

FACTORES QUE DETERMINAN LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS

Man y Jones (1997), mencionan que, durante el almacenamiento y distribución, el alimento se expone a una gran gama de condiciones medioambientales. Factores medioambientales como la temperatura, humedad, oxígeno y la luz, que pueden activar varios mecanismos de reacción que pueden llevar a la degradación del alimento. Como consecuencia de estos mecanismos, pueden alterarse alimentos a magnitudes semejantes a la que son rechazados por el consumidor, o pueden causar daños a la persona que los consume. Es por consiguiente indispensable que se entienda bien las deferentes reacciones que causan la deterioración del alimento lo que conlleva a desarrollar procedimientos específicos para la evaluación de la vida útil de los alimentos. Los cambios Químicos, físicos y microbiológicos son las causas principales de deterioración de un alimento.

A. Cambios Físicos

Los cambios físicos son causados por el maltrato de los alimentos durante la cosecha, procesamiento y distribución; estos cambios llevan reducir la vida útil del alimentos. El magullado de las frutas y verduras durante la cosecha y post cosecha son los que inducen al desarrollo de la putrefacción. El aplastado de los alimento deshidratados durante su distribución afecta seriamente su calidad. Las verduras tuberosas y hortalizas pierden agua cuando se mantienen en atmósferas con baja humedad y se marchitan. Los Alimentos secos cuando están en contacto con alta humedad puede absorber humedad y se rehidratan. En el caso de alimentos congelados, a fluctuaciones de temperaturas se destruyen más fácilmente, por ejemplo, las temperaturas fluctuantes causan la recrystalización del helado que tiene a una textura arenosa indeseable. El quemado por congelación es un defecto de la calidad en alimentos congelados a temperaturas fluctuantes. Si las fluctuaciones son mayores y el alimento sufre un cambio de fase entonces hay cambios indeseables más notorios, por ejemplo cambios causados en el descongelado y recongelado del alimentos. Semejantemente, el cambio de fase de la fusión y solidificando de hecho es perjudicial a la calidad de dulces y otro lípidos que contienen productos de confitería.

1. El agua

Xiong y Hernandez (2002), mencionan que reconocidamente la A_w (**actividad de agua**) está en correlación con la proporción del crecimiento microbiano y muchas reacciones degradativas como la hidrólisis enzimática, oxidación, reacción de Millard, pérdida de vitamina, etc., y es un indicador útil de la estabilidad del producto y de la actividad microbiana. Además en alimentos sensibles a la humedad está constituido un parámetro de calidad por lo que conociendo las condiciones de fabricación y almacenamiento es posible predecir la vida útil. Kilcast y Subramaniam(2000), indican que además del concepto de actividad de agua, los recientes adelantos en el área del estado físico de los alimentos han introducido el concepto de **transición vítrea**. La temperatura de la transición vítrea (T_g) es muy importante en la estabilidad de alimentos metaestables amorfos, como las frutas y verduras liofilizadas, porque se conoce para limitar la movilidad molecular y por consiguiente, las reacciones dependientes de la difusión. T_g se ha relacionado a menudo a los diferentes mecanismos de deterioración, como oxidación de lípidos, difusión de compuestos de sabor, pardeamiento no enzimático y textura, para los diferentes tipos de alimentos.

La humedad juega un papel predominante en las propiedades físicas y químicas de los alimentos secos, así como en los mecanismos que controlan su deterioración. La importancia del agua es explicada por los siguientes aspectos:

- Es el solvente más importante para los solutos polares y actúa como un plastificador para los componentes poliméricos;
- Es altamente volátil a condiciones normales del alimento procesado y almacenado y obicuo en la atmósfera. Por consiguiente se requieren medidas extraordinarias si el intercambio de agua (ganancia o pérdida) es controlado.

Algo de agua es indispensable para la actividad biológica de agentes deteriorativos. Generalmente, la velocidad que limita el paso en las reacciones químicas involucra lograr la orientación molecular apropiada o superar algún tipo de barrera de activación. Sin embargo, cuando se restringe la movilidad los contenidos de

humedad bajan o la viscosidad es muy alta, la movilidad translacional, la habilidad del reactante para difundirse a través de un sistema, puede llegar a limitar la velocidad. Estos conceptos con relación al rol del papel del agua en la estabilidad del alimento pueden ser explicados desde el punto de vista tanto una actividad de agua y una teoría de transición vítrea.

2. El oxígeno y el CO₂

Labuza (1999) menciona que la composición de gas es un factor adicional que puede jugar un papel significativo en algunas reacciones de pérdida de calidad. La disponibilidad de oxígeno es muy importante para las reacciones oxidativas y puede afectar la velocidad y el orden de reacción que depende en si son limitados o en exceso. También afecta la velocidad de respiración y la senescencia de los materiales de los vegetales y el crecimiento microbiano que dependen del potencial redox. El empaque al vacío y con nitrógeno se basan en reducir la velocidad de reacciones indeseables limitando la disponibilidad de O₂. Por otro lado, la presencia y cantidades relativas de otros gases, sobre todo del dióxido de carbono, afectan las reacciones biológicas y microbianas de la carne fresca, frutas y verduras. El modo de acción de CO₂ no ha sido completamente estudiado pero se ha relacionado con la aparición de la acidificación superficial. Diferentes productos tienen diferentes niveles óptimos de O₂ - CO₂ - N₂, composición de gas necesarios para una máxima vida útil.

El exceso de CO₂ en muchos casos es perjudicial. Otros gases importantes son el etileno y CO. El empaque en atmósfera controladas/modificadas se basan en estos principios. La selección de un material de empaque con las propiedades de la permeancia deseables, la concentración de gases y la Humedad Relativa dentro del empaque pueden controlarse dentro de los límites permitidos. Los modelos de transporte del gas que incorporan la captación del oxígeno y la generación del CO₂ por el alimento permiten el cálculo de los requisitos de empaque. Desgraciadamente muy pocos, si cualquiera, las películas del polímero satisfacen los requisitos para controles de O₂ y CO₂. Alternativamente, un control activo puede

ejercerse a través del uso de indicadores enzimáticos o químicos, como un nuevo concepto. Estos pueden agregarse en el sistema en forma de sachets o pueden integrarse en el material del empaque.

B. Cambios Químicos

Man y Jones (1997), describen que durante el proceso y almacenamiento de los alimentos, ocurren varios cambios químicos donde están involucrados los componentes internos del alimento y los factores medioambientales externos. Estos cambios pueden causar la deterioración del alimento y pueden reducir la vida útil. Los cambios químicos más importantes son asociados con la acción enzimática, reacciones de oxidación, particularmente oxidación de los lípidos que altera el sabor de muchos alimentos, y el pardeamiento no-enzimático que causa cambios en la apariencia. A temperaturas favorables, como temperatura del ambiente, muchas enzimas reaccionan a velocidades más rápidas que alteran los atributos de calidad de los alimentos. Por ejemplo, las frutas al cortarlas tienden a pardearse rápidamente debido a la reacción de la fenolasa con los electrones de la célula que se liberan al cortar el tejido en presencia de oxígeno.

Enzimas como lipoxigenasa, si no son desnaturalizadas durante el proceso de blanqueado, puede influir en la calidad del alimento incluso a temperaturas subenfriadas. Además de la temperatura, otros factores medioambientales como el oxígeno, el agua y el pH inducen cambios defectuosos en alimentos que son catalizados por enzimas.

La presencia de ácidos grasos insaturados en los alimentos son la primera razón para el desarrollo de la rancidez durante el almacenamiento cuando hay oxígeno disponible. Mientras la pérdida de sabores son notables en los alimentos rancios, la generación de radicales libres durante el proceso de autocatalisis se lleva a cabo otras reacciones indeseables, por ejemplo, la pérdida de vitaminas, alteración de color, y degradación de proteínas.

Las velocidades de oxidación de un lípido son influenciadas por varios factores. La temperatura medioambiental es una variable importante. La presencia de oxígeno

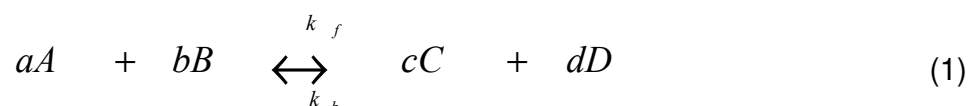
en los alrededores del alimento llevan a aumentar las velocidades de oxidación. Semejantemente, el agua juega un papel importante; la oxidación de los lípidos ocurre más rápido a actividad de agua muy bajas. En la determinación de la vida útil de un alimento que contiene lípidos, es importante conocer los mecanismos y velocidades de reacción. Además de la oxidación del lípido, hay otras reacciones químicas que son inducido por la luz, y otros factores.

C. Deterioro Microbiológico

Los microorganismos constituyen un mecanismo importante por lo cual muchos alimentos, especialmente frescos, pierden su calidad. Esto es porque los microbios son ubicuos en el ambiente, y pueden crecer rápidamente. El principio básico de conservación está en controlarlos o destruirlos. Mucho controles semejantes son empleados como los que se usan para las enzimas: i) Baja temperatura retarda el crecimiento, ii) Alta temperatura para eliminarlos, iii) Remover o disminuir el agua para retardar o impedir su crecimiento, iv) Bajar el pH para retardar o detener su crecimiento agregando ácido o mediante la fermentación, v) Control del nivel de O_2 o CO_2 para controlar su multiplicación, vi) Manipular la composición alimentaria para remover los nutrientes necesarios para los microorganismos.

CINÉTICA DE DETERIORO DE LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS

Singh citado por Man y Jones (1997). indica que la cinética química involucran el estudio de la velocidad y mecanismos por el cuál una especie química se convierte a otro. La velocidad de una reacción química es determinada por la masa de un producto producida o el reactante consumió por unidad de tiempo. En general, las velocidades de reacciones pueden ser determinadas conociendo la concentración de los reactantes o los productos de las reacciones. El mecanismo de una reacción, por otro lado, es más difícil determinar dado que involucra la secuencia de pasos que producen el resultado global. Una forma general del modelo cinético puede obtenerse considerando la reacción química siguiente;



Donde A y B son los reactantes, C y D son los productos, y a, b, c y d son coeficientes estequiométricos para los reactantes y productos, k_f y k_b son constantes de velocidad de reacción hacia adelante y dirigida hacia atrás. La velocidad a que un reactante, por ejemplo el reactante A, los cambios se darían por

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f [A]^\alpha [B]^\beta - k_b [C]^\gamma [D]^\delta \quad (2)$$

Donde [A], [B], [C] son las concentraciones de los reactantes (masa por unidad de volumen) α , β , γ y δ son los órdenes de reacción con respecto a cada producto o reactante, y t es el tiempo. Ecuaciones (1) y (2) es para un caso general, dado que estas ecuaciones son sin solución debido a demasiados parámetros desconocidos, por lo que se deben usar procedimientos simplificados. Por ejemplo, las condiciones de la reacción pueden escogerse tal que hacia adelante o la reacción dirigida hacia atrás es predominante. Si la concentración del reactante B en la Ecuación (1) es muy alta entonces el cambio de la concentración de B es despreciable. Como consecuencia, la constante de velocidad dirigida hacia atrás será considerablemente más pequeña que la

constante de velocidad hacia adelante. Para este caso, la velocidad de reacción puede representarse por

$$- \frac{d[A]}{dt} = k'_{f} [A]^n \quad (3)$$

Donde k'_{f} es la pseudo constante de velocidad hacia adelante, y n es el orden de la reacción. La velocidad de reacción es descrita principalmente por la concentración de una especie. Debido a la naturaleza compleja del alimento, es difícil de determinar los mecanismos reales de las reacciones intermedias que llevan a un cambio particular en la calidad. El siguiente planteamiento es usado comúnmente para el análisis general del cambio de la calidad en los alimentos.

Una expresión general de la velocidad puede escribirse como sigue para un atributo de calidad Q

$$\pm \frac{dQ}{dt} = kQ^n \quad (4)$$

Donde $\pm$ se refiere al valor decreciente o creciente del atributo Q , k es la pseudo constante de velocidad hacia adelante, n es el orden de reacción observado. Se asume que los factores medioambientales como la temperatura, humedad y luz y las concentraciones de otros componentes se mantienen constante.

La Ecuación (4) puede replantearse más específicamente para un atributo de calidad que está disminuyendo con respecto al tiempo y siguiendo un "enésimo" orden de reacción,

$$- \frac{dQ}{dt} = kQ^n \quad (5)$$

Orden de reacción

Labuza (1999), menciona que es sumamente complejo la de reconocer un sistema alimentario con respecto a las pérdidas de calidad que es representada por la pérdida del un factor deseable de calidad A (ejemplo, el sabor) o el aumento de un factor indeseable B (ejemplo, valor de peróxido). Las velocidades de pérdida de A, r_A y de formación de B, r_B , es dado por las ecuaciones siguientes:

$$r_A = \frac{-d[A]}{dt} = k [A]^n \quad (6)$$

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k' [A]^{n'} \quad (7)$$

El factor $[A]$ y $[B]$ pueden medirse como un parámetro químico, físico, microbiológico o sensorial. k y k' son las constantes de velocidad de reacción y n y n' las órdenes de la reacción. De la discusión anterior está claro que las Ecuaciones (6) y (7) no representa los verdaderos mecanismos de la reacción y las órdenes de reacción no son necesariamente verdaderos órdenes de reacción con respecto a las especies A y B sino que representa órdenes aparentes. Las ecuaciones de velocidad que permiten resolver analíticamente la expresión de la concentración de A ó B esta en función del tiempo. La forma de estas funciones para diferentes órdenes de reacción se muestra en Cuadro 1.

CUADRO 1. ECUACIONES PARA LOS PARÁMETROS DE CALIDAD EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA DIFERENTES ORDEN DE REACCIÓN.

Orden de Reacción n	Ecuación para A	Ecuación para B
0	$A_0 - A = kt$	$B - B_0 = kt$
1	$\ln(A_0 / A) = kt$	$\ln(B / B_0) = kt$
$n \neq 1$	$1/A^{n-1} - 1/A_0^{n-1} = (n-1) kt$	$1/B_0^{n-1} - 1/B^{n-1} = (n-1) kt$

Fuente: Taoukis *et al.* (1997).

Para determinar el orden de reacción aparente se asume valores diferentes de n (0, 1 y más) y se prueba con un gráfico o un ajuste lineal a las ecuaciones correspondientes (Cuadro 1) de los datos experimentales. Si el experimento se ha llevado a cabo a por lo menos 50% de conversión y preferentemente 75%, es normalmente fácil determinar qué orden de la reacción da los mejor ajustes, o gráficamente o usando la bondad estadística de criterio del ajuste. El coeficiente de determinación (R^2) de la regresión lineal es en la mayoría de los casos un criterio suficiente. La mayoría de las reacciones del alimento que se han estudiado se ha caracterizado como pseudo-ceros (velocidad constante de deterioración) o primer orden (velocidad exponencial de deterioración).

Una vez que el orden aparente de la reacción de deterioración de la calidad se ha decidido, más allá el análisis estadístico del parámetro k , la constante de velocidad, se requiere, para conseguir una estimación del error en la determinación de k y la vida útil.

Si se usa un método de regresión lineal para estimar los parámetros, el 95% de límites de confianza pueden calcularse usando la distribución de "t Student".

A. Orden cero

Singh citado por Man y Jones (1997), Considera un atributo de calidad Q , que disminuye durante el periodo de almacenamiento mostrado en Figura 3 (línea recta), un examen más íntimo de la ploteo lineal implica que la velocidad de pérdida de un atributo de calidad es constante a lo largo del periodo de almacenamiento y no depende de la concentración de Q . Esta asunción se ha usado ampliamente en la literatura de la ciencia de los alimento. Este ploteo lineal representa una reacción del orden cero y sustituye $n=0$ por consiguiente en la Ecuación (7) se tiene,

$$-\frac{dQ}{dt} = k \quad (8)$$

La Ecuación (8) puede integrarse para obtener

$$Q = Q_0 - kt \quad (9)$$

Donde **Q_o** representa algún valor inicial de un atributo de calidad y **Q** es la cantidad de ese atributo después del tiempo **t**.

Si el final de vida útil, **t_s**, es denotado por el atributo de calidad que alcanza en un cierto nivel, se dice **Q_e**, entonces,

$$Q_e = Q_o - kt_s \quad (10)$$

Por consiguiente, la vida útil, **t_s**, puede calcularse como

$$t_s = \frac{Q_o - Q_e}{k} \quad (11)$$

El uso de la ecuación de velocidad de orden cero (8) es útil describiendo tales reacciones como la degradación enzimática, pardeamiento no-enzimático y la oxidación de lípidos que desarrollan sabores rancios.

B. Primer orden

Considerando la línea no recta de la figura 3 donde un atributo de calidad **Q** disminuye de una manera exponencial con respecto al tiempo de almacenamiento. La velocidad de pérdida de un atributo de calidad es dependiente de la cantidad del atributo de calidad que permanece; esto implica que conforme procede el tiempo y el atributo de calidad disminuye tanto como lo hace la velocidad de reacción. Este ploteo exponencial entre el atributo de calidad y tiempo representa una reacción del primer orden, $n=1$, y la Ecuación (8) se modifica como sigue,

$$-\frac{dQ}{dt} = kQ \quad (12)$$

Integrando se tiene

$$\ln \frac{Q}{Q_o} = -kt \quad (13)$$

Donde **Q** es la cantidad del atributo de calidad dado al tiempo **t**.

Al final de la vida útil, **t_s**, para un cierto nivel final del atributo de calidad, **Q_e** también se puede escribir la Ecuación (13) como

$$\ln \frac{Q_e}{Q_o} = -kt_s \quad (14)$$

o también

$$t_s = \frac{\ln \frac{Q_o}{Q_e}}{k} \quad (15)$$

A veces, es deseable conocer el tiempo por la vida-media de una reacción.

Para obtener el tiempo de vida-media, la Ecuación (15) puede ser modificado sustituyendo $Q_e = 0.5 Q_o$ (Singh, 1996);

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (16)$$

Los tipos de reacciones de deterioración de alimento que muestran pérdidas del primer orden incluyen pérdidas de vitamina y proteína, y crecimiento microbiano.

Analizando datos experimentales en el cambio de la velocidad de un atributo de calidad dado, dos problemas son importantes: Primero, la precisión analítica de del nivel de medición del atributo que afecta el valor obtenido para la velocidad constante.

El segundo problema importante en el análisis cinético es el cambio en las especies reactante observadas. En la Figura 3, se muestran dos ploteos, uno para reacción de orden cero y otro para una reacción del primer orden. En este caso, el intercepto entre el orden cero y la curva del primer orden, se da aproximadamente en un 55% de reducción del atributo de calidad, esto indica que pueden usarse modelos del orden cero o de primer orden para describir el cambio en el atributo. Sin embargo, más allá del 55% de reducción, hay una diferencia considerable en el nivel del atributo de calidad predecido por los modelos de orden cero y de primer orden. Por consiguiente, si los datos experimentales en la velocidad de cambio de un atributo de calidad sólo están disponibles para una reducción menor del 55% en el atributo de calidad, entonces un simple modelo de reacción del orden cero sería suficiente.

Sin embargo, el uso de este modelo para extrapolar más del 55% del cambio puede llevar a errores si el orden de reacción correcta era de primer orden. Por lo que, debe tenerse en cuenta la determinación del orden de reacción.

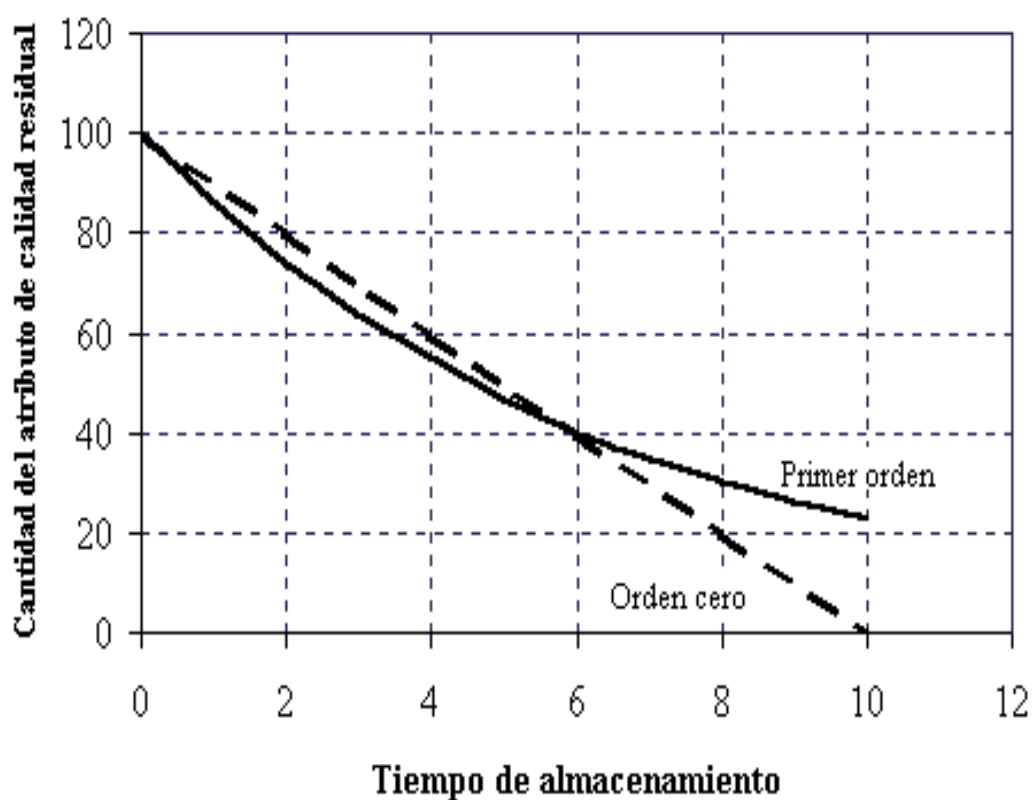


Figura 3. Pérdida del atributo de calidad de un alimento mostrando dos diferentes orden de reacción

La mayoría de las reacciones que muestran pérdidas en la calidad de los alimentos puede ser descrito por cero o primer orden; hay algunos estudios en la literatura que indican el uso de otros órdenes. Una reacción de segundo orden fue usada para describir la degradación de la vitamina C en conserva de alimentos infantiles. Estudiando la captación de oxígeno en oxidación cinética de los lípidos, se encontró una reacción de medio orden con respecto al oxígeno para lípidos relativamente puros. El orden de reacción se incrementa a un primer orden cuando se agregaron antioxidantes.

Efecto de la temperatura en la vida útil de los alimentos; Un factor de distribución

Labuza (1999), explica la importancia de la temperatura en las velocidades de reacción y que esto es reconocido por mucho tiempo.

Generalmente, la velocidad de reacción se incrementa conforme la temperaturas aumenta. El más prevaleciente y ampliamente usado modelo es la relación de Arrhenius, derivado de las leyes termodinámicas así como los principios de la estadística mecánica. La relación de Arrhenius, desarrollada teóricamente para las reacciones químicas moleculares reversibles, ha mostrado experimentalmente sostener empíricamente varios y complejos fenómenos físico químico (ejemplo; viscosidad, difusión, sorción). También se ha mostrado la reacción de pérdida de calidad de un alimento descritas por los modelos cinéticos mencionado para seguir un comportamiento de Arrhenius con la temperatura.

A. La ecuación de Arrhenius

Singh citado por Man y Jones (1997) menciona que la influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción puede ser descrita usando la relación de Arrhenius, como sigue

$$k = k_o e^{\left[-\frac{E_A}{RT} \right]} \quad (17)$$

Donde **k₀** es el factor pre-exponencial, **E_A** es la energía de activación, **R** es la constante de gas ideal, y **T** es la temperatura (escala absoluta).

La dependencia de la temperatura en la velocidad de reacción puede mostrarse gráficamente como en la Figura 4. En un eje semilogarítmico, se tiene un ploteo lineal entre constante de velocidad y la inversa de la temperatura absoluta. La pendiente de la línea recta da la energía de activación. Una pendiente pronunciada implica que la constante de velocidad de reacción está largamente influenciado por un cambio en la temperatura.

Labuza (1996), indica que en términos prácticos significa que si los valores de **k** están disponibles en las diferentes temperaturas y **Ln(k)** se grafica contra la temperatura absoluta recíproca, **1/T**, se obtiene una línea recta con una pendiente de **-E_a/R** (**R=1.987cal/mol**, constante gas universal). Normalmente, la velocidad de reacción está determinada en tres o más temperaturas y **k** se plotea vs. **1/T** en un gráfico semilogarítmico o empleando una regresión lineal ajustada a la Ecuación (17). Un análisis estadístico, similarmente descrito para la determinación del **R²** de las constantes de velocidad de reacción, se usa para determinar el 95% del límite de confianza de los parámetros de Arrhenius.

El principal valor de la representación gráfica de Arrhenius es que pueden obtenerse datos a temperaturas altas (baja **1/T**) extrapolables para conocer la vida útil a una temperatura inferior, como se muestra en la Figura 4.

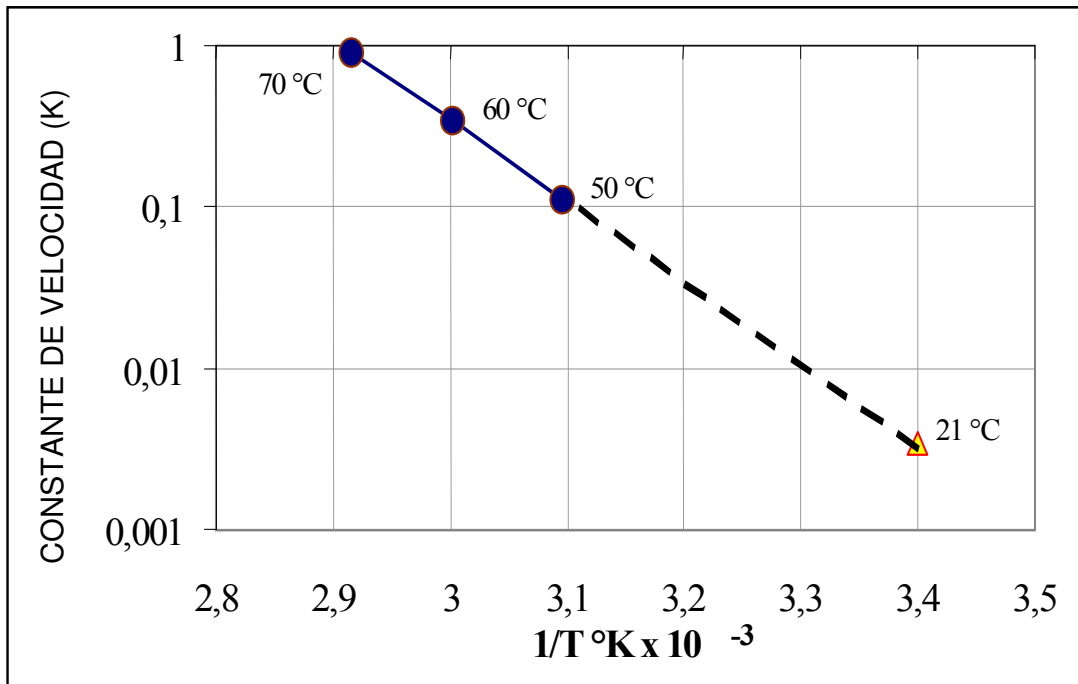


Figura 4. Predicción de la vida útil por extrapolación de la representación gráfica de arrhenius desde temperaturas altas hasta una baja

Fuente: Labuza citado por Fennema (1993).

El valor Q_{10}

Labuza (1999), indica que una alternativa para expresar la dependencia de la temperatura que ha sido usada extensivamente por la industria alimentaria y la ciencia de los alimentos, y las literaturas de bioquímica es el concepto de Q_{10} . Que se definen como la relación de las constantes de velocidad de reacción a temperaturas que difieren por 10 °C. Equivalentemente se han definido a Q_{10} como el cambio de vida útil t_s , es decir, el tiempo para A (o B) en alcanzar los niveles inaceptables, cuando el alimento es almacenado a una temperatura más alta por 10 °C.

Singh citado por Man y Jones (1997), define Q_{10} como sigue;

$$Q_{10} = \frac{\text{Velocidad de la reacción a temperatura } (T + 10) \text{ } ^\circ\text{C}}{\text{Velocidad de la reacción a temperatura } T \text{ } ^\circ\text{C}}$$

Para una reacción del orden cero, la vida útil y la constante de velocidad son inversamente proporcionales. La ecuación de Q_{10} puede volverse a escribir como

$$Q_{10} = \frac{\text{Vida útil a } T \text{ } ^\circ\text{C}}{\text{Vida útil a } (T + 10) \text{ } ^\circ\text{C}} \quad (18)$$

Este término también es llamado como la sensibilidad de temperatura de la reacción para un cierto rango de temperatura. Esta definición es importante desde que la mayoría de la literatura de alimentos reportan datos del punto-extremo en lugar del completo modelo cinético de la pérdida de calidad. Labuza (1999) plantea que Q_{10} se introduce en una ecuación (dependiente de la temperatura) de la forma:

$$k(T) = k_0 e^{bT} \quad (19)$$

qué implica que si $\ln k$ se plotea vs. Temperatura (en lugar de $1/T$ de la ecuación de Arrhenius) se obtiene una línea recta. Equivalentemente, $\ln t_s$ puede plotearse vs. Temperatura. Ha estos de le llaman graficos de vida útil, donde b es la pendiente del grafico de vida útil y k_0 es el intercepto. Los graficos de vida útil son

verdaderas líneas rectas solo para los rangos cortos de temperatura de 10 a 20 °C. Para estos intervalos cortos, los datos de un grafico de Arrhenius darán una línea relativamente recta en una grafica de vida útil.

Singh citado por Man y Jones (1997), indica que puede mostrarse que Q_{10} y la energía de activación E_a están relacionados por la expresión siguiente

$$\log Q_{10} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{10}{T_a (T_a + 10)} \right] \quad (20)$$

Básicamente Q_{10} y b están en función de la temperatura y dependen del rango de temperatura para la Ecuación (18). La energía de activación de una reacción de perdida de calidad de un alimento, Q_{10} y b se interrelacionan a través de:

$$\ln Q_{10} = 10 b = \frac{E_a}{R} \frac{10}{T(T+10)} \quad (20)$$

La variación de Q_{10} con la temperatura para diferentes reacciones de energía de activación se muestra en el Cuadro 2.

CUADRO 2. DEPENDENCIA DE Q_{10} EN RELACIÓN A LA E_a Y LA TEMPERATURA

E_a kcal/mol	Q_{10} a 5° C	Q_{10} a 20 °C	Q_{10} a 40 °C
10	1.87	1.76	1.64
20	3.51	3.10	2.70
30	6.58	5.47	4.45

Fuente: Taoukis *et al.* (1997).

Un ejemplo se muestran en Figura 5. Si la vida útil a 25 °C es 20 meses, una serie de líneas puede dibujarse a través del punto que representa 25 °C y 20 meses para valores de Q_{10} diferentes. Si las pruebas aceleradas son conducidas a 40 °C, entonces los tiempos de vida útil acelerada para valores de Q_{10} diferentes pueden obtenerse desde este grafico. Así, si $Q_{10} = 4$, la vida útil a 40 °C es 2.5 meses, si $Q_{10} = 8$, la vida útil a 40 °C es 0.88 meses. El mismo procedimiento puede llevarse a cabo fácilmente en una computadora con un programa de hoja de cálculo.

La Figura 5 muestra una interesante propiedad de la representación gráfica de la vida útil. La respuesta es correcta siempre que se conozca el verdadero Q_{10} y que la ecuación de Arrhenius sea válida. El mayor problema surge de no conocer exactamente el Q_{10} .

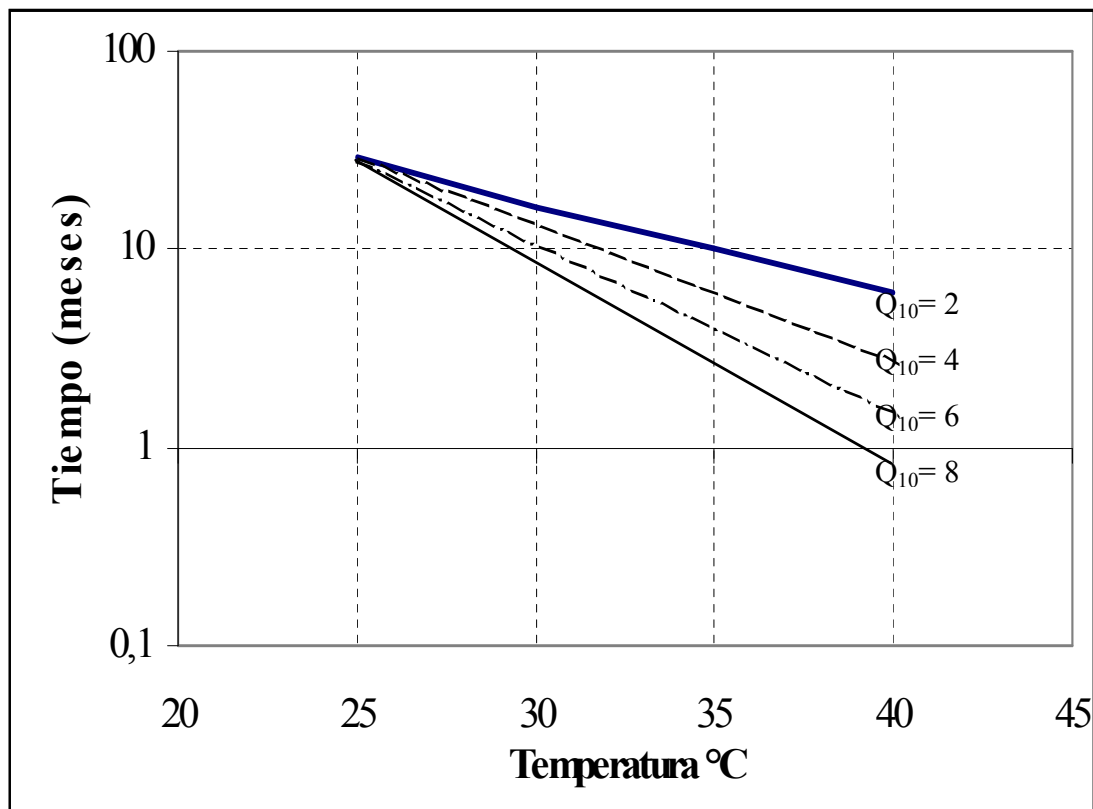


Figura 5. Gráfico de la vida útil acelerada para diferentes valores de Q_{10} .

Según Labuza citado en Fennema (1993), indica que los productos enlatados tienen valores Q_{10} que van de 11 a 4, los alimentos deshidratados de 1.5 a 10 y los alimentos congelados desde aproximadamente 3 hasta tanto como 40. El único modo de obtener resultados exactos es determinar el Q_{10} realizando estudios de vida útil a dos o más temperaturas. Tampoco debe olvidarse mantener constante la A_w de los alimentos deshidratados, puesto que la A_w afecta a los valores Q_{10} .

Determinación y Uso de los parámetros cinéticos

Singh citado por Man y Jones (1997), señala que para describir la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, con el uso de la expresión de Arrhenius, es necesario saber los valores de los parámetros cinéticos como la constante de velocidad y energía de activación. Dos procedimientos son normalmente empleados para determinar estos parámetros cinéticos.

- El método de la regresión lineal involucra plotear el logarítmico de la constante de velocidad contra el recíproco de la temperatura (absoluta). Es necesario obtener como mínimo tres constantes de velocidad en temperaturas diferentes. Puesto que este ploteo debe ser una línea recta, la regresión lineal es para determinar la pendiente y el intercepto, y se obtiene valores para el factor pre exponencial y la energía de activación en la Ecuación 17.
- Un método de regresión no lineal reportado por Singh citado por Man y Jones (1997) y sugerido por Cohen y Saguy (1985) se usa para determinar la energía de activación directamente desde la concentración o del nivel de un atributo de calidad. Este método evita la determinación de la constantes de velocidad. La ventaja de este método es el uso de puntos de los datos originales relacionado a la variación de atributos de calidad calculando los parámetros cinéticos deseados.

A. Uso en la predicción de la vida útil de alimentos

Teniendo en cuenta las limitaciones descritas y las posibles fuentes de desviación, la ecuación de Arrhenius puede usarse como un modelo de degradación del alimento para un rango de temperaturas. Este modelo se usa para predecir la velocidad de

reacción y la vida útil del alimento a cualquier temperatura, si la comprobación es real, esto permite dar el concepto de Pruebas Acelerada de Vida Útil (PAVU).

Labuza citado por Fennema (1993), recomienda que las pruebas de vida útil para estudiar la pérdida de calidad de los alimentos deben seguirse las siguientes **etapas**:

1. Determinar la seguridad microbiológica y los parámetros de calidad de la formulación y procesos propuestos (concepto HACCP).
2. Determinar mediante análisis de los ingredientes y del proceso cuáles son las reacciones químicas probables responsables principales de la pérdida de calidad.
3. Seleccionar el empaquetado a utilizar en la prueba de vida útil. Los productos secos deberán almacenarse expuestos sin envase en cámaras a una humedad relativa seleccionada o en frascos herméticos a la humedad y A_w deseadas.
4. Seleccionar las temperaturas de almacenamiento, así por ejemplo para alimentos deshidratados se usan temperaturas de ensayo de 25, 30, 35, 40, 45 °C., y la temperatura de control a -18 °C.
5. Usando representaciones gráficas de la vida útil frente a cada temperatura determinar el tiempo que debe mantenerse el producto en cada temperatura de ensayo. Si no se dispone del valor de Q_{10} probable, entonces se necesitan más de dos temperaturas.
6. Decidir qué pruebas se utilizaran y con que frecuencia deberán realizarse a cada temperatura. Una buena regla de aproximación es que el intervalo de tiempo entre pruebas, a cualquier temperatura inferior a la temperatura más alta. No deberá ser superior a:
$$f_2 = f_1 Q_{10}^{\Delta/10}$$

donde, f_1 es el tiempo entre pruebas (por ejemplo, días, semanas) a la temperatura de ensayo más alta T_1 , f_2 es el tiempo entre pruebas a cualquier temperatura inferior T_2 y Δ es la diferencia en °C entre T_1 y T_2 . Así, si un producto seco se mantiene a 45 °C y se ensaya una vez al mes, entonces a 40 °C con un Q_{10} de 3, el producto deberá ser objeto de ensayo al menos cada

$$f_2 = 1 \times 3^{(5/10)} = 1.73 \text{ meses}$$

Para que la prueba se ajuste a la exactitud, en cada condición de almacenamiento se necesitan al menos seis puntos de datos para minimizar los errores estadísticos; en otro caso, la confianza de vida útil disminuye significativamente.

7. Representar gráficamente los datos a medida que se van obteniendo para determinar el orden y para decidir si la frecuencia de ensayo debe aumentarse o reducirse.
8. A partir de cada prueba de almacenamiento, determinar la constante de velocidad de reacción (k) o la vida útil, hacer su representación gráfica y determinar la vida útil potencial en la situación de almacenamiento deseada (final o definitiva). Por supuesto, también puede almacenarse el producto en la situación final (o definitiva) y determinar su vida útil para comprobar la validez de la predicción.

B. Uso en los Indicadores Tiempo - Temperatura (ITT)

Willey (1995), indica que existen diversos dispositivos para registrar o indicar los cambios en la temperatura: indicadores de temperatura, integradores tiempo-temperatura e indicadores/integradores tiempo-temperatura. Los integradores de tiempo-temperatura reaccionan gradualmente y muestran los efectos acumulativos del tiempo y la temperatura de forma que el cambio de coloración en el punto final se corresponde con el final de la vida útil del producto.

Taoukis *et al.* (1997), definen a los indicadores/integradores de tiempo-temperatura como un dispositivo simple que va adherido al producto y experimenta cambios de color o forma, fácil de medir que depende de la temperatura y funcionan como un termómetro en los que una línea coloreada va avanzando de forma directamente proporcional a la temperatura de almacenamiento. Cuanto más alta sea la temperatura más rápidamente avanza la línea. Los ITT muestran la vida útil de un producto según la extensión de su exposición a temperaturas abusivas en lugar del punto final específico.

Un tipo de indicador tiempo-temperatura consiste en una enzima y un indicador de pH coloreados que están separados por una película del sustrato. La activación del indicador de tiempo-temperatura se realiza al romperse la película y mezclarse

los componentes de la reacción. La velocidad de la hidrólisis enzimática es tiempo y temperatura dependiente. Al hidrolizarse el substrato, el cambio del pH origina un cambio de color de forma que dicho color se aprecia cuando ha finalizado la fecha de caducidad. La enzima usada debe tener una Energía de Activación (E_a) semejante al del producto, esto indica que un alimento debe expresar un modelo cinético (Arrhenius) ajustable a la del enzima para que la correlación con la vida útil sea válida (Simpson, 1996).