UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

# Contenido de Vitamina C en Frutas Mexicanas

## T E S I S

Que para el examen profesional
de
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
presenta

AMELIA VIESCA Y VIESCA

MEXICO, D. F.
A. MIJARES Y HNO.—BUCARELI 88
1942

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**
**Tesis Digitales**
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

AMELIA VIESCA Y VIESCA

# CONTENIDO DE VITAMINA C
# EN
# FRUTAS MEXICANAS

BIBLIOTECA DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS MEXICO, D. F.

MEXICO, D. F.
- 1942 -

A la memoria de mis padres

A la Srita. Catalina Viesca y Lobatón

A mis hermanos.

Al Sr. Doctor Dn. Francisco Giral
con mi agradecimiento.

A mis maestros y compañeros:

I ..... La Vitamina C.
II ..... Su presencia en los vegetales.
III ..... Método de valoración empleado.
IV ..... Resultados obtenidos.
V ..... Conclusiones.
VI ..... Bibliografía.

I

# LA VITAMINA C.

Desde hace mucho tiempo se sabía que la enfermedad del escorbuto estaba en cierto modo ligada a un régimen alimenticio defectuoso; pero después del descubrimiento de las vitaminas y de la observación de que no era el único mal que tenía este origen se llegó a la conclusión de que había un factor en los vegetales capaz de curarla. Los métodos experimentales permitieron valorar la acción antiescorbútica de los alimentos y las subsecuentes investigaciones llevaron al conocimiento de este agente antiescorbútico.

En los trabajos de Szent-Györgyi, en el año de 1928, encaminados al estudio de los sistemas de óxido-reducción en los animales y en las plantas, aisló de las glándulas suprarrenales y del jugo de naranja y coles una substancia fuertemente reductora, que poseía muchas de las propiedades de los hidratos de carbono y que llamó ácido hexurónico a causa de su acidez y de su gran parecido con los ácidos de los azúcares. Más tarde, su identidad fué constatada con la vitamina C y se le llamó ácido ascórbico.

Las experiencias de Szent-Györgyi y Sverbely mostraron claramente la actividad antiescorbútica del ácido hexurónico. Waugh y King en los comienzos de 1931, anunciaron haber obtenido del jugo del limón una substancia cristalizada de propiedades idénticas al ácido hexurónico de Szent-Györgyi.

Hirst y Zilva de la misma manera encontraron que el producto primario de oxidación del ácido ascórbico era casi tan activo como el ácido original, y que el ácido regenerado por reducción del producto oxidado presentaba aún su actividad. Esto



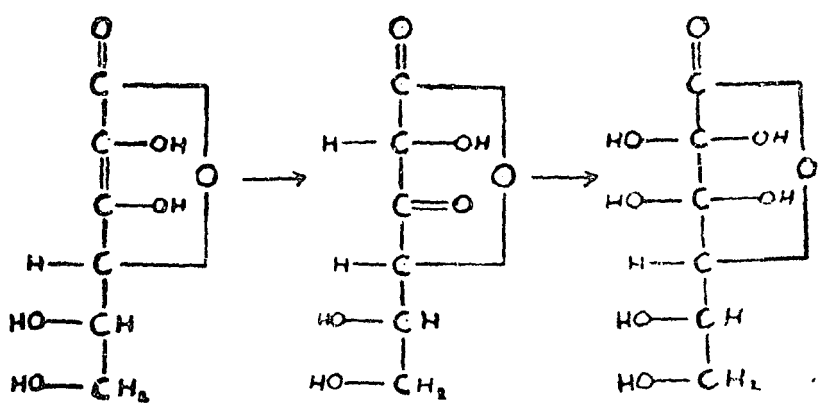
BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA

fué suficiente para demostrar que la hipótesis de Tillmans, sobre la oxidabilidad reversible de la vitamina, era exacta; así mismo sirvió para explicar las anteriores observaciones de Zilva relativas al ya mencionado principio reductor.

Otra prueba, la más convincente, de la identidad del ácido ascórbico con la vitamina C, fué dada por la determinación de la actividad del ácido ascórbico sintético, obtenido a partir de materiales completamente inactivos y que acusaba el mismo grado de acción que el ácido natural.

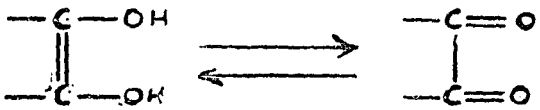
Muchos estudios se hicieron para determinar la constitución química de la vitamina, el primero, Szent-Gyorgyi le atribuyó la fórmula bruta $C_6H_8O_6$ y pensó que correspondía a una lactona del ácido glicurónico. Más tarde Karrer y otros opinaron que no tenía esta forma, sino que tenía grupos carboxilo, carbonilo y oxhidrilos.

Los hechos principales que interesan para la constitución del ácido ascórbico son los ya establecidos y su fórmula de lactona del ácido 2-ceto-1-gulónico, capaz de reaccionar bajo diferentes modificaciones tautómeras, fué dada a principios de 1933 por Haworth y sus colaboradores de la Universidad de Birmingham. Indican que el carboxilo no se halla libre sino que está bloqueado por un puente oxídico y que se presenta en dos formas, enólica y cetónica:



Han sido muy variadas las fórmulas atribuídas al ácido ascórbico para explicar su poder reductor: Haworth acepta que tiene dos carbonilos y dos oxhidrilos juntos; Michael y Kraft le dan una estructura heterocíclica del tipo de las furanosas.

El carácter ácido lo debe a sus dos oxhidrilos enólicos vecinos, pero su principal propiedad es su fuerte poder reductor, que reside en el paso de la forma enólica a la cetónica:



Reduce a la temperatura ordinaria el Fehling, el nitrato de plata alcalino o neutro y el permanganato de potasio. Decolora el iodo en solución fuertemente ácida y convierte a las substancias colorantes en el leucoderivado.

El fundamento de las diversas técnicas de valoración empleadas es precisamente este: aprovechar su poder reductor, que al ponerse en contacto con substancias capaces de ser reducidas lo hacen cuantitativamente en su presencia. Son empleadas para su valoración el azul de metileno, el yodo y el 2.6 diclorofenolindofenol, siendo éste último el más exacto porque es más específico y porque tiene la propiedad de ser reducido en frío, inmediata y cuantitativamente por la vitamina.

El hecho de ser reducida in vitro por reductores tales como el $H_2S$, ha permitido valorar el contenido total de la vitamina en los productos naturales.

Es indispensable hacer la valoración total, porque tanto el ácido ascórbico como el dehidroascórbico poseen propiedades vitamínicas, ya que en el organismo se están efectuando constantemente procesos de oxidación y reducción, y además, su presencia en todos los tejidos del mismo dan la certeza de su importancia en los procesos celulares.

El ácido ascórbico es una substancia blanca, cristalizada, de punto de fusión 192° C y un poder rotatorio de $[\alpha]_D = + 23°$

en solución acuosa, muy sensible a los agentes de oxidación. Es muy soluble en el agua. El calor y el oxígeno del aire la descomponen fácilmente con mayor rapidez cuando está en soluciones neutras o alcalinas. Pequeñas modificaciones en la molécula hacen perder a la vitamina C su acción antiescorbútica.

La acción fisiológica de esta vitamina es muy variada, su falta origina al principio hemorragias subcutáneas, musculares y en las mucosas, de preferencia en la de la boca. Posteriormente se notan alteraciones profundas de los dientes debidas exclusivamente a modificaciones del sistema circulatorio capilar, del cual es uno de los reguladores el ácido ascórbico. Las manifestaciones anteriormente descritas son muy precoces y por lo tanto pueden ser observadas más fácilmente que cualquier otro síntoma del escorbuto. Se les puede hacer desaparecer por la administración de vitamina.

Si esa carencia vitamínica no es atendida oportunamente, los trastornos antes ennumerados se agravan y pueden ocasionar la muerte.

Se cree que la resistencia del organismo en los estados infecciosos está ligada a la cantidad de vitamina C presente y así mismo parece protegerlo contra los productos tóxicos de las enfermedades febriles.

La vitamina C es eliminada por el riñón y a ello se debe el que no se presenten casos de hipervitaminosis aún cuando se administren dosis excesivas.

II

## SU PRESENCIA EN LOS VEGETALES

Demostrada suficientemente la presencia en bastante cantidad del factor antiescorbútico en las plantas, es de importancia conocer hasta donde sea posible su riqueza como medio de aprovechamiento en la alimentación, ya que los alimentos corrientes: leche, pan, huevos, carnes, pescados, etc., nos suministran cantidades relativamente pequeñas de ácido ascórbico que de ninguna manera llenan las necesidades diarias del organismo. Dado que el organismo humano no puede sintetizarla, necesita que se le dé ya formada y son los vegetales los que lo proveen de una manera natural. Es necesario que estos vegetales sean frescos, pues la vitamina C, con razón llamada "la vitamina delicada", es fácilmente alterable por las manipulaciones a que se someten para su conservación.

Son muchos las factores que influyen en el contenido de vitamina C en los vegetales y su proporción varía de acuerdo con la naturaleza del suelo, el clima, su estado de madurez y almacenamiento, su estación, etc. y es fácil suponer que a cualquiera de ellos se deban las diferencias obtenidas en las determinaciones hechas en diferentes países.

En las experiencias realizadas en algunas variedades de naranjas valencianas para conocer su contenido en ácido ascórbico se encontró que difieren considerablemente los valores, no sólo de una variedad a otra sino dentro de la misma variedad. Hay di-

refencias aún mayores comparando las naranjas tangerinas 0.10 a 0.20 mgs. con las naranjas dulces de Almería 0.89 mgs. por c.c. de jugo. La determinación del ácido ascórbico en el transcurso del proceso de maduración no es un índice seguro para dictaminar sobre el grado de madurez de las naranjas y frutas en general, pues algunas veces alcanza, en las fases iniciales, valores cercanos o iguales a los que presentan ya maduros; pero sí es evidente que una vez traspuesto el período óptimo de maduración la cantidad de ácido tiende a disminuir. (1).

Un fenómeno que se observa en algunos cereales carentes de vitamina C en su estado seco o humedecidos durante algunas horas, es el que, cuando en estas semillas principia la germinación principia también con ella la formación de vitamina; a medida que la germinación avanza, la cantidad de vitamina aumenta. (2).

Otro fenómeno interesante es el observado en el cultivo de la raíz de Colonyction oculeatum en solución de glucosa y sales. Si este cultivo se hace bajo la luz solar y de modo que la raíz quede bien iluminada, la cantidad de ácido ascórbico será de 4 a 10 veces mayor que la de la raíz cultivada en la obscuridad, en la que la cantidad de ácido permanece igual a la contenida en la raíz normal. (3).

Ha sido demostrado que la luz solar tiene una influencia muy marcada en el contenido de vitamina C en los vegetales y que la intensidad y duración de la irradiación están en relación directa con la cantidad de vitamina formada; así tenemos que las peras y naranjas que han crecido bajo la luz del sol tienen mayor cantidad que las que han crecido en la sombra (4). Parece existir una relación entre la cantidad de vitamina C y la de clorofila que hay en las plantas, ya que en las partes verdes es mayor; posiblemente esta vitamina desempeñe un papel importante en la fotosíntesis como uno de los factores de óxido-reducción correlativos a la función de la clorofila. Como ejemplos de esta relación podríamos citar el de que las flores mientras más coloreadas son, mayor cantidad contienen; que las flores y hojas son más ricas

que los frutos y que las hojas jóvenes tienen más que las viejas. (Estas observaciones fueron hechas en el té) (4).

Cuando los vegetales son almacenados durante un mes a la temperatura de 5 a 0° C, la cantidad de vitamina contenida en ellos queda reducida a la cuarta parte de la original. En las manzanas —cuyo contenido normal es muy bajo— almacenadas durante seis meses la disminución de ella alcanza un 12.4% y en algunas ocasiones hasta 52.6; lo que significa que después de un largo almacenamiento su contenido es casi nulo (5, 6).

Las hojas verdes de nogal que contienen de 350 a 370 mgs. por cien gramos, después de desecadas y almacenadas conservan únicamente 86 mgs., es decir, pierden una cuarta parte en esas condiciones. Es conveniente anotar que si el almacenamiento sólo dura 24 horas a la temperatura de 18.5° C. no se advierte cambio alguno (6). El enlatado, el desecamiento y la trituración de los vegetales provoca la pérdida de parte de su contenido vitamínico.

La temperatura necesaria para destruir la vitamina C en los vegetales es muy variable, según del que se trate; así tenemos que en algunos las temperaturas relativamente bajas la destruyen, mientras que en otros es necesaria la de ebullición para lograrlo parcial o totalmente. Es digno de anotarse el hecho, aparentemente paradójico que cita H. G. Biswas en los chiles, pues en ellos, con la ebullición aumenta la cantidad de vitamina C, atribuído por este autor a una hidrólisis. En cambio este mismo investigador observa que cuando la cebolla es hervida durante 15 minutos sufre una pérdida del 40 al 65 por ciento de su vitamina primitiva (7).

La presencia de oxidasas en los vgetales determina la fácil oxidación del ácido ascórbico. En Argentina, Reppeto, encontró oxidasas en algunos de ellos (papa, repollo, zanahoria, manzana, etc.) (8).

Se hace notar que en el único trabajo efectuado en México sobre la concentración de vitamina C en un corto número de frutas, los resultados son excesivamente altos respecto a los obtenidos aquí y a los autores extranjeros (9). Sirva como ilustración el

siguiente cuadro en donde los datos están referidos a miligramos de ácido ascórbico por ciento:

| | Menezes y Hoyos | Reppeto | K V. Giri |
|---|---|---|---|
| Naranja ..... | 420 | 76 - 77 | |
| Mandarina ..... | 340 | 47 - 54 | |
| Toronja ..... | 350 | 32 50 | |
| Papaya ..... | 250 | | 40-49 |
| Melón ..... | 260 | 8 - 10 | |
| Uvas ..... | 220 | 1 - 5 | |

Antes de terminar este capítulo es importante mencionar algunos excepcionalmente ricos en vitamina C, como la grosella de la India que contiene de 600 a 700 mgs., por cien gramos de substancia fresca; las naranjas, limones, pimientos, coles y otros cuyo valor como alimentos antiescorbúticos es bien conocido. En las investigaciones llevadas a cabo en México para conocer la riqueza de los chiles, se encontró que es suficientemente alta su concentración y que está en razón inversa de su contenido en nitrógeno total y capsaicina. (10, 11).

## III

# METODO DE VALORACION EMPLEADO

El método de valoración elegido fue el de Emmerie y Eeckelen con la modificación de Otto que consiste en emplear ácido metafosfórico en vez de tricloroacético que usa el primero para obtener el extracto.

Consiste en titular la vitamina C con 2.6. diclorofenol indofenol realizando una precipitación premilinar con acetato mercúrico con el objeto de suprimir las substancias sulfuradas: cisteína, glutation, etc., que reducen el colorante en la misma forma que la vitamina. Hasta aquí se titula solamente ácido ascórbico. Sigue una reducción a otra parte del extracto con $H_2S$ para obtener el total —ácido ascórbico más dehidroascórbico— y a la vez se elimina el exceso de mercurio. Se filtra y al filtrado se le hace pasar una corriente de $CO_2$, con lo cual el $H_2S$ que hubiere presente se desaloja y ya en estas condiciones se hace la titulación.

Preparación y titulación del reactivo.—Se pesan 0.13399 gramos de la sal, se disuelven en agua caliente, se filtran recogiéndose en un matraz de mil c. c. y se afora con agua destilada. En la práctica es conveniente pesar un poco más de 0.16 a 0.17 grs. ya que se va determinar el factor. Lo mejor es hacer 100 c.c. cada vez ,para trabajar con soluciones recientes porque fácilmente se altera con el tiempo.

Para titular el reactivo se emplea una solución N/100 de sal de Mohr Q. P. a la que se agregan unos 40 c.c. de $H_2SO_4$ N/2, para que sea más estable.

A 10 c.c. del reactivo, se le agregan 5 c.c. de solución saturada de oxalato de sodio o bien medio gramo de esta sal; a continuación se titula con la sal de Mohr contenida en una microbureta. El final de la reacción está indicado por el cambio del azul al amarillo débil. El factor es igual al número de c.c. de la solución de sal de Mohr gastados.

La lectura al titular la vitamina, se puede hacer en campo azul o en campo rojo. El primero como sal de sodio y el segundo como ácido libre.

En el campo azul se añaden al extracto ácido por titular unas gotas de solución saturada de acetato de sodio con objeto de tener un pH de 5.2. El final de la reacción está indicado por la aparición de un tinte gris azul que debe durar medio minuto.

En campo rojo la titulación se hace en un pH de 2.5 a 3, que se logra añadiendo —si hace falta porque el extracto ya es ácido— unas gotas de ácido acético. Los ácidos minerales no se emplean porque destruyen la materia colorante.

La diferencia entre las dos titulaciones para que sea aceptable no debe pasar de un c.c. por cada 10 de colorante.

Obtención del extracto y titulación.—El producto previamente pesado se trata en un mortero con una solución de ácido metafosfórico al 2%, se tritura perfectamente bien y se filtra lavando repetidas veces el residuo y reuniendo los líquidos. Se lleva a un volumen determinado. A una cantidad medida del filtrado se le añade solución de acetato de mercurio hasta precipitación completa, evitando un exceso, se filtra y se lleva a un volumen dado. La mitad se titula inmediatamente y nos da la cantidad de ácido ascórbico solo. Hay que procurar trabajar lo más rápidamente posible para evitar oxidaciones.

Para la determinación total se toma la otra mitad y se le añaden 20 c.c. de la solución de acetatos y sin tomar en cuenta la precipitación que se produce se le hace pasar una corriente de $H_2S$ hasta que el líquido que sobrenada quede claro; se tapa y se deja reposar 24 horas, pasado este tiempo se lleva hasta la marca con ácido metafosfórico al 4%, se mezcla bien, se filtra y al filtrado

se le pasa una corriente de $CO_2$ hasta eliminación completa del $H_2S$ la cual se aprecia con un papel impregnado de acetato de plomo. Se titula y obtenemos la suma de los ácidos ascórbico y dehidroascórbico.

## SOLUCIONES EMPLEADAS

1.—Solución del colorante.—Solución N/1000 de 2.6. diclorofenolindofenol.
2.—Solución de acetato de mercurio.—125 grs. de esta sal se disuelven en un litro de agua destilada.
3.—Solución de acetato de plomo y acetato de sodio.—En un litro de agua dest. se disuelven 500 grs. de acetato de sodio y 125 grs. de acetato de plomo.
4.—Solución de ácido metafosfórico al 2%.
5.—Solución de ácido metafosfórico al 4%.

# IV

## RESULTADOS OBTENIDOS

Debido al interés que el descubrimiento reciente de las vitaminas ha despertado, tiene importancia conocer hasta donde sea posible el contenido de ellas en los vegetales que corrientemente se emplean en la alimentación. Al hacer esta investigación es indispensable tener en cuenta el estado de conservación en que se hallen, pues cuando han sufrido algún deterioro su tenor en vitamina C disminuye. Por este motivo se hizo una selección de los ejemplares que se utilizaron en este trabajo, dentro de los límites en que comunmente se obtienen para su consumo.

El valor efectivo en el contenido de vitamina lo da la suma de los ácidos ascórbico y dehidroascórbico que como se sabe poseen las mismas propiedades vitamínicas. Ambos fueron determinados según la técnica antes mencionada.

# V

# CONCLUSIONES

En las determinaciones efectuadas en frutas mexicanas se ve que las hay suficientemente ricas en vitamina C y los resultados obtenidos son comparables con los de otros países.

Parece ser que las partes más favorecidas en el contenido de vitamina C son las más expuestas a la luz. Esto se puede apreciar en la ciruela, el perón, el mango y la granada china.

El estado de madurez influye de una manera decisiva. Hay frutas que cuando verdes son más ricas en la vitamina, en relación con la parte de la fruta que se considera. Tomemos como ejemplo a la papaya: si se comparan los resultados obtenidos en las determinaciones hechas en la corteza y en la pulpa de una que no haya alcanzado aún su madurez y otra bien madura, se notará que en la primera la corteza es más rica que la pulpa, mientras que en la segunda la pulpa es más rica que la corteza.

Hay frutas como el aguacate, en las que el contenido de los ácidos ascórbico y dehidroascórbico es muy diferente. En otras como la granada china el contenido de los dos es mayor en la cáscara.

La cantidad de ácido ascórbico y dehidroascórbico varía de la corteza a la pulpa dándose el caso de que en el mismo ejemplar el ascórbico sea superior en la corteza y el dehidroascórbico superior en la pulpa. Como ejemplos se pueden citar el perón, el plátano, el aguacate y la guayaba.

El mango, la chirimoya y la papaya son muy ricos en vitamina C y pueden llenar por sí solos los requerimientos diarios del organismo.

# VI

# BIBLIOGRAFIA


(1).—Puche y Alvarez J. Rev. Ciencia Méx. I, 4, (1940).

(2).—H. Natvig. Vit. C en cereales.—Nardisk med 2, 1502 (39).

(3).—M. E. Reid R. Síntesis de la Vit. C. en la raíz 4, Weintraub Science 89,587 (39).

(4).—H. Mituda. Variaciones de Vit. C. en las frutas japonesas C. 1939, I, 3573 y C 1939, I, 2447.

(5).—A. A. Kolessnik. Vit. C en manzanas rusas C., 1939, II, 3137.

(6).—J. Wolf. Vit. C en espárragos, Gatenb. 15, log. (40) C. A. 1941, 2994.

(7).—H. G. Biswas. Vit. C. en chiles, Das Indian J. Med. Research 27,135 (39).

(8).—Reppeto Oswaldo. Tesis: Contenido de Vit. C en vegetales argentinos comestibles. An. Soc. Quím. Arg.

(9).—Meneses Hoyos J. Titulación de Vit. C en los jugos de algunas frutas, Rev. México Médico. Nov. Dic. 1938, I, 3.

(10).—Giri K. V. y N. S. Doc. The Indian Journal of Medical Research Vol. XXVI, pág. 165.

(11).—F. Giral y J. Senosiain. Contenido en ác. ascórbico de algunas variedades de chiles mexicanos. Rev. Ciencia Méx. I, 6, (1940).

12.—Chemical Abstracts.

13.—Emmerie A. y Eckelen M. Biochem Jour 28, 1151 (1934).

14.—Fernández O. y C. Alfageme. Revista de Sanidad e Higiene Pública. Madrid, España.

15.—Karrer P. Química Orgánica.

16.—Rapports et discussions sur "les vitamines et les hormones". Inst. Intern, de Chimie Solvay, Univ. Bruxelles, Octbre. 1937.