27	"	5,23	55	"	3,16
28	"	3,91	56	"	2,64

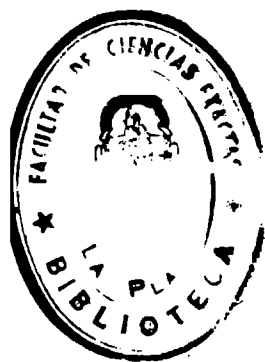


TABLA 84

Límites y promedios quincenales de la razón (AC/PT)/10, de jugo de limón

Quincena	N° de muestras	(AC/PT)/10		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	20,06	25,23	23,43
2a./III	4	22,77	34,90	28,42
1a./IV	7	27,50	38,51	32,05
2a./IV	8	22,59	40,07	34,44
1a./V	5	30,47	36,59	33,01
2a./V	4	26,11	36,42	32,42
1a./VI	6	27,00	40,57	32,24
2a./VI	6	16,33	33,4	26,60
1a./VII	5	14,55	36,43	25,45
2a./VII	4	13,19	37,32	29,76
1a./VIII	5	12,35	36,64	24,62

TABLA 85

Límites y promedios quincenales de la razón (AC/PT)/10 de jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	(AC/PT)/10		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	5	3,68	5,86	4,56
2a./III	7	3,79	6,68	4,35
1a./IV	4	3,40	5,46	4,22
2a./IV	5	3,59	5,23	4,62
1a./V	4	3,56	5,31	4,38
2a./V	5	4,13	5,04	4,55
1a./VI	6	4,35	5,54	4,81
2a./VI	6	4,07	5,01	4,60
1a./VII	6	3,69	5,55	4,78
2a./VII	6	3,99	5,83	4,66
1a./VIII	8	3,83	5,50	4,43

TABLA 86Límites y promedios quincenales de la razón (AG/PT)/10, de jugo de pomelo.

Quincena	Nº de muestras	(AG/PT)/10		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a./III	2	4,03	5,41	4,72
2a./III	4	4,26	5,07	4,80
1a./IV	5	4,04	5,66	5,04
2a./IV	4	4,28	5,69	5,08
1a./V	5	3,99	5,99	4,92
2a./V	4	4,20	5,28	4,66
1a./VI	7	3,91	5,23	4,78
2a./VI	5	2,69	4,18	3,30
1a./VII	6	2,66	3,78	3,13
2a./VII	6	2,69	3,81	2,97
1a./VIII	8	2,64	3,44	3,06

TABLA 87

Datos estadísticos correspondientes a la det. de polifenólicos totales en jugo de limón

	\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
Absorb.pico B	0,33	±0,09	0,24 a 0,42	0,15 a 0,51	27,27	- 0,278
Relación A/B	2,11	± 0,31	1,80 a 2,42	1,49 a 2,73	14,67	
(AC/PT)/10	29,49	±6,28	23,21 a 35,77	16,93 a 42,05	21,29	

TABLA 88

Datos estadísticos correspondientes a la det. de polifenólicos totales en jugo de naranja

	\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
Absorb.pico B	0,48	± 0,08	0,40 a 0,56	0,32 a 0,64	16,66	0,580
Relación A/B	1,76	± 0,17	1,59 a 1,93	1,42 a 2,10	9,72	
(AC/PT)/10	4,59	± 0,20	4,39 a 4,79	4,19 a 4,99	4,36	

TABLA 89

Datos estadísticos correspondientes a la det. de polifenólicos totales en jugo de pomelo

	\bar{X}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
Absorb.pico B	0,88	± 0,15	0,73 a 1,03	0,58 a 1,11	17,05	- 0,490
Relación A/B	1,69	± 0,23	1,46 a 1,92	1,23 a 2,15	13,76	
(AC/PT)/10	4,18	± 1,01	3,17 a 5,19	2,16 a 6,20	24,16	

GRAFICO LXXXVI

Variaciones estacionales del contenidos de compuestos polifenólicos totales

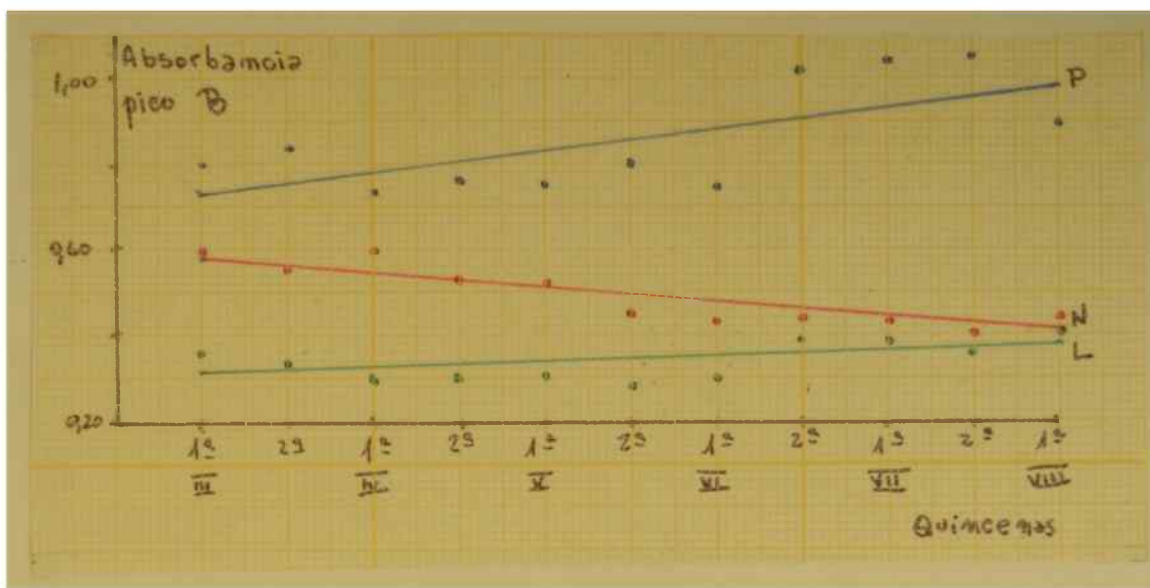


GRAFICO LXXXVII

Variaciones estacionales de la relación de absorbancias A/B

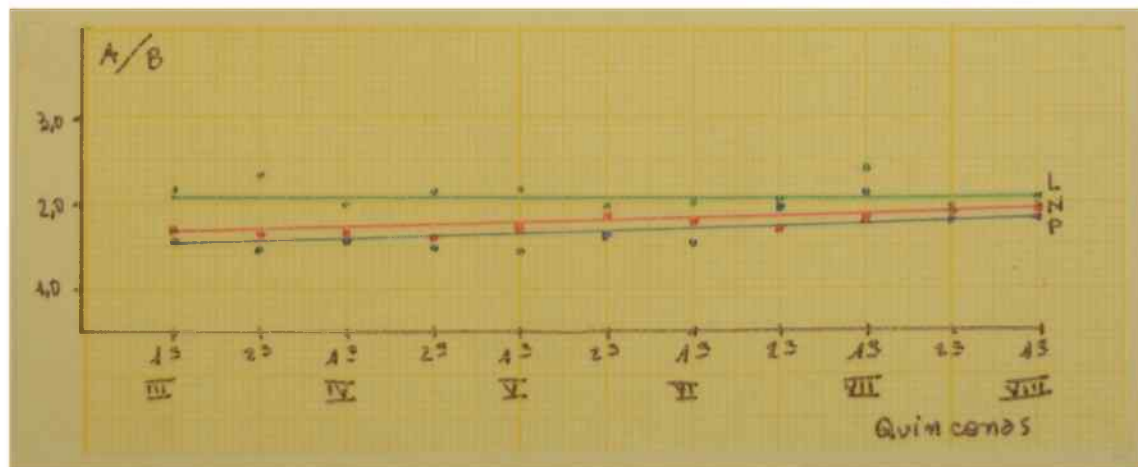


GRAFICO LXXXVIII

Variaciones estacionales de la razón: (ácido cítrico/polifenólicos totales)/10

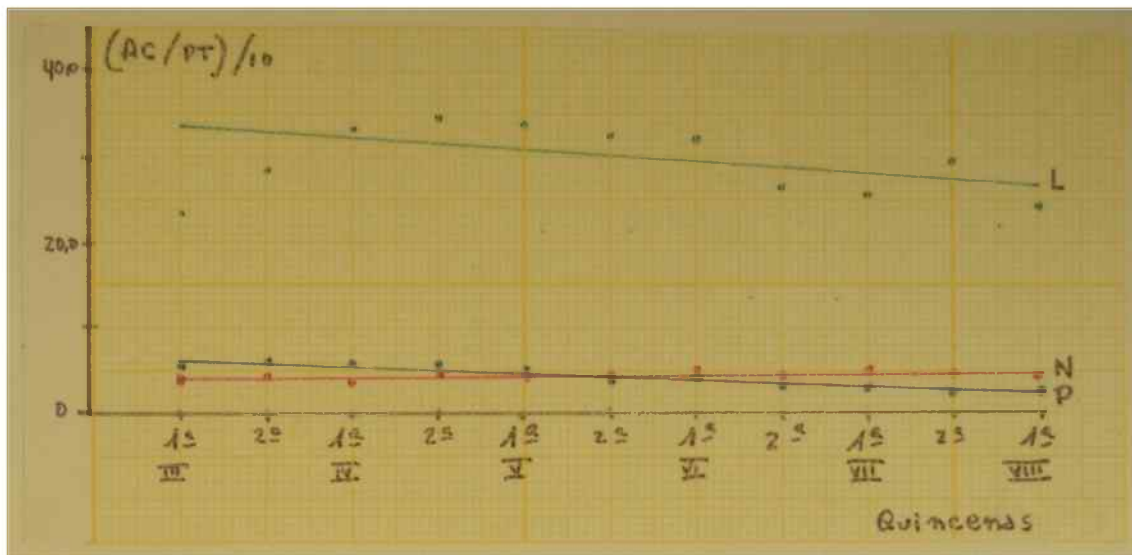
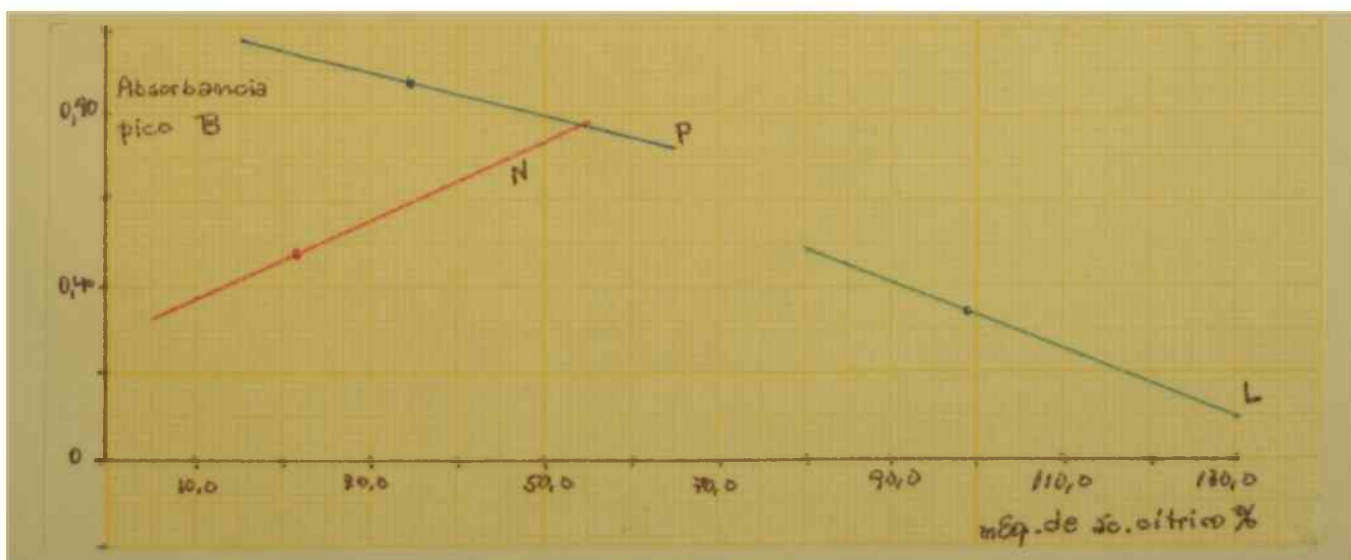


GRAFICO LXXXIX

Relación entre los contenidos de polifenólicos totales y de ácido cítrico



La constancia de los modelos generales de los espectros ultravioletas y de la relación A/B sugieren que la composición relativa de los polifenólicos (incluyendo compuestos flavonoides y cumarínicos) es constante. Esta relación A/B es muy importante para caracterizar los jugos cítricos y se comprobó que si se agrega por ejemplo jugo de manzana al jugo de limón para aumentar su contenido en ácido málico, la relación A/B se desplaza (11).

La dispersión bastante notable de las variaciones estacionales del contenido de compuestos polifenólicos totales indica que no conviene tomar esta determinación en forma aislada como índice del grado de maduración de los frutos. De todos modos ello no constituye impedimento alguno como para eliminar esta determinación de la ecuación múltiple regresiva.

Debido a que las variaciones estacionales de la razón (ácido cítrico/compuestos polifenólicos totales)/10 son prácticamente constantes para los jugos de naranja y de pomelo durante el transcurso de la estación (GRAFICO LXXXVIII), no debe utilizarse la misma como índice de maduración de los frutos, aunque sí como parámetro de caracterización; en el caso particular del jugo de limón se verifica una caída en la relación que puede ayudar, junto con otras propiedades, a decidir sobre la madurez del fruto.

La constancia de la razón A/B con el tiempo y la poca dispersión de los valores (TABLAS 87, 88 y 89 y GRAFICO LXXXVIII) indican que es un buen índice de la genuinidad de los jugos, aunque no conviene tomarla para determinar el grado de madurez sino para caracterizarlos.

Del análisis de la variancia se deduce que la determinación de los compuestos polifenólicos totales contribuye en forma importante en la caracterización de los jugos cítricos en base al contenido de ácido cítrico, como surge de los valores bastante significativos de los coeficientes de correlación con el mismo. En el caso de los jugos de limón y de pomelo se establece una relación inversa, aunque igualmente importante a efectos de la caracterización, entre el contenido de polifenólicos totales y el

de ácido cítrico (signo negativo de \underline{r}).

En cuanto a la relación (ácido cítrico/compuestos polifenólicos totales)/10, debido a la gran constancia de los valores y mínima dispersión en el caso de jugos de naranja, constituye excelente parámetro de caracterización pero no de grado de madurez, importancia que disminuye en el caso de jugos de limón y de pomelo a causa de la mayor variabilidad.

En general puede concluirse para la determinación de compuestos polifenólicos totales que la variabilidad es algo elevada, pero no lo suficiente como para excluirlos de la ecuación regresiva final; por otra parte en todos los casos se cae dentro de un modelo general.

VI - DETERMINACION DE COMPUESTOS CAROTENOIDEOS TOTALES

El contenido de compuestos carotenoides totales puede utilizarse, en combinación con el de otros compuestos naturalmente presentes, para caracterizar los jugos cítricos.

Taylor y Witte (58) encuentran cantidades importantes de carotenoides en los jugos cítricos.

La mayor parte de los pigmentos amarillos, naranjas y rojos responsables del color de la corteza y pulpa de los citrus, está constituida por los carotenos y sus derivados oxigenados, las xantofilas (17).

Curl (17) (59), y Curl y Bailey (17) (60) (61) (62), efectúan una investigación detallada de los carotenoides de frutos cítricos separándolos en varias fracciones, previa saponificación de los pigmentos extraídos, por distribución en contracorriente y aislando luego los distintos pigmentos por cromatografía; de este modo identifican más de 30 carotenoides en jugo de naranja.

Miller, Winston y Schomer (17) encuentran una pérdida de clorofila y un incremento de compuestos carotenoides durante la maduración de naranjas, aunque según Caprio (17) (63) hay cierta tendencia a reverdecer bajo condiciones externas tales como la aplicación de fertilizantes nitrogenados durante el verano (17) (64), temperatura ambiente (17) (65), etc.

En este trabajo se efectuó la determinación de los compuestos carotenoides totales, incluyendo carotenos y xantofilas, mediante una adaptación de la técnica de Knuckler y col. (66), consistente en una extracción de los carotenoides de la muestra clarificada y despectinizada con una mezcla de acetona-hexano-metanol y lectura a 436 m μ de la absorbancia del extractivo.

Se empleó una bomba de vacío, una centrifuga Otto Hess, una plancha de calentamiento eléctrica y un espectrofotómetro Beckman DK-2.

Las drogas y reactivos utilizados fueron: "Celite", etanol absoluto, acetona anhidra (previamente tratada con sulfato de sodio anhidro) y libre de alcohol, hexano (p.eb. 60-70°), metanol, solución metanólica de hidróxido de potasio al 40 por ciento P/V, y beta caroteno.

La preparación de la muestra se efectuó eliminando las pectinas en la forma indicada en la determinación de compuestos polifenólicos totales, y efectuando las diluciones de modo que el jugo se encuentre en la solución final en una concentración del 10 por ciento V/V en etanol absoluto.

Para la extracción de los compuestos carotenoides totales se procedió así: en un cristalizador se colocaron 5 ml del líquido límpido libre de pectinas, se agregaron IV gotas de solución metanólica de hidróxido de potasio al 40 por ciento P/V, se llevaron a sequedad en una plancha de calentamiento eléctrica regulada a 50-60°, y se trató el residuo con una mezcla de acetona-hexano-metanol (1-8-1 en volumen) y se filtró por papel. En esta solución final el jugo se encuentra en una concentración del 5 por ciento V/V.

La determinación se efectuó por lectura de la absorbancia a 436 m μ del extractivo de acetona-hexano-metanol, llevando a cero el espectrofotómetro con la misma mezcla de solventes.

La estimación del contenido de compuestos carotenoides totales puede expresarse de diversas formas:

a-en términos de unidades de absorbancia a 436 m μ ;

b-en mg de beta caroteno/100 ml de jugo, a partir de una curva patrón basada en la determinación de la absorbancia a 436 m μ de soluciones en acetona-hexano-metanol (1-8-1) de beta caroteno en concentraciones conocidas;

c-en mg de beta caroteno/100 ml de jugo, utilizando un factor de conversión calculado considerando que, según Gilbert (58), la absorbancia a 436 m μ de una solución de dicromato de potasio de 36 mg por ciento en agua destilada corresponde a 0,266 mg por ciento de beta caroteno.

Para determinación de la curva patrón se preparó una serie de soluciones de beta caroteno en acetona-hexano-metanol (1-8-1-) de concentraciones conocidas (TABLA 90), y se leyó la absorbancia a 436 m μ de cada una.

La curva patrón se construyó representando absorbancias a 436 m μ en función de las concentraciones de beta caroteno en mg por ciento (GRAFICO XC).

Para el cálculo del factor de conversión (f), se determinó por quintuplicado la absorbancia a 436 m μ de soluciones de dicromato de potasio de 36 mg por ciento P/V en agua destilada (los valores obtenidos figuran en la TABLA 91); el valor promedio de estos datos (0,806 unidades de absorbancia) corresponde a 0,266 mg por ciento de beta caroteno, por lo tanto el factor de conversión (f) resulta:

$$f = 0,266/0,806 = 0,33 \text{ mg por ciento de beta caroteno/unidad de absorbancia}$$

es decir, que multiplicando cualquier valor de absorbancia de las soluciones de la muestra por 0,33 se obtienen los compuestos carotenoides totales expresados como mg por ciento P/V de beta caroteno.

Los valores que figuran en este trabajo fueron obtenidos por este método, aunque fueron prácticamente coincidentes con los hallados a partir del GRAFICO XC.

A los efectos de comprobar la aptitud del método, se determinaron los porcentajes de recuperación del beta caroteno. Para ello se agregaron distintas cantidades de beta caroteno disuelto en acetona-hexano-metanol (1-8-1) a muestras de 5 ml de jugos previamente clarificados y libres de pectina y se trataron según la técnica descrita anteriormente. El beta caroteno se agregó utilizando la solución b_g que figura en la TABLA 90 (de 0,01 mg por ciento P/V), calculándose los mg de beta caroteno agregados/100 ml de solución de la muestra al 5 por ciento V/V, de la siguiente manera: a 5 ml del jugo alcohólico límpido y libre de pectinas (donde la muestra se halla al 10 por ciento V/V en etanol absoluto, se agregaron p.ej. 2 ml de la solución del beta caroteno de 0,01 mg por ciento P/V, o sea, 0,0002 mg de beta caroteno que, como luego se llevó a sequedad y se tomó con 10 ml de solvente, determinó una concentración final de 0,0020 mg de beta caroteno agregado/100 ml de solución de la muestra al 5 por ciento V/V.

A continuación se determinó el contenido de los compuestos carotenoides totales de los jugos de naranja, limón y pomelo estudiados.

Los mg de beta caroteno/100 ml de jugo se obtuvieron multiplican-

de la absorbancia a 436 m μ del extractivo de la muestra al 5 por ciento V/V en acetona-hexano-metanol (1-8-1), por el factor 0,33 y llevando a porcentaje, o sea:

$$A_{436 \text{ m}\mu} \cdot 0,33 \cdot 100/5 = A_{436 \text{ m}\mu} \cdot 6,60 = \text{mg de beta caroteno} / 100 \text{ ml de jugo.}$$

El estudio se completó con el cálculo estadístico de las determinaciones realizadas.

La TABLA 90 muestra los resultados obtenidos en la determinación de la curva patrón de beta caroteno, la que puede verse en el GRAFICO XC.

En la TABLA 91 figuran los valores utilizados para calcular el coeficiente de conversión (f).

Los resultados de la recuperación del beta caroteno agregado a los jugos se muestran en la TABLA 92 donde todos los valores se hallaron multiplicando la absorbancia a 436 m μ de la solución del jugo al 5 por ciento V/V en el solvente indicado, por el factor de conversión, y se expresaron en mg de beta caroteno/100 ml de solución del jugo al 5 por ciento V/V.

Las TABLAS 93, 94 y 95 muestran los resultados del análisis de los jugos, donde los compuestos carotenoideos totales se expresaron en mg de beta caroteno/100 ml de jugo.

Las TABLAS 96, 97 y 98 muestran los resultados del análisis de los jugos, pero para 10° Brix de los mismos.

Las variaciones y promedios quincenales de los valores se muestran en las TABLAS 99, 100 y 101, y los mismos para 10° Brix en las TABLAS 102, 103 y 104.

En las TABLAS 105, 106, y 107 puede observarse la relación (ácido cítrico/compuestos carotenoideos totales)/10, y en las 108, 109 y 110 los límites y promedios quincenales de la misma.

En el GRAFICO XCI se representan las variaciones de los compuestos carotenoideos totales con el progreso de la estación; en el GRAFICO XCII las mismas pero referidas a 10° Brix de los jugos, y en el GRAFICO XCIII la variación de la relación (ácido cítrico/compuestos carotenoideos totales)/10 con el curso de la estación, utilizando en todos los casos los

valores promedio quincenales.

La función: compuestos carotenoides totales = f (ácido cítrico), puede verse en el GRAFICO XCIV, donde se construyó la recta de regresión obtenida a partir de los datos del análisis estadístico, según descripción efectuada al tratar el GRAFICO VI; en este caso los valores en X corresponden al ácido cítrico y los en Y al contenido de compuestos carotenoides totales; de este modo se obtuvieron los siguientes valores de las pendientes:

para jugo de limón: $p = -22,25$

para jugo de naranja: $p = -8,62$

para jugo de pomelo: $p = -9,65$

Los GRAFICOS XCI y XCII muestran un aumento general de la concentración de los compuestos carotenoides totales con la maduración, excepto para limón donde a un aumento en la concentración corresponde una disminución en el contenido absoluto. De todos modos las variaciones estacionales son bastante irregulares.

En cuanto a las variaciones estacionales de la relación (ácido cítrico/compuestos carotenoides totales)/10 (TABLAS 105, 106 y 107, y GRAFICO XCIII) se observa en general que la misma tiende a caer con el curso de la estación, exceptuándose el jugo de limón, donde hay un leve aumento.

En las TABLAS 111, 112 y 113 figura el análisis estadístico. Los coeficientes de correlación con el ácido cítrico y el GRAFICO XCIV indican una relación inversa en todos los casos, con una dependencia mayor en naranja y menor en pomelo.

TABLA 90Absorbancia de soluciones de β -caroteno a 436 m μ . Curva patrón

Solu- ción n ^o	ml.sol.b ₁ (0,1000 mg% de β - -caroteno)	ml.sol.b ₆ (0,0100 mg% de β - -caroteno)	ml.sol.b ₁₁ (0,0010 mg% de β - -caroteno)	ml.de sol- vente	Concentra- ción (mg% de β -ca- roteno)	Absorban- cia a 436 m μ .
b ₁	10	—	—	—	0,1000	0,297
b ₂	8	—	—	2	0,0800	0,240
b ₃	6	—	—	4	0,0600	0,180
b ₄	4	—	—	6	0,0400	0,123
b ₅	2	—	—	8	0,0200	0,063
b ₆	10	—	—	90	0,0100	0,029
b ₇	—	8	—	2	0,0080	0,024
b ₈	—	6	—	4	0,0060	0,018
b ₉	—	4	—	6	0,0040	0,013
b ₁₀	—	2	—	8	0,0020	0,006
b ₁₁	—	10	—	90	0,0010	0,002
b ₁₂	—	—	8	2	0,0008	0,001
b ₁₃	—	—	6	4	0,0006	0,000
b ₁₄	—	—	4	6	0,0004	0,000
b ₁₅	—	—	2	8	0,0002	0,000
b ₁₆	—	—	1	9	0,0001	0,000

TABLA 91

Absorbancia a 436 m μ de la solución de
Cr₂O₇K₂ de 36 mg% en agua destilada

Tubo n ^o	1	2	3	4	5	\bar{x}
Absorbancia a 436 m μ	0,806	0,806	0,806	0,804	0,807	0,806

TABLA 92

Recuperación del β -caroteno agregado a los jugos

Mues- tra n ^o	Conc. de la mues- tra (%)	ml.de sol.b ₆ (0,0100 mg% de β -carot.) agregados	mg.de β -ca rot./100 ml de sol.de la muestra al 5% agre- gados.	Absor- bancia a 436 m μ	mg.de β -ca rot./100 ml de sol.de la muestra al 5% ha- llados.	Incremento de β -carote- no. (mg/100 ml.de sol. de la mues- tra al 5%.	Recupe- ración %
L-a	5,00	—	—	0,023	0,0076	—	—
"	5,00	10,00	0,0100	0,052	0,0172	0,0096	96,0
"	5,00	2,00	0,0020	0,029	0,0096	0,0020	100,0
L-b	5,00	—	—	0,030	0,0099	—	—
"	5,00	10,00	0,0100	0,061	0,0201	0,0102	102,0
"	5,00	2,00	0,0020	0,036	0,0119	0,0020	100,0
N-a	5,00	—	—	0,020	0,0066	—	—
"	5,00	10,00	0,0100	0,044	0,0158	0,0092	92,0
"	5,00	2,00	0,0020	0,026	0,0086	0,0020	100,0
N-b	5,00	—	—	0,048	0,0158	—	—
"	5,00	10,00	0,0100	0,078	0,0257	0,0099	99,0
"	5,00	2,00	0,0020	0,053	0,0175	0,0017	85,0
P-a	5,00	—	—	0,022	0,0073	—	—
"	5,00	10,00	0,0100	0,052	0,0172	0,0099	99,0
"	5,00	2,00	0,0020	0,028	0,0092	0,0019	95,0
P-b	5,00	—	—	0,016	0,0053	—	—
"	5,00	10,00	0,0100	0,046	0,0149	0,0096	96,0
"	5,00	2,00	0,0020	0,023	0,0076	0,0021	105,0

TABLA 93

Determinación de compuestos carotenoides totales (como β -caroteno) en jugo de limón

Mues- tra n°	Fe cha.	Conc. %	Abs.a 436 m μ	β -carot. (mg/ /100 ml. jugo)	Mues- tra n°	Fe cha.	Conc. %	Abs.a 436 m μ	β -carot. (mg/ /100 ml. jugo)
1	1a/ III	5,00	0,015	0,10	31	2a/ V	5,00	0,016	0,10
2	"	5,00	0,020	0,13	32	"	5,00	0,033	0,22
3	"	5,00	0,019	0,12	33	"	5,00	0,023	0,15
4	"	5,00	0,023	0,15	34	1a/ VI	5,00	0,030	0,20
5	"	5,00	0,018	0,12	35	"	5,00	0,032	0,21
6	2a/ III	5,00	0,020	0,13	36	"	5,00	0,017	0,12
7	"	5,00	0,023	0,15	37	"	5,00	0,016	0,11
8	"	5,00	0,022	0,14	38	"	5,00	0,022	0,11
9	"	5,00	0,020	0,13	39	2a/ VI	5,00	0,016	0,11
10	1a/ IV	5,00	0,023	0,15	40	"	5,00	0,020	0,13
11	"	5,00	0,023	0,15	41	"	5,00	0,022	0,14
12	"	5,00	0,030	0,20	42	"	5,00	0,017	0,11
13	"	5,00	0,034	0,22	43	"	5,00	0,020	0,13
14	"	5,00	0,030	0,20	44	"	5,00	0,019	0,13
15	"	5,00	0,016	0,11	45	"	5,00	0,016	0,11
16	"	5,00	0,030	0,20	46	1a/ VII	5,00	0,018	0,12
17	2a/ IV	5,00	0,023	0,15	47	"	5,00	0,019	0,13
18	"	5,00	0,023	0,15	48	"	5,00	0,021	0,14
19	"	5,00	0,028	0,18	49	"	5,00	0,022	0,14
20	"	5,00	0,025	0,16	50	"	5,00	0,020	0,13
21	"	5,00	0,030	0,20	51	2a/ VII	5,00	0,016	0,11
22	"	5,00	0,026	0,17	52	"	5,00	0,022	0,14
23	"	5,00	0,025	0,16	53	"	5,00	0,019	0,13
24	"	5,00	0,032	0,21	54	"	5,00	0,017	0,11
25	1a/ V	5,00	0,030	0,20	55	1a/ VIII	5,00	0,017	0,11
26	"	5,00	0,027	0,18	56	"	5,00	0,021	0,14
27	"	5,00	0,016	0,11	57	"	5,00	0,020	0,13
28	"	5,00	0,029	0,19	58	"	5,00	0,020	0,13
29	"	5,00	0,025	0,16	59	"	5,00	0,020	0,13
30	2a/ V	5,00	0,031	0,20					

TABLA 94

Determinación de compuestos carotenoides totales (como β -caroteno) en jugo de naranja

Mues- tra n°	Fe cha.	Conc. %	Abs.a 436 m μ	β -carot.(mg/ /100 ml.jugo)	Mues- tra n°	Fe cha.	Conc. %	Abs.a 436 m μ	β -carot.(mg/ /100 ml.jugo)
1	1a/ III	5,00	0,032	0,21	32	1a/ VI	5,00	0,030	0,20
2	"	5,00	0,066	0,44	33	"	5,00	0,030	0,20
3	"	5,00	0,030	0,20	34	"	5,00	0,034	0,22
4	"	5,00	0,041	0,27	35	"	5,00	0,054	0,36
5	"	5,00	0,035	0,23	36	"	5,00	0,048	0,32
6	2a/ III	5,00	0,030	0,20	37	2a/ VI	5,00	0,075	0,49
7	"	5,00	0,053	0,35	38	"	5,00	0,061	0,40
8	"	5,00	0,048	0,32	39	"	5,00	0,076	0,50
9	"	5,00	0,032	0,21	40	"	5,00	0,040	0,26
10	"	5,00	0,031	0,20	41	"	5,00	0,052	0,34
11	"	5,00	0,029	0,19	42	"	5,00	0,037	0,24
12	"	5,00	0,020	0,13	43	1a/ VII	5,00	0,056	0,37
13	1a/ IV	5,00	0,015	0,10	44	"	5,00	0,050	0,33
14	"	5,00	0,020	0,13	45	"	5,00	0,072	0,47
15	"	5,00	0,020	0,13	46	"	5,00	0,050	0,33
16	"	5,00	0,059	0,39	47	"	5,00	0,048	0,32
17	2a/ IV	5,00	0,020	0,13	48	"	5,00	0,039	0,26
18	"	5,00	0,020	0,13	49	2a/ VII	5,00	0,076	0,50
19	"	5,00	0,034	0,22	50	"	5,00	0,041	0,27
20	"	5,00	0,030	0,20	51	"	5,00	0,036	0,24
21	"	5,00	0,033	0,22	52	"	5,00	0,048	0,32
22	1a/ V	5,00	0,031	0,20	53	"	5,00	0,059	0,39
23	"	5,00	0,029	0,19	54	"	5,00	0,036	0,24
24	"	5,00	0,047	0,31	55	1a/ VIII	5,00	0,030	0,20
25	"	5,00	0,039	0,26	56	"	5,00	0,030	0,20
26	2a/ V	5,00	0,029	0,19	57	"	5,00	0,036	0,24
27	"	5,00	0,058	0,38	58	"	5,00	0,052	0,34
28	"	5,00	0,078	0,51	59	"	5,00	0,048	0,32
29	"	5,00	0,056	0,37	60	"	5,00	0,026	0,17
30	"	5,00	0,035	0,23	61	"	5,00	0,050	0,33
31	1a/ VI	5,00	0,030	0,20	62	"	5,00	0,038	0,25

Tabla 95

Determinación de compuestos carotenoides totales (como β -caroteno) en jugo de pomelo

Mues- tra n°	Fe cha.	Conc. %	Abs.a 436 m μ	β -carot. (mg/ /100 ml. jugo)	Mues- tra n°	Fe cha.	Conc. %	Abs.a 436 m μ	β -carot. (mg/ /100 ml. jugo)
1	1a/ III	5,00	0,016	0,11	29	1a/ VI	5,00	0,016	0,11
2	"	5,00	0,016	0,08	30	"	5,00	0,019	0,13
3	2a/ III	5,00	0,035	0,23	31	"	5,00	0,012	0,08
4	"	5,00	0,022	0,14	32	2a/ VI	5,00	0,016	0,11
5	"	5,00	0,014	0,09	33	"	5,00	0,021	0,14
6	"	5,00	0,017	0,11	34	"	5,00	0,015	0,10
7	1a/ IV	5,00	0,011	0,07	35	"	5,00	0,014	0,09
8	"	5,00	0,010	0,07	36	"	5,00	0,015	0,10
9	"	5,00	0,014	0,09	37	1a/ VII	5,00	0,015	0,10
10	"	5,00	0,011	0,07	38	"	5,00	0,016	0,11
11	"	5,00	0,003	0,02	39	"	5,00	0,016	0,10
12	2a/ IV	5,00	0,005	0,03	40	"	5,00	0,015	0,10
13	"	5,00	0,004	0,03	41	"	5,00	0,019	0,13
14	"	5,00	0,013	0,09	42	"	5,00	0,017	0,11
15	"	5,00	0,009	0,06	43	2a/ VII	5,00	0,016	0,10
16	1a/ V	5,00	0,010	0,07	44	"	5,00	0,016	0,10
17	"	5,00	0,005	0,03	45	"	5,00	0,017	0,11
18	"	5,00	0,007	0,05	46	"	5,00	0,015	0,10
19	"	5,00	0,003	0,02	47	"	5,00	0,017	0,11
20	"	5,00	0,005	0,03	48	"	5,00	0,018	0,12
21	2a/ V	5,00	0,007	0,05	49	1a/ VIII	5,00	0,018	0,12
22	"	5,00	0,016	0,08	50	"	5,00	0,016	0,10
23	"	5,00	0,006	0,04	51	"	5,00	0,014	0,09
24	"	5,00	0,006	0,04	52	"	5,00	0,020	0,13
25	1a/ VI	5,00	0,010	0,07	53	"	5,00	0,015	0,10
26	"	5,00	0,009	0,06	54	"	5,00	0,014	0,09
27	"	5,00	0,013	0,08	55	"	5,00	0,014	0,09
28	"	5,00	0,015	0,10	56	"	5,00	0,016	0,11

TABLA 96

Compuestos carotenoides totales (como β -caroteno) referidos a 10⁰ Briz del jugo de lino

Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mg. de β -caro- teno/100 ml	Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mg. de β -caro- teno/100 ml.
1	1a/III	0,11	31	2a/V	0,30
2	"	0,15	32	"	0,31
3	"	0,14	33	"	0,25
4	"	0,17	34	1a/VI	0,28
5	"	0,14	35	"	0,27
6	2a/III	0,15	36	"	0,15
7	"	0,18	37	"	0,13
8	"	0,16	38	"	0,21
9	"	0,15	39	"	0,14
10	1a/IV	0,17	40	2a/VI	0,18
11	"	0,17	41	"	0,20
12	"	0,20	42	"	0,15
13	"	0,26	43	"	0,19
14	"	0,21	44	"	0,16
15	"	0,12	45	"	0,15
16	"	0,25	46	1a/VII	0,16
17	2a/IV	0,17	47	"	0,17
18	"	0,17	48	"	0,19
19	"	0,22	49	"	0,18
20	"	0,20	50	"	0,18
21	"	0,24	51	2a/VII	0,15
22	"	0,22	52	"	0,21
23	"	0,21	53	"	0,17
24	"	0,27	54	"	0,16
25	1a/V	0,25	55	1a/VIII	0,16
26	"	0,23	56	"	0,20
27	"	0,13	57	"	0,18
28	"	0,26	58	"	0,19
29	"	0,25	59	"	0,19
30	2a/V	0,26			

Compuestos carotenoides totales (como β -caroteno) referidos a 10² Brix del jugo de naranja

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	mg. de β -caro- teno/100 ml.	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	mg. de β -caro- teno/100 ml.
1	1a/III	0,22	32	1a/VI	0,19
2	"	0,51	33	"	0,17
3	"	0,23	34	"	0,21
4	"	0,30	35	"	0,32
5	"	0,25	36	"	0,31
6	2a/III	0,23	37	2a/VI	0,50
7	"	0,40	38	"	0,36
8	"	0,34	39	"	0,50
9	"	0,22	40	"	0,25
10	"	0,21	41	"	0,32
11	"	0,20	42	"	0,23
12	"	0,14	43	1a/VII	0,34
13	1a/IV	0,10	44	"	0,29
14	"	0,14	45	"	0,43
15	"	0,14	46	"	0,28
16	"	0,40	47	"	0,29
17	"	0,13	48	"	0,22
18	"	0,14	49	2a/VII	0,43
19	"	0,25	50	"	0,24
20	"	0,20	51	"	0,24
21	"	0,23	52	"	0,9
22	"	0,21	53	"	0,35
23	"	0,20	54	"	0,22
24	"	0,32	55	1a/VIII	0,17
25	"	0,27	56	"	0,18
26	"	0,21	57	"	0,22
27	"	0,37	58	"	0,31
28	"	0,49	59	"	0,28
29	"	0,38	60	"	0,16
30	"	0,21	61	"	0,29
31	1a/VI	0,17	62	"	0,23

TABLA 98

Compuestos carotenoides totales (como β -caroteno) referidos a 10² Brix del jugo de pomelo

Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mg.de β -caro- teno/100 ml.	Mues- tra n ^o	Fecha (quincenas)	mg.de β -caro- teno/100 ml.
1	1a/III	0,16	29	1a/VI	0,11
2	"	0,12	30	"	0,13
3	2a/III	0,24	31	"	0,09
4	"	0,20	32	2a/VI	0,11
5	"	0,13	33	"	0,12
6	"	0,13	34	"	0,10
7	1a/IV	0,10	35	"	0,09
8	"	0,10	36	"	0,11
9	"	0,12	37	1a/VII	0,09
10	"	0,09	38	"	0,09
11	"	0,03	39	"	0,09
12	2a/IV	0,04	40	"	0,09
13	"	0,03	41	"	0,13
14	"	0,12	42	"	0,13
15	"	0,07	43	2a/VII	0,12
16	1a/V	0,08	44	"	0,10
17	"	0,05	45	"	0,10
18	"	0,05	46	"	0,11
19	"	0,02	47	"	0,12
20	"	0,03	48	"	0,14
21	2a/V	0,05	49	1a/VII	0,11
22	"	0,09	50	"	0,09
23	"	0,04	51	"	0,08
24	"	0,04	52	"	0,13
25	1a/VI	0,07	53	"	0,10
26	"	0,06	54	"	0,09
27	"	0,09	55	"	0,09
28	"	0,11	56	"	0,11

TABLA 99

Límites y promedios quincenales de
los compuestos carotenoides totales
de jugo de linón

Quincena	Nº de muestras	β -caroteno (mg/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a/III	5	0,10	0,15	0,13
2a/III	4	0,13	0,15	0,14
1a/IV	7	0,11	0,22	0,18
2a/IV	8	0,15	0,21	0,18
1a/V	5	0,11	0,20	0,17
2a/V	4	0,11	0,22	0,17
1a/VI	6	0,11	0,21	0,15
2a/VI	6	0,11	0,15	0,13
1a/VII	5	0,12	0,15	0,13
2a/VII	4	0,11	0,15	0,12
1a/VIII	5	0,11	0,14	0,13

TABLA 100

Límites y promedios quincenales de
los compuestos carotenoides totales de
jugo de naranja

Quincena	NO de muestras	β -caroteno (mg/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	5	0,20	0,44	0,23
2a/III	7	0,13	0,35	0,23
1a/IV	4	0,10	0,39	0,19
2a/IV	5	0,13	0,22	0,18
1a/V	4	0,19	0,31	0,24
2a/V	5	0,19	0,52	0,34
1a/VI	6	0,20	0,36	0,25
2a/VI	6	0,24	0,50	0,38
1a/VII	6	0,26	0,48	0,35
2a/VII	6	0,24	0,50	0,34
1a/VIII	8	0,20	0,35	0,26

TABLA 101

Límites y promedios quincenales de
los compuestos carotenoides totales
de jugo de pomelo

Quincena	N° de muestras	β -caroteno (mg/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	2	0,08	0,11	0,09
2a/III	4	0,09	0,23	0,15
1a/IV	5	0,02	0,09	0,05
2a/IV	4	0,05	0,09	0,05
1a/V	5	0,02	0,07	0,04
2a/V	4	0,04	0,08	0,05
1a/VI	7	0,05	0,13	0,09
2a/VI	5	0,10	0,14	0,11
1a/VII	6	0,10	0,13	0,11
2a/VII	6	0,10	0,12	0,11
1a/VIII	8	0,09	0,13	0,11

TABLA 102

Límites y promedios quincenales de
los compuestos carotenoides totales referidos a 10² Brix
del jugo de limón

Quincena	Nº de muestras	β -caroteno (mg/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	5	0,11	0,17	0,14
2a/III	4	0,15	0,18	0,16
1a/IV	7	0,12	0,26	0,20
2a/IV	8	0,17	0,27	0,21
1a/V	5	0,13	0,26	0,22
2a/V	4	0,25	0,31	0,28
1a/VI	6	0,14	0,28	0,20
2a/VI	6	0,15	0,20	0,17
1a/VII	5	0,16	0,19	0,17
2a/VII	4	0,15	0,21	0,17
1a/VIII	5	0,15	0,20	0,18

TABLA 103

Límites y promedios quincenales de
los compuestos carotenoides totales referidos a 10° Brix
del jugo de naranja

Quincena	N° de muestras	β -caroteno (mg/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	5	0,22	0,51	0,31
2a/III	7	0,14	0,40	0,25
1a/IV	4	0,10	0,40	0,19
2a/IV	5	0,13	0,25	0,24
1a/V	4	0,30	0,32	0,25
2a/V	5	0,21	0,49	0,34
1a/VI	6	0,17	0,32	0,20
2a/VI	6	0,23	0,50	0,36
1a/VII	6	0,22	0,43	0,31
2a/VII	6	0,22	0,43	0,29
1a/VIII	8	0,16	0,31	0,22

TABLA 104

Límites y promedios quincenales de
los compuestos carotenoides totales referidos a 10² Brix
del jugo de pomelo

Quincena	Nº de muestras	β-caroteno (mg/100 ml)		
		Mínimo	Máximo	\bar{X}
1a/III	2	0,12	0,16	0,14
2a/III	4	0,13	0,24	0,14
1a/IV	5	0,03	0,12	0,09
2a/IV	4	0,03	0,12	0,07
1a/V	5	0,02	0,08	0,05
2a/V	4	0,04	0,09	0,05
1a/VI	7	0,06	0,13	0,09
2a/VI	5	0,09	0,12	0,11
1a/VII	6	0,09	0,13	0,10
2a/VII	6	0,10	0,14	0,11
1a/VIII	8	0,08	0,13	0,10

TABLA 105Razón (ácido cítrico/carotenoides totales)/10, del jugo de limón

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/CT 10	Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/CT 10
1	1a/III	79,51	31	2a/V	81,23
2	"	61,75	32	"	36,78
3	"	73,44	33	"	60,70
4	"	57,42	34	1a/VI	44,58
5	"	73,58	35	"	43,07
6	2a/III	66,55	36	"	81,31
7	"	60,42	37	"	87,82
8	"	54,46	38	"	61,21
9	"	59,74	39	"	89,75
10	1a/IV	61,61	40	2a/VI	72,96
11	"	66,00	41	"	65,33
12	"	46,22	42	"	88,19
13	"	42,16	43	"	74,60
14	"	40,02	44	"	69,58
15	"	83,84	45	"	90,11
16	"	44,64	46	1a/VII	78,75
17	2a/IV	62,47	47	"	75,41
18	"	60,70	48	"	70,25
19	"	47,57	49	"	54,32
20	"	58,74	50	"	67,06
21	"	41,79	51	2a/VI	91,60
22	"	54,21	52	"	66,40
23	"	51,07	53	"	57,82
24	"	43,42	54	"	67,07
25	1a/V	47,68	55	1a/VIII	80,84
26	"	50,82	56	"	72,54
27	"	77,55	57	"	61,85
28	"	49,31	58	"	76,07
29	"	52,05	59	"	58,90
30	"	44,12			

TABLA 106Razón: (ácido cítrico/carotenoides totales)/10, del jugo de naranja

<u>Mues- tra n°</u>	<u>Fecha (quincenas)</u>	<u>AC/CT 10</u>	<u>Mues- tra n°</u>	<u>Fecha (quincenas)</u>	<u>AC/CT 10</u>
1	1a/III	13,26	32	1a/VI	10,60
2	"	5,78	33	"	10,12
3	"	10,85	34	"	10,07
4	"	10,21	35	"	5,36
5	"	11,62	36	"	5,73
6	2a/III	11,48	37	2a/VI	3,67
7	"	7,36	38	"	5,13
8	"	9,19	39	"	4,66
9	"	11,46	40	"	7,64
10	"	11,48	41	"	5,89
11	"	14,71	42	"	8,54
12	"	19,29	43	1a/VII	4,81
13	1a/IV	23,13	44	"	5,58
14	"	22,23	45	"	3,16
15	"	16,31	46	"	6,57
16	"	6,63	47	"	5,74
17	2a/IV	20,11	48	"	8,02
18	"	17,46	49	2a/VII	4,78
19	"	9,94	50	"	7,82
20	"	12,60	51	"	7,61
21	"	10,22	52	"	5,66
22	1a/V	11,73	53	"	4,76
23	"	12,84	54	"	7,23
24	"	7,53	55	1a/VIII	10,56
25	"	8,31	56	"	9,78
26	2a/V	11,32	57	"	7,14
27	"	5,47	58	"	5,18
28	"	4,07	59	"	5,43
29	"	4,68	60	"	10,35
30	"	8,76	61	"	6,36
31	1a/VI	11,09	62	"	8,33

TABLA 107

Razón: (ácido cítrico/carotenoides totales-)/10, del jugo de pomelo

Mues- tra n°	Fecha (quincenas)	AC/CT 10	Mues- tra n°	Fecha (quincena)	AC/CT 10
1	1a/III	34,40	29	1a/VI	31,91
2	"	43,91	30	"	29,79
3	2a/III	18,21	31	"	44,56
4	"	24,10	32	2a/VI	34,58
5	"	47,12	33	"	28,92
6	"	36,87	34	"	28,92
7	1a/IV	51,67	35	"	33,32
8	"	50,03	36	"	29,83
9	"	40,42	37	1a/VII	31,61
10	"	55,03	38	"	32,42
11	"	177,85	39	"	35,12
12	2a/IV	123,86	40	"	30,91
13	"	125,30	41	"	24,05
14	"	40,52	42	"	26,40
15	"	68,47	43	2a/VII	26,89
16	1a/V	54,67	44	"	27,41
17	"	155,06	45	"	35,45
18	"	65,56	46	"	28,61
19	"	178,70	47	"	26,42
20	"	134,96	48	"	23,84
21	2a/V	77,42	49	1a/VIII	25,22
22	"	45,76	50	"	28,74
23	"	85,80	51	"	40,11
24	"	93,70	52	"	23,90
25	1a/VI	50,22	53	"	30,49
26	"	59,96	54	"	35,71
27	"	45,72	55	"	32,64
28	"	32,03	56	"	26,37

TABLA 108

Límites y promedios quincenales de la razón (AC/CT)/10, de jugo de limón

Quincena	N° de muestras	(AC/CT)/10		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	5	57,42	79,51	69,54
2a/III	4	54,46	69,74	62,79
1a/IV	7	40,02	83,48	54,87
2a/IV	8	41,79	62,47	52,50
1a/V	5	47,68	77,55	55,48
2a/V	4	36,78	81,23	55,70
1a/VI	6	43,07	89,75	68,12
2a/VI	6	65,33	90,11	76,79
1a/VII	5	54,32	78,75	69,16
2a/VII	4	57,82	91,60	70,72
1a/VIII	5	58,20	80,84	70,04

TABLA 109Límites y promedios quincenales de la razón (AC/CT)/10, de jugo de naranja

Quincena	Nº de muestras	(AC/CT)/10		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	5	5,78	13,26	10,34
2a/III	7	7,36	19,29	12,14
1a/IV	4	6,63	23,13	17,08
2a/IV	5	9,94	20,11	14,07
1a/V	4	7,53	12,84	10,10
2a/V	5	4,07	11,32	6,86
1a/VI	6	5,36	11,09	8,83
2a/VI	6	3,67	8,54	5,92
1a/VII	6	3,16	8,02	5,65
2a/VII	6	4,78	7,82	6,31
1a/VIII	8	5,18	10,56	7,89

TABLA 110

Límites y promedios quincenales de la razón (AC/CT)/10, del jugo de pomelo

Quincena	Nº de muestras	(AC/CT)/10		
		Mínimo	Máximo	\bar{x}
1a/III	2	34,40	43,91	39,16
2a/III	4	18,21	43,12	30,57
1a/IV	5	40,42	177,85	75,00
2a/IV	4	40,52	125,30	89,53
1a/V	5	54,67	178,70	109,59
2a/V	4	45,76	93,70	75,67
1a/VI	7	29,79	59,96	42,01
2a/VI	5	28,92	34,58	33,15
1a/VII	6	24,05	31,61	30,08
2a/VII	6	23,84	35,45	33,72
1a/VIII	8	25,22	40,11	30,45

TABLA 111

Datos estadísticos correspondientes a la det.de carotenoides totales en jugo de limón

	\bar{x}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
Carot.totales	0,15	± 0,03	0,12 a 0,18	0,09 a 0,21	20,00	- 0,101
(AC/CT)/10	64,16	± 8,23	55,93 a 72,39	47,70 a 80,62	12,82	

TABLA 112

Datos estadísticos correspondientes a la det.de carotenoides totales en jugo de naranja

	\bar{x}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
Carot.totales	0,28	± 0,10	0,18 a 0,38	0,08 a 0,48	35,72	- 0,267
(AC/CT)/10	9,55	± 3,66	5,89 a 13,21	2,23 a 16,87	38,64	

TABLA 113

Datos estadísticos correspondientes a la det.de carotenoides totales en jugo de pomelo

	\bar{x}	S	Intervalo de confianza		CV (%)	r
			V			
			68,3%	95,5%		
Carot.totales	0,09	± 0,03	0,06 a 0,12	0,03 a 0,15	33,33	- 0,076
(AC/CT)/10	53,52	± 21,77	31,75 a 74,29	9,98 a 97,06	40,67	

GRAFICO XC

Curva de absorción a 436 m μ del β -caroteno

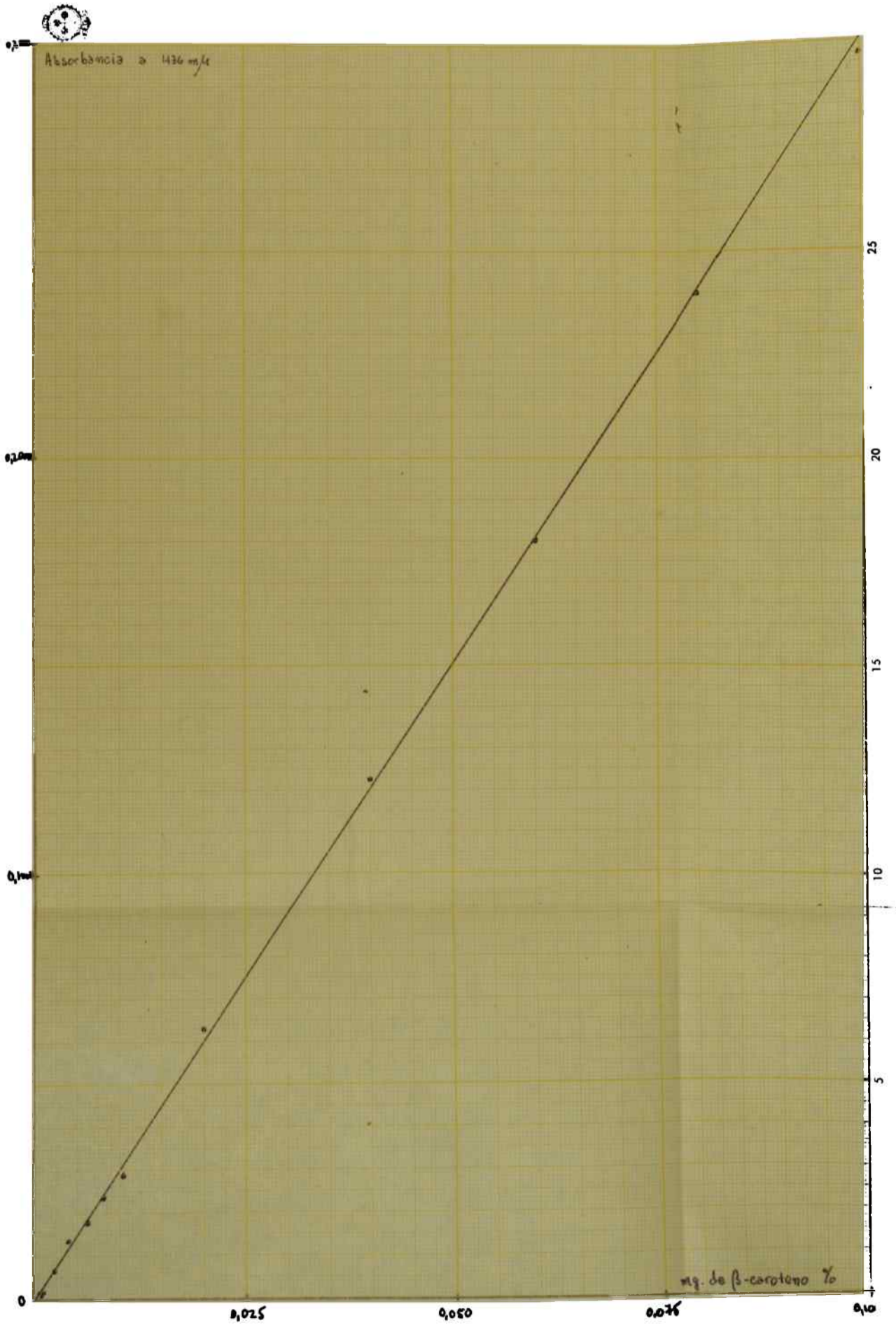


GRAFICO XCI

Variaciones estacionales del contenido de compuestos carotenoides totales

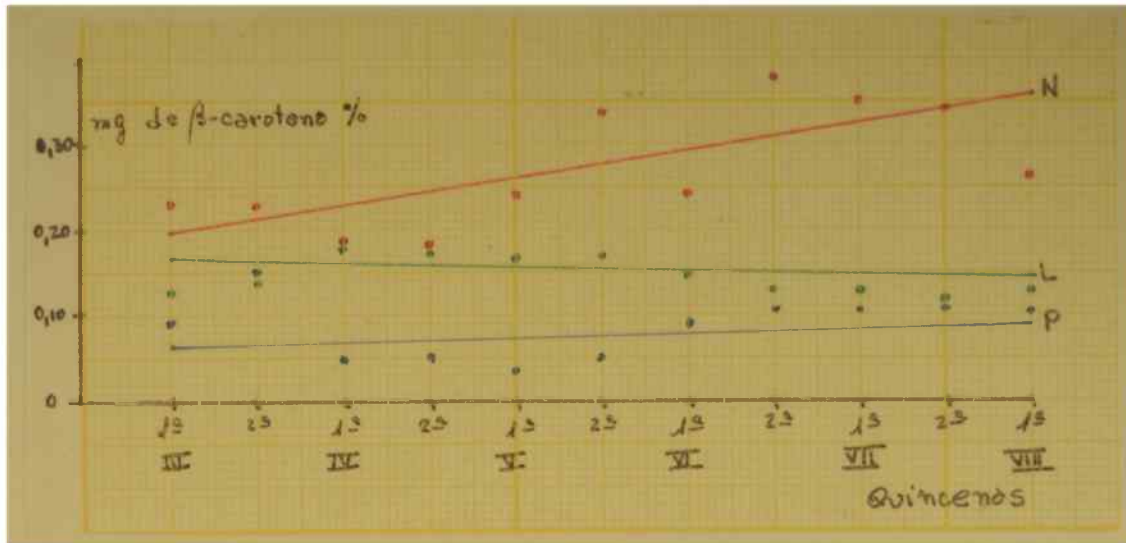


GRAFICO XCII

Variaciones estacionales del contenido de compuestos carotenoides totales referidos a 10° Brix de los jugos

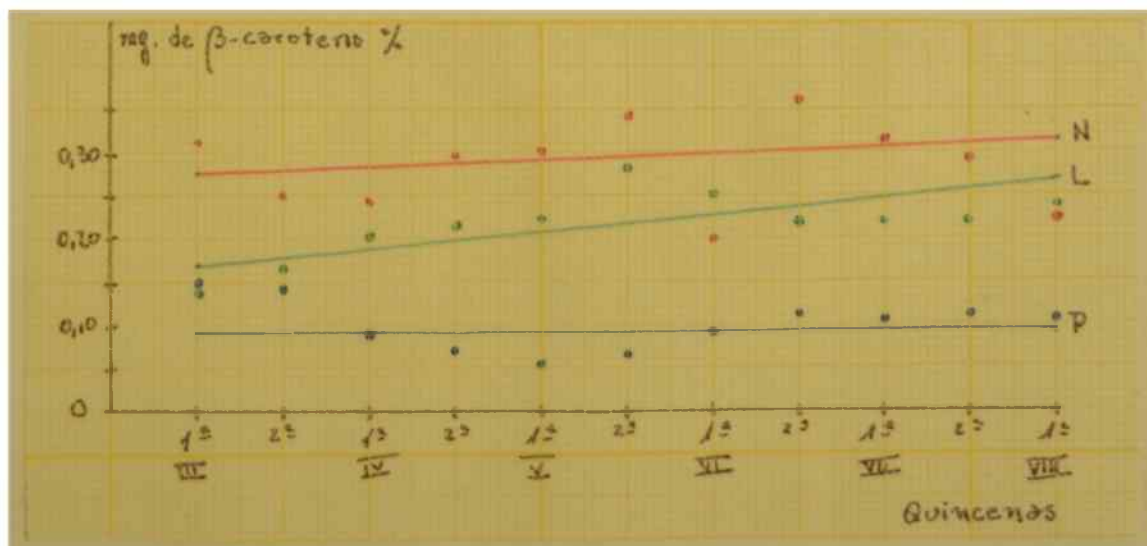


GRAFICO XCIII

Variaciones estacionales de la razón: (ácido cítrico/carotenoides totales)/10

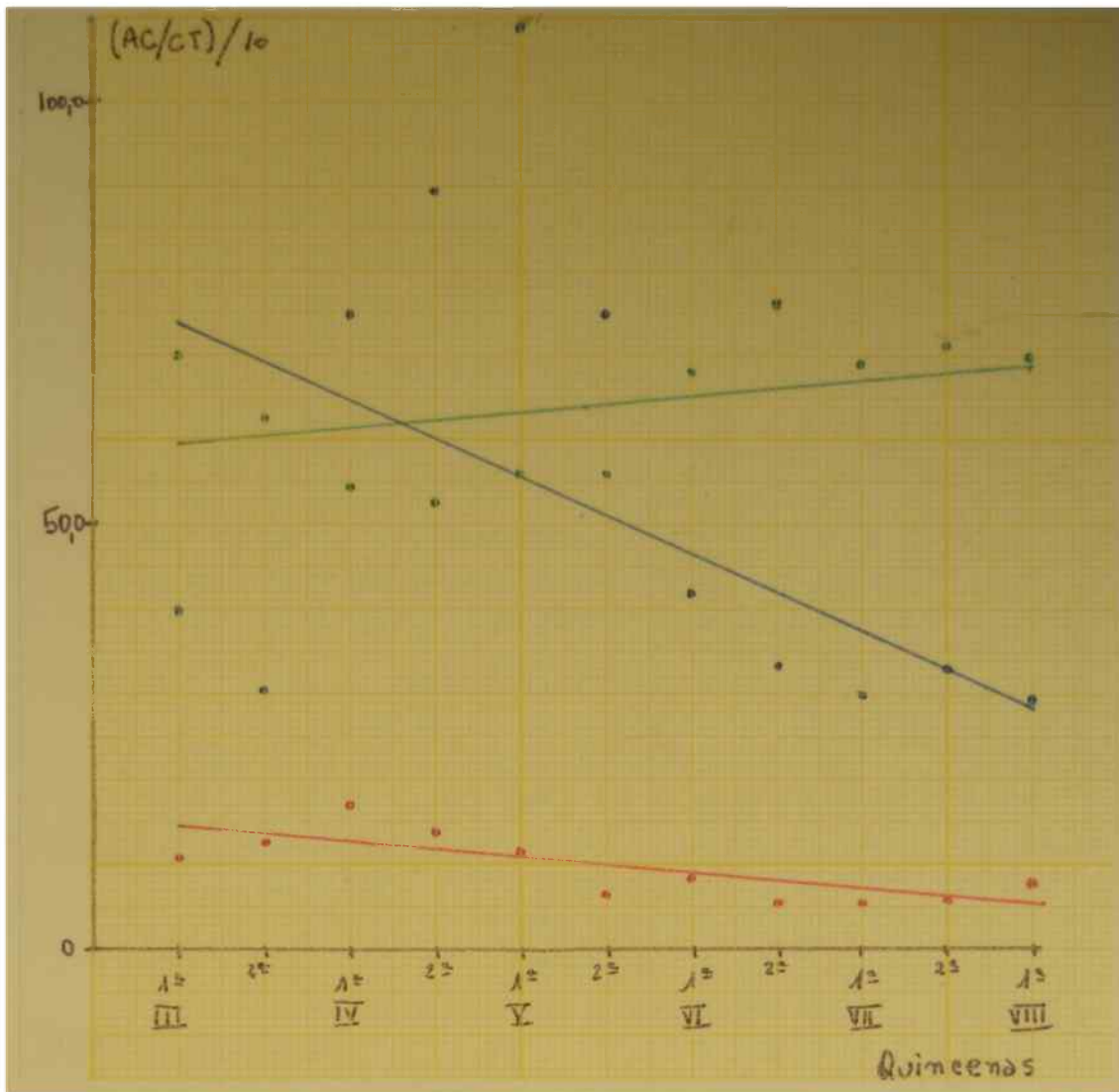
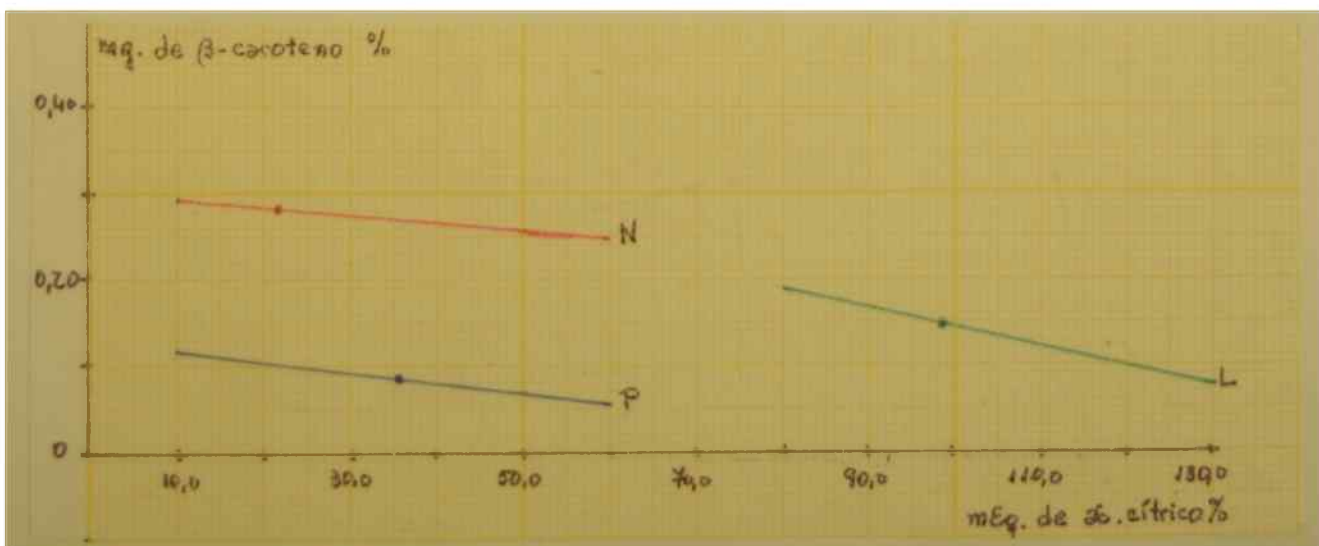


GRAFICO XCIV

Relación entre los contenidos de carotenoides totales y de ácido cítrico



Del GRAFICO XC se puede deducir que las soluciones de beta caroteno responden a la ley de Lambert-Béer, en las condiciones del trabajo.

Se intentó construir una curva patrón utilizando soluciones de distinta concentración de dicromato de potasio, pero se comprobó que si bien es más cómodo trabajar con estas soluciones acuosas, las mismas no siguen las leyes de la colorimetría en las concentraciones requeridas, por lo que se adoptó el factor de conversión para efectuar los cálculos.

Los porcentajes de recuperación del beta caroteno agregado a los jugos indican que el método es viable para los fines que se persiguen.

En el jugo de limón se verifica un aumento de la concentración de compuestos carotenoides que corresponde a una disminución en su valor absoluto con el correr de la estación, y esto se debe a la dilución experimentada con la maduración.

En general, dada la irregularidad de las variaciones estacionales de estos compuestos, no conviene tomar esta determinación aisladamente como índice de maduración de los frutos, aunque esto no influye mucho en la ecuación regresiva final que permite caracterizar los jugos cítricos; no obstante, la dispersión total de los valores no es muy grande.

Por otra parte, debido a las variaciones estacionales bastante amplias de la relación (ácido cítrico/compuestos carotenoides totales)/10, no conviene tomarla aisladamente para decidir el grado de madurez de los frutos; tampoco es muy importante como patrón para caracterizar los jugos.

VII - ANÁLISIS MULTIPLE REGRESIVO DE LOS DATOS OBTENIDOS

Rolle y Vandercook (12) profundizan la caracterización del jugo de limón de California-Arizona sometiendo los valores del contenido de ácido málico, aminoácidos totales y polifenólicos totales hallados en las muestras, a un programa de análisis múltiple regresivo, basado en el acceso matemático utilizado por Mittler para productos crudos de tomate (13), debiendo efectuarse todas las determinaciones sobre la misma muestra.

El resultado del análisis matemático de los datos es una ecuación que, para el jugo de limón de California-Arizona y limitada por el número y dispersión de los valores de las variables utilizadas, toma la forma:

$$AC = 36,54 + 12,04 AA + 2,71 AM + 30,06 PT$$

donde:

AC: valor del ácido cítrico calculado;

AA: contenido de aminoácidos totales determinado por análisis;

AM: contenido de ácido málico determinado por análisis;

PT: contenido de polifenólicos totales determinado por análisis.

Todas las variables se expresan en mEq/100 ml de jugo, excepto polifenólicos totales en los que la concentración queda expresada en unidades de absorbancia.

Lifshitz y col. (67) siguiendo el procedimiento anterior encuentran que para el jugo de limón de Israel la ecuación adopta la siguiente forma:

$$AC = 61,16 + 1,74 AA + 6,97 AM - 25,24 PT$$

De este modo, si la acidez total titulable de un jugo de limón determinada experimentalmente difiere de la calculada por la fórmula anterior en un cierto porcentaje resultante de la evaluación estadística de los datos, que para Rolle y Vandercook es de 19,1 mEq/100 ml, debe considerarse que el jugo se encuentra adicionado de ácido cítrico. Es decir, que

este método permite revelar, en el jugo de limón de California-Arizona, un incremento aproximado de 20 por ciento de ácido cítrico sobre el valor calculado.

Así, el examen de las variaciones combinadas de aminoácidos totales, ácido málico y polifenólicos totales dan un mejor valor para el ácido cítrico teórico que el dado por el examen de cada una de las variables por sí solas.

La validez de la ecuación no parece ser influenciada por los métodos de extracción del jugo, presencia de antifermentativos, tiempo de almacenamiento del fruto o del jugo, etc. (15).

En este trabajo se incorporó una variable más para el análisis múltiple regresivo: el contenido de compuestos carotenoides totales expresados como mg de beta caroteno/100 ml de jugo.

Se utilizó un acceso matemático consistente en un programa de análisis múltiple regresivo, empleando rutinas del paquete de subrutinas científicas de P L 1 de IBM, por medio del que se relacionó los contenidos de los constituyentes determinados en los jugos, con el de ácido cítrico, para obtener las ecuaciones regresivas.

Las TABLAS 114, 115 y 116 muestran un resumen de todas las determinaciones efectuadas en cada muestra, que luego se sometieron al análisis múltiple regresivo.

En las TABLAS 117, 118 y 119 se dan los valores promedio y la desviación típica de cada determinación, y en la TABLA 120, los coeficientes de correlación entre los distintos componentes determinados.

A través del análisis de regresión múltiple se llegó a las siguientes ecuaciones:

a-para jugo de limón:

$$AC = 105,48 - 3,09 AM + 4,63 AA - 20,71 PT - 27,99 CT$$

b-para jugo de naranja:

$$AC = 4,05 + 10,21 AM - 1,34 AA + 13,65 PT - 4,65 CT$$

•-para jugo de pomelo:

$$AC = 16,82 + 6,76 AM - 0,06 AA - 2,95 PT - 1,68 CT$$

donde CT representa el contenido de compuestos carotenoides totales determinado experimentalmente. Las dimensiones son mEq/100 ml de jugo para los contenidos de ácido cítrico, ácido málico y aminoácidos totales; unidades de absorbancia para polifenólicos totales, y mg de beta caroteno/100 ml de jugo para carotenoides totales.

Los errores, los coeficientes de correlación (r) y los coeficientes de determinación (r^2) de las ecuaciones pueden verse en la TABLA 121, donde también figura el valor de una constante que se obtiene dividiendo el error por el coeficiente de determinación en cada ecuación, y que indica los límites aceptables del jugo.

La comparación entre los valores hallados experimentalmente y los calculados resolviendo las ecuaciones regresivas pueden observarse en las TABLAS 122, 123 y 124.

Análisis del jugo de limón

Muestra nº	Fecha (quincenas)	Ac. cítri- co (mEq/ /100 ml)	Ac. máli- co (mEq/ /100 ml)	Aminoác. to- tales (mEq/ /100 ml)	Polifenóli- cos tot. A ₄₃₆ m μ	Carot. tot. (mg β -caro- teno/100 ml)
1	1a/III	79,51	3,99	2,38	0,34	0,10
2	"	80,26	4,85	1,63	0,40	0,13
3	"	90,53	4,16	1,94	0,36	0,12
4	"	86,33	4,71	2,16	0,37	0,15
5	"	88,31	4,23	1,73	0,35	0,12
6	2a/III	86,52	4,47	2,01	0,38	0,13
7	"	90,73	4,80	1,64	0,26	0,15
8	"	81,69	4,10	1,88	0,29	0,14
9	"	90,16	4,17	1,98	0,35	0,13
10	1a/IV	92,42	3,99	1,98	0,25	0,15
11	"	99,01	4,16	1,96	0,36	0,15
12	"	92,48	4,63	1,67	0,29	0,20
13	"	92,76	3,60	1,80	0,27	0,22
14	"	80,04	4,59	2,43	0,26	0,20
15	"	91,83	3,98	2,02	0,24	0,11
16	"	89,29	4,71	2,03	0,29	0,20
17	2a/IV	93,71	4,01	1,99	0,35	0,15
18	"	91,06	4,20	1,99	0,29	0,15
19	"	90,40	3,96	2,02	0,37	0,18
20	"	99,86	4,17	1,92	0,25	0,16
21	"	83,58	4,68	1,86	0,37	0,20
22	"	92,16	3,90	1,89	0,23	0,17
23	"	86,81	3,91	1,91	0,27	0,16
24	"	91,19	4,01	1,90	0,25	0,21
25	1a/V	95,36	4,19	1,90	0,28	0,20
26	"	91,48	3,83	1,94	0,25	0,18
27	"	85,31	3,99	1,97	0,28	0,11
28	"	93,69	3,92	1,73	0,27	0,19
29	"	88,49	4,11	1,87	0,26	0,16
30	2a/V	92,66	4,13	1,92	0,28	0,20

TABLA 114 (cont.)

Nuestra n°	Fecha (quinodnas)	Ac. Cítri- co (mEq/ /100 ml)	Ac. máli- co (mEq/ /100 ml)	Aminoácido. to- tales (mEq/ /100 ml)	Polifenoli- cos tot. (A ₄₃₆ m/l)	Carot. tot. (mg β-carot- eno/100 ml)
31	2a/V	89,36	4,21	1,99	0,26	0,10
32	"	80,94	3,86	2,12	0,31	0,22
33	"	91,06	3,98	1,88	0,25	0,15
34	1a/VI	89,17	3,93	2,01	0,21	0,20
35	"	90,48	4,08	1,99	0,26	0,21
36	"	97,58	4,09	1,93	0,31	0,12
37	"	96,61	3,96	2,25	0,30	0,11
38	"	91,82	3,99	1,94	0,34	0,14
39	"	98,73	3,91	1,94	0,36	0,11
40	2a/VI	94,85	3,96	1,88	0,41	0,13
41	"	98,00	3,80	1,92	0,60	0,14
42	"	97,01	3,96	1,98	0,40	0,11
43	"	96,98	3,89	1,91	0,29	0,13
44	"	90,46	3,92	2,06	0,32	0,13
45	"	99,13	3,81	1,92	0,29	0,11
46	1a/VII	94,51	3,76	1,95	0,32	0,12
47	"	98,04	3,69	1,95	0,49	0,13
48	"	98,36	3,77	2,10	0,27	0,14
49	"	81,48	3,82	1,29	0,56	0,14
50	"	87,19	3,60	1,59	0,31	0,13
51	2a/VII	100,76	3,68	1,71	0,27	0,11
52	"	99,61	3,90	1,99	0,38	0,14
53	"	75,17	3,71	1,21	0,57	0,13
54	"	80,49	3,74	1,85	0,25	0,11
55	1a/VIII	97,01	3,84	1,90	0,29	0,11
56	"	101,56	4,01	1,86	0,37	0,14
57	"	80,41	2,98	1,78	0,56	0,13
58	"	98,90	3,96	1,97	0,27	0,13
59	"	76,57	3,52	1,39	0,62	0,13

Análisis del jugo de naranja

Nuestra n	Fecha (quincenas)	Ac. citri- co (mEq/ /100 ml)	Ac. máli- co (mEq/ /100 ml)	Aminoácido. to- tales (mEq/ /100 ml)	Polifenóli- cos tot. (A ₄₃₆ m/l)	Carot. tot. (mg β-carot- eno/100 ml)
1	1a/III	27,84	2,26	1,95	0,69	0,21
2	"	25,40	2,51	1,89	0,48	0,44
3	"	21,69	2,57	1,69	0,59	0,20
4	"	27,57	2,41	1,74	0,47	0,27
5	"	26,72	2,39	1,88	0,66	0,23
6	2a/III	22,98	1,98	1,62	0,56	0,20
7	"	25,76	2,50	1,91	0,49	0,35
8	"	29,41	2,58	1,65	0,44	0,32
9	"	29,06	2,52	1,93	0,66	0,21
10	"	24,10	2,36	1,64	0,52	0,20
11	"	27,96	2,19	1,96	0,58	0,19
12	"	25,18	2,19	1,93	0,53	0,13
13	1a/IV	23,13	2,45	1,74	0,68	0,10
14	"	28,92	2,33	1,83	0,53	0,13
15	"	24,21	2,00	1,55	0,51	0,13
16	"	24,58	2,38	1,49	0,64	0,39
17	2a/IV	26,14	2,21	1,62	0,50	0,13
18	"	22,70	2,49	1,55	0,47	0,13
19	"	21,87	2,35	1,90	0,61	0,22
20	"	25,20	2,41	1,96	0,53	0,20
21	"	22,48	2,38	1,78	0,48	0,22
22	1a/V	24,71	2,29	1,63	0,56	0,20
23	"	20,41	2,20	1,75	0,57	0,19
24	"	23,35	2,24	1,56	0,44	0,31
25	"	21,60	2,20	1,51	0,51	0,26
26	2a/V	21,81	2,13	1,85	0,46	0,19
27	"	20,73	2,19	1,60	0,46	0,38
28	"	21,20	2,31	1,57	0,46	0,51
29	"	17,35	2,34	1,83	0,41	0,37
30	"	20,14	2,27	1,83	0,40	0,23
31	1a/VI	22,17	2,29	1,54	0,48	0,20

Muestra n°	Fecha (quincenas)	Ac. citri- co (mEq/ /100 ml)	Ac. máli- co (mEq/ /100 ml)	Aminoác. to- tales (mEq/ /100 ml)	Polifenóli- cos tot. (A436 m/)	Carot. tot. (mg β-caroteno/ 100 ml)
32	1a/VI	21,20	2,22	1,96	0,42	0,20
33	"	20,24	2,30	1,54	0,44	0,20
34	"	22,17	2,09	1,64	0,40	0,22
35	"	19,28	2,16	2,12	0,42	0,36
36	"	17,35	2,08	1,85	0,43	0,32
37	2a/VI	18,32	2,26	1,96	0,45	0,49
38	"	20,52	2,21	1,76	0,46	0,40
39	"	23,31	2,26	1,91	0,48	0,50
40	"	19,85	2,13	1,57	0,41	0,26
41	"	20,04	2,19	1,75	0,40	0,34
42	"	20,50	2,19	1,49	0,47	0,24
43	1a/VII	17,78	2,04	1,56	0,40	0,37
44	"	18,42	2,11	1,48	0,46	0,33
45	"	17,15	2,07	1,39	0,41	0,47
46	"	21,67	2,19	1,65	0,39	0,33
47	"	18,35	2,20	1,85	0,47	0,32
48	"	20,86	2,20	1,88	0,43	0,26
49	2a/VII	23,91	2,31	1,52	0,41	0,50
50	"	21,13	2,15	1,41	0,37	0,27
51	"	18,26	2,03	1,62	0,38	0,24
52	"	18,12	2,10	1,61	0,44	0,32
53	"	18,58	2,08	1,52	0,39	0,39
54	"	17,36	2,17	1,86	0,41	0,24
55	1a/VIII	21,11	2,20	1,95	0,40	0,20
56	"	19,56	2,11	1,77	0,44	0,20
57	"	17,23	2,16	2,09	0,45	0,24
58	"	17,62	2,13	1,97	0,46	0,34
59	"	17,35	2,09	2,15	0,40	0,32
60	"	17,59	2,12	1,80	0,32	0,17
61	"	20,99	2,15	1,57	0,50	0,33
62	"	20,84	2,13	1,88	0,51	0,25

TABLA 116

Análisis del jugo de pomelo

Muestra n°	Fecha (quincenas)	Ac. cítri co (mEq/ /100 ml)	Ac. máli co (mEq/ /100 ml)	Aminoácido tales (mEq/ /100 ml)	Polifenóli cos tot. (A ₄₃₅ m _μ)	Caret. tot. (mg β-care teno/100 ml)
1	1a/III	37,84	3,48	2,21	0,94	0,11
2	"	35,13	3,31	1,89	0,65	0,08
3	2a/III	41,93	3,55	2,22	0,83	0,23
4	"	36,15	3,09	2,07	0,75	0,14
5	"	38,81	3,17	2,19	0,91	0,09
6	"	40,56	3,49	2,21	0,80	0,11
7	1a/IV	36,17	3,36	1,96	0,64	0,07
8	"	35,02	3,28	2,09	0,71	0,07
9	"	36,38	3,23	2,13	0,90	0,09
10	"	38,52	3,41	2,12	0,68	0,07
11	"	35,57	3,12	2,05	0,72	0,02
12	2a/IV	37,16	3,20	1,86	0,89	0,03
13	"	37,59	3,20	1,79	0,66	0,03
14	"	36,47	3,26	2,01	0,70	0,09
15	"	41,08	3,55	1,92	0,77	0,06
16	1a/V	38,26	3,52	1,96	0,89	0,07
17	"	36,52	3,40	1,85	0,61	0,03
18	"	32,78	3,41	1,83	0,82	0,05
19	"	33,74	3,38	1,94	0,64	0,02
20	"	40,49	3,26	1,83	0,80	0,03
21	2a/V	38,71	3,32	1,89	0,92	0,05
22	"	36,61	3,19	2,03	0,74	0,08
23	"	34,32	2,98	1,97	0,65	0,04
24	"	37,48	3,27	2,18	0,89	0,04
25	1a/VI	35,16	3,05	2,12	0,65	0,07
26	"	35,95	3,31	2,20	0,77	0,06
27	"	36,58	3,29	1,87	0,70	0,08
28	"	32,03	3,11	1,91	0,82	0,10

TABLA 116 (cont.)

Muestra n°	Fecha (quincenas)	Ac. nítri co (mEq/ /100 ml)	Ac. máli co (mEq/ /100 ml)	Aminoác. to tales (mEq/ /100 ml)	Polifenóli cos tot. (A ₄₃₆ m μ)	Carot. tot. (mg β -caro teno/100 ml)
29	1a/VI	35,41	3,16	2,02	0,76	0,11
30	"	38,73	3,40	1,89	0,76	0,13
31	"	33,65	3,16	2,15	0,69	0,08
32	2a/VI	38,04	3,00	1,97	0,91	0,11
33	"	40,49	3,25	1,90	1,08	0,14
34	"	28,92	2,76	1,93	0,99	0,10
35	"	29,99	2,91	2,00	1,01	0,09
36	"	29,83	3,08	1,93	1,11	0,10
37	1a/VII	31,61	3,14	2,14	1,15	0,10
38	"	35,66	3,12	1,99	0,96	0,11
39	"	35,12	3,19	2,17	0,93	0,10
40	"	30,91	2,58	2,01	1,08	0,10
41	"	31,26	2,96	1,89	1,02	0,13
42	"	29,04	2,71	1,97	1,09	0,11
43	2a/VII	29,58	3,05	2,12	0,99	0,10
44	"	30,16	2,58	1,96	1,09	0,10
45	"	39,00	3,10	1,98	1,05	0,11
46	"	28,61	2,50	2,19	1,09	0,10
47	"	29,07	2,66	1,86	1,00	0,11
48	"	28,61	2,47	2,18	1,06	0,12
49	1a/VIII	30,27	3,05	2,20	0,97	0,12
50	"	31,62	2,93	2,01	0,92	0,10
51	"	36,10	3,11	2,11	1,06	0,09
52	"	31,08	2,48	2,08	1,06	0,13
53	"	30,49	1,79	1,89	0,97	0,10
54	"	32,14	2,36	1,94	1,00	0,09
55	"	29,38	2,41	1,90	0,93	0,09
56	"	29,01	1,99	1,96	1,10	0,11

TABLA 117

Valores promedio para 59 muestras de jugo de limón

Componente	Promedio	Desviación típica
Acido cítrico	90,84	± 6,61
Acido málico	4,03	± 0,33
Aminoácidos totales	1,90	± 0,21
Polifenólicos totales	0,33	± 0,09
Carotenoides totales	0,15	± 0,03

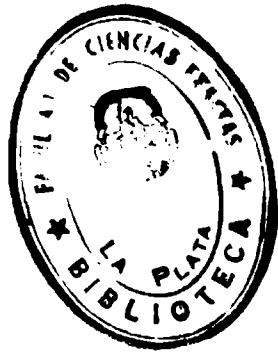


TABLA 118

Valores promedio para 62 muestras de jugo de naranja

Componente	Promedio	Desviación típica
Acido cítrico	21,71	$\pm 3,23$
Acido málico	2,24	$\pm 0,14$
Aminoácidos totales	1,74	$\pm 0,19$
Polifenólicos totales	0,48	$\pm 0,08$
Carotenoideos totales	0,28	$\pm 0,10$

TABLA 119

Valores promedio para 56 muestras de jugo de pomelo

Componente	Promedio	Desviación típica
Acido cítrico	34,59	± 3,81
Acido málico	3,06	± 0,38
Aminoácidos totales	2,01	± 0,12
Polifenólicos totales	0,88	± 0,15
Carotenoides totales	0,09	± 0,03

COEFICIENTES DE CORRELACION

1-Jugo de limón

	AC	AM	AA	PT	CT
AC	1	-0,077	0,239	-0,278	-0,101
AM		1	0,201	-0,290	0,249
AA			1	-0,451	0,051
PT				1	-0,258
CT					1

2-Jugo de naranja

	AC	AM	AA	PT	CT
AC	1	0,601	0,040	0,580	-0,267
AM		1	0,124	0,449	-0,042
AA			1	0,134	-0,108
PT				1	-0,324
CT					1

3-Jugo de pomelo

	AC	AM	AA	PT	CT
AC	1	0,741	0,039	-0,490	-0,076
AM		1	0,101	-0,562	-0,043
AA			1	0,128	0,265
PT				1	0,015
CT					1

AC: ácido cítrico
 AM: ácido málico
 AA: aminoácidos totales
 PT: polifenólicos totales
 CT: carotenoides totales.

TABLA 121

Muestra:	Limón	Naranja	Pomelo
Error de la ecuación (e)	± 6,34 mEq/100 ml.	± 2,35 mEq/100 ml.	± 2,62 mEq/100 ml.
Coef. de correlación (r)	0,650	0,710	0,749
Coef. de determinación (r ²)	0,423	0,504	0,561
e/r ²	± 14,99 mEq/100 ml.	± 4,66 mEq/100 ml.	± 4,67 mEq/100 ml.

Comparación entre el ácido cítrico titulado y el calculado, en jugo de limón

Mues tra n°	Titulado (mEq/ /100 ml)	Calculado (mEq/ /100 ml)	Diferencias (mEq/ /100 ml)	Mues tra n°	Titulado (mEq/ /100 ml)	Calculado (mEq/ /100 ml)	Diferencias (mEq/ /100 ml)
1	79,51	94,26	14,75	31	89,36	93,32	3,96
2	80,26	86,08	5,82	32	80,94	90,85	9,91
3	90,53	90,78	0,25	33	91,06	92,37	1,31
4	86,33	89,03	2,70	34	89,17	92,63	3,46
5	88,31	89,90	1,59	35	90,48	90,75	0,27
6	86,52	89,49	2,97	36	97,58	92,07	-5,51
7	90,73	88,58	-2,15	37	96,61	94,46	-2,15
8	81,69	91,52	9,83	38	91,82	91,04	-0,78
9	90,16	90,88	0,72	39	98,73	92,00	-6,73
10	92,42	92,79	0,37	40	94,85	89,74	-5,11
11	99,01	89,89	-9,12	41	98,00	86,15	-11,85
12	92,48	87,40	-5,08	42	97,01	91,04	-5,97
13	92,76	90,85	-1,91	43	96,98	92,67	-4,31
14	80,04	91,60	11,56	44	90,46	92,72	2,26
15	91,83	94,66	2,83	45	99,13	93,63	-5,50
16	89,29	88,84	-0,45	46	94,51	92,96	-1,55
17	93,71	90,80	-2,91	47	98,04	89,34	-8,70
18	91,06	91,52	0,46	48	98,36	93,97	-4,39
19	90,40	89,76	-0,64	49	81,48	83,93	2,45
20	99,86	91,63	-8,23	50	87,19	91,59	4,40
21	83,58	86,43	2,85	51	100,76	93,49	-7,27
22	92,16	92,52	0,36	52	99,61	90,78	-8,83
23	86,81	92,06	5,25	53	75,17	84,32	9,15
24	91,19	90,74	-0,45	54	80,49	94,08	13,59
25	95,36	89,97	-5,39	55	97,01	93,15	-3,86
26	91,48	92,37	0,89	56	101,56	90,07	-11,49
27	85,31	93,57	8,26	57	80,41	89,12	8,71
28	93,69	90,50	-3,19	58	98,90	93,14	-5,76
29	88,49	91,42	2,93	59	76,57	84,57	8,00
30	92,66	90,01	-2,65				

Comparación entre el ácido cítrico titulado y el calculado, en jugo de naranja

Mues tra nº	Titulado (mEq/ /100 ml)	Calculado (mEq/ /100 ml)	Diferencias (mEq/ /100 ml)	Mues tra nº	Titulado (mEq/ /100 ml)	Calculado (mEq/ /100 ml)	Diferencias (mEq/ /100 ml)
1	27,84	24,83	-3,01	32	21,20	20,82	-0,38
2	25,40	23,65	-1,75	33	20,24	22,52	2,28
3	21,69	26,04	4,35	34	22,17	19,52	-2,65
4	27,57	23,35	-4,22	35	19,28	19,25	-0,03
5	26,72	25,75	-0,97	36	17,35	19,13	1,78
6	22,98	20,74	-2,24	37	18,32	20,28	1,96
7	25,76	23,96	-1,80	38	20,52	20,55	0,03
8	29,41	24,88	-4,53	39	23,31	20,64	-2,67
9	25,06	27,10	2,04	40	19,85	19,97	0,12
10	24,10	24,04	-0,06	41	20,04	19,81	-0,23
11	27,96	23,75	-4,21	42	20,50	21,56	1,06
12	25,18	22,42	-2,76	43	17,78	18,44	0,66
13	23,13	27,41	4,28	44	18,42	20,30	1,88
14	28,92	24,86	-4,06	45	16,15	18,65	1,50
15	21,21	20,61	-0,60	46	21,67	19,90	-1,77
16	24,58	25,21	0,63	47	18,35	20,90	2,55
17	26,14	22,62	-3,52	48	20,86	20,63	-0,23
18	22,70	25,07	2,37	49	23,91	20,77	-3,14
19	21,87	24,65	2,78	50	21,13	19,77	-1,36
20	25,20	24,20	-1,00	51	18,26	18,66	0,40
21	22,48	23,39	0,91	52	18,12	19,79	1,67
22	24,71	23,79	-0,92	53	18,58	18,66	0,08
23	20,41	23,00	2,59	54	17,36	20,06	2,70
24	23,35	21,31	-2,04	55	21,11	20,29	-0,82
25	21,60	22,11	0,51	56	19,56	20,28	0,72
26	21,81	20,69	-1,12	57	17,23	20,29	3,06
27	20,73	20,69	-0,04	58	17,62	19,72	2,10
28	21,20	21,39	0,19	59	17,35	18,37	1,02
29	17,35	21,35	4,00	60	17,59	18,75	1,16
30	20,14	21,04	0,90	61	20,99	21,10	0,11
31	22,17	22,98	0,81	62	20,84	20,97	0,13

Comparación entre el ácido cítrico titulado y el calculado, en jugo de pomelo

Mues tra nº	Titulado (mEq/ /100 ml)	Calculado (mEq/ /100 ml)	Diferencias (mEq/ /100 ml)	Mues tra nº	Titulado (mEq/ /100 ml)	Calculado (mEq/ /100 ml)	Diferencias (mEq/ /100 ml)
1	37,84	37,26	-0,58	29	35,41	35,65	0,24
2	35,13	37,05	1,92	30	38,73	37,23	-1,50
3	41,93	37,84	-4,09	31	33,65	34,68	1,03
4	36,15	35,13	-1,02	32	38,04	34,11	-3,93
5	38,81	35,27	-3,54	33	40,49	36,27	-4,22
6	40,56	37,73	-2,83	34	28,92	32,27	3,35
7	36,17	37,42	1,25	35	29,99	33,23	3,24
8	35,02	36,65	1,63	36	29,83	34,09	4,26
9	36,38	35,71	-0,67	37	31,61	34,35	2,74
10	38,52	37,62	-0,90	38	35,66	34,79	-0,87
11	35,57	35,63	0,06	39	35,12	35,33	0,21
12	37,16	35,65	-1,51	40	30,91	30,79	-0,12
13	37,59	36,37	-1,22	41	31,26	33,50	2,24
14	36,47	36,54	0,07	42	29,04	31,63	2,59
15	41,08	38,32	-2,76	43	29,58	34,21	4,63
16	38,26	37,78	-0,48	44	30,16	30,76	0,60
17	36,52	37,84	1,32	45	39,00	34,39	-4,61
18	32,78	37,27	4,49	46	28,61	30,20	1,59
19	33,74	37,64	3,90	47	29,07	31,55	2,48
20	40,49	36,35	-4,14	48	28,61	30,07	1,46
21	38,71	36,35	-2,36	49	30,27	34,24	3,97
22	36,61	35,95	-0,66	50	31,62	33,61	1,99
23	34,32	34,86	0,54	51	36,10	34,45	-1,65
24	37,48	36,10	-1,38	52	31,08	30,12	-0,96
25	35,16	35,15	-0,01	53	30,49	25,86	-4,63
26	35,95	36,71	0,76	54	32,14	29,55	-2,59
27	36,58	36,75	0,17	55	29,38	30,11	0,73
28	32,03	35,15	3,12	56	29,01	26,74	-2,27

CONCLUSIONES GENERALES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, puede deducirse que un análisis de las variaciones combinadas de ácido málico, aminoácidos totales, polifenólicos totales y carotenoideos totales, dan un mejor valor para el ácido cítrico teórico que el obtenido por el examen aislado de cada una de las variables. Cada constituyente representa una contribución positiva en el análisis, ya que todos los coeficientes de correlación son significativos. De todos modos la contribución no es igual para cada constituyente y se pueden ubicar en orden decreciente de importancia, de la siguiente manera:

- 1°) para jugo de limón: polifenólicos totales, aminoácidos totales, carotenoideos totales y ácido málico;
- 2°) para jugos de naranja y de pomelo: ácido málico, polifenólicos totales, carotenoideos totales y aminoácidos totales;

los componentes que figuran en último término son los que ofrecen menor correlación con el ácido cítrico, es decir, que sus variaciones están asociadas en menor grado con las variaciones del mismo. De todos modos esto no es un obstáculo como para excluirlos de la ecuación regresiva.

Como las diferencias en menos no tienen significación, se puede concluir que un jugo de limón cuyo contenido de ácido cítrico (titulado) supera al valor calculado por la ecuación regresiva en 14,99 mEq./100 ml, escapa a los límites aceptables y por lo tanto se considerará adulterado. En jugo de naranja esto ocurre cuando el contenido de ácido cítrico titulado se halla por encima del valor calculado en 4,66 mEq./100 ml, y en el caso de jugo de pomelo, cuando lo hace en 4,67 mEq./100 ml. El valor de esto resulta del hecho que 14,99, 4,66 y 4,67 son constantes mientras que el ácido cítrico es variable.

De aquí resulta una aplicación directa en el contralor bromatológico de estos jugos, en lo que respecta a su origen y fundamentalmente al descubrimiento de sus posibles adulteraciones o falsificaciones, dada la ausencia de disposiciones legales al respecto, ya que como puede obser-

vase en los artículos del Código Alimentario Argentino, específicamente el art. 1060, se establecen exigencias que pueden ser fácilmente cumplidas con el simple agregado a los jugos de ingredientes extraños de fácil obtención y bajo costo.

Por otra parte, también pueden deducirse conclusiones de índole fisiológica y de interés para la industria cítrica, en particular la determinación del grado de madurez de los frutos, dado que es importante a qué altura de la estación debe efectuarse la recolección para que al llegar a destino el fruto se encuentre en óptimo estado para su manufactura, ya que de ello dependerá la calidad, y en consecuencia la aceptación, del producto a obtener.

Aquí debe señalarse que las determinaciones de: ácido cítrico; sólidos solubles; ácido málico, principalmente ácido málico referido a 10° Brix de los jugos, y las relaciones: (ácido cítrico/ácido málico) y (ácido cítrico/aminoácidos totales), son las que ofrecen una contribución más acentuada para establecer el grado de madurez de los frutos de los que provienen, aunque es conveniente tomarlas en conjunto y no aisladamente.

También se arriba a conclusiones interesantes, tanto desde el punto de vista del contralor bromatológico como desde el de la industria cítrica, a partir de los resultados de las determinaciones de: ácido cítrico; ácido málico referido a 10° Brix de los jugos; relación (ácido cítrico/ácido málico); compuestos polifenólicos totales; relaciones: (absorbancia en el pico A/absorbancia en el pico B) y (ácido cítrico/polifenólicos totales), y en menor grado, carotenoideos totales. En efecto, las mismas son particularmente aptas para la caracterización de los jugos, aptitud que adquiere más importancia en la identificación del de limón, por sus valores más alejados de los restantes. Merecen destacarse en importancia el contenido de compuestos polifenólicos totales y los registros espectrofotométricos en el ultravioleta de los jugos, observándose una forma

de curva y ubicación de los picos característicos, prácticamente constantes y diferentes para cada especie cítrica estudiada.

Esto interesa no sólo para los jugos puros sino también para otros productos manufacturados resultantes de su mezcla con esencias, colorantes, azúcares, aditivos varios, etc., en los que muchas veces el jugo cítrico original se halla enmascarado, o peor aún, ausente o en cantidades inferiores a las declaradas en el producto terminado.

Dejamos para otras investigaciones, sobre todo interesantes para la industria de los cítricos, la determinación de la conductividad eléctrica del fruto antes de ser separado de la planta, lo que quizás podría ser un método rápido para establecer el grado de madurez del mismo (basándose en las modificaciones de los distintos constituyentes que se producen durante el curso de la estación), determinación que sería más exacta que la basada en el color o diámetro del fruto, a la vez que aportaría datos de orientación sobre su calidad.

Este trabajo podría ser complementado con otras determinaciones tales como el análisis cualitativo de los compuestos polifenólicos y carotenoides, ya que si bien existen informaciones al respecto, las mismas no son completas y, por lo tanto, susceptibles de ampliarse por la aplicación de métodos apropiados.

A handwritten signature or set of initials, possibly 'M', written in dark ink. It consists of several loops and a long vertical stroke extending downwards.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Benk, E.; Stein, H.- *Fruchtsaft-Ind.*, 4, 154, 1959 (según Rolle, L.A.; Vandercook, C. E.).
- 2) Money, R. W.; Christian, W. A.- *J. Sci. Food Agr.*, 1, 8, 1950 (según Reuther, W.; Batchelor, L. D.; Webber, H. J.).
- 3) Schremf, A.; Benk, E.- *Untersuch. Lebensm.* II, 39, 1939 (según Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.).
- 4) Stern, L.- *Analyst*, 68, 44, 1943 (según Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.).
- 5) Morgan, R. H.- *Food*, 23, 286, 1954 (según Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.).
- 6) Safina, G.; Cavoli, A. M.- *Conserve e deriv. agrum.*, 8, 75, 1959 (según Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.).
- 7) Stevens, J. W.; Baier, W. E.- *Ind. Eng. Chem.*, 11, 447, 1939 (según Rolle, L.A.; Vandercook, C. E.).
- 8) "Reseña de la adulteración de jugos naturales y concentrados de fruta".- Cananzi, V.- *Riv. Ital. Ess. Prof. Piante Offic. Olii Veg. Sap.* - 40, 459, 1958.
- 9) "Significado de las cenizas alcalinas en los jugos cítricos".- Sinclair, W. E.; Eni, D. M.- *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 47, 119, 1946.
- 10) "Composición del jugo de limón. I. Caracterización del jugo de limón de California-Arizona por su contenido de aminoácidos totales y de ácido l-málico".- Vandercook, C. E.; Rolle, L. A.; Ikeda, R. M.- *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 46, 353, 1963.
- 11) "Composición del jugo de limón. II. Caracterización del jugo de limón de California-Arizona por su contenido de compuestos polifenólicos".- Vandercook, C. E.; Rolle, L. A.- *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 46, 359, 1963.
- 12) "Composición del jugo de limón. III. Caracterización del jugo de limón de California-Arizona por un análisis múltiple regresivo".- Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.- *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 46, 362, 1963.

- 13) Mittler, A.- Food Technol., 16, 22, 1962 (según Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.).
- 14) "Efecto de los conservadores y el almacenamiento sobre los constituyentes usados para caracterizar el jugo de limón".- Vandercook, C. E.; Guerrero, H. C.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 51, 6, 1968.
- 15) Vandercook, C. E.; Rolle, L. A.; Postlmayr, H. L.; Utterberg, E. A.- J. Food Sci., 31, 58, 1966 (según Rolle, L. A.; Vandercook, C. E.).
- 16) "Estudio colaborativo sobre la caracterización del jugo de limón".- Yokoyama, H.- J. Ass. Offic. Agr. Chem., 48, 530, 1965.
- 17) Reuther, W.; Batchelor, L. D.; Webber, H. J.- "The citrus industry", vol. II, 2^a ed., California, 1968.
- 18) "El ácido l-málico de las naranjas rubias de la planicie de Rosarno".- Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.- Riv. Ital. Ess. Prof. Piante Offic. Olii Veg. Sap.- 5, 304, 1973.
- 19) "Fijación del dióxido de carbono en la síntesis de ácidos orgánicos en la oscuridad, y acumulación en las vesículas de los frutos cítricos".- Clark, R. B.; Wallace, A.- Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 47, 119, 1946.
- 20) Clements, R. L.- J. Food Sci., 29, 276, 1969 (según Reuther, W.; Batchelor, L. D.; Webber, H. J.).
- 21) Bogin, E.; Erickson, L. C.- Plant Physiol., 40, 566, 1965 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 22) Scurti, F.; De Plate, G.- Staz. Sperim. Agrarie Ital., 41, 435, 1908 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 23) Nelson, E. K.- Am. Med. J. (nueva serie), 23, 812, 1928 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 24) "Constituyentes ácidos de productos alimenticios. Especial referencia a los ácidos cítrico, málico y tartárico".- Hartmann, B. G.; Hillig, F.- J. Ass. Offic. Agr. Chem., 17, 522, 1934.
- 25) Wolf, J.- Fruchtsaft-Ind., 3, 93, 1958 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 26) Almeida, M. E.- Arquiv. Port. Bioquim., 3, 366, 1965 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).

- 27) Primo, E.; Sanchez, J.; Alberola, J.- Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 3, 349, 1963 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 28) Sanchez, J.; Alberola, J.; García, I.- Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 4, 371, 1964 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 29) "Estudio colaborativo sobre la determinación de ácido l-málico en jugo de limón".- Yokoyama, H.- J. Ass. Offic. Agr. Chem., 49, 621, 1966.
- 30) "Estudio colaborativo de un método polarimétrico para ácido l-málico".- Fernandez Flores, E.; Johnson, A. R.; Elomquist, V. H.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 51, 934, 1968.
- 31) "Los ácidos polibásicos de frutas y productos frutales".- Hartmann, B. G.- J. Ass. Offic. Agr. Chem., 26, 444, 1943.
- 32) "Métodos para determinación de ácido l-málico, utilizando Schizosaccharomyces Pombe".- Peynaud, E.- Compt. Rend., 258, 5542, 1964.
- 33) Gepshtain, A.; Lifshitz, A.- Lebensm. Wiss. u Technol., 3, 115, 1970 (según Di Giacomo, A.; De Leo, M. M.).
- 34) Coe, E. L.- Anal. Biochem. 10, 236, 1965 (según Carel, A. B.).
- 35) "Determinación espectrofotométrica del ácido málico en presencia de ácidos glicólico, glioxílico y diglioxílico".- Carel, A. B.- Anal. Chim. Acta, 57, 317, 1971.
- 36) "Determinación polarimétrica de ácido málico, ácido tartárico, manitol y sorbitol en presencia de otras sustancias ópticamente activas".- Kirsten, W. J.; Nilsson, S. K.- Anal. Chim. Acta, 27, 354, 1962.
- 37) "Separación de hidroxiacidos dicarboxílicos por cromatografía de intercambio iónico y en fase gaseosa".- Martelli, H. L.; Pires, O.- J. Chromatogr., 8, 227, 1962.
- 38) "Separación de ácidos carboxílicos por cromatografía y electroforesis en capa delgada".- Nyagaard, P.- J. Chromatogr., 30, 240, 1967.
- 39) "Cromatografía sobre papel de ácidos alfa cetónicos y di y tricarboxílicos".- Wohnlich, J. J.- Bull. Soc. Chim. Biol., 49, 900, 1967.
- 40) "Método rápido para determinación de ácido málico".- Goodban, A. E.; Stark, J. B.- Anal. Chem., 29, 283, 1957.

- 41) Randerath, K.- "Chromatographie sur couches minces", Paris, 1964.
- 42) "Cromatografía de ácidos carboxílicos sobre capa fina".- Braun, D.; Green, H.- J. Chromatogr., 1, 56, 1962.
- 43) "Handbook of Chemistry and Physics".- 48^a ed.; The Chemical Rubber Co.; Ohio, 1967-68.
- 44) Martin, J.- "Notions de base en mathematiques et statistiques"; 2a. ed. Paris, 1967.
- 45) "Composición química del jugo de naranjas de Florida".- Floyd, K.; Rogers, G.; Harrell, J.; Wilkes, H.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 52, 1150, 1969.
- 46) "Correlación de los valores de varios constituyentes de jugos de naranjas comerciales".- Coffin, D. E.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 51, 1199, 1968.
- 47) "Detección de adulteraciones de jugos de fruta. I. Caracterización del jugo de limón de Israel".- Lifshitz, A.; Stepak, Y.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 54, 1262, 1971.
- 48) "Análisis de esencias de limón" - Sale, J. W.- J. Ass. Offic. Agr. Chem., 36, 112, 1953.
- 49) "Composición química de la esencia de limón. I. Aislamiento de una serie de cumarinas sustituidas".- Stanley, W. L.; Vannier, S. H.- J. Am. Chem. Soc., 79, 3488, 1957.
- 50) Bernhard, R. A.- Nature, 182, 1171, 1958 (según Vandercook, C. E.; Rolle, L. A.).
- 51) "Flavonoides de los citrus. I. Aislamiento de diosmina a partir del limón (Citrus limon)".- Horowitz, R. M.- J. Org. Chem., 21, 1184, 1956.
- 52) "Flavonoides de los citrus. II. Aislamiento de un nuevo flavonol a partir de limones".- Horowitz, R. M.- J. Am. Chem. Soc., 79, 6561, 1960.
- 53) "Compuestos flavonoides de los citrus. III. Aislamiento y estructura del eriodictiol-glucosido".- Horowitz, R. M.; Gentili, B.- J. Am. Chem. Soc., 82, 2803, 1960.
- 54) "Flavonoides de los citrus. IV. Aislamiento de algunos aglucones a partir del limón (Citrus limon)".- Horowitz, R. M.; Gentili, B.- J. Org.

- Chem., 25, 2183, 1960.
- 55) "Flavonoides de los citrus. V. Estructura de limocitrina".- Horowitz, R. M.; Gentili, B.- J. Org. Chem., 26, 2899, 1961.
- 56) Davis, W. B.- Anal. Chem., 19, 476, 1947 (según Vandercook, C.E.; Rolfe, L.A.)
- 57) Horowitz, R. M.; Gentili, B.- Food Research, 24, 757, 1959 (según Vandercook, C. E.; Rolfe, L. A.).
- 58) Braverman, J. B. S.- "Los agrinos y sus derivados", Madrid, 1952.
- 29) "Aplicación de una distribución en contracorriente a los carotenoides del jugo de naranjas Valencia".- Curl, A. L.- J. Agr. Food Chem., 1, 456, 1953.
- 60) "Carotenoides polioxigenados del jugo de naranjas Valencia".- Curl, L.; Bailey, G. F.- J. Agr. Food Chem., 2, 685, 1954.
- 61) "Comparación de los carotenoides de la pulpa y la corteza de naranjas Valencia".- Curl, L.; Bailey, G. F.- J. Agr. Food Chem., 4, 156, 1956.
- 62) "Carotenoides de mandarinas".- Curl, L.; Bailey, G. F.- J. Agr. Food Chem. 5, 605, 1957.
- 63) "Un análisis de la relación entre el reverdecimiento de naranjas Valencia y las temperaturas medias mensuales en California meridional".- Caprio, J. M.- Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 67, 222, 1966.
- 64) "El efecto visual de la nutrición nitrogenada sobre la calidad frutal de naranjas Valencia".- Jones, W. B.; Embleton, T. W.- Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 73, 234, 1959.
- 65) "Influencia de la temperatura en el cambio de color en naranjas Valencia".- Young, L. B.; Erickson, L. C.- Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 78, 197, 1961.
- 66) "Método para determinación de xantofila en alfalfa fresca y fracciones húmedas".- Knuckles, B. E.; Hickoff, E. M.; Kohler, G. O.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 55, 1202, 1972.
- 67) "Detección de adulteraciones de jugos de fruta. II. Comparación de métodos estadísticos".- Lifshitz, A.; Stepak, Y.; Brown, M. B.- J. Ass. Offic. Anal. Chem., 54, 1266, 1971.
- 68) Volk, W.- "Applied statistics for engineers", New York, 1958.



