

Libros de **Cátedra**

Modificaciones de componentes de los alimentos: cambios químicos y bioquímicos por procesamiento y almacenamiento

Cecilia Elena Lupano

FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS

e
exactas



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

**MODIFICACIONES DE COMPONENTES DE LOS
ALIMENTOS:**

**CAMBIOS QUÍMICOS Y BIOQUÍMICOS
POR PROCESAMIENTO Y ALMACENAMIENTO**

Cecilia Elena Lupano



2013

Lupano, Cecilia Elena

Modificaciones de componentes de los alimentos: cambios químicos y bioquímicos por procesamiento y almacenamiento . - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2013.

E-Book: ISBN 978-950-34-1028-8

1. Química. 2. Alimentos. I. Título
CDD 664.028

Fecha de catalogación: 28/10/2013

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP



Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata

47 N.º 380 / La Plata B1900AJP / Buenos Aires, Argentina
+54 221 427 3992 / 427 4898
editorial@editorial.unlp.edu.ar
www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2013
ISBN 978-950-34-1028-8
© 2013 - Edulp

A mi esposo, Néstor

A mis hijos, Matías y Agustina

A mis padres, Elena y Rando

Hay hombres que de su cencia
tienen la cabeza llena;
hay sabios de todas menas,
mas digo, sin ser muy ducho:
es mejor que aprender mucho
el aprender cosas buenas.

José Hernández

Martín Fierro

AGRADECIMIENTO

A todas las personas, docentes y alumnos, que contribuyeron a mi formación.

A la Universidad Nacional de La Plata y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por haberme permitido iniciar en la docencia y en la investigación.

A la Universidad Nacional de La Plata, por hacer posible la edición de este libro.

Al Prof. Jean Claude Cheftel, por sus valiosos comentarios y sugerencias, que ayudaron a mejorar su calidad.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	6
PRÓLOGO.....	11
CAPÍTULO 1	
Modificaciones de las proteínas.....	12
Tratamientos suaves.....	12
Fraccionamiento.....	12
Desnaturalización.....	13
Agentes.....	13
Consecuencias.....	16
Algunas reacciones no severas.....	17
Tratamientos y procesos severos.....	17
Modificaciones enzimáticas.....	18
Modificaciones de las proteínas por microorganismos.....	18
Modificaciones de las proteínas por enzimas.....	20
Modificaciones químicas de las proteínas en ausencia de otros componentes	
Hidrólisis.....	22
Isomerización.....	23
Modificación de las cadenas laterales de los residuos de aminoácidos.....	25
Modificaciones químicas de las proteínas en presencia de otros componentes de los alimentos	
Interacciones entre las proteínas y los lípidos oxidados.....	34
Interacciones entre las proteínas y los glúcidos u otros compuestos con grupos carbonilo: reacciones de Maillard.....	36
Formación de acrilamida.....	46
Interacciones de las proteínas con los polifenoles.....	51
Modificaciones de las proteínas en contacto con aditivos y otros compuestos	

Tratamientos oxidantes.....	53
Interacciones de las proteínas de los alimentos con los sulfitos.....	57
Interacciones proteínas-nitritos.....	59
Interacciones proteínas compuestos clorados.....	61
Otras reacciones.....	61
Bibliografía.....	62

CAPÍTULO 2

Modificaciones de los lípidos.....	66
Lípidos simples	66
Lípidos compuestos	66
Lípidos derivados.....	67
Modificaciones suaves.....	69
Cristalización de triglicéridos.....	69
Condiciones.....	69
Consecuencias.....	71
Fraccionamiento.....	72
Emulsiones.....	73
Modificaciones severas.....	73
Lipólisis.....	73
Condiciones.....	74
Consecuencias.....	74
Reacciones.....	74
Oxidación de lípidos.....	75
Consecuencias.....	76
Mecanismo de la oxidación no enzimática de lípidos.....	76
Condiciones.....	88
Control de la oxidación de lípidos.....	92
Descomposición térmica y fritura.....	97
Fritura.....	99
Bibliografía.....	102

CAPÍTULO 3

Modificaciones de los hidratos de carbono.....	104
Tratamientos suaves.....	104
Azúcares	105
Formación de hemiacetales, hemicetales, acetales y cetales.....	105
Transición vítrea.....	107
Almidón.....	109
Estructura del almidón.....	109
Mejora en el empaquetamiento dentro de los gránulos de almidón...110	
Gelatinización.....	113
Retrogradación del almidón.....	115
Cambios en la viscosidad de la pasta de almidón por	
Calentamiento y enfriamiento.....	116
Complejos del almidón.....	117
Otros polisacáridos	118
Estructura y fuente de fibras.....	119
Tratamientos físicos.....	121
Agentes químicos.....	122
Tratamientos severos.....	123
Hidrólisis.....	123
Condiciones.....	123
Reacciones de los monosacáridos	125
Enolización e isomerización.....	126
Reacciones de deshidratación y degradación térmica.....	127
Caramelización.....	129
Oxidación a ácidos aldónicos.....	131
Ésteres.....	133
Bibliografía.....	133
CAPÍTULO 4	
Modificaciones de componentes minoritarios.....	136
Vitaminas.....	136
Vitaminas liposolubles.....	136

Vitamina A.....	137
Vitamina D.....	141
Vitamina E.....	143
Vitamina K.....	145
Vitaminas hidrosolubles.....	147
Vitamina B ₁ (tiamina).....	147
Vitamina B ₂ (riboflavina).....	150
Vitamina B ₃ o PP (niacina).....	152
Vitamina B ₅ (ácido pantoténico).....	154
Vitamina B ₆	156
Vitamina B ₉ (ácido fólico).....	158
Vitamina B ₁₂	161
Vitamina C.....	164
Vitamina H (Biotina).....	168
Algunas consideraciones generales sobre la estabilidad de las Vitaminas.....	170
Modificaciones enzimáticas	170
Tratamientos físicos.....	171
Agentes químicos.....	173
Minerales.....	175
Función.....	176
Biodisponibilidad.....	177
Pérdidas por procesado.....	177
Pigmentos, compuestos fenólicos y otros compuestos minoritarios.....	178
Carotenoides.....	179
Estructura.....	179
Algunos alimentos que contienen carotenoides.....	180
Estabilidad.....	180
Función	181
Clorofilas.....	182
Estructura.....	182
Estabilidad.....	183

Función en los alimentos.....	184
Compuestos fenólicos.....	184
Ácidos fenólicos.....	184
Flavonoides.....	188
Taninos.....	191
Estilbenos.....	193
Curcumina.....	194
Gingeroles.....	194
Estabilidad.....	195
Compuestos azufrados e índoles.....	201
Betalainas.....	201
Estructura.....	202
Alimentos que contienen betalainas.....	203
Estabilidad.....	203
Hemopigmentos.....	204
Estructura.....	204
Alimentos que contienen hemopigmentos.....	205
Estabilidad y color.....	205
Bibliografía.....	208
Índice alfabético.....	213

PRÓLOGO

Cette Préface doit être publiée en langue française.

Vingt ans après son séjour dans notre laboratoire de Biochimie et Technologie Alimentaires de l'Université de Montpellier, Cécilia Lupano m'a fait le plaisir de me présenter son tout récent livre électronique. L'ouvrage porte sur les modifications des constituants des aliments sous l'effet des traitements technologiques et de l'entreposage. Sont pris en compte les macro-constituants (protides, lipides, glucides), ainsi qu'un grand nombre de constituants minoritaires, dont les vitamines.

Les réactions chimiques et biochimiques affectant ces constituants font l'objet d'une description très complète appuyée sur de nombreuses références bibliographiques. Les facteurs (température, temps, pH, teneur en oxygène, pression, activités enzymatiques...) qui influencent ces modifications chimiques sont examinés, ainsi que l'impact bénéfique ou néfaste de ces dernières sur les plans sensoriel, fonctionnel et nutritionnel.

La présentation soignée et le style concis de l'ouvrage en rendent la lecture très agréable.

L'abondance et la précision des informations et des explications rendront ce livre électronique particulièrement utile non seulement aux étudiants en Sciences des Aliments et en Nutrition, mais aussi aux chercheurs et aux industriels impliqués dans ces domaines.

J. Claude Cheftel
Professeur honoraire, Université de Montpellier
Le 11 juin 2013

CAPÍTULO 1

Modificaciones de las proteínas

Las proteínas están formadas por cadenas de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos. Algunos de estos aminoácidos son esenciales, es decir, debemos incorporarlos con la dieta. Además de su función desde el punto de vista nutricional, las proteínas otorgan textura y sabor a los alimentos. Algunas tienen propiedades funcionales como emulsificantes, espumantes o gelificantes.

Tratamientos suaves

Fraccionamiento

El fraccionamiento de las proteínas modifica la composición de aminoácidos, ya que el alimento se enriquece en algunos componentes proteicos, y se eliminan otros. Por ejemplo, en la ultrafiltración del suero de leche, se eliminan junto con las sales y la lactosa, péptidos cortos, enriqueciendo el producto en la proteínas propias del lactosuero. Otro ejemplo es la obtención de aislados de soja (1,2).

Desnaturalización

En la desnaturalización de proteínas se pasa de un estado ordenado a un estado desordenado, sin romper ninguna unión peptídica. Se producen modificaciones en la conformación de las proteínas (estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria), y desenmascaramiento de zonas hidrofóbicas, dando como resultado el desplegamiento de la molécula.

Desde el punto de vista nutricional, se modifica la digestibilidad: en general la digestibilidad aumenta, ya que al desplegarse quedan más sitios expuestos al ataque de las proteasas. La digestibilidad puede disminuir si el desplegamiento de la proteína va seguido de agregación.

También se modifican las propiedades funcionales de las proteínas (solubilidad, capacidad de formar geles, capacidad emulsificante, capacidad espumante, etc.). Estas propiedades no las trataremos en este libro.

Agentes

Calor

En los tratamientos térmicos suaves (temperaturas hasta 100°C o ligeramente superiores) se rompen uniones de baja energía, como puentes hidrógeno, y se refuerzan las interacciones hidrofóbicas.

El desplegamiento de una proteína nativa con los grupos hidrofóbicos en el interior provoca la exposición de estos grupos al medio. La cocción de ciertas proteínas vegetales o animales produce con frecuencia un aumento de digestibilidad por desenmascarar sitios de hidrólisis. Si hay interacciones hidrofóbicas proteína-proteína, lo que puede ocurrir si el grado de desplegamiento es elevado, se produce agregación, que puede ocasionar una disminución de la solubilidad y la precipitación de la proteína (2).

Frío

Refrigeración: El frío refuerza las uniones puente hidrógeno y debilita las hidrofóbicas. Esto puede provocar una desnaturalización, que en el caso de proteínas con estructura cuaternaria puede deberse a la disociación o reagrupación de sus subunidades (3).

Congelación: La congelación parcial aumenta la fuerza iónica de la fase líquida, y puede provocar variaciones de pH si la solubilidad de las especies protonada y no protonada de los ácidos débiles varía en forma diferente al cambiar las condiciones del medio (4). Todo esto puede traer como consecuencia la desnaturalización de proteínas con las consiguientes variaciones de digestibilidad (2), y cambios en las propiedades funcionales; por ejemplo, ciertas proteínas del huevo gelifican cuando se congelan (1).

Solventes no polares

Los solventes no polares, como el hexano utilizado en la extracción de aceite, pueden desenmascarar grupos no polares, provocar modificaciones en la estructura secundaria de las proteínas y cambiar su digestibilidad. Puede haber agregación e insolubilización, muchas veces irreversible, modificación en la absorción de agua, o formación de geles, como ocurre, por ejemplo, con una dispersión de proteína de soja 8% con etanol 20% (2).

Tratamientos mecánicos

Pueden provocar cambios en las uniones de las proteínas, por ejemplo durante la formación del gluten en el amasado, cuando se producen reacciones de intercambio $\text{SH} \leftrightarrow \text{S-S}$. La ruptura y formación de puentes disulfuro durante el estiramiento de la masa puede resultar en un aumento de la extensibilidad en la dirección del estiramiento (5).

La trituración en seco de preparaciones proteicas (concentrados o aislados) produce polvos, mejorando la capacidad de absorción de agua. Generalmente aumenta la solubilidad, y se modifican las propiedades espumantes y la absorción de aceite (2).

Si se aplican fuerzas de cizallamiento importantes, como en la extrusión o en el hilado, puede haber modificaciones en la estructura cuaternaria (2).

Altas presiones

Las altas presiones (100-1000 MPa) afectan diversos componentes de los alimentos, así como también sistemas biológicos, como microorganismos. Según el principio de Le Chatelier, los fenómenos acompañados de una disminución de volumen (algunas reacciones químicas, modificaciones de la conformación de proteínas, etc.) son favorecidos por un aumento de presión, y viceversa. En principio, en una macromolécula proteica, la formación de puentes hidrógeno, la ruptura de interacciones hidrofóbicas y la ruptura de puentes salinos van acompañados de una disminución de volumen, es decir que están favorecidos por un aumento de presión. Esto puede provocar la desnaturalización de proteínas, la disociación de subunidades de estructuras poliméricas, y la gelificación de proteínas como las de músculo, huevo y soja. Las uniones covalentes se modifican poco (6).

Deshidratación

La deshidratación provoca un aumento en la concentración de las proteínas, lo que puede producir agregación, y favorece las interacciones de las proteínas con otros componentes del alimento, que se describirán más adelante. El tamaño y la porosidad del polvo van a determinar la humectabilidad, la absorción de agua o de aceite, y la capacidad de dispersión (2).

pH y presencia de sales

La mayoría de las proteínas precipitan a su pH isoeléctrico (pI), ya que al tener carga neta cero las proteínas no se repelen entre sí. Esta precipitación es reversible en general, salvo en algunos casos como la caseína. En este caso se forma un coágulo ácido, desestabilizándose la estructura y perdiendo minerales (1,2).

A pH alcalino se pueden fijar a las proteínas cationes metálicos: la fijación de Na^+ aumenta la solubilidad de las proteínas, mientras que la fijación de Ca^{++} la disminuye por formación de puentes salinos. Frecuentemente los proteínatos de calcio gelifican en caliente. La eliminación del Ca^{++} por un complejante como el ácido cítrico o los polifosfatos puede provocar la resolubilización de la proteína (2).

Consecuencias

Nutricionales

- Inactivación de enzimas que producen compuestos tóxicos u organolépticamente desagradables (lipasas, polifenoloxidasas, etc.). Con este fin se realizan tratamientos como el escaldado, la cocción en agua o en microondas.
- Inactivación de proteínas tóxicas (toxinas bacterianas y toxinas vegetales, como la ricina D) o factores antinutricionales (inhibidores de proteasas, como el inhibidor de tripsina de la soja, o hemaglutininas). Se inactivan por tratamientos térmicos en medio acuoso como la cocción y la esterilización.
- Facilita la digestión de muchas proteínas, como la glicinina de soja, el colágeno y la ovoalbúmina (2).

Propiedades funcionales

- Modificaciones en la solubilidad.
- Variación en la capacidad de retención de agua (puede haber producción de exudado).
- Variación de las propiedades emulsificantes y espumantes.
- Gelificación.
- Modificaciones de color (mioglobina).
- Mejora de la apetencia y la textura.

Algunas reacciones no severas

Las proteínas pueden sufrir interacciones a través de puentes hidrógeno, uniones electrostáticas o hidrofóbicas, principalmente, con diversos componentes de los alimentos, adsorbiendo aromas, agradables o no, o colorantes, con los cuales forman complejos frecuentemente muy estables (2). Diversos polielectrolitos (carboximetilcelulosa, alginatos, polifosfatos) se adsorben a pH ligeramente ácido (entre los pKa y el pI) sobre las proteínas. Este es un fenómeno frecuentemente reversible, que puede provocar precipitación o reticulación (7).

Tratamientos y procesos severos

Consecuencias

Los tratamientos severos modifican la estructura primaria de las proteínas.

- Hidrólisis
- Isomerización
- Destrucción de aminoácidos
- Formación de derivados nuevos
- Formación de puentes covalentes intra e intermoleculares.

Principales efectos nutricionales:

- Disminución de la digestibilidad
- Desequilibrio cualitativo de aminoácidos
- Formación de derivados tóxicos o cancerígenos

La digestibilidad de las proteínas se puede modificar por formación de uniones covalentes, isomerización de aminoácidos, o modificación de las cadenas laterales de los restos aminoácidos, que al modificarse no pueden ser reconocidos por las proteasas como sitios de hidrólisis (2).

Modificaciones enzimáticas

Modificaciones de las proteínas por microorganismos

Productos fermentados

En este caso las modificaciones son deseables. Las proteínas sufren hidrólisis, y los aminoácidos liberados son utilizados por los microorganismos. En general las proteínas microbianas sintetizadas tienen menor valor nutricional que las proteínas de partida. Si la fermentación continúa se producen desaminaciones,

decarboxilaciones, etc., en las proteínas originales. Como ejemplo se pueden mencionar algunos quesos como el roquefort o el camembert. Las decarboxilaciones generan dióxido de carbono, que produce los agujeros de algunos quesos como el gruyere. La utilización de gérmenes poco proteolíticos permite aumentar la digestibilidad de las proteínas y eliminar productos tóxicos o antinutricionales en algunos alimentos (2).

Producción de histamina durante la fermentación de pescado o salsa de pescado

La histamina es un mediador de reacciones anafilácticas que está presente en diferentes grados en muchos alimentos, particularmente en pescados ricos en histidina, como el atún, la sardina y la caballa, así como en productos fermentados como salsas de pescado (8). La salsa de pescado se prepara a partir de pescado salado, dejándolo aproximadamente un año en salazón. Es un hidrolizado marrón claro con un olor característico, comúnmente usado como condimento en países del sudeste de Asia, como Japón (*ishiru*), Corea y Vietnam (*nuoc mam*), siendo en algunas áreas la principal fuente de proteína de la dieta (9). Normalmente la histamina que se consume con los alimentos es rápidamente degradada por amino oxidasas, pero en individuos sensibles se puede producir toxicidad por histamina (8). El tiempo de salado y fermentación del *ishiru* es de más de un año a temperatura ambiente, y las salsas, particularmente de sardina o caballa, suelen contener 1g/l o más de histamina (8). La histamina se forma por decarboxilación enzimática de la histidina, por decarboxilasas bacterianas (Fig. 1.1)(9).



Figura 1.1. Formación de histamina (adaptado de (9)).

Putrefacción

En este caso las modificaciones no son deseables.

En la putrefacción las proteínas animales se descomponen, especialmente por microorganismos anaerobios, y se producen aminas como la putrescina y la cadaverina, que tienen olor desagradable. Estos compuestos se miden en el ensayo de nitrógeno básico volátil, que se utiliza para determinar el grado de conservación de productos cárneos.

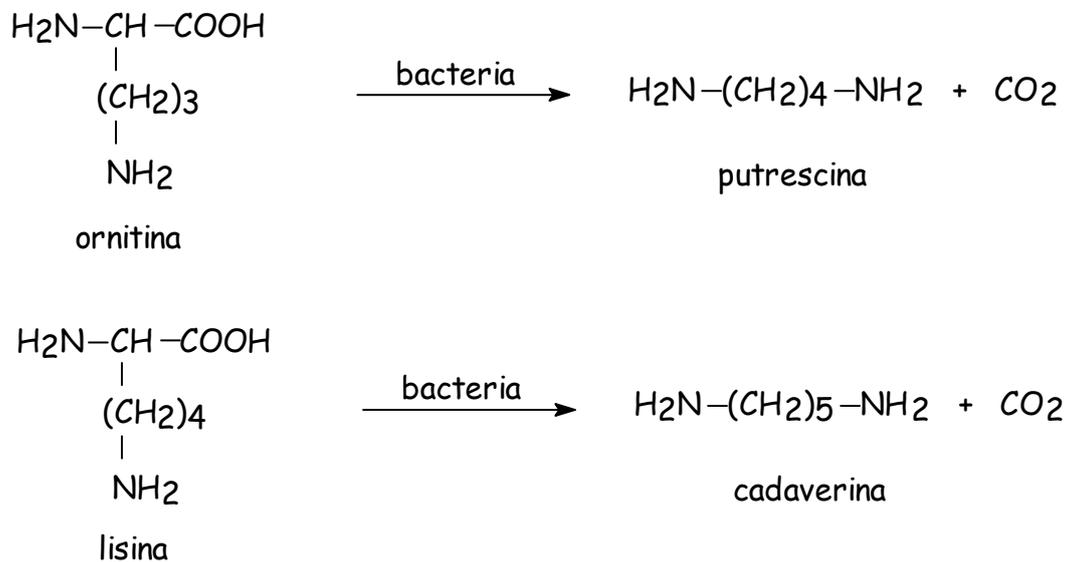


Figura 1.2. Formación de putrescina y cadaverina (adaptado de (10)).

Modificaciones de las proteínas por enzimas

Proteólisis

En muchos alimentos las proteínas se modifican por enzimas endógenas o exógenas. Es el caso del agregado de renina o quimosina a la leche para producir el coágulo en la elaboración de quesos, o el agregado de proteasas como la bromelina del ananá a la carne para tiernizarla (4). La proteólisis produce un aumento de digestibilidad, pudiendo obtenerse también péptidos “activos”, con determinadas propiedades fisiológicas. Con respecto a las propiedades funcionales puede haber solubilización, eliminación o aparición de péptidos amargos, aumento de la capacidad emulsificante o espumante, y pérdida de propiedades gelificantes y viscoelásticas (2). La proteólisis enzimática también se puede utilizar para reducir la alergenicidad que tienen las proteínas lácteas en individuos sensibles. Se ha observado que una proteólisis selectiva del suero de leche con pepsina y α -quimotripsina reduce la alergenicidad de la α -lactoalbúmina y la β -lactoglobulina (11).

Como ejemplo de la acción de proteínas endógenas podemos citar las proteasas, como las catepsinas, que actúan en las modificaciones que sufre el músculo postmortem, contribuyendo a la resolución del rigor (4).

Resíntesis

Bajo ciertas condiciones puede haber resíntesis de proteínas, como en la reacción de la plasteína: para que ocurra debe haber una primera etapa de proteólisis, con una concentración de proteína de 5% p/v, por la acción de proteasas como la pepsina o papaína. En la segunda etapa se parte del hidrolizado de proteína obtenido en el paso anterior, y requiere una concentración de especies proteicas de 30 o 40%. El agregado de la misma u otra proteasa, después de ajustar el pH, produce resíntesis por transpeptidación. Se pueden lograr péptidos enriquecidos en algún aminoácido limitante, o sin un aminoácido determinado, como la fenilalanina que no pueden consumir los fenilcetonúricos, o una modificación de la solubilidad, mejores propiedades espumantes y emulsificantes, y una mejora en el gusto, si se parte de péptidos amargos (2).

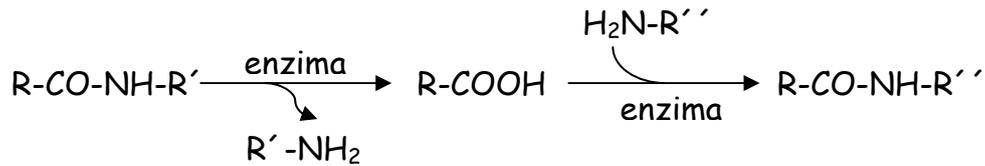


Figura 1.3. *Reacción de la plasteína (adaptado de (2)).*

Transacilación

La reacción es catalizada por la transglutaminasa, que cataliza la reacción entre el grupo amida de la glutamina, que actúa como donante de grupos acilo, y una amina, por ejemplo, de un aminoácido (Fig. 1.4). La reacción es dependiente del calcio.

De esta manera se pueden formar puentes covalentes inter o intramoleculares isopeptídicos, insertar aminoácidos, y texturizar proteínas (2).

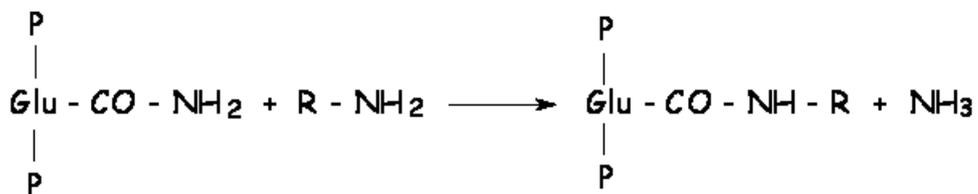


Figura 1.4. *Reacción catalizada por la transglutaminasa (adaptado de (2)).*

Modificaciones químicas de las proteínas en ausencia de otros componentes

Hidrólisis

Condiciones

Las proteínas pueden sufrir *hidrólisis química* por tratamientos térmicos en medio ácido o en medio alcalino, o *enzimática* por la acción de proteasas (ya descrita).

En medio ácido: Se puede obtener por hidrólisis ácida un producto con propiedades organolépticas determinadas, como es el caso de los hidrolizados ácidos de proteínas vegetales, que presentan gusto a carne (2). La hidrólisis ácida produce la destrucción del triptofano, y en parte la de serina y treonina (12). El triptofano y la treonina son aminoácidos esenciales.

En medio alcalino: Puede haber hidrólisis parcial durante la preparación de concentrados proteicos de granos de leguminosas o de pescado. También se realiza una proteólisis parcial en medio alcalino para facilitar el pelado de granos o de frutas, y para detoxificar productos vegetales contaminados por toxinas fúngicas (2). La hidrólisis alcalina produce la destrucción de la cisteína, cistina, serina y treonina, y la racemización de los aminoácidos (12).

Consecuencias

La hidrólisis de la unión peptídica modifica la digestibilidad y las propiedades funcionales de las proteínas, como la solubilidad, las propiedades emulsificantes, gelificantes, etc. Puede además eliminar ciertos compuestos tóxicos o factores antinutricionales. También puede provocar la destrucción de aminoácidos esenciales.

Isomerización

Condiciones

La cocción a temperaturas superiores a los 200°C, como es el caso de la superficie de la carne cocida a la parrilla o a la plancha, o los tratamientos térmicos en medio alcalino, producen una hidrólisis de los enlaces peptídicos y la isomerización de residuos aminoácidos, obteniéndose una mezcla racémica de las formas L y D (7).

Reacciones

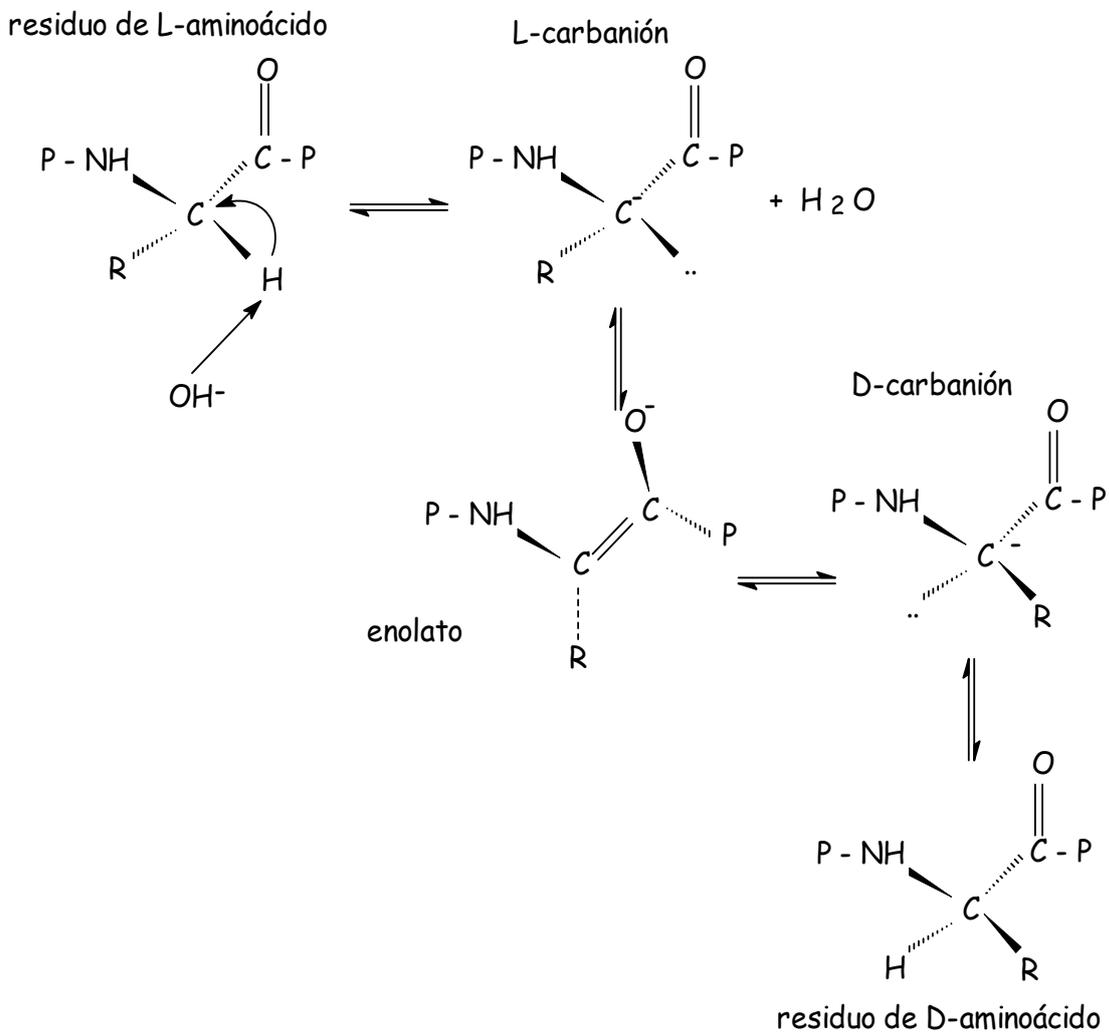


Figura 1.5. Isomerización de aminoácidos en medio alcalino (adaptado de (2)).

Consecuencias

Los aminoácidos naturales son isómeros L. La mayoría de los aminoácidos esenciales de forma D no tienen valor nutricional. Además, los enlaces peptídicos de residuos D se hidrolizan *in vivo* con menor facilidad que los L, lo que conduce a una disminución de la digestibilidad. Por último, algunos D-aminoácidos son tóxicos (2,7).

Modificación de las cadenas laterales de los residuos de aminoácidos

Los aminoácidos con cadenas laterales alifáticas son muy poco reactivos, pero muchos aminoácidos esenciales están involucrados en estas reacciones, con la consiguiente pérdida de valor nutricional, y con el agravante que se pueden formar derivados tóxicos o cancerígenos.

- **Desamidación**

Condiciones

Calentamiento de las proteínas a temperaturas superiores a 100°C.

Reacciones



Figura 1.6. Desamidación de asparagina y glutamina.

Consecuencias

Los aminoácidos involucrados no son esenciales, de manera que la desamidación de asparagina o glutamina, para pasar a ácido aspártico o glutámico, respectivamente, no tiene consecuencias desde el punto de vista nutricional. Si la desamidación va seguida de la formación de puentes covalentes, sí se modifica el valor nutricional (2,7).

Con respecto a las propiedades funcionales, al modificarse la carga eléctrica por aparecer un grupo carboxilo, se modifican el pH isoelectrico y las propiedades funcionales (7).

- **Desulfuración**

Condiciones

Los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 115°C conducen a la formación de sulfuro de hidrógeno, dimetil sulfuro y ácido cisteico, a partir de residuos de cistina y cisteína. Esto puede ocurrir durante la esterilización de ciertos alimentos, como la leche (7).

Reacciones

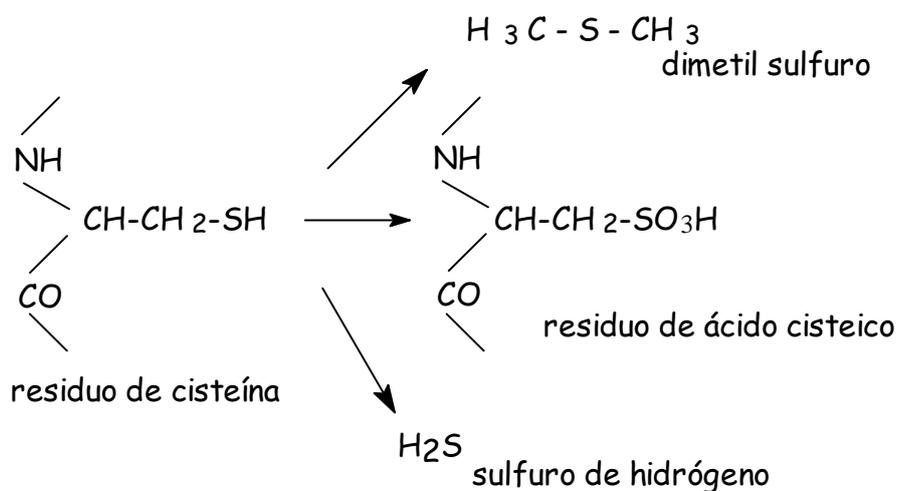


Figura 1.7. Desulfuración de residuos de cisteína.

Consecuencias

Se pierden aminoácidos esenciales. Estas reacciones son características en carnes, pescados, leche y preparados proteicos, y la producción de compuestos volátiles contribuyen al aroma de estos alimentos al cocinarse (7).

- **Formación de aminas heterocíclicas**

La relación entre la dieta y enfermedades como el cáncer es indudable. En este sentido, es muy importante la formación de aminas heterocíclicas durante el tratamiento térmico de la carne y el pescado. Algunos de estos compuestos tienen un altísimo poder mutagénico, medido a través del test de Ames, y son cancerígenos para roedores y primates, y potencialmente cancerígenos para el hombre (2,13). Estas aminas se pueden formar a partir de ciertos aminoácidos o residuos de aminoácidos, y también a partir de creatina y creatinina. Estos dos últimos compuestos están presentes en la carne y, si bien no son de naturaleza proteica, los incluiremos en esta sección.

Dstrucción de residuos de triptofano

Condiciones: tratamientos térmicos energéticos a temperaturas superiores a 200°C, en presencia de oxígeno, como en la superficie de la carne o el pescado asado (2,7).

Consecuencias: destrucción de aminoácidos esenciales y formación de derivados cíclicos, algunos con fuerte poder mutagénico. Los compuestos más abundantes formados en estas condiciones son las β carbolinas, que no poseen poder mutagénico propio, pero potencian el poder mutagénico de otros compuestos (2).

Fórmulas:

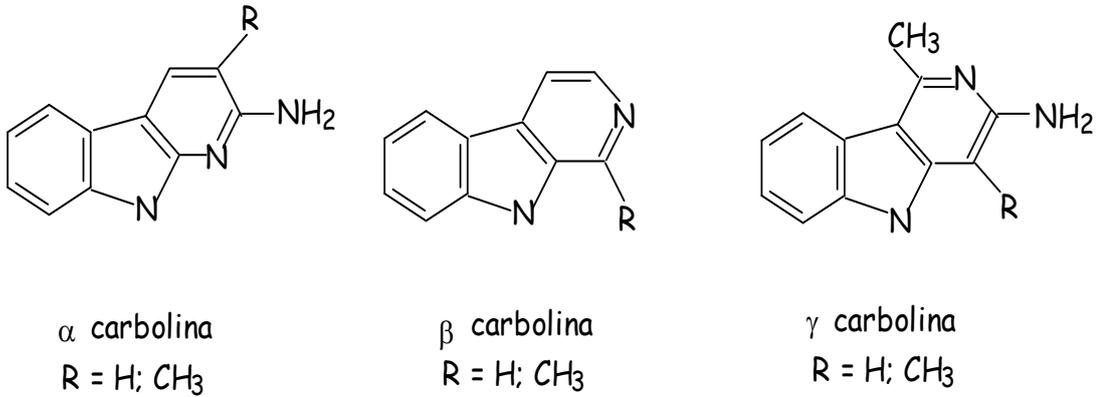


Figura 1.8. Principales derivados formados en el curso de tratamientos térmicos severos a partir de triptófano (adaptado de (2)).

Destrucción del ácido glutámico

Condiciones: tratamientos térmicos severos.

Fórmulas:

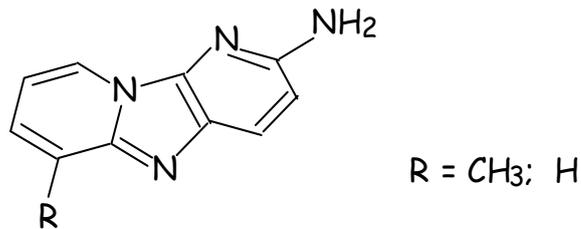


Figura 1.9. Derivados mutagénicos encontrados en un pirolizado de ácido glutámico (adaptado de (13)).

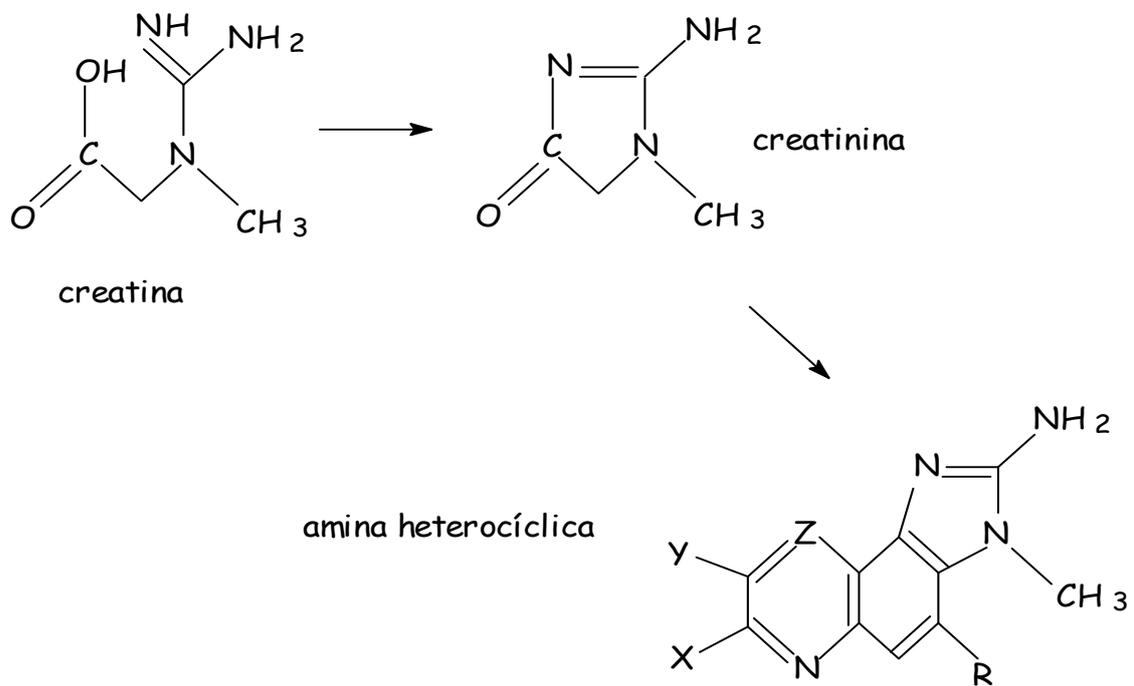
Consecuencias: formación de derivados heterocíclicos mutagénicos.

A partir de creatina y creatinina

La creatina interviene en la contracción muscular. El músculo contiene fosfato de creatina, compuesto que puede transferir rápidamente su fosfato de alta energía al ADP para formar ATP y creatina (1).

Condiciones: tratamientos térmicos energéticos en alimentos como carne y pescado, que contienen creatina y creatinina.

Reacciones:



R, X, Y pueden ser H o metilos; Z puede ser CH o N

Figura 1.10. Aminas heterocíclicas a partir de creatina (adaptado de (13)).

Consecuencias: formación de aminas heterocíclicas de alto poder mutagénico.

- **Otras modificaciones de los aminoácidos**

Condiciones

Tratamientos térmicos en medio alcalino o enérgicos en medio neutro.

Reacciones

La arginina puede dar citrulina u ornitina más urea, y la cisteína y la fosfoserina pueden dar dehidroalanina (2,7). La fosfotreonina también se desfosforila en medio alcalino dando un residuo de metildehidroalanina (2).

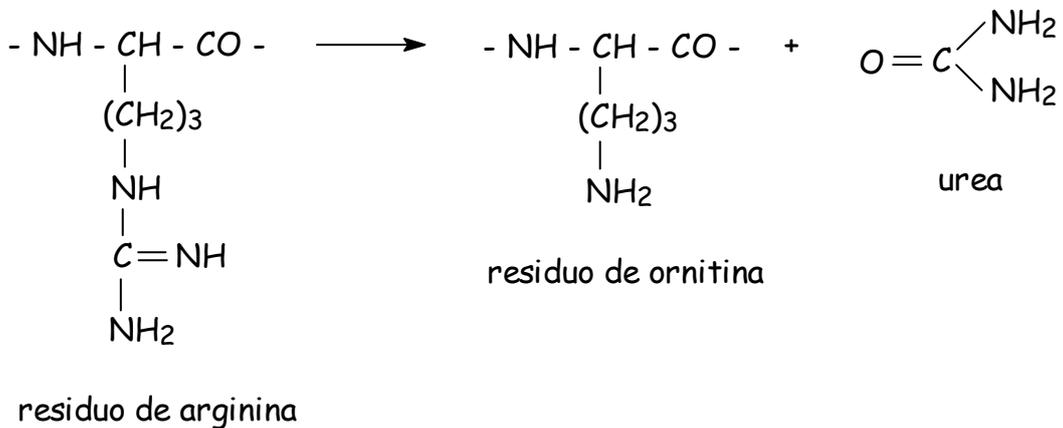
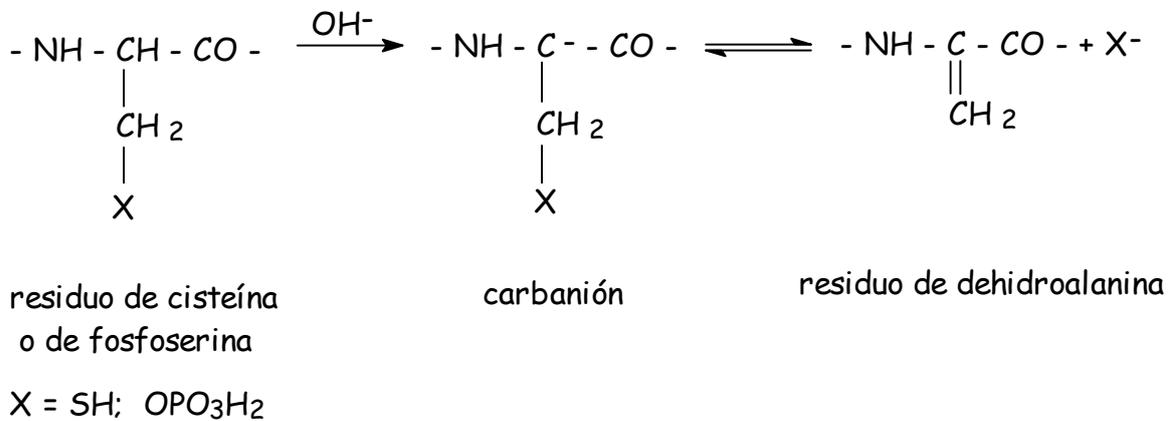


Figura 1.11. Formación de dehidroalanina y ornitina (adaptado de (7)).

Consecuencias

Destrucción de aminoácidos esenciales. Algunas de estas reacciones van acompañadas de formación de uniones covalentes proteína-proteína, con pérdida de digestibilidad.

- **Interacciones proteína-proteína**

Algunas proteínas en estado natural presentan uniones covalentes entre cadenas polipeptídicas, lo que disminuye su digestibilidad. Es el caso de la desmosina, que se forma por condensación de cuatro moléculas de lisina, y que está presente en el colágeno y la elastina. Otro ejemplo es el puente de lantionina, presente en la lana, que es el resultado de la condensación de dos residuos de cisteína. Otras veces se pueden formar uniones covalentes en el curso de tratamientos térmicos, a veces en medio alcalino, aplicados a los alimentos (2,7).

Puentes isopeptídicos

Condiciones: Tratamientos térmicos energéticos (temperaturas superiores a 200°C) en alimentos que contienen pocos glúcidos, como la carne y el pescado (7). También pueden formarse en algunos casos por vía enzimática, por la acción de la transglutaminasa. Se encuentran naturalmente en el colágeno y en la elastina (2). Se pueden formar uniones isopeptídicas ϵ -N (γ -glutamil)-lisil o ϵ -N (β -aspartil)-lisil, entre residuos de lisina y residuos de ácido glutámico o glutamina, y residuos de ácido aspártico o asparagina, respectivamente (7). Son uniones amida, como el enlace peptídico, pero en las cuales interviene una cadena lateral de un residuo aminoacídico.

Consecuencias: La formación de estos puentes disminuye la digestibilidad de las proteínas y la disponibilidad de aminoácidos esenciales, como la lisina.

- *Enlaces covalentes entre dehidroalanina y lisina, ornitina o cisteína*

Condiciones: los tratamientos térmicos energéticos o realizados en medio alcalino pueden provocar la formación de dehidroalanina, que se puede condensar con residuos de lisina, ornitina o cisteína, formando uniones covalentes intra o intermoleculares de lisinoalanina, ornitinoalanina o lantionina, respectivamente (2).

Reacciones:

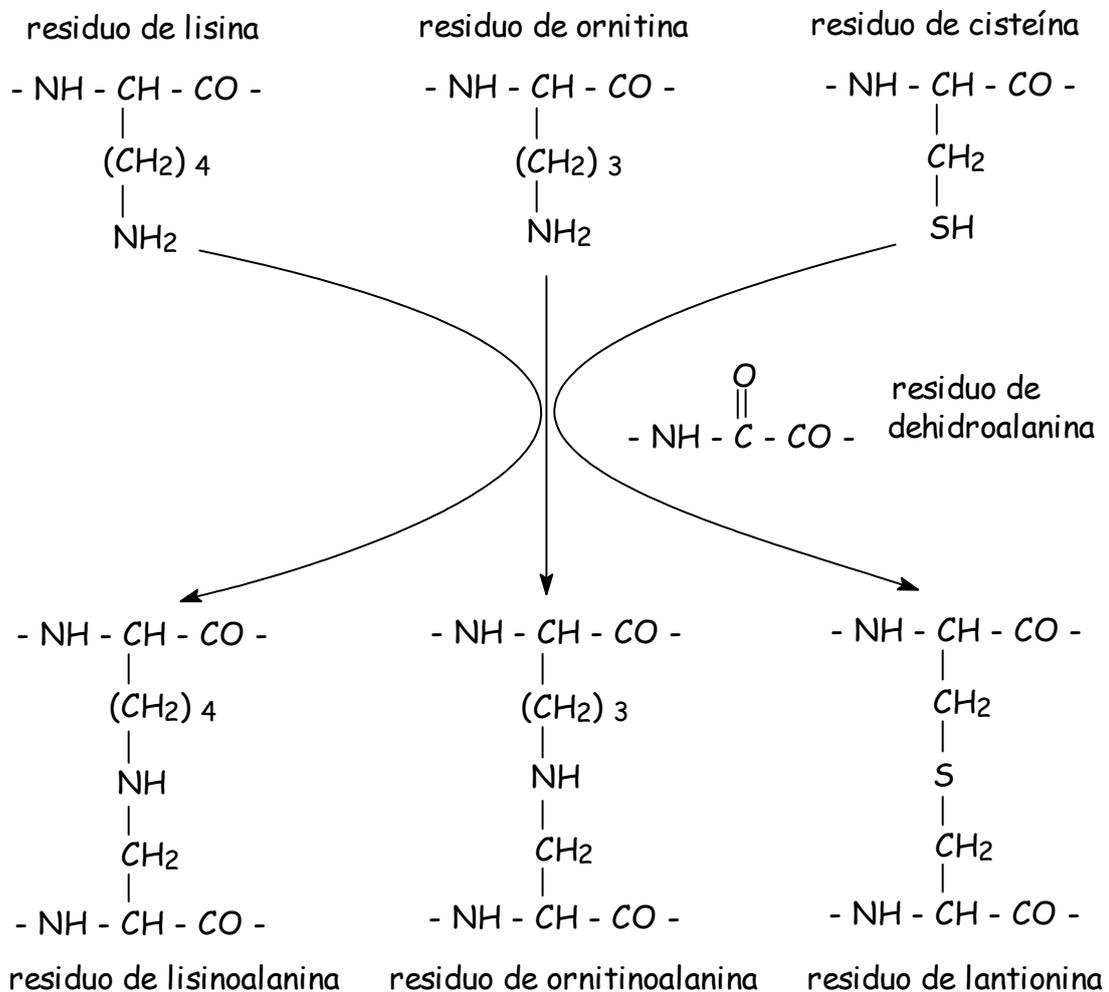


Figura 1.14. *Formación de puentes covalentes entre proteínas sometidas a tratamientos térmicos y/o alcalinos (adaptado de (7)).*

Consecuencias: Durante los tratamientos alcalinos como la solubilización de proteínas vegetales, la preparación de caseinatos, o la detoxificación de tortas de oleaginosas que contengan aflatoxina, sólo se llegan a formar pequeñas cantidades de estos compuestos (7). Las consecuencias incluyen disminución del valor nutricional de las proteínas: la relación de eficiencia proteica, la utilización proteica neta y a veces el valor biológico de estas proteínas está disminuido. En la utilización proteica neta y en la relación de eficiencia proteica interviene la digestibilidad de la proteína, por lo que es lógico que se vean más afectados que el valor biológico, que es la relación entre el nitrógeno retenido y el absorbido. Se han encontrado niveles importantes de lisinoalanina en alimentos como concentrados proteicos de pescado y caseinatos (2).

Modificaciones químicas de las proteínas en presencia de otros componentes de los alimentos

Interacciones entre las proteínas y los lípidos oxidados

Condiciones

Los lípidos son componentes importantes de la dieta, y debido a sus propiedades de hidrofobicidad, pueden interactuar con las zonas apolares de las proteínas a través de uniones hidrofóbicas. Muchas proteínas pueden actuar así como emulsificantes (2).

Por otro lado, los lípidos insaturados se pueden oxidar a hidroperóxidos, peróxidos cíclicos, epóxidos y aldehídos. Estos derivados no sólo afectan desfavorablemente el aroma y el sabor de los alimentos, también pueden

interactuar con proteínas y otros componentes de los alimentos, reduciendo su calidad nutricional y su inocuidad. A veces se forman uniones covalentes entre los productos de oxidación de los lípidos y las proteínas, como en pescados deshidratados y congelados, harinas de pescado (14) y harinas de semillas de oleaginosas, tornando al alimento no comestible (2,14). En la carne cocida, las interacciones entre los grupos carbonilo de los derivados de la oxidación de lípidos, y los grupos amino de las proteínas, a través de un mecanismo similar a la reacción de Maillard, que veremos más adelante, contribuye al aroma agradable de la carne cocida, aunque la oxidación de lípidos en la carne también está asociada a olores desagradables (2). Es posible también que exista una interacción entre derivados de lípidos oxidados y proteínas en galletitas, aumentando su dureza.

Consecuencias

Es probable que los alimentos que contengan lípidos oxidados resulten incomibles desde el punto de vista organoléptico antes que se deteriore significativamente su valor nutricional, aunque esto puede no ocurrir en los alimentos para animales (7).

Las reacciones de los lípidos oxidados con las proteínas pueden disminuir la disponibilidad de numerosos aminoácidos, la digestibilidad y el valor biológico (2,7).

Mecanismos

Se pueden dar tres tipos de reacciones con los lípidos oxidados:

Una primera vía de interacción conduce a la formación de puentes covalentes intra e inter proteicos, a través de radicales libres.

Por otro lado, los hidroperóxidos formados durante la oxidación de lípidos pueden oxidar residuos de cisteína, metionina y triptofano.

Finalmente, como reacción tardía, los compuestos carbonilo producto de la oxidación de lípidos pueden dar reacciones tipo Maillard con los grupos ϵ -amino de la lisina (2,7).

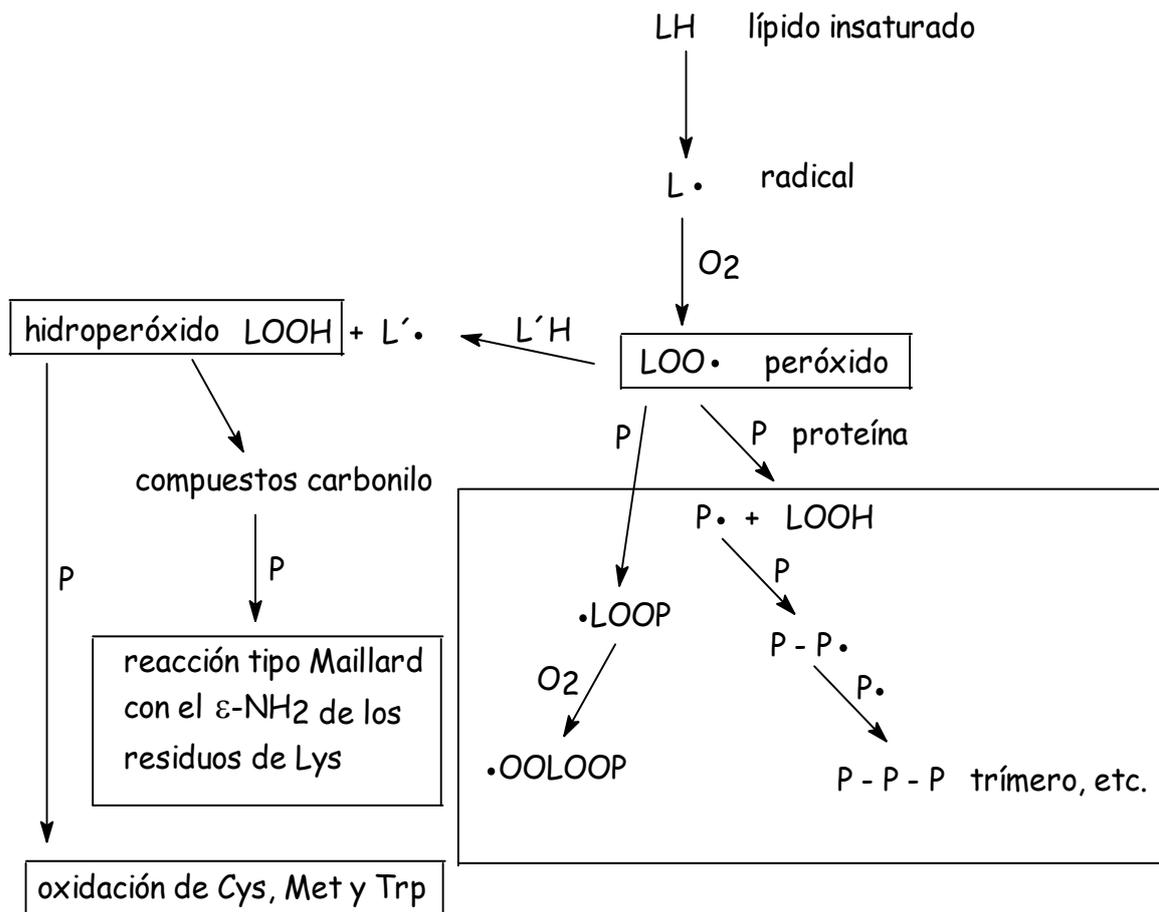


Figura 1.15. Reacciones entre los lípidos oxidados y las proteínas (adaptado de (2)).

Interacciones entre las proteínas y los glúcidos u otros compuestos con grupos carbonilo: reacciones de Maillard

Las reacciones de pardeamiento no enzimático en alimentos se pueden dividir en: reacciones de Maillard, que ocurren entre un grupo carbonilo, usualmente de un azúcar reductor, y una amina, generalmente de un aminoácido, péptido o

proteína. El otro grupo de reacciones comprenden la caramelización, que involucra sólo a azúcares o ácidos polihidroxicarboxílicos, y que habitualmente requiere condiciones más drásticas (15,16). El color pardo, en todos los casos, es causado por la formación de polímeros insaturados coloreados (15).

Las reacciones de Maillard son las que se encuentran con mayor frecuencia en los alimentos, durante el almacenamiento o como consecuencia de tratamientos tecnológicos o caseros, como en la cocción del pan o las galletitas, o en la elaboración de dulce de leche. En estos casos se produce un color y un aroma apreciados por el consumidor. En otros, como en el proceso de preparación de productos deshidratados como leche en polvo, estas reacciones no son deseables (14). Durante la pasteurización o concentración de jugos de fruta puede producirse degradación del ácido ascórbico por un mecanismo similar, que tampoco es deseable (14).

Condiciones

Esta reacción se produce entre compuestos con una función amina primaria (α -NH₂ terminal, α -NH₂ de aminoácidos libres, ϵ -NH₂ de los residuos de lisina, etc.), y compuestos con grupos carbonilo (azúcares reductores, ácido ascórbico, vitamina K, ortofenoles, compuestos aromáticos como el aldehído cinámico y la vainillina, aldehídos y cetonas producto de la oxidación de lípidos, etc.) (2,14). La producción de humo por combustión de madera libera, entre otros productos, aldehídos (acetaldehído, formaldehído, etc.) que reaccionan con las proteínas de los alimentos ahumados (2,7,14), disminuyendo su disponibilidad de lisina.

Factores que influyen en el pardeamiento no enzimático:

- *Naturaleza de los compuestos con grupos carbonilo*: En el caso de los azúcares reductores, el orden de reactividad es:

Pentosas (ribosa) > hexosas (glucosa, fructosa) > disacáridos reductores (lactosa, maltosa).

La sacarosa puede hidrolizarse en los alimentos ácidos o a temperaturas superiores a 130°C y dar pardeamiento no enzimático (14).

- *Temperatura*: Las reacciones químicas implicadas en el pardeamiento no enzimático poseen una energía de activación elevada (14), por lo que el calor aumenta la velocidad de estas reacciones, que se favorecen en procesos de cocción y secado.
- *Actividad acuosa*: la velocidad de pardeamiento es máxima a actividades acuosas entre 0,55 y 0,75, es decir, en alimentos de humedad intermedia (14). Si el contenido de agua es muy bajo hay poca difusión de sustratos, que deben ponerse en contacto para que estas reacciones ocurran. Por el contrario, si el contenido de agua es alto, se va a oponer a las reacciones de deshidratación que tienen lugar en el pardeamiento no enzimático (14).
- *pH*: cada reacción tiene su pH óptimo. Los medios muy ácidos (pH inferior a 1) o alcalinos favorecen el pardeamiento no enzimático. Los alimentos de pH entre 6 y 8, como la leche o el huevo, presentan condiciones favorables para el pardeamiento (14).

Reacciones

Se puede dividir a la reacción de Maillard en tres etapas:

- 1ra etapa: En esta etapa no aparece color ni hay absorción en el UV cercano, y comprende dos tipos de reacciones (15):
 - I. Condensación azúcar-amino: formación de una base de Schiff.
 - II. Reestructuración de Amadori o de Heyns.

Entre el carbonilo de un azúcar reductor, por ejemplo, y un compuesto aminado, se forma una base de Schiff inestable que se isomeriza, según la naturaleza del glúcido, en aldossilaminas o cetosilaminas. Estas glicosilaminas se transforman, por reordenamiento de Amadori o de Heyns, en cetosaminas o aldossaminas, respectivamente (2).

El derivado de Amadori obtenido a partir de lisina y lactosa, que representa más del 70% de los compuestos de Maillard presentes en la leche calentada, es la ϵ -N-(1-deoxilactulosil)-lisina (2).

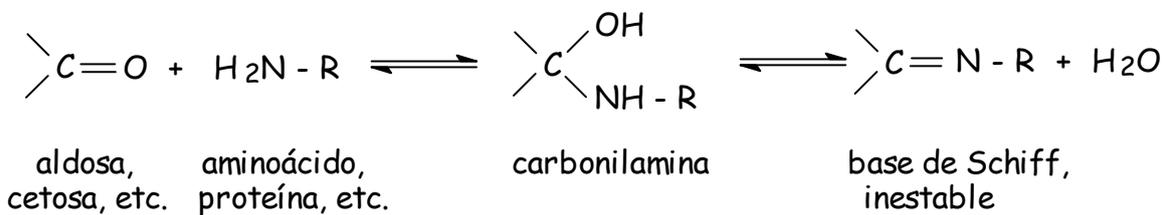


Figura 1.16. Formación de una base de Schiff..

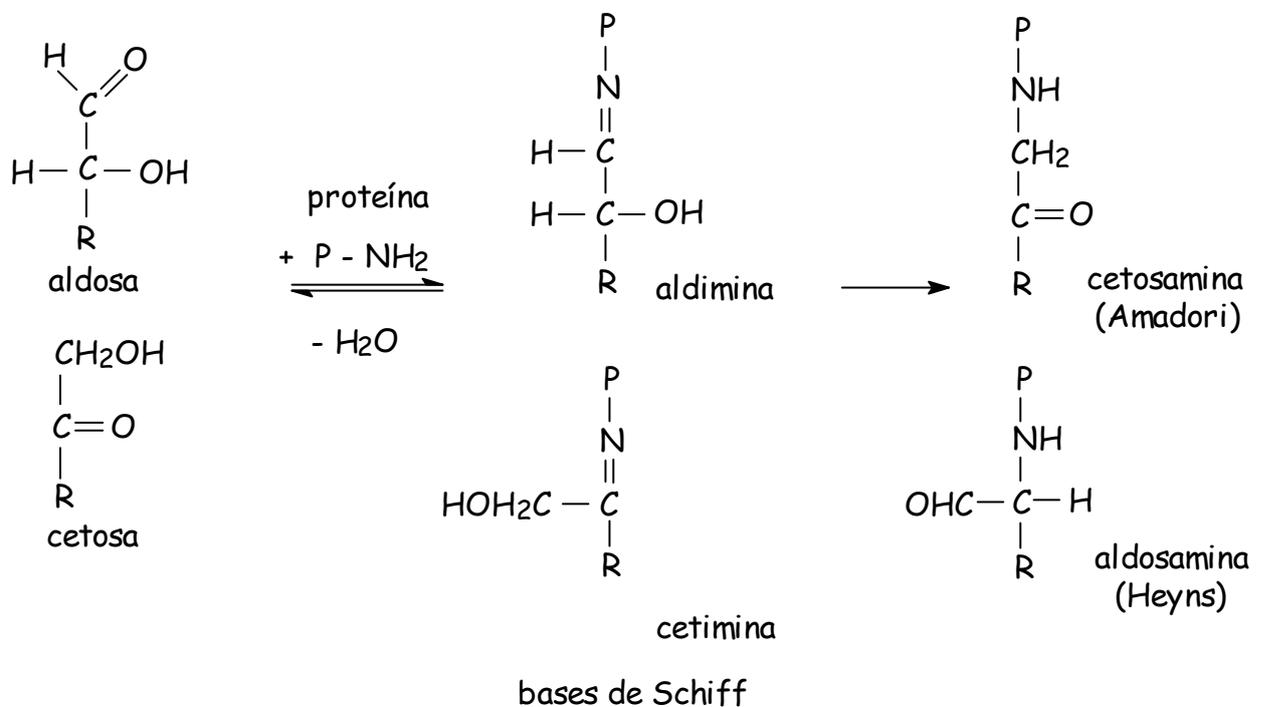


Figura 1.17. Reestructuración de Amadori o de Heyns (adaptado de (2)).

- 2da etapa: En esta etapa intermedia no aparece color pardo, aunque puede aparecer color amarillo, y hay una fuerte absorción en el UV cercano. En esta etapa intervienen tres tipos de reacciones (15):

III. Deshidratación del azúcar.

IV. Fragmentación del azúcar.

V. Degradación del aminoácido (degradación de Strecker) (14).

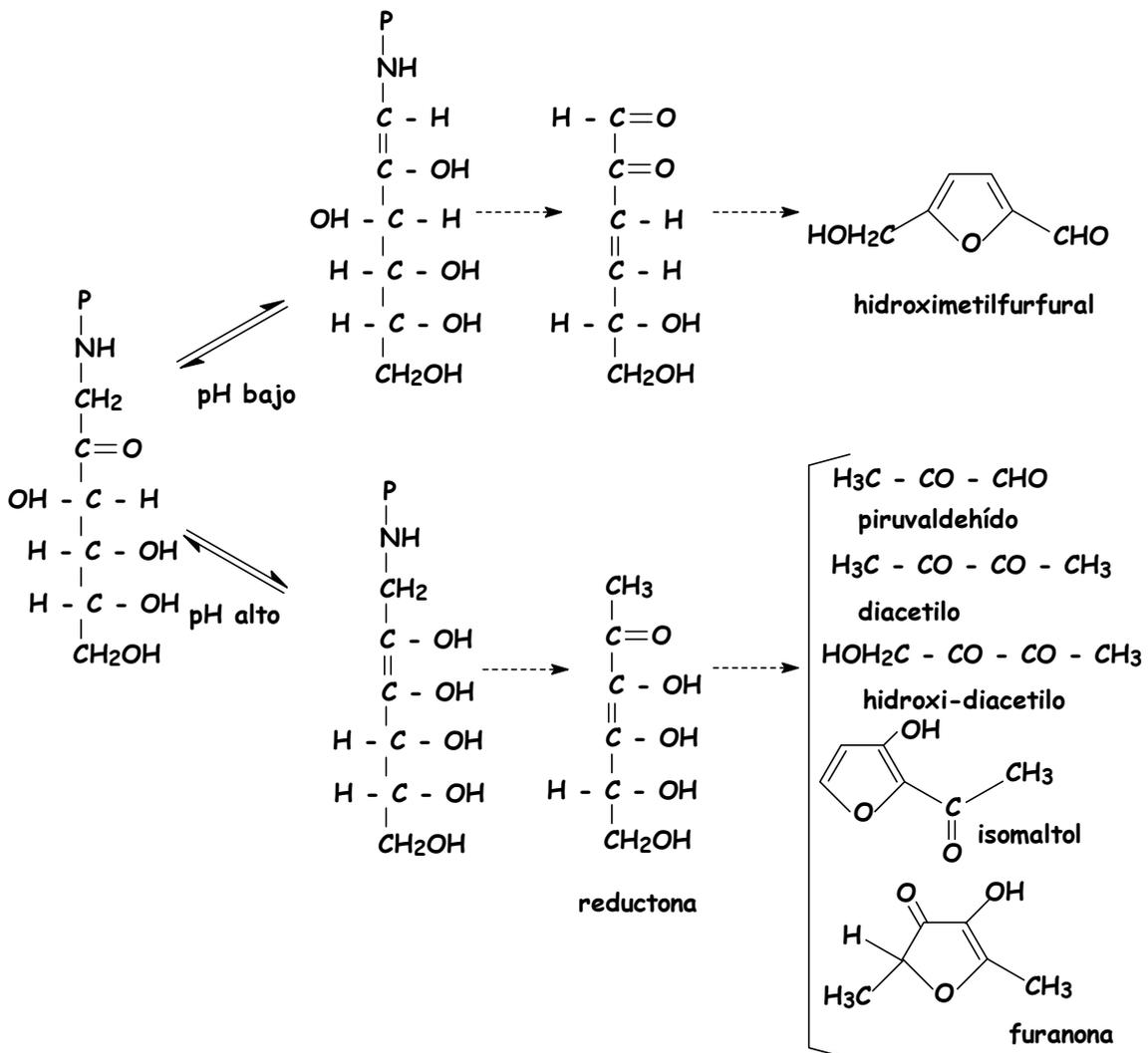


Figura 1.18. Descomposición de los productos de Amadori (adaptado de (2)).

La deshidratación de un producto de Amadori en medio ácido produce furfurales (15), mientras que en medio más alcalino se produce una enolización

2,3 y se forman reductonas y compuestos dicarbonilo insaturados, considerados premelanoidinas (7,14) (Fig. 1.18). Estos compuestos se pueden ciclar dando productos como el isomaltol, o fragmentarse generando piruvaldehído, diacetilo, etc., es decir, compuestos carbonilo o policarbonilo (Fig. 1.18).

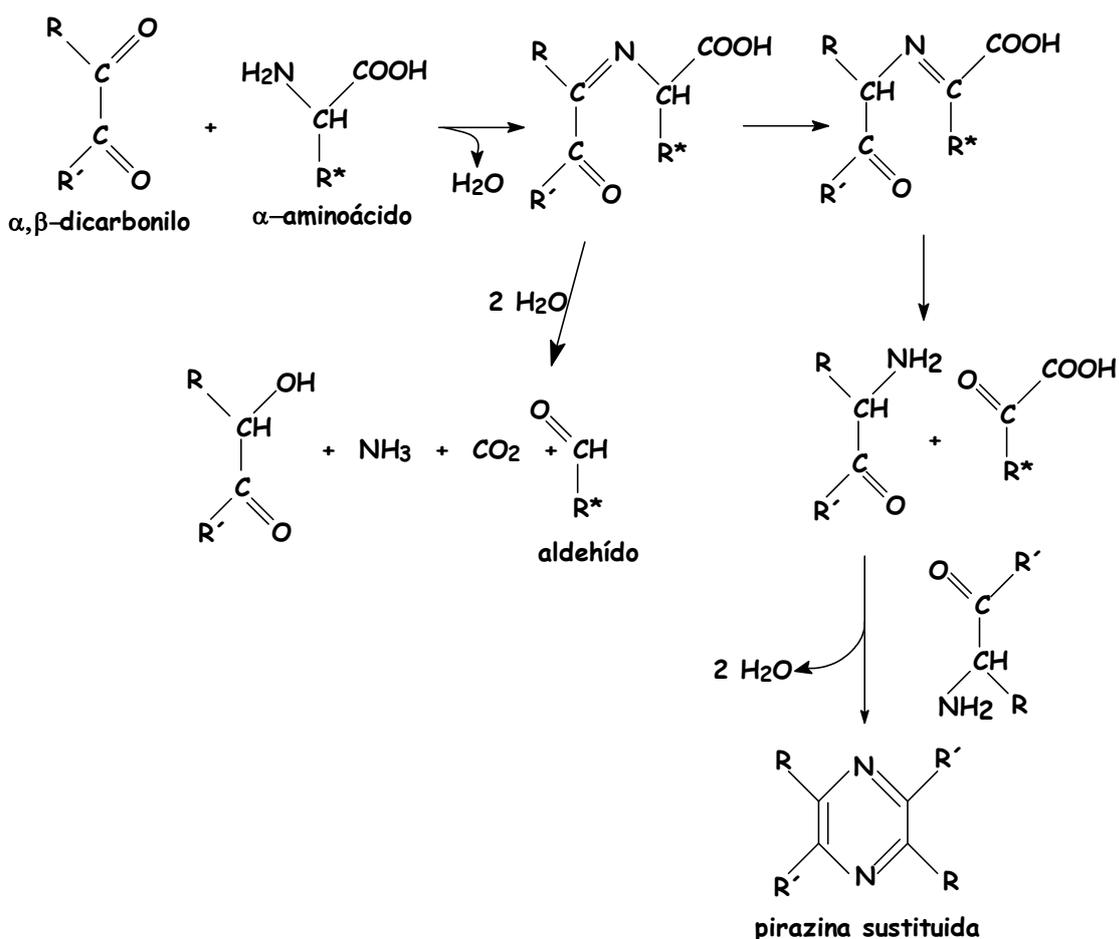


Figura 1.19. Degradación de Strecker y formación de pirazina (adaptado de (2)).

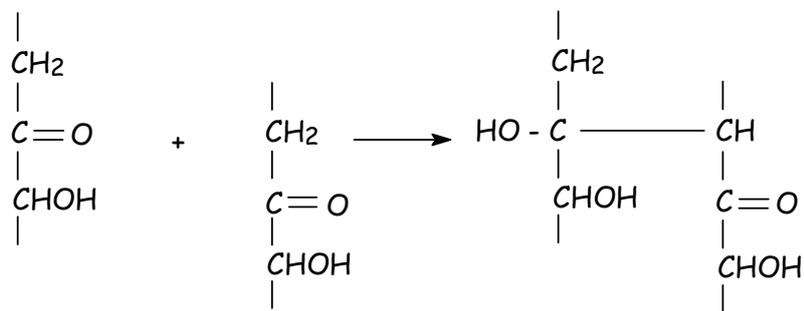
Algunos de los derivados α - β -dicarbonilados obtenidos reaccionan con los grupos amino todavía presentes, dando amoníaco y nuevos compuestos carbonilo (degradación de Strecker) (7). En la degradación de Strecker los α -aminoácidos se transforman en aldehídos con un carbono menos que el aminoácido que le dio origen (15), y aparecen nuevos compuestos carbonilo, que pueden reaccionar entre sí, y dar origen a compuestos con aroma, como

las pirazinas (Fig. 1.19). La dimetil pirazina contribuye al aroma de las papas de copetín (14).

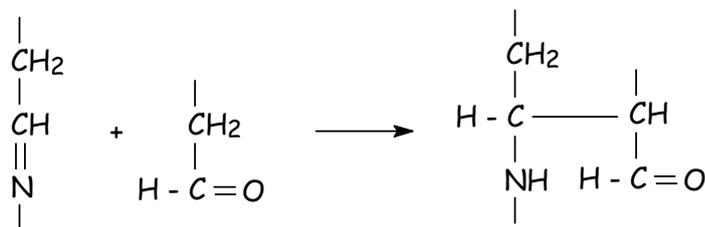
- 3ra etapa: En esta etapa aparecen compuestos altamente coloreados, e intervienen dos tipos de reacciones:

VI. Condensación aldólica

VII. Polimerización aldehído-imina, con formación de compuestos nitrogenados heterocíclicos (15).



condensación aldólica



condensación aldosa-imina

Figura 1.20. Formación de melanoidinas (adaptado de (14)).

En esta etapa final se produce la polimerización de los intermediarios, y se forman polímeros insaturados, fluorescentes y coloreados: las melanoidinas (15). Las melanoidinas son pigmentos pardos o negros, de estructura muy compleja y alto peso molecular, responsables del color dorado o tostado de los productos de panadería y del dulce de leche. Estos polímeros se forman principalmente por condensación aldólica de cetosaminas o compuestos procedentes de ellas, y también por condensación aldosa-imina (Fig. 1.20).

Las reacciones I a VII descritas anteriormente se pueden agrupar en un esquema general:

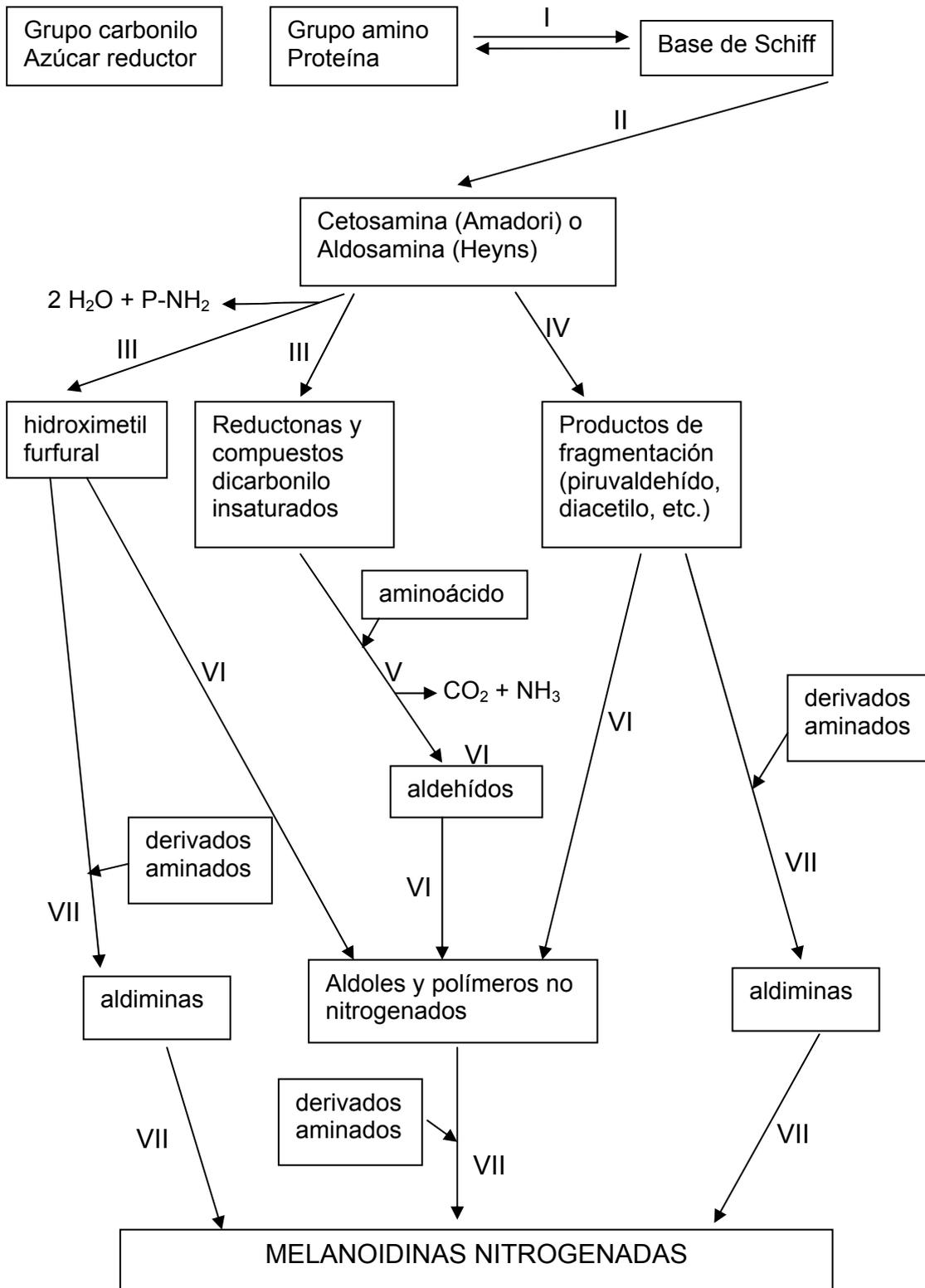


Figura 1.21. Esquema general con algunas de las reacciones de Maillard (adaptado de (15)).

Consecuencias

La lisina que forma parte de la base de Schiff al comienzo de la reacción de Maillard está biológicamente disponible, ya que se libera en el medio ácido del estómago (7,13), pero si la reacción continúa disminuye su disponibilidad. Al ser un aminoácido esencial estas reacciones disminuyen el valor nutricional de los alimentos. Otros aminoácidos esenciales como la cistina, la cisteína y el triptofano, pueden reaccionar con los compuestos policarbonilo formados durante la reacción de Maillard, pudiendo así ser afectados por estas reacciones. Además, la formación de uniones covalentes inter o intramoleculares en las melanoidinas disminuye la digestibilidad de las proteínas. Si en la reacción de Maillard está involucrado el ácido ascórbico o la vitamina K se pierden vitaminas (2,7,14).

Algunos de los compuestos formados en la reacción de Maillard son tóxicos o mutagénicos. Las melanoidinas, que tienen elevado peso molecular y son insolubles en agua, no son prácticamente absorbidas a nivel intestinal, por lo que el riesgo de efectos indeseables es mínimo (2), y no presentarían un riesgo para la salud en las bajas concentraciones encontradas en los alimentos (17). Sin embargo, las premelanoidinas, de bajo peso molecular, son parcialmente absorbidas y metabolizadas, y algunas de ellas tienen propiedades antinutricionales, inhibiendo enzimas digestivas, y produciendo efectos adversos en hígado, riñón y otros órganos, teniendo también efectos adversos en el metabolismo mineral (2,13).

Hay productos de la reacción de Maillard que tienen efectos beneficiosos para la salud, como antimutágenos, antioxidantes, antibióticos (especialmente los productos de mayor peso molecular), y antialergenos (13). En este último caso hay estudios que sugieren que las primeras etapas de la reacción de Maillard pueden afectar significativamente la antigenicidad de las proteínas. Hay que resaltar, sin embargo, que estas reacciones pueden también introducir nuevos alergenicos en las proteínas de los alimentos (13). El beneficio más importante de la reacción de Maillard probablemente se deba a las melanoidinas no

digeribles, que tienen poder antioxidante y antimicrobiano, actuando contra microorganismos patógenos del colon (17).

Algunos compuestos carbonilo reductores formados en el pardeamiento no enzimático protegerían a los lípidos de la oxidación, como en el caso de las harinas de pescado (14,18).

Algunas medidas de prevención

En algunos casos se puede minimizar o prevenir el pardeamiento no enzimático, tomando algunas medidas, como:

Eliminación de sustratos: en el caso de la papa, si se almacena a baja temperatura se favorece la hidrólisis del almidón generando azúcares reductores, pero se puede revertir esto almacenándola durante dos semanas a 20°C, lo que origina una resíntesis de almidón a partir de azúcares reductores. En la formulación de alimentos se puede evitar el agregado de azúcares reductores y minimizar el contenido de sacarosa, agregándola en lo posible después del tratamiento térmico (14).

Descenso del pH: En los casos en que el producto admita una acidificación, que debe ser moderada (14).

Control de temperatura y humedad: No someter a los alimentos a tratamientos térmicos muy enérgicos, y almacenarlos a una temperatura moderada (14).

Agregado de agentes inhibidores: el SO₂ o los sulfitos inhiben el pardeamiento no enzimático. Los sulfitos reaccionan con los compuestos carbonilo, las bases de Schiff, y los dobles enlaces C=C, dando sulfonatos, que son muy estables (Fig. 1.28, pág. 58). De esta manera fijan los intermediarios más reactivos del pardeamiento no enzimático, por lo que alargan el período de inducción y retardan la aparición de pigmentos. Los sulfitos y el dióxido de azufre se utilizan

como antisépticos en el mosto de uvas durante la elaboración de vino, en frutas deshidratadas, pulpas de frutas, jugos concentrados, etc. (14).

Reacciones in vivo

Se producen reacciones *in vivo* entre proteínas y carbohidratos, bastante similares a lo que ocurre en los alimentos: es el caso de la reacción entre la hemoglobina y la glucosa, que aumenta en los diabéticos, o entre la proteína de la lente del ojo y la glucosa, generando cataratas. Muchas de estas reacciones están asociadas a enfermedades como la diabetes o al envejecimiento (13).

Formación de acrilamida

Condiciones

La formación de acrilamida en alimentos de alto contenido de almidón que fueron sometidos a un tratamiento térmico fue un descubrimiento inesperado. La acrilamida es un compuesto neurotóxico y probablemente cancerígeno, que se encuentra en alimentos como papas fritas o al horno, pan y productos de panadería como galletitas, cereales de desayuno, almendras tostadas y café (19, 20).

En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos.

En galletitas se han detectado niveles entre 12 y 1100 µg/Kg dependiendo, entre otros factores, del leudante químico utilizado, siendo mayor la generación de acrilamida con bicarbonato de amonio (21).

Tabla 1. Niveles de acrilamida en productos de panadería [$\mu\text{g}/\text{Kg}$] (adaptado de (21) y (22)).

Producto	Tal cual	Miga	Corteza
Pan blanco (800 g)	15-91		
Base de pizza (300 g)	10,0		
Pan negro (800 g)		6,1	15,5
Pan extra con germen de trigo (800 g)		7,7	99,9
Pan integral (800 g)		6,0	84,1
Medialunas (de panadería)	29,2		
Brownies de chocolate	22,8		
Pastel de jengibre		69,9	54,7
Amarettis (250 g)*	303		
Papas fritas	500		
Papas al horno	2000		
Papas chips	1500		

*leudante: bicarbonato de amonio.

Por otra parte, la acrilamida puede reaccionar con otros constituyentes de los alimentos; permanece sin cambios durante un año en cereales de desayuno, y casi sin cambios en el cacao, pero se pierde considerablemente durante el almacenamiento en el café soluble o tostado (23).

Temperatura: En los alimentos hervidos no se produce acrilamida (19). La temperatura y el tiempo de calentamiento influyen en la cantidad de acrilamida presente (19); a mayor temperatura y/o tiempo de calentamiento, mayor producción de acrilamida, aunque en alimentos sometidos durante tiempos prolongados a altas temperaturas se observó una disminución debida a procesos de degradación o polimerización (24, 25).

Actividad acuosa: La formación de acrilamida aumenta y luego disminuye al aumentar la actividad acuosa; del mismo modo que la reacción de Maillard, se favorece a humedades intermedias (26).

pH: El pH óptimo para la formación de acrilamida es alrededor de pH 8, mientras que su producción a pH 3 es mucho menor, posiblemente debido a la protonación del grupo amino a bajo pH (26).

Sustratos: El primer paso para la formación de acrilamida es la reacción entre la asparagina y un grupo carbonilo, proveniente, por ejemplo, de un azúcar (26). La naturaleza del azúcar influye en la cantidad de acrilamida formada; se observó por ejemplo que la fructosa genera mayor cantidad de acrilamida que la glucosa (26). Se encontró también que el calentamiento de aminoácidos como la asparagina con lípidos a elevadas temperaturas también genera acrilamida, a través del grupo carbonilo de la acroleína o el ácido acrílico, que son productos de la oxidación de lípidos durante la fritura (27).

La papa contiene pequeñas cantidades de azúcares reductores, que se incrementan si se expone la papa cruda a temperaturas menores a 10°C. Por esta razón, no se debe guardar las papas a estas temperaturas. Las papas cortadas se pueden sumergir en agua fría o tibia unos 15 min para extraer los azúcares y la asparagina de la superficie sin eliminar el almidón (22).

Por otra parte, el bicarbonato de amonio que se utiliza como leudante en algunos productos de panadería favorece fuertemente la producción de acrilamida en estos productos (28).

Superficie expuesta: Durante la fritura o el horneado de un alimento, la superficie se deshidrata alcanzando altas temperaturas, lo que favorece la formación de acrilamida. Es decir que el contenido de acrilamida es mayor en alimentos con mayor superficie expuesta (19).

Utilización de levadura como leudante: la levadura consume grandes cantidades de asparagina. Un tiempo de fermentación de una hora sería suficiente para reducir el contenido de acrilamida en panes industriales (29).

Prevención

Se ha intentado por diversos medios disminuir la producción de acrilamida en alimentos procesados. Algunas estrategias posibles son:

- Eliminar los precursores, como asparagina y azúcares reductores.
- Agregar compuestos, por ejemplo otros aminoácidos, que competirían con la asparagina por los compuestos carbonilo en la reacción de Maillard.
- Interrumpir la reacción por agregado de compuestos químicamente reactivos capaces de reaccionar con intermediarios de la reacción de Maillard, como grupos tiol o amino.
- Eliminar la acrilamida formada.
- Cambiar las condiciones de cocción; por ejemplo reducir, en la medida de lo posible, la temperatura de cocción (31).

Consecuencias

La acrilamida es uno de los riesgos relacionados a la tecnología de alimentos (20). En estudios epidemiológicos de personas expuestas ocupacionalmente a la acrilamida se observaron efectos neurotóxicos caracterizados por ataxia y debilidad de los músculos esqueléticos distales. Estudios con animales mostraron que la acrilamida podría tener efectos carcinógenos y toxicidad reproductiva (30).

Reacciones

Uno de los mecanismos propuestos es el que se muestra en la Fig. 1.22, en el que se ve la formación de acrilamida a partir de asparagina.

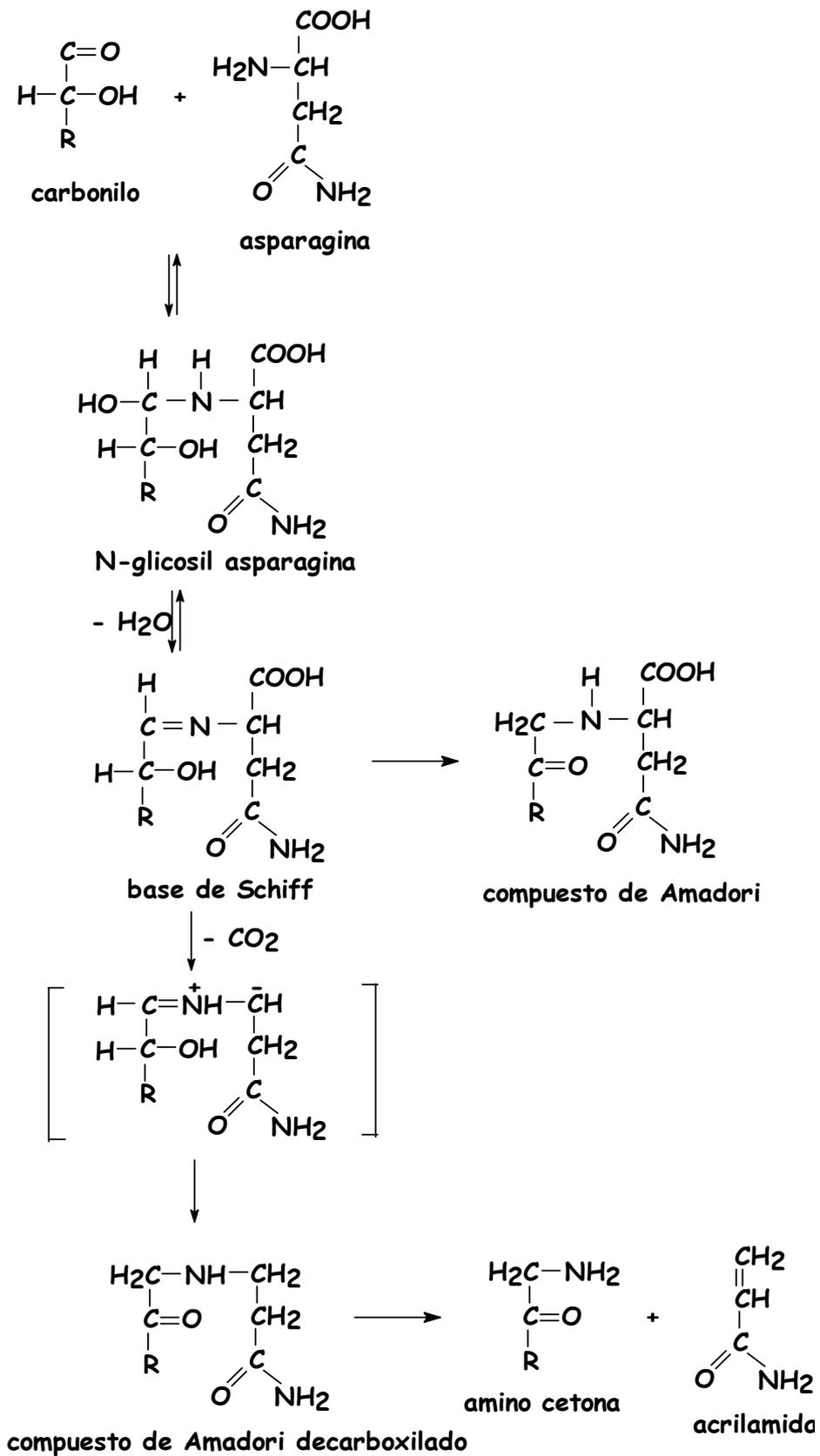


Figura 1.22. Formación de acrilamida a partir de asparagina(adaptado de (26)).

El primer paso es la formación de una base de Schiff, a elevadas temperaturas. Posteriormente, la base de Schiff se puede transformar en un compuesto de Amadori, y continuar con las reacciones de Maillard, o se puede decarboxilar y finalmente originar acrilamida.

Interacciones de las proteínas con los polifenoles

Condiciones

En los alimentos de origen vegetal hay más de 2000 compuestos polifenólicos, entre ellos los ácidos fenólicos, los antocianos, las flavonas, los taninos, y los derivados del ácido cinámico, como el ácido cafeico y el ácido clorogénico. En presencia de oxígeno estos compuestos polifenólicos se oxidan en medio alcalino o próximo a la neutralidad, por acción de la polifenoloxidasas, dando como producto ortoquinonas, que luego se polimerizan a polímeros pardos (pardeamiento enzimático) (2), o bien reaccionan con grupos amino terminales, aminoácidos libres como lisina y cisteína, o con los mismos residuos aminoácidos de proteínas (7). Los residuos de metionina se pueden oxidar a metionina sulfóxido (2).

Esto se produce en la purificación tecnológica de proteínas a partir de hojas o de ciertos granos ricos en polifenoles, como el girasol, obteniendo productos pardos (2).

Consecuencias

Las consecuencias nutricionales del contacto de las proteínas con polifenoles oxidados se deben fundamentalmente a la disminución de la disponibilidad de lisina, y en menor grado de otros aminoácidos como la metionina. Los complejos lisina-polifenol no son absorbidos a nivel intestinal por la rata (2).

Reacciones

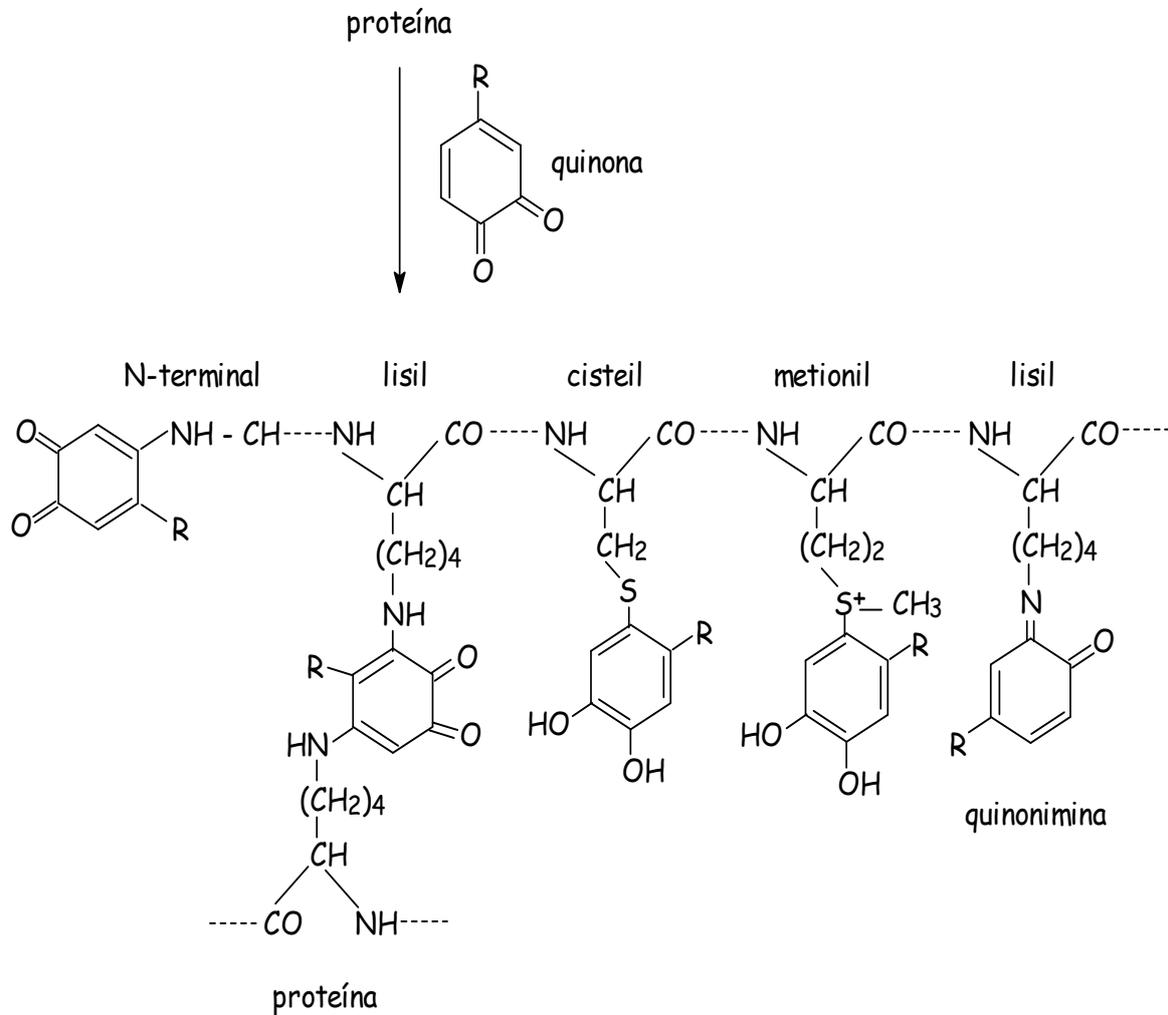


Figura 1.23. Interacción proteínas – polifenoles (adaptado de (2)).

El grupo ϵ -amino de la lisina puede condensarse con las quinonas en su forma desprotonada, es decir que esta reacción se ve favorecida a pH alcalino. Esto se da a menudo en el fraccionamiento tecnológico de proteínas a partir de vegetales (trituration, solubilización en medio alcalino, etc.).

Modificaciones de las proteínas en contacto con aditivos y otros compuestos

Tratamientos oxidantes

Condiciones

Hay numerosos tratamientos tecnológicos que pueden considerarse como oxidantes: los tratamientos térmicos realizados al aire (atomización y otras formas de secado), el tratamiento con peróxido de hidrógeno (utilizado como decolorante, para detoxificar productos contaminados con aflatoxina o que contienen factores antinutricionales, o como antimicrobiano para esterilizar embalajes alimentarios), tratamiento con hipoclorito de sodio (se utiliza mucho por sus propiedades desinfectantes y detoxificantes), el contacto con lípidos o polifenoles en vías de oxidación (en este proceso se forma entre otros compuestos, peróxido de hidrógeno), la irradiación gama, y reacciones de fotooxidación. Estos tratamientos afectan las cadenas laterales de los aminoácidos, siendo los más sensibles los aminoácidos azufrados, el triptofano, y en menor grado la tirosina y la histidina (2,7).

- *Oxidación de la cisteína o cistina*

Reacciones: La oxidación de estos aminoácidos conduce a la formación de numerosos derivados.

Algunos de ellos, como la cisteína monosulfóxido y la cisteína disulfona pueden sufrir una reacción de β -eliminación que conduce a la formación de dehidroalanina, con todas las consecuencias a nivel nutricional vistas anteriormente (2).

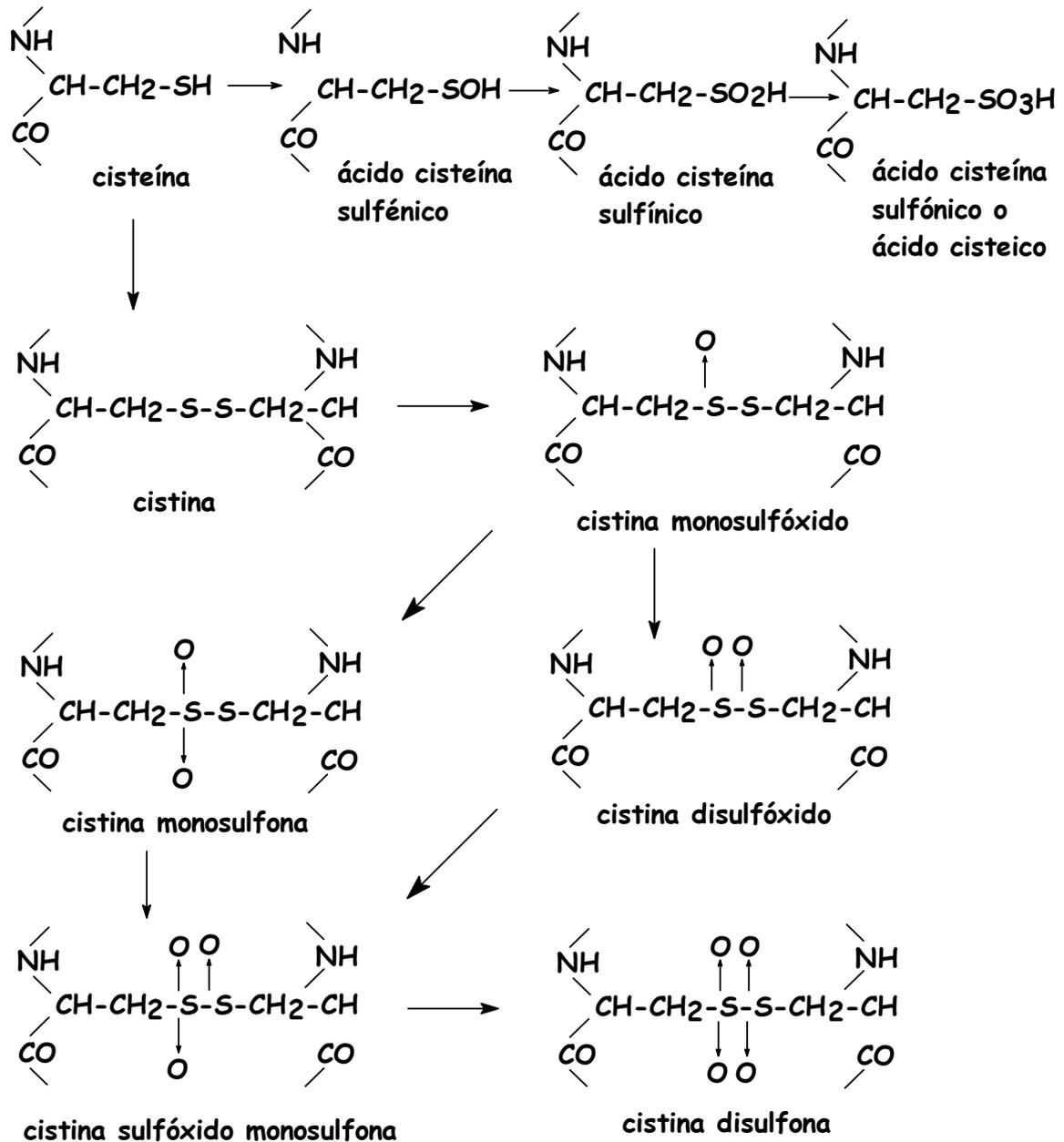


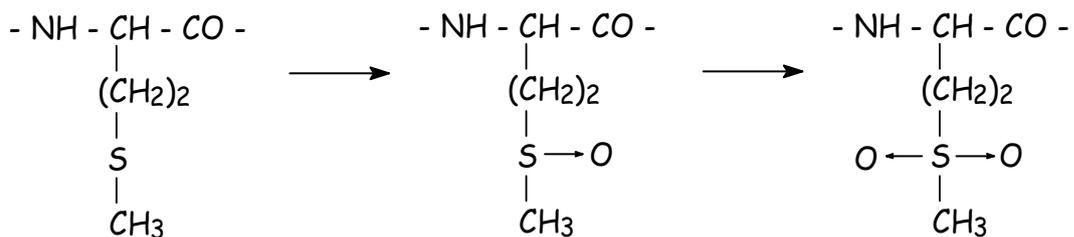
Figura 1.24. Oxidación de la cisteína y de la cistina (adaptado de (2)).

Consecuencias: No hay mucha información acerca del valor nutricional de los derivados de oxidación de estos aminoácidos. El ácido cisteico y el ácido cisteína sulfínico no pueden ser utilizados por la rata como fuente de cisteína o cistina, mientras que la cisteína monosulfona parece utilizable parcialmente (2).

La oxidación de cisteína a cistina mejora las propiedades viscoelásticas del gluten.

- *Oxidación de la metionina*

Reacciones: la metionina se oxida fácilmente a metionina sulfóxido y, en condiciones más drásticas, a metionina sulfona (2):



residuo de metionina residuo de sulfóxido de metionina residuo de metionina sulfona

Figura 1.25. Oxidación de la metionina (adaptado de (7)).

La velocidad de oxidación de la metionina es alta y depende principalmente de la concentración del agente oxidante y de la temperatura (2).

Consecuencias: La metionina sulfóxido libre o formando parte de proteínas se absorbe y se reduce a metionina por enzimas hepáticas y renales, pudiendo ser utilizada por la rata como fuente de metionina. Por otro lado, la metionina sulfona, que se forma raramente en el curso de tratamientos tecnológicos alimentarios, no puede ser utilizada por la rata como fuente de metionina, y presenta cierta toxicidad (2,7).

- *Oxidación del triptofano*

Reacciones: Los derivados de oxidación del triptofano son varios. Entre ellos están la β -oxindolilalanina, la N-formil quinurenina y la quinurenina (Fig. 1.26)(2):

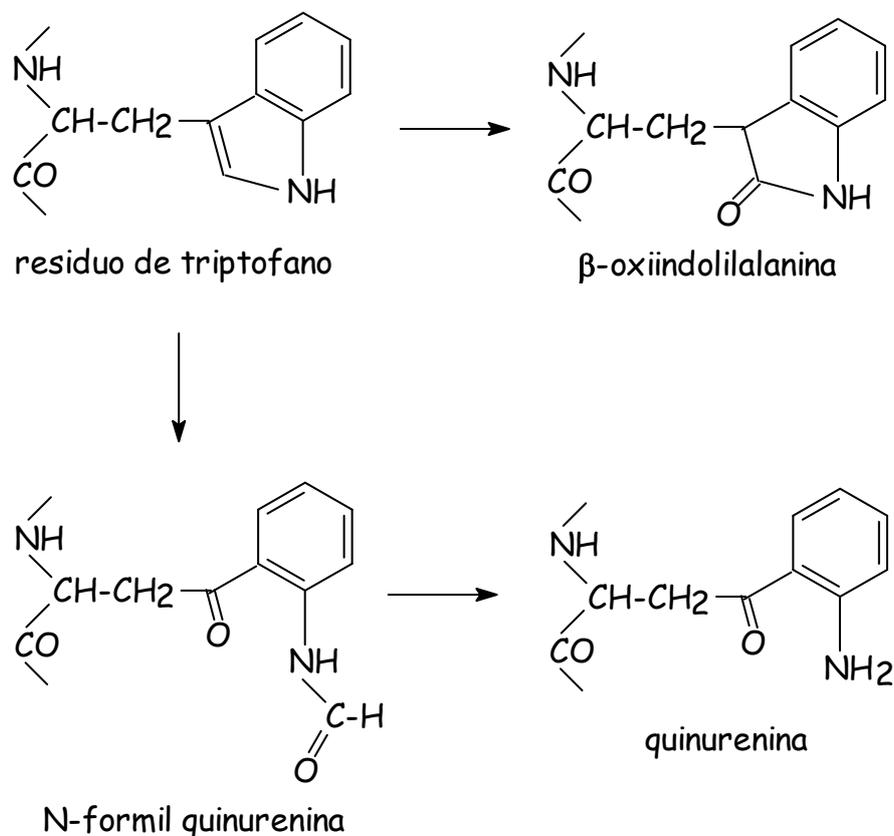


Figura 1.26. Oxidación del triptófano (adaptado de (2)).

La velocidad de oxidación del triptófano por el peróxido de hidrógeno o el hipoclorito de sodio es mucho más lenta que la velocidad de oxidación de la metionina (7).

Consecuencias: No existe mucha información acerca del valor nutricional de los derivados de oxidación del triptófano. La ruptura del anillo indólico conduciría a una pérdida de este aminoácido (2).

- Oxidación de la tirosina

Reacciones:

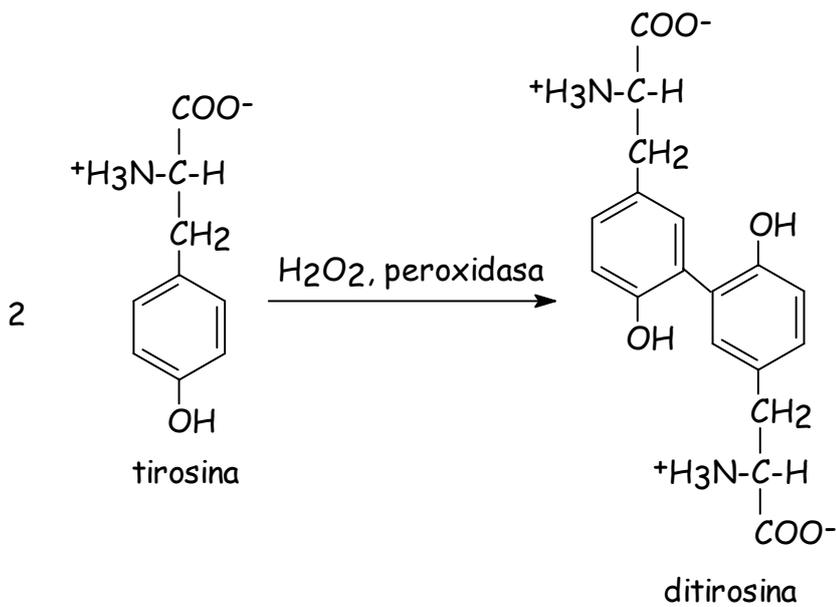


Figura 1.27. Oxidación de la tirosina (adaptado de (32)).

Consecuencias: se ha encontrado este enlace cruzado en ciertas proteínas naturales como la queratina, la elastina y el colágeno. También se ha encontrado en la masa panaria (32).

Se puede considerar en general que las reacciones de oxidación ligadas a los tratamientos tecnológicos que sufren los alimentos tienen incidencias mínimas en la calidad de las proteínas, pero estas reacciones son muy importantes en los lípidos insaturados, ya que frecuentemente hacen al alimento no apto para el consumo (7).

Interacciones de las proteínas de los alimentos con los sulfitos

Condiciones

Los sulfitos se utilizan en los alimentos como inhibidores del pardeamiento enzimático y no enzimático, y como antiséptico en ciertos productos como el

vino y algunas frutas (2). Los niveles máximos permitidos son muy variables de un alimento a otro, siendo mayores cuando se emplea como antiséptico.

Reacciones

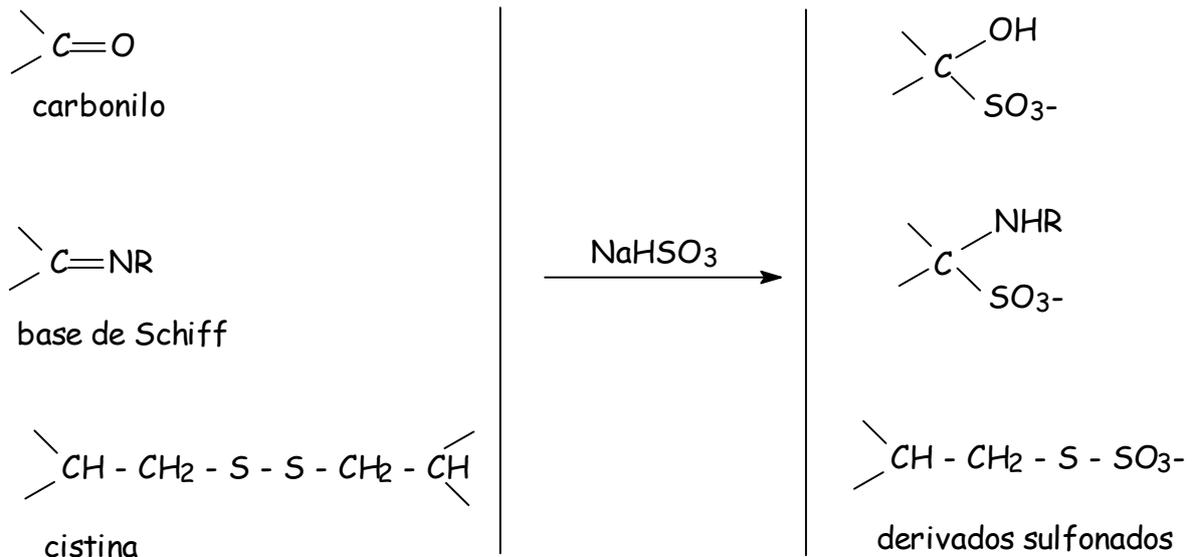


Figura 1.28. Formación de derivados sulfonados en el curso de tratamientos con sulfito (adaptado de (2)).

Los sulfitos forman sulfonatos estables a partir de compuestos carbonilo o bases de Schiff de la reacción de Maillard, y derivados S-sulfonados a partir de puentes disulfuro, Los derivados S-sulfonato formados son inestables en medio ácido (2).

Consecuencias

La sulfitólisis permite modificar la solubilidad de ciertas proteínas, y generalmente afecta sólo los puentes disulfuro accesibles. Con respecto al valor nutricional aparentemente no provoca ningún efecto desfavorable (1,2). Ha habido casos sin embargo de reacciones agudas del dióxido de azufre y sus

derivados en personas con problemas asmáticos, por lo que su uso está regulado (33).

Interacciones de las proteínas con los nitritos

Condiciones

La formación de derivados en los alimentos ocurre con frecuencia debido a un contacto de compuestos del alimento con nitritos, provenientes o bien de la reducción de nitratos por microorganismos, o de un agregado directo de nitritos como conservante en semiconservas. Los nitritos inhiben la formación de toxina por el *Clostridium botulinum*, modifican el color de los fiambres por combinarse con la mioglobina, y contribuyen también a la formación de derivados aromáticos (2).

Reacciones

Los mecanismos de nitrosación son complejos. En medio ácido, los nitritos pasan a ácido nitroso, que luego se transforma en anhídrido nitroso. El anhídrido nitroso reacciona con aminas secundarias desprotonadas, como la prolina, formando en este caso nitrosopirrolidina, compuesto que se encuentra en el jamón cocido seguramente debido a la nitrosación de prolina libre (2).

Los aminoácidos que poseen uno o más átomos de nitrógeno en sus cadenas laterales, como el triptofano y la histidina pueden sufrir también una N-nitrosación. También pueden reaccionar con cisteína, lisina, arginina y tirosina (2,7).

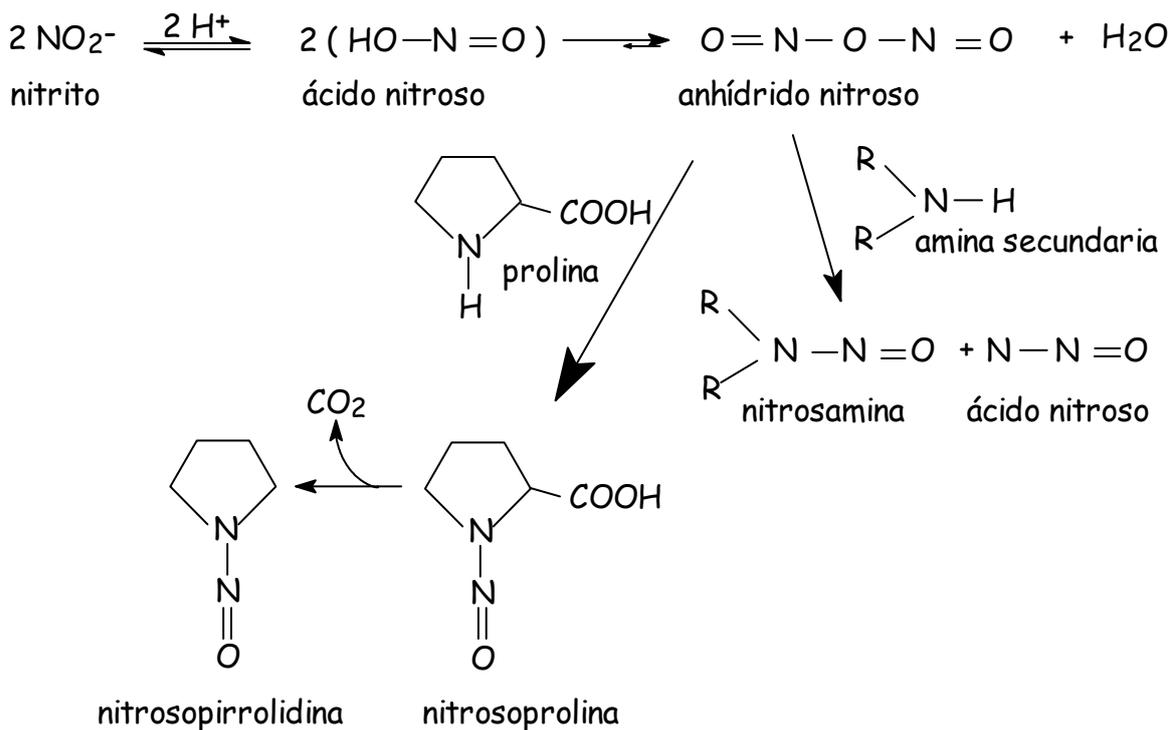


Figura 1.29. Formación de derivados nitrosados (adaptado de (2)).

Los tres compuestos más frecuentemente detectados en las semiconservas ricas en proteínas, y particularmente en productos cárneos adicionados con nitritos, son la nitrosodietilamina, la nitrosometiletilamina y la nitrosodimetilamina (2). El ácido ascórbico inhibe la formación de nitrosaminas en carnes curadas, como veremos más adelante (págs. 157 y 164).

Consecuencias

Un buen número de estos derivados son potentes agentes cancerígenos (2). En general está permitido agregar 150 mg de nitrito/Kg en los productos cárnicos curados cocidos, mientras en los productos cárnicos curados crudos pueden agregarse 150 mg de nitritos + 150 mg de nitratos/Kg, es decir que el jamón crudo puede tener un máximo de 300 mg de nitritos + nitratos/Kg. Hay excepciones, como el tocino curado seco, que puede tener 175 mg de nitritos

residuales + 250 mg de nitratos residuales/Kg, es decir, 425 mg de nitritos + nitratos residuales/Kg (34).

Interacciones de las proteínas con compuestos clorados

Condiciones

Las soluciones de compuestos clorados, como Cl_2 , ClO_2 o hipoclorito de sodio se utilizan para desinfectar o descontaminar pescado, o carcasas de aves, cerdo o carne (20,35). El clorado del agua es un método barato y sencillo para controlar el crecimiento microbiano y reutilizar el agua. Durante la inmersión de las carcasas en agua clorada, éstas absorben agua (36).

Reacciones

Los compuestos clorados como el hipoclorito de sodio o las soluciones acuosas de dióxido de cloro pueden reaccionar con aminoácidos, particularmente con el triptofano, para formar derivados clorados mutagénicos (2). Se han identificado tres compuestos en una fracción altamente mutagénica extraída de estos productos: 1,1,3-tricloropropanona; 1,1,3,3-tetracloropropanona y dicloroquinolina (37).

Consecuencias

Formación de compuestos mutagénicos.

Otras reacciones

Con el objeto de mejorar alguna propiedad funcional, muchas veces se someten a las proteínas de los alimentos a tratamientos físicos, químicos o enzimáticos. Entre las modificaciones químicas de la estructura primaria, se pueden modificar las cadenas laterales de los residuos aminoácidos por acilación, esterificación, alquilación, oxidación, reducción o fosforilación (7,32). Hay que tener en cuenta que estos tratamientos, que no los veremos en este libro, pueden alterar las propiedades nutricionales de las proteínas y generar compuestos tóxicos (32).

Bibliografía

- 1) Cheftel, J.C.; Cuq, J.L.; Lorient, D. (1989). Los principales sistemas proteicos alimenticios. En *Proteínas alimentarias*, cap. 6, págs. 141-275. Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 2) J.L Cuq (1996). *Technologie des protéines* – Institut des Sciences de l'Ingenieur de Montpellier, Département Sciences et Technologies des Industries Alimentaires, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Francia, pp. 170-198.
- 3) Cheftel, J.C.; Cuq, J.L.; Lorient, D. (1989). Desnaturalización de las proteínas. En *Proteínas alimentarias*, cap. 3, págs. 37-47. Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 4) Richardson, T.; Hyslop, D.B. (1993). *Enzimas*. En *Química de los alimentos*, cap.6, 2da Edición. Págs. 415-536. Editado por O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 5) Shewry, P.R.; Popineau, Y; Lafiandra, D.; Belton, P. (2001). Wheat glutenin subunits and dough elasticity: findings of the Eurowheat project. *Trends in Foods Science and Technology* 11:433-441.
- 6) Cheftel, J.C. (1991). *Applications des hautes pressions en technologie alimentaire*. *Actualités des Industries Alimentaires et Agro-alimentaires* - IAA marzo 1991.
- 7) Cheftel, J.C.; Cuq, J.L.; Lorient, D. (1989). Modificaciones de las proteínas. En *Proteínas alimentarias*, cap. 8, págs. 291-337. Editorial Acribia, Zaragoza, España.

- 8) Kuda, T.; Miyawaki, M. (2010). Reduction of histamine in fish sauces by rice bran nuka. *Food Control* 21:1322–1326.
- 9) Sanceda, N.G.; Suzuki, E.; Ohashi, M.; Kurata, T. (1999). Histamine behavior during the fermentation process in the manufacture of fish sauce. *J. Agric. Food Chem.* 47:3596-3600.
- 10) Noller, C.R. (1976). Alcoholes no saturados, epóxidos, alcoholes polihídricos, aminoalcoholes y poliaminas. En *Química de los compuestos orgánicos*. 3ra. Edición, cap. 36. Págs. 1004-1035, Ed. El ateneo, Buenos Aires.
- 11) Asselin, J.; Hébert, J.; Amiot, J. (1989). Effects of *in vitro* proteolysis on the allergenicity of major whey proteins. *Journal of Food Science* 54:1037-1039.
- 12) Lehninger, A.L. (1978). Proteínas: esqueleto covalente y secuencia aminoácida. En *Bioquímica*, 2da edición, cap. 5, Págs. 97-125. Ediciones Omega, Barcelona.
- 13) Mendel Friedman (1996). Food browning and its prevention: an overview. *J. Agric. Food Chem.* 44:631-653.
- 14) Cheftel, J.C.; Cheftel, H. (1976). Agentes y mecanismos de deterioro de los alimentos. En *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*, vol. I, cap. III, págs. 237-318. Editorial Acribia (Zaragoza).
- 15) J.E. Hodge (1953). Dehydrated foods. Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food Chem.* 1 (15): 928-943.
- 16) Harry E. Nursten (2005) Colour formation in nonenzymic browning. En *The Maillard reaction. Chemistry, biochemistry and implications*. Cap. 4, págs. 52-61. Royal Society of Chemistry (Great Britain).
- 17) Wang, H.-Y.; Qian, H.; Yao, W.-R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry* 128:573-584.
- 18) Valdés Martínez, S.E. (2006) Hidratos de carbono. En *Química de los alimentos*, cap 2, págs. 29-117. 4ta edición. Editado por S. Badui Dergal. Pearson Educación, México.
- 19) BeMiller, J.N.; Huber, K.C. (2010) Carbohidratos. En *Química de los alimentos*, cap. 3, 3ra Edición, págs. 83-153 Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 20) Cheftel, J.C. (2011). Emerging risks related to food technology. En: *Advances in Food Protection. Focus on Food Safety and Defense*. NATO

Science for Peace and Security Series-A: Chemistry & Biology. Edited by Magdy Hefnawy, Springer, Dordrecht. Págs.: 1-26.

21) Sadd, P. y Hamlet, C. (2005). The formation of acrylamide in UK cereal products. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Págs.415-429.

22) Grob, K.; Biedermann, M.; Biedermann-Brem, S.; Noti, A.; Imhof, D.; Amrein, T.; Pfefferle, A.; Bazzocco, D. (2003). French fries with less than 100 µg/Kg acrylamide. A collaboration between cooks and analysts. Eur. Food Res. Technol.217:185-194.

23) Stadler, R.H. (2005). Acrylamide formation in different foods and potential strategies for reduction. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Págs.157-169.

24) Per Rydberg; Sune Eriksson, Eden Tareke; Patrik Karlsson; LarEhrenberg and Margareta Tornqvist (2005). Factors that influence the acrylamide content of heated foods. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Págs.317-328

25) Stadler, R.H.; F. Robert; S. Riediker; N. Varga; T. Davidek; S. Devaud; T. Goldmann; J. Hau; I. Blank (2004). In-depth mechanistic study on the formation of acrylamide and other vinylogous compounds by the Maillard reaction. J. Agric. Food Chem. 52:5550-5558.

26) Blank; F. Robert; T. Goldmann; P. Pollien; N. Varga; S. Devaud; F. Saucy; T. Huynh-Ba; R.H. Stadler (2005). Mechanisms of acrylamide formation. Maillard-induced transformation of asparagine. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Pags. 171-189.

27) Ehling, S.; Hengel, M.; Shibamoto, T. (2005). Formation of acrylamide from lipids. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Pags. 223-233

28) Amrein, T.M.; Schönbächler, B.; Escher, F.; Amadó, R.(2005). Factors influencing acrylamide formation in gingerbread. Adv Exp Med Biol. 561:431-46.

29) Claus, A.; Carle, R.; Schieber, A. (2008). Acrylamide in cereal products: A review. Journal of Cereal Science 47:118–133.

30) LoPachin, R.M.(2005). Acrylamide neurotoxicity: neurological, morphological and molecular endpoints in animal models. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Pags.21-37.

- 31) Hanley, A.B.; Offen, C.; Clarke, M.; Ing, B.; Roberts, M.; Burch, R. (2005). Acrylamide reduction in processed foods. En: Chemistry and safety of acrylamide in food, Editado por Friedman y Mottram, Springer Science + Business Media, Inc. Pags. 387-392.
- 32) Damodaran, S. (2010). Aminoácidos, péptidos y proteínas. En Química de los alimentos, cap. 5., 3ra. Edición, págs. 215-325. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 33) Lindsay, R.C. (2010). Aditivos alimentarios. En Química de los alimentos, cap. 11., 3ra. Edición, págs.685-745. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 34) Honikel, K.-O. (2008). The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. Meat Science 78:68-76.
- 35) Codex Alimentarius Commission (2000). Discussion paper on the use of chlorinated water. Joint FAO/WHO Standards Programme. Codex Committee on fish and fishery products, 24 Session.
- 36) Schade, J.E.; Tsai, L.-S.; Tong, L.; Wilson, R.; MacGregor, J.T. Extraction of mutagens from chlorinated poultry chiller water. Journal of Food Science 55:635-639,657.
- 37) Owusu-Yaw, J. Toth, J.P.; Wheeler, W.B.; Wei, C.I. (1990). Mutagenicity and identification of the reaction products of aqueous chlorine or chlorine dioxide with L-tryptophan. Journal of Food Science 55:1714-1719,1724.

CAPÍTULO 2

Modificaciones de los lípidos

Los lípidos representan un papel muy importante en la alimentación: nutricionalmente aportan energía y componentes esenciales, entre ellos los ácidos linoleico (Ω -6, dos dobles ligaduras) y linolénico (Ω -3, tres dobles ligaduras) y vitaminas liposolubles. Además dan textura y sabor, forman emulsiones, y se utilizan como medio de cocción en las frituras. Los fosfolípidos, como la lecitina de soja, se utilizan mucho como emulsificantes. Cuando los lípidos se alteran, la calidad de los alimentos se ve afectada desde el punto de vista de sus propiedades organolépticas, nutricionales y funcionales.

Según su estructura química los lípidos se pueden clasificar en tres grupos (1):

Lípidos simples

Tienen solamente C, H y O. Son ésteres de alcoholes y ácidos grasos. En este grupo están los triglicéridos y las ceras (1).

Lípidos compuestos

Además de C, H y O, tienen N, P y a veces S. Son ésteres o amidas de ácidos, alcoholes y bases. En este grupo están los fosfolípidos y los glicolípidos (1).

Fosfolípidos

Formados por glicerol, una base nitrogenada, ácidos grasos y ácido fosfórico. La fosfatidilcolina tiene como base nitrogenada a la colina, forma parte de las membranas celulares y está presente en la yema de huevo, en la soja, en el hígado y en la leche (1). Los fosfolípidos son componentes minoritarios de los aceites vegetales crudos, y se separan durante el refinado en el paso de degomado, obteniendo de la fracción separada las lecitinas. La lecitina de soja se utiliza mucho como emulsificante en alimentos, y es una mezcla de fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina y fosfatidilinositol (2).

Alteraciones: En medio ácido, la fosfatidilcolina se hidroliza completamente dando glicerol, ácidos grasos, ácido fosfórico y colina. En medio alcalino se hidrolizan preferentemente los ésteres de ácidos grasos, dando glicerofosforilcolina, que a su vez se puede seguir hidrolizando a ácido glicerofosfórico y colina (2).

La hidrólisis enzimática con fosfolipasas A1 y A2 de veneno de serpiente hidrolizan los ésteres de ácidos grasos en posiciones 1 y 2, respectivamente, dando lisofosfatidilcolina (2).

Lípidos derivados

En este grupo están los esteroides, que derivan del ciclo pentanoperhidrofenantreno. Entre ellos tenemos las hormonas sexuales y las suprarrenales, los esteroides de origen animal, siendo el más abundante el colesterol, y los de origen vegetal, llamados fitosteroides, como el β -sitosterol, el estigmasterol, y el ergosterol, que es el precursor de la vitamina D (1).

Colesterol

Se encuentra en la membrana plasmática de muchas células animales y en las lipoproteínas de la sangre. Es el precursor de los ácidos biliares y de las hormonas sexuales y suprarrenales (3). Alrededor del 35% proviene de la dieta;

el resto es sintetizado por el hígado (4). Entre los alimentos ricos en colesterol está la yema de huevo, con 210-240 mg por huevo, la leche entera (120-150 mg/l), y la carne de vaca, con alrededor de 75 mg/100 g (4). El exceso de colesterol favorece la deposición de ateromas en las paredes de las arterias, aumentando el riesgo de enfermedades cardiovasculares.

Fitosteroles

Entre los alimentos fuente de fitosteroles están las almendras (70-100 mg/100 g), el maní (50-90 mg/100 g), y frutas, verduras, semillas y leguminosas (4). Los fitosteroles son antagonistas del colesterol, por lo que bajan el colesterol LDL (colesterol asociado a lipoproteínas de baja densidad), o colesterol malo. Por este motivo a veces se agregan a margarinas y otros alimentos (4). Es posible que actúen impidiendo la absorción del colesterol a nivel intestinal (4).

Alteraciones

Los esteroides son estables frente a la temperatura.

El colesterol y otros esteroides tienen una doble ligadura entre los carbonos 5 y 6, que puede ser atacado por radicales libres, dando distintos productos de oxidación. Estos productos de oxidación son potencialmente citotóxicos y se han relacionado con la formación de ateromas. Se encontraron en alimentos de origen animal sometidos a tratamientos térmicos, como fiambres, sebo, manteca de cerdo, leche en polvo y productos de huevo (5).

En la fracción lipídica se encuentran también otros compuestos como algunos pigmentos y vitaminas liposolubles.

Nos referiremos a partir de ahora en este capítulo específicamente a los triglicéridos, es decir, ésteres del glicerol con ácidos grasos, que son los lípidos mayoritarios en alimentos. Los triglicéridos se diferencian entre sí por su composición en ácidos grasos, y la posición de cada ácido graso en la

molécula de glicerol. Los ácidos grasos, a su vez, se diferencian entre sí por el número de átomos de carbono, el número de insaturaciones, y la isomería cis-trans. Los ácidos grasos trans, al igual que los saturados, elevan el colesterol LDL, por lo que se han asociado con el desarrollo de enfermedades cardiovasculares, mientras que los ácidos grasos insaturados disminuyen el colesterol LDL, teniendo un efecto beneficioso para la salud (5).

Los triglicéridos pueden experimentar cambios físicos, como la cristalización y la formación de emulsiones, y también químicos, ya que pueden sufrir lipólisis, oxidación y termodegradación.

Modificaciones suaves

Cristalización de triglicéridos

Condiciones

Los triglicéridos pueden cristalizar al disminuir la temperatura. La temperatura de fusión depende del triglicérido, pero como en los alimentos habitualmente hay mezclas de triglicéridos, vamos a ver rangos de temperaturas de fusión, en lugar de una sola.

La cristalización consta de dos pasos: nucleación y crecimiento de los cristales. Para que se formen cristales, el lípido debe enfriarse por debajo de su punto de fusión (subenfriamiento), ya que la formación de núcleos cristalinos requiere una energía de activación (5). Para que un proceso sea termodinámicamente favorable, la variación de energía libre debe ser negativa. En la variación de

energía libre (ΔG) intervienen dos términos: uno relacionado con las interacciones entre moléculas o entalpía del proceso (ΔH), y el otro con el grado de desorden o cambio de entropía (ΔS), en cuyo término está también la temperatura (T):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2.1]$$

Del balance entre estos términos dependerá si es más estable el estado sólido o el líquido. La fuerza de los enlaces entre moléculas lipídicas es mayor en el estado sólido que en el estado líquido, de manera que el ΔH para pasar del estado líquido al sólido es negativo, mientras que el grado de desorden es mayor en el estado líquido que en el estado sólido, es decir que el ΔS para pasar del estado líquido al sólido es negativo. A temperaturas por debajo del punto de fusión, el término entálpico es más importante y se favorece la cristalización, es decir que tendremos un $\Delta G < 0$ (5). El crecimiento de los núcleos va a estar favorecido por este balance, pero interviene otro término que aumenta la energía libre, y es la formación de una interfase sólido-líquido. El primer término, favorable, va a depender del volumen del cristal, mientras que el segundo, desfavorable, va a depender de la superficie del mismo. A medida que los cristales aumentan de tamaño la relación superficie/volumen disminuye, por lo que el crecimiento va siendo cada vez más favorable. Esto trae como consecuencia que se necesite un radio mínimo o radio crítico para que un núcleo crezca. Por debajo de este radio crítico, el núcleo tenderá a fundirse. El radio crítico necesario para el crecimiento de un cristal es menor a medida que disminuye el grado de subenfriamiento (5), es decir que si se enfría rápido (mayor subenfriamiento) se formarán más cristales y más pequeños que si se enfría lentamente.

Los triglicéridos presentan polimorfismo, es decir que una misma mezcla de triglicéridos puede cristalizar en sistemas cristalinos diferentes. Esto sucede porque la forma cristalina adoptada depende no sólo de la composición de los lípidos, sino también de las condiciones de cristalización, como la velocidad de enfriamiento (5).

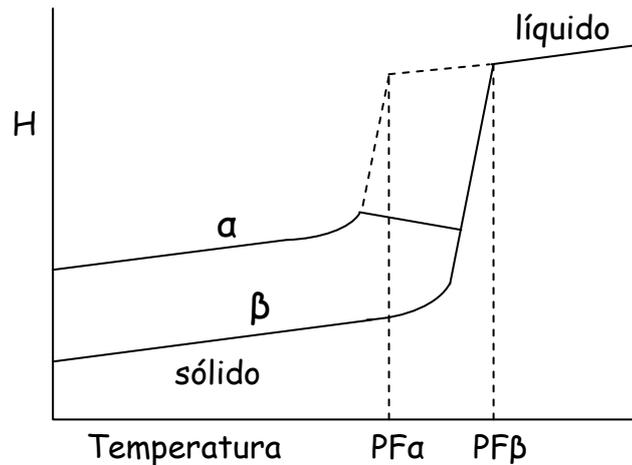


Figura 2.1. Absorción de calor (H) para la fusión de cristales α (inestables) y β (estables) de triglicéridos (adaptado de (6))

Las tres formas cristalinas más comunes adoptadas por los triglicéridos son, de menor a mayor estabilidad y punto de fusión, la α (hexagonal), la β' (ortorrómbica) y la β (triclínica). La energía de activación también aumenta de la forma α a la β , por lo que muchas veces se forman primero cristales α , menos estables, que con el tiempo pasan a una forma cristalina más estable (5). En la Figura 2.1 se muestra este fenómeno.

Consecuencias

La forma cristalina que adoptan los triglicéridos es importante porque condiciona las propiedades del alimento. Los cristales β , más estables, le dan arenosidad a la margarina; por este motivo se busca en la elaboración de este producto que el sistema cristalice en β' . En el caso de la obtención de margarina a partir de aceite de maíz o de soja, que tienden a cristalizar en β , se siembra con aceite de semillas de algodón, que tiende a cristalizar en forma β' , para inducir la cristalización en este sistema. Los cristales β' permiten la

incorporación de pequeñas burbujas de aire, dándole plasticidad y cremosidad al producto (6).

Se deben elegir las condiciones de proceso, como tiempo y temperatura, para lograr que la mayor parte de los triglicéridos cristalicen en la forma polimórfica deseada. Este protocolo tiempo-temperatura se llama temperado, y es muy importante en la elaboración del chocolate. ¿Qué ocurre en el temperado del chocolate? Las formas polimórficas más estables no forman núcleos rápidamente a cualquier temperatura. Por esto, es necesario formar núcleos de formas polimórficas menos estables para tener un número suficiente de cristales, y luego elevar ligeramente la temperatura a 32°C para promover la rápida transformación a la forma polimórfica deseada, más estable (6,7).

Durante el almacenamiento puede haber cambios en los cristales. El hecho que los cristales grandes sean más estables que los chicos favorece el crecimiento de los primeros a expensas de los últimos durante el almacenamiento, lo que aumenta el tamaño de los cristales otorgando granulosidad al producto (5). Esto sucede sobre todo si hay pequeñas fluctuaciones de temperatura: al subir la temperatura se funden primero los cristales más chicos, al bajar nuevamente la temperatura crecen los cristales grandes. También puede haber transformaciones polimórficas de un sistema cristalino a otro más estable, de menor energía, liberando el calor latente (7). En el caso del chocolate y la margarina es necesario mantener la forma cristalina deseada para no perder calidad (7). Un almacenamiento a altas temperaturas produce el florecimiento del chocolate, que consiste en el depósito de pequeños cristales de grasa en la superficie, dándole un color blanquecino (6).

Fraccionamiento

Este procedimiento consiste en enfriar el aceite de manera controlada, para permitir la nucleación de los cristales de mayor punto de fusión. Luego se deja

el sistema en reposo para que crezcan los cristales, que posteriormente se separan por filtración o centrifugación. De esta manera se logra obtener fracciones del aceite con distintos rangos de fusión (4).

Emulsiones

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro inmisible, resultando una fase dispersa en otra continua. Las emulsiones se logran generalmente agitando intensamente aceite y agua, con un emulsionante, es decir, un tensioactivo que reduce la tensión entre las fases, y puede estabilizar la emulsión (8). Hay numerosos ejemplos de emulsiones entre los alimentos, como la manteca y la mayonesa.

En las nanoemulsiones, las gotitas de la fase dispersa están en el rango de 20 a 200 nm; debido a esto son transparentes o translúcidas, y estables frente al cremado (9). Las nanoemulsiones se pueden formar con métodos de alta energía, utilizando por ejemplo homogeneizadores a válvula de alta presión o sonicadores, o con métodos de baja energía, mezclando sistemas aceite-agua-emulsificante cuando las condiciones están alteradas, como en la inversión de fases. Podrían ser útiles para encapsular ingredientes funcionales, ya que previenen su degradación y mejoran su biodisponibilidad (10).

Modificaciones severas

Lipólisis

Condiciones

La lipólisis es la hidrólisis de los enlaces éster de los lípidos. Se puede producir por vía enzimática o química.

Las enzimas responsables de la hidrólisis se pueden inactivar por calor durante la fusión y extracción de la grasa. Por el contrario, los aceites de semillas pueden experimentar lipólisis, por lo que la mayoría de los aceites vegetales se someten a un proceso de neutralización para eliminar los ácidos grasos libres (6).

La fritura favorece la hidrólisis química, debido al contenido de agua de los alimentos y a las altas temperaturas.

Consecuencias

En la leche cruda, la lipólisis produce la liberación de ácidos grasos de cadena corta que le dan olor a rancio (enranciamiento hidrolítico). A veces la lipólisis es deseable: en algunos quesos se adicionan lipasas microbianas y lácteas para producir un aroma característico. Esta lipólisis controlada y selectiva se utiliza también en la manufactura de otros alimentos como el pan (6).

Durante la fritura, la aparición de ácidos grasos libres generalmente está asociada a una disminución del punto de humo y de la tensión superficial del aceite. Además, los ácidos grasos libres son más susceptibles a la oxidación que los que forman parte de triglicéridos (6).

La lipólisis enzimática se utiliza en el análisis de lípidos, para estudiar la distribución de los ácidos grasos en la molécula de triglicérido, y también se utiliza en la síntesis química de algunos lípidos (6).

Reacciones

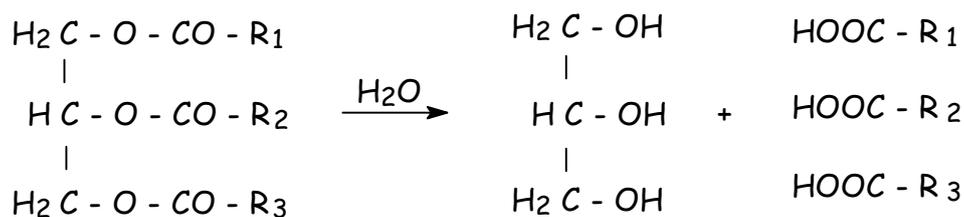


Figura 2.2. Hidrólisis de triglicéridos.

Interesterificación

El reordenamiento de los grupos acilo en la molécula de triglicérido se conoce como interesterificación (5). Cuando el intercambio de radicales acilo se da entre dos ésteres, el proceso se llama transesterificación (6). Este reordenamiento permite cambiar las propiedades de fusión de los triglicéridos y el tipo de cristal formado al solidificar, sin generar ácidos grasos trans. El aumento del punto de fusión se puede lograr también por hidrogenación, pero este proceso genera ácidos grasos trans (5). La transesterificación se hace habitualmente por vía química, pero se pueden utilizar lipasas, que tienen la ventaja de tener especificidad para las posiciones en la molécula de glicerol, o para los ácidos grasos, y mejorar las propiedades físicas y nutricionales de los triglicéridos (5). La transesterificación con lipasas se utiliza para obtener análogos de manteca de cacao y lípidos para formulaciones infantiles (5).

Oxidación de lípidos

La oxidación de los lípidos es una de las principales causas de deterioro de los alimentos, por lo que tiene un gran interés económico (6). Puede darse en las

materias primas, durante el procesamiento de los alimentos, o durante el almacenamiento del producto elaborado.

Los lípidos se pueden oxidar en los alimentos por vía no enzimática, o por vía enzimática, por acción de la lipooxigenasa (6).

Consecuencias

La oxidación de lípidos da lugar a la aparición de olores y sabores desagradables (rancidez oxidativa), lo que hace que se reduzca su vida útil, haciéndolos muchas veces inaceptables por el consumidor (6).

Además, puede disminuir la calidad nutricional, ya que pueden destruirse ácidos grasos esenciales o vitaminas, sumado a que algunos productos de oxidación son potencialmente tóxicos (6).

Los lípidos oxidados pueden reaccionar con proteínas, como vimos anteriormente (pág. 34).

Por último, en algunos quesos y alimentos fritos es deseable cierto grado de oxidación de lípidos, para obtener el sabor y aroma característicos de estos alimentos.

Mecanismo de la oxidación no enzimática de lípidos

La autooxidación de los lípidos tiene lugar por un mecanismo de radicales libres. Las reacciones mediadas por radicales libres tienen características particulares (2):

- a) Son favorecidas por la luz, el calor, por otros radicales libres y por peróxidos.
- b) Son inhibidas por compuestos que reaccionan con radicales libres.
- c) Tienen lugar en fase vapor o en fases no polares.
- d) Son autocatalíticas y tienen un período de inducción.

¿Cómo se forman los primeros radicales libres, necesarios para iniciar la oxidación?

Características de los dobles enlaces

Describiremos brevemente a continuación los dobles enlaces de la molécula de oxígeno y de los lípidos insaturados, ya que ambos intervienen en la oxidación de los lípidos.

La molécula de O₂ es 2s²2p⁴, y su configuración electrónica (b significa enlazante y * antienlazante) es (σ_s^b)²(σ_s^{*})²(σ_z^b)²(π_{x,y}^b)⁴(π_x^{*})(π_y^{*}), o sea que la molécula de O₂ tiene dos enlaces netos: uno σ y otro Π, y dos electrones desapareados, que tienen el mismo spin en el estado fundamental, es decir que el O₂ se encuentra como triplete en su estado basal (³O₂) (11).

Los ácidos grasos de los lípidos insaturados presentan dobles ligaduras, que también consisten en un enlace σ y otro Π, pero no tienen electrones desapareados. El enlace σ es fuerte como un enlace simple. El enlace Π es más débil y de menor energía, y además está más expuesto. Los electrones Π son responsables de la mayor reactividad de los compuestos insaturados (2). Como el enlace Π se polariza fácilmente, le da un carácter nucleofílico a los dobles enlaces, que pueden reaccionar con reactivos electrofílicos.

El oxígeno singulete (¹O₂) es más electrofílico que el oxígeno triplete, por lo que puede reaccionar más rápidamente con zonas de alta densidad electrónica como los enlaces C=C (6).

¿Cómo se genera el ¹O₂? La vía más importante probablemente sea la fotosensibilización por pigmentos naturales. También puede formarse oxígeno singulete, entre otras vías, por un proceso no fotoquímico como la reacción con el peróxido de hidrógeno (12).

Etapas de la oxidación de lípidos

Las reacciones de oxidación de los lípidos se pueden dividir en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Excepto al comienzo de la oxidación, las tres etapas se desarrollan simultáneamente. El consumo de oxígeno durante la oxidación de lípidos necesita un período de inducción, hasta que la concentración de radicales libres alcanza cierto nivel. La duración del período de inducción es muy importante en la vida útil del alimento, ya que durante este período no se detecta rancidez (5). Pasado este período, comienza un consumo de oxígeno lento, hasta que la concentración de peróxidos es lo suficientemente elevada, luego la velocidad de consumo de oxígeno aumenta llegando a una fase exponencial, en la que la oxidación lipídica ocurre muy rápido y enseguida aparecen olores desagradables (5).

Reacciones de iniciación

En las reacciones de iniciación se forman radicales libres a partir de compuestos no radicales, como ácidos grasos insaturados (iniciación primaria) o de hidroperóxidos (iniciación secundaria) (13).

Iniciación primaria

En presencia de iniciadores, los lípidos insaturados (LH) pierden un radical H (H•) para formar radicales alquilo (L•):



Los pigmentos de los alimentos, como la clorofila, las hemoproteínas y la riboflavina, pueden actuar como sensibilizadores absorbiendo luz visible o del UV cercano para pasar a un estado electrónicamente excitado (12). Hay compuestos que tienen algunos electrones con la capacidad de absorber fotones de determinada longitud de onda. Los electrones, al absorber energía,

pasan a un estado superior de energía, y se dice que el átomo o la molécula están en un estado excitado. La molécula excitada puede volver a su estado inicial de baja energía emitiendo la energía absorbida en forma de calor o luz (fluorescencia), o ambas, pero también puede reaccionar con otra molécula (14). El sensibilizador excitado puede reaccionar con los ácidos grasos insaturados (ruta tipo 1), actuando como iniciadores en la reacción [2.2], o pasar el oxígeno triplete a oxígeno singulete, que puede reaccionar directamente con las dobles ligaduras de los ácidos grasos insaturados (ruta tipo 2). Esta última ruta se favorece a altas concentraciones de oxígeno (5,12). Los hidroperóxidos que se forman por fotosensibilización pueden actuar como iniciadores de radicales libres (15). Los aceites contienen entre 1 y 100 nmoles de hidroperóxidos por gramo, que pueden iniciar la oxidación (5).

Iniciación secundaria

La etapa de iniciación que tiene lugar por la descomposición de hidroperóxidos es llamada también *iniciación secundaria* (13):

Los hidroperóxidos se descomponen a medida que se van formando, dando lugar a una amplia variedad de productos de oxidación.

La primera etapa de la descomposición de hidroperóxidos es la ruptura del enlace O-O dando en general un radical alcoxilo y uno hidroxilo:

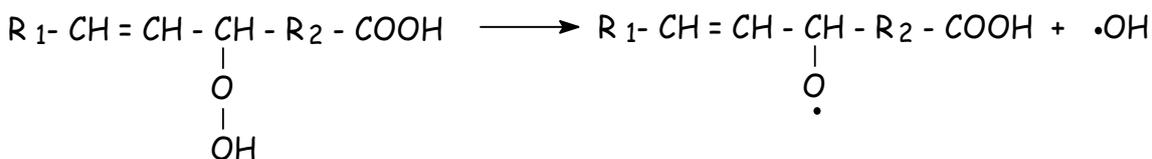
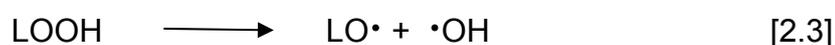
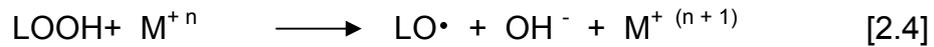


Figura 2.3. Primera etapa de la descomposición de hidroperóxidos (adaptado de (6)).

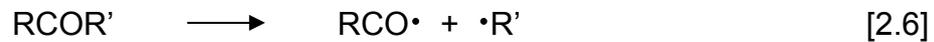
- Disociación térmica de hidroperóxidos (LOOH) presentes como impurezas (15):



- Descomposición de hidroperóxidos catalizada por metales redox (M):

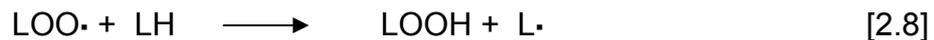


- La irradiación con luz ultravioleta cataliza la descomposición de hidroperóxidos, peróxidos, compuestos carbonilo, etc., para formar radicales libres (15):



Propagación

En las reacciones de propagación se forman radicales a partir de otros radicales:



En la propagación se adiciona oxígeno a un radical alquilo. El oxígeno triplete puede reaccionar con los radicales alquilo a una velocidad limitada (5). Así, durante la propagación, se produce una oxidación de radicales alquilo para formar radicales peroxilo, consumiéndose oxígeno gaseoso (reacción [2.7]). Los radicales peroxilo son de alta energía y pueden sustraer un hidrógeno de otra molécula de ácido graso insaturado, dando un hidroperóxido y un nuevo radical alquilo (reacción [2.8]) (5,15). Al principio la concentración de peróxidos aumenta, pero luego disminuye ya que se consumen en otras reacciones.

Ejemplos:

La oxidación de lípidos se ha estudiado mucho en sistemas modelo. Los ejemplos que veremos a continuación corresponden a sistemas modelo metil oleato y metil linoleato. Estos sistemas son muy utilizados para estudiar la descomposición de lípidos, si bien pueden no ser totalmente aplicables a triglicéridos (16).

Formación de hidroperóxidos a partir del ácido oleico:

- Por ruta tipo (1) (pág.79) o por ataque de un radical peroxilo (autooxidación):

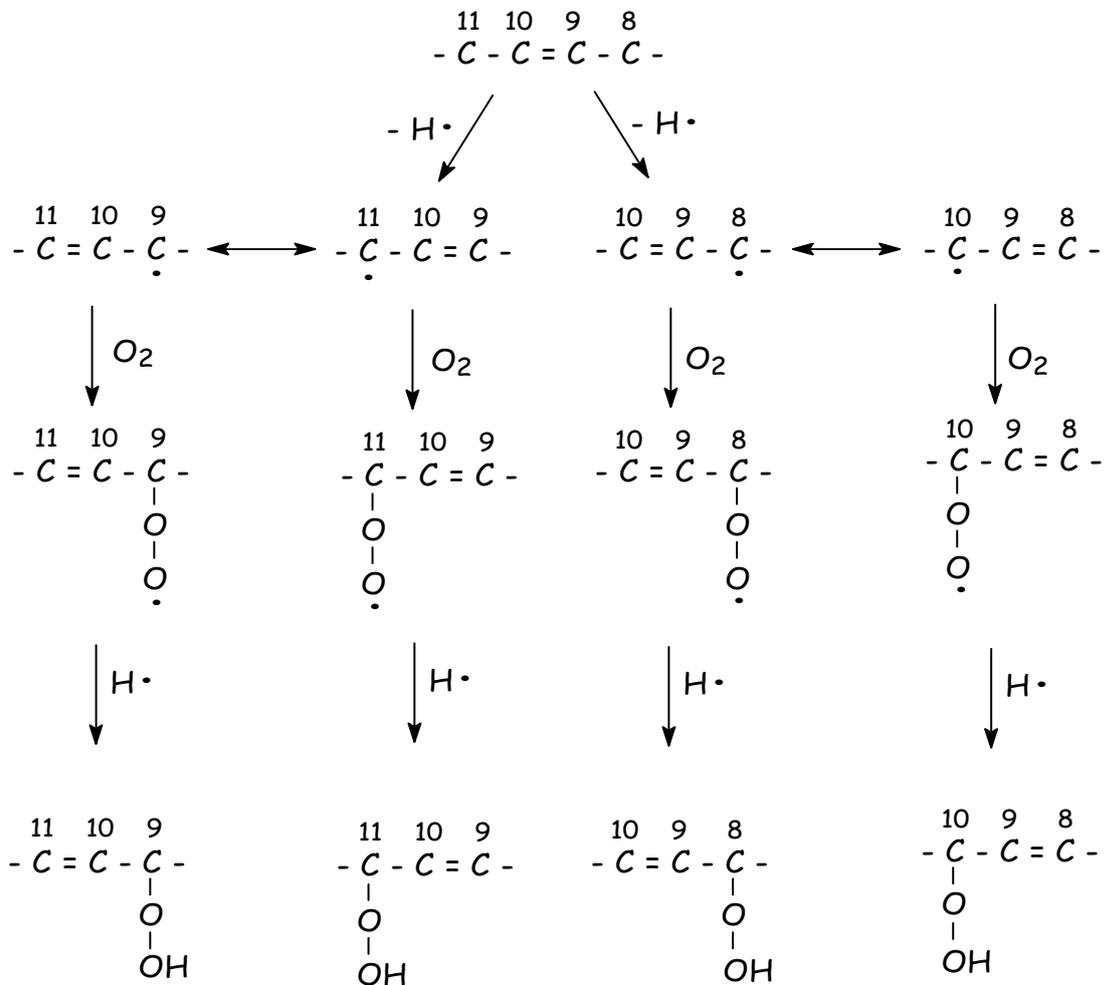


Figura 2.4. Formación de hidroperóxidos del ácido oleico por ruta tipo (1) o ataque de un radical peroxilo (autooxidación) (adaptado de (6))

Se produce la pérdida de un hidrógeno de los carbonos 8 u 11 del oleato, dando lugar a la formación de dos radicales alílicos intermedios cada uno (a la estructura C=C-C se la conoce como sistema alílico), que son luego atacados por el oxígeno, dando lugar a 8-, 9-, 10-, y 11- hidroperóxidos. Con respecto al doble enlace, los H pueden quedar en la forma cis o trans (6).

- Por ruta tipo 2 (oxígeno singulete, pág. 79):

El oxígeno singulete, como vimos, es altamente electrofílico, y reacciona muy rápidamente con ácidos grasos insaturados por un mecanismo diferente a la autooxidación por radicales libres. Los hidroperóxidos formados por oxígeno singulete pueden jugar un papel importante en la iniciación de la oxidación por radicales libres. El oxígeno singulete reacciona directamente con el doble enlace de los ácidos grasos insaturados, insertándose en uno u otro C del doble enlace, que se corre a una posición alílica en configuración trans (12). El oleato produce una mezcla de igual concentración de 9- y 10-hidroperóxidos, ambos con los H del doble enlace en posición trans.

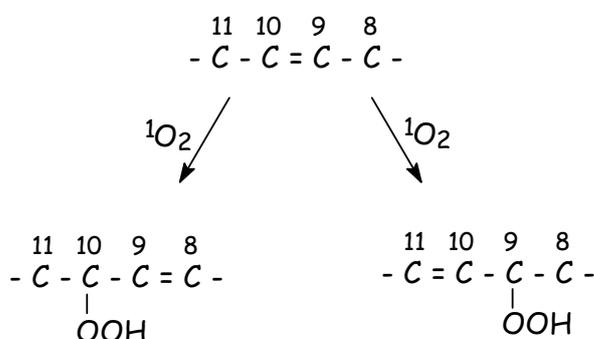


Figura 2.5. Formación de hidroperóxidos del ácido oleico por oxígeno singulete (adaptado de (12)).

Formación de hidroperóxidos a partir del ácido linoleico:

- Por ruta tipo (1) o ataque de un radical peroxilo (autooxidación):

El linoleato es 40 veces más reactivo que el oleato (17). La mayor reactividad se debe a que tiene un grupo metileno en el C 11 entre dos dobles enlaces, de manera que puede perder un átomo de H muy rápidamente, formándose un radical pentadienil intermedio que es estabilizado por resonancia, y los hidroperóxidos resultantes están estabilizados por conjugación (17). Los hidroperóxidos isómeros se forman en iguales concentraciones, pudiendo estar los H de los dobles enlaces en posición cis-trans o trans-trans (17).

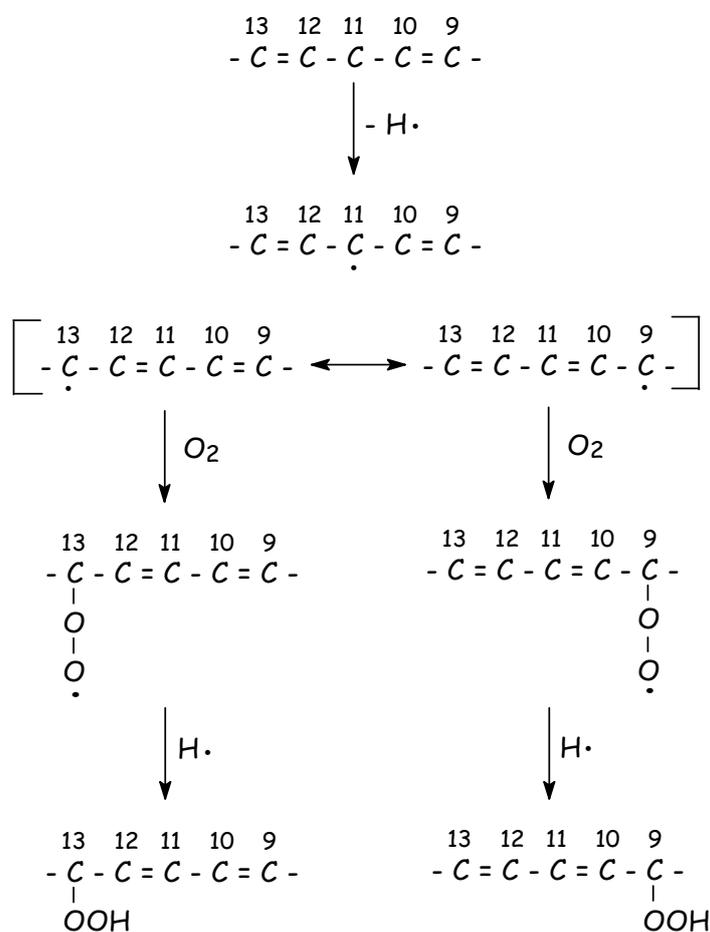


Figura 2.6. Formación de hidroperóxidos del ácido linoleico por autooxidación (adaptado de (6))

- Por ruta tipo 2 (oxígeno singulete, pág. 79):

El linoleato produce una mezcla de cuatro hidroperóxidos isómeros (12):

de oxígeno, como en la fritura, las reacciones de terminación ocurren entre radicales alquilo, formándose dímeros y polímeros de ácidos grasos (5).

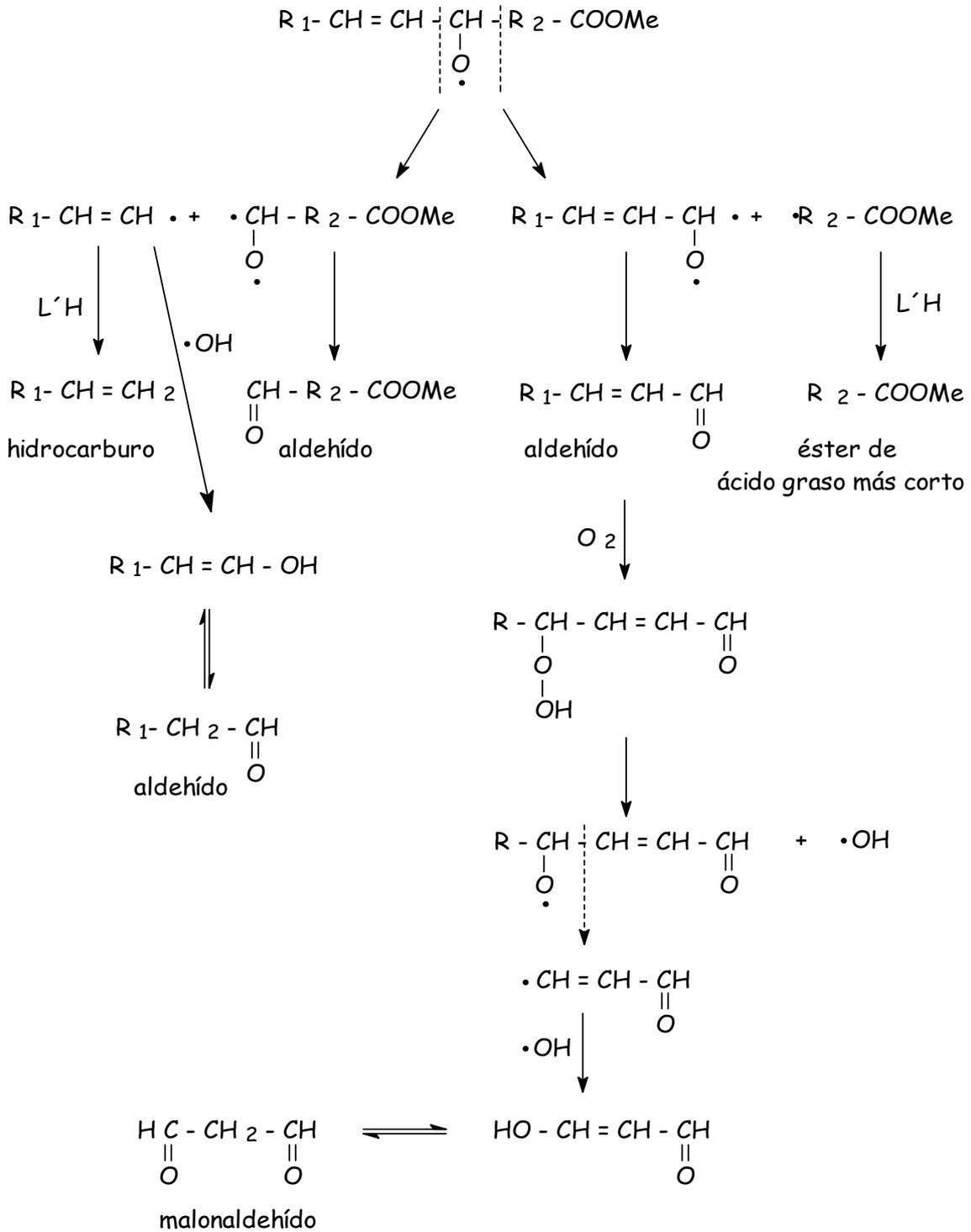


Figura 2.8. Algunas vías de descomposición de radicales alcoxilo (adaptado de (6),(13) y (15)).

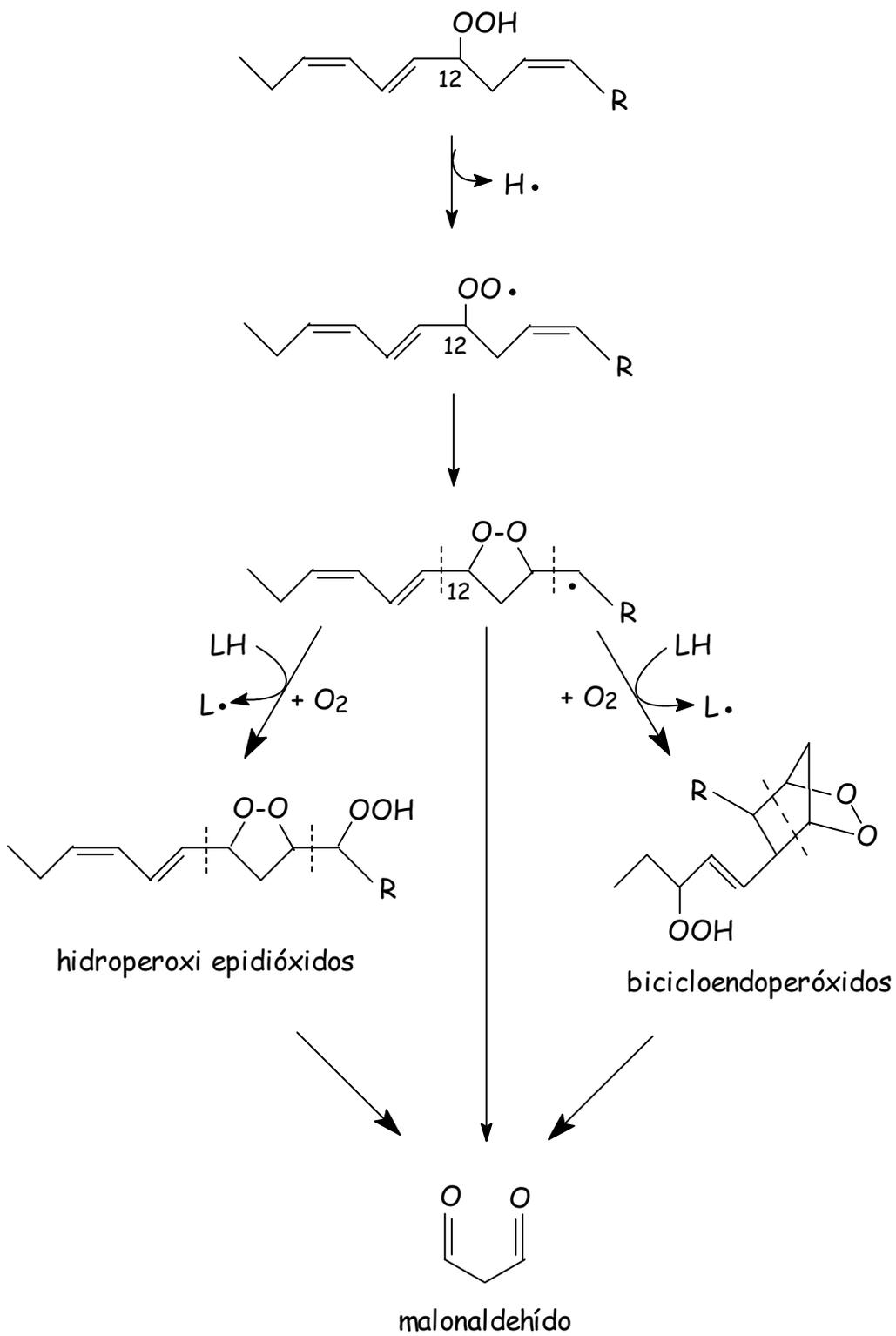


Figura 2.9. Obtención de malonaldehído por autooxidación de metil linolenato (adaptado de (16) y (17)).

En la descomposición de hidroperóxidos se forman radicales alcoxilo (Fig. 2.3), y se produce la ruptura del enlace C-C a uno y otro lado del grupo alcoxilo, como se muestra en la Figura 2.8, seguida de la formación de compuestos de bajo PM. Los principales compuestos volátiles que se detectaron a partir de triglicéridos autooxidados incluyen hidrocarburos, aldehídos y dialdehídos (16).

Muchos de estos compuestos dan olor desagradable (rancidez oxidativa) en concentraciones extremadamente bajas, frecuentemente menores a 1 ppm. Una gran proporción de los compuestos volátiles identificados en los aceites vegetales derivan de las reacciones de ruptura primaria y secundaria de los hidroperóxidos de oleato, linoleato y linolenato (16).

El metil linolenato da por autooxidación hidroperóxidos en posiciones 9, 12, 13 y 16, que se pueden ciclar y descomponer dando también malonaldehído (Figura 2.9). Durante la autooxidación del metil linoleato y del metil linolenato a temperatura ambiente, se producen dímeros a través de uniones peróxido (linoleato y linolenato) y éter (linoleato). Los triglicéridos poliinsaturados altamente oxidados no experimentan dimerizaciones ni oligomerizaciones a temperaturas moderadas, pero sí lo hacen durante el fritado y desodorización a 210°C (16).

Reversión

Este fenómeno se produce en aceites ricos en ácido linolénico, como el de soja y el de canola, y consiste en un olor desagradable que aparece a niveles de oxidación muy bajos. Se denomina reversión debido al olor del aceite de soja crudo (16).

Consumo de oxígeno

Si se mide el consumo de oxígeno en función del tiempo en lípidos puros, se pueden observar tres períodos. El primero corresponde al período de inducción, en el cual no se observa consumo de oxígeno ni se detecta rancidez. Es importante que esta etapa sea larga para la calidad del alimento (5). En el segundo período el consumo es moderado; en este período la concentración de radicales libres varía poco. En el tercer período se observa una alta velocidad de consumo de oxígeno. En esta tercera etapa se observa un aumento en la concentración de peróxidos, que luego disminuye por consumirse en reacciones de descomposición. Se observa también un aumento sostenido del contenido de aldehídos (Fig. 2.10).

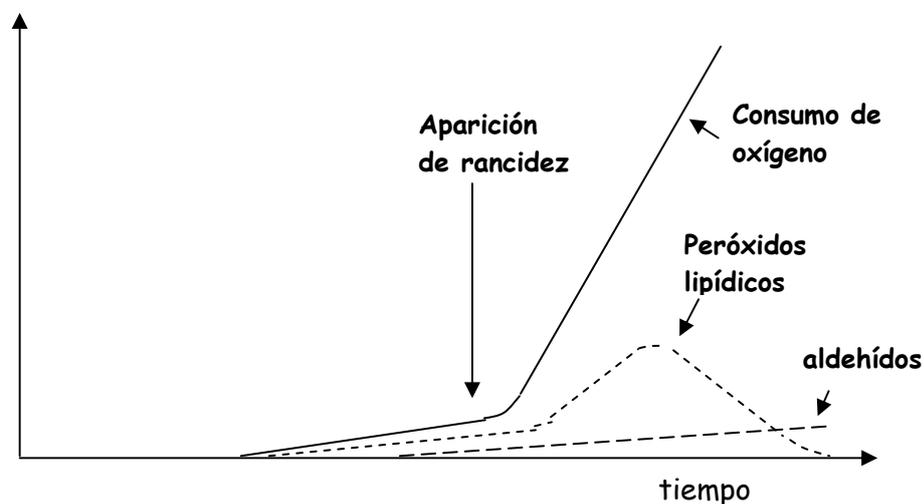


Figura 2.10. Consumo de oxígeno y concentración de peróxidos y aldehídos en función del tiempo (adaptado de(13)).

Entre los ensayos que se realizan para estimar el grado de oxidación de un lípido está el índice de peróxidos. Este ensayo no tiene valor cuando da bajo, ya que un lípido puede estar muy oxidado pero su contenido de peróxidos ser bajo por haberse consumido en reacciones de descomposición. Sin embargo, el índice de peróxidos se utiliza mucho en aceites recién refinados para controlar si la etapa de desodorización estuvo bien hecha.

Condiciones

Muchos factores influyen en la velocidad de oxidación de los lípidos en los alimentos:

Ácidos grasos: Los ácidos grasos saturados a temperatura ambiente prácticamente no experimentan autooxidación, aunque sí se pueden oxidar a altas temperaturas, como veremos más adelante (6).

En los ácidos grasos insaturados, el número, la posición y la geometría de los dobles enlaces influyen en la velocidad de oxidación: a mayor número de insaturaciones mayor velocidad de oxidación, los dobles enlaces conjugados son más reactivos que los no conjugados, y los isómeros cis se oxidan más fácilmente que los trans (6). La unión C-H es más débil en los átomos de C adyacentes a un doble enlace, es decir que se necesita menos energía para romperla, y más débil aún si el átomo de C es adyacente a dos dobles enlaces, como ocurre en los ácidos grasos poliinsaturados (5). Además, los ácidos grasos se oxidan a una velocidad ligeramente mayor cuando están libres que cuando están esterificados con glicerol (6).

Concentración de oxígeno: Cuando la concentración de oxígeno no es limitante, a presiones de oxígeno mayores a 100 mm Hg, la velocidad de oxidación es independiente de su presión parcial, pero cuando la presión de oxígeno es baja, por debajo de 100 mm Hg, pasa a ser un factor limitante, y la velocidad de oxidación es aproximadamente proporcional a ella (6,15).

Temperatura: La velocidad de oxidación generalmente aumenta al aumentar la temperatura. Pero por otro lado, la solubilidad del oxígeno disminuye con la temperatura, por lo que el aumento de la velocidad de oxidación con la presión parcial de oxígeno es menor a medida que aumenta la temperatura (6).

Superficie libre: La velocidad de oxidación aumenta proporcionalmente con el área expuesta al aire. En sistemas con más de una fase como las emulsiones la oxidación ocurre en la interfase (18).

Actividad acuosa (a_w): La oxidación de lípidos es alta a bajas actividades acuosas (menores a 0,2), pero disminuye hasta un mínimo a a_w entre 0,2 y 0,4, para volver a aumentar, con un máximo a a_w entre 0,6 y 0,8 (Figura 2.11).

Se han sugerido varios mecanismos para explicar este comportamiento. Los catalizadores metálicos son más activos cuando están secos. A medida que aumenta el contenido de humedad, la velocidad de oxidación de lípidos disminuye probablemente como resultado de la formación de puentes hidrógeno entre el agua y los hidroperóxidos, que retardarían su descomposición en radicales iniciadores. También disminuiría la actividad prooxidante de los catalizadores metálicos por hidratación: se forman hidratos de sales metálicas que son menos solubles en la fase lipídica y menos activos. A mayor actividad acuosa, la oxidación de lípidos puede acelerarse por incremento en la difusión de los metales en la fase acuosa, y por permitir una asociación más íntima con la interfase lípido-agua, donde se concentran los hidroperóxidos polares. A actividades acuosas superiores a 0,7, la oxidación de lípidos disminuye otra vez, aparentemente como resultado de la dilución de los catalizadores metálicos. De acuerdo con esto, los alimentos de humedad intermedia serían muy susceptibles a la oxidación lipídica (19).

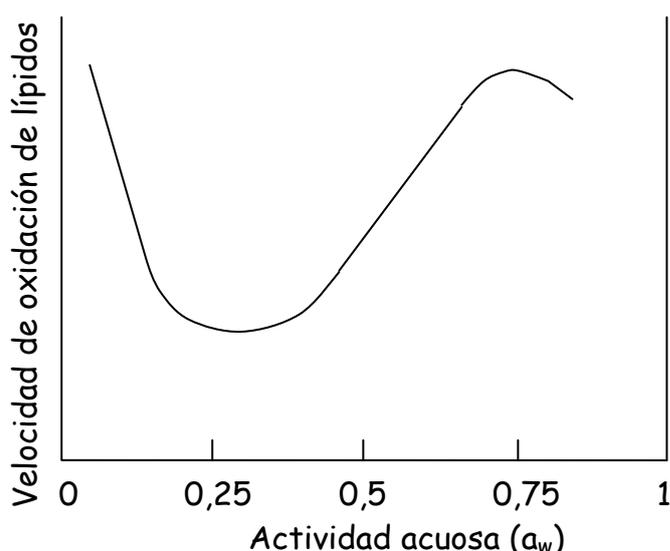


Figura 2.11. Velocidad de oxidación de lípidos en función de la actividad acuosa (adaptado de (19)).

El agua también afecta las interacciones entre los productos de oxidación de lípidos y otros componentes de los alimentos, como grupos hemo, aminoácidos y proteínas. Los carbonilos producidos por oxidación lipídica pueden interactuar con proteínas en presencia de humedad y producir pardeamiento. Además, la efectividad de los antioxidantes de tipo I y de los quelantes de metales también está afectada por el contenido de humedad. Esto hace necesario utilizar embalajes de baja permeabilidad al vapor de agua, o envasar al vacío, para reducir los cambios en la actividad acuosa (19).

El espacio libre, es decir, no ocupado por las cadenas de macromoléculas, es menor en estado vítreo que en estado gomoso. Esto dificulta la difusión del oxígeno a través de la matriz de un alimento en estado vítreo. Además, el agua actúa como plastificante, aumentando el volumen libre de la matriz del alimento, resultando en una mayor difusión y movilidad molecular en un sistema de muchos componentes, acelerando la oxidación. De acuerdo con esto, es conveniente formular alimentos de manera que estén en estado vítreo, o aumentar su temperatura de transición vítrea (19).

Presencia de prooxidantes: Los prooxidantes más importantes son los metales de transición, en especial los que poseen dos o más estados de valencia con un potencial de óxido-reducción adecuado entre ellos, como cobalto, cobre, hierro, manganeso y níquel. Estos metales pueden disminuir el período de inducción, incluso a concentraciones menores a 0,2 ppm. La mayoría de los aceites comestibles contienen trazas de metales provenientes del suelo en el que ha crecido la planta oleaginosa, o de los equipos utilizados durante el procesamiento. En los lípidos de origen animal, también existen naturalmente trazas de metales en forma libre o ligada (6). También encontramos pigmentos prooxidantes como las hemoproteínas o la clorofila, que mencionamos anteriormente.

Energía radiante: Las radiaciones visible, UV y gama también promueven la oxidación de lípidos (6).

Presencia de lipasas y lipooxidasas: Las lipasas pueden acelerar la oxidación de lípidos, ya que como vimos los ácidos grasos son más susceptibles a la oxidación que los triglicéridos. Las lipooxidasas o lipooxigenasas pueden actuar a temperatura muy baja, y se inhiben por los antioxidantes de tipo I (13).

Control de la oxidación de lípidos

Teniendo en cuenta las condiciones que favorecen la oxidación de lípidos y los mecanismos de oxidación de los mismos, existen distintas maneras de retardar el proceso, como por ejemplo (5):

- Cortando las etapas de iniciación o propagación.
- Interfiriendo en la activación del $^3\text{O}_2$ a $^1\text{O}_2$.
- Impidiendo la acción prooxidante de metales.
- Resguardando el alimento de la luz, el oxígeno o las altas temperaturas.
- Controlando la actividad de las enzimas prooxidantes.

Hay que tener en cuenta también que, dependiendo de las condiciones, hay antioxidantes que pueden actuar como prooxidantes, por ejemplo, a altas concentraciones de antioxidante y a elevadas temperaturas (20). En la elección de un antioxidante hay que tener en cuenta muchos factores, como su solubilidad, su sensibilidad al pH, la tendencia a producir alteraciones de color u olores desagradables, la disponibilidad y el costo. Además es difícil predecir cómo va a actuar el antioxidante o antioxidantes agregados en presencia de prooxidantes y de otros antioxidantes presentes en el alimento (6).

Se pueden clasificar a los antioxidantes en antioxidantes de tipo I, II o III.

Antioxidantes de tipo I

Se trata de compuestos capaces de interferir con las etapas de iniciación o de propagación donando átomos de hidrógeno a radicales lipídicos, o uniéndose a radicales para formar compuestos no radicales (20). Los antioxidantes deben agregarse antes que el aceite esté oxidado (13).

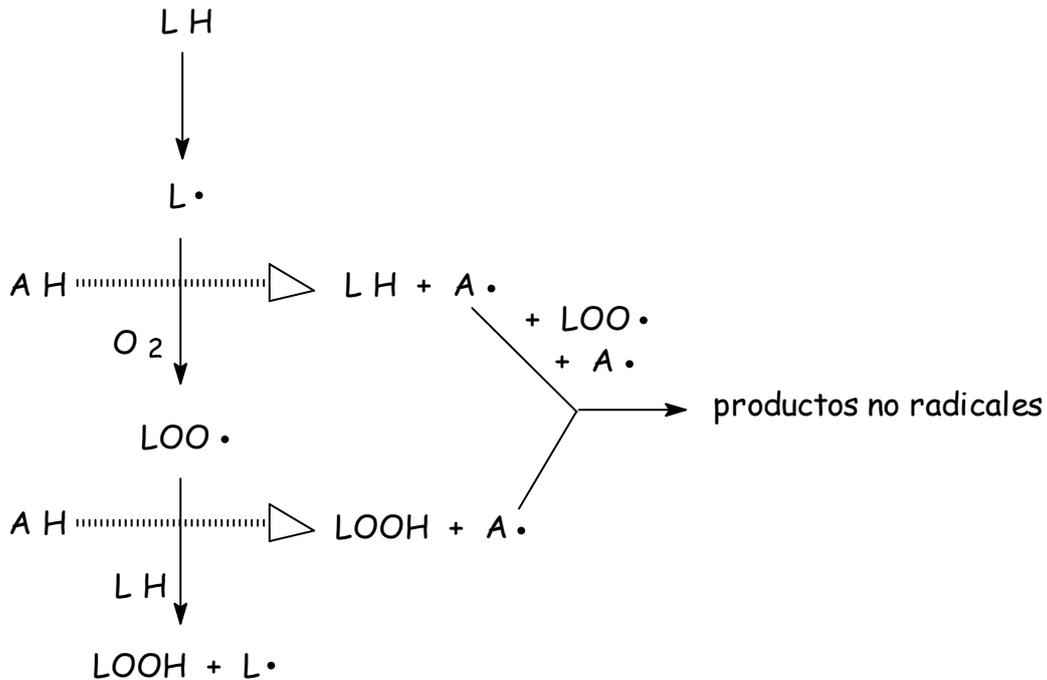


Figura 2.12. Mecanismo de acción de los antioxidantes de tipo I (adaptado de (20)).

Los compuestos fenólicos sustituidos como el butil hidroxil anisol (BHA), el butil hidroxil tolueno (BHT), el galato de propilo y los tocoferoles son efectivos cortando la cadena de oxidación de lípidos, ya que producen radicales del antioxidante estables y relativamente no reactivos, y porque son capaces de competir por los radicales peroxilo con el sustrato lipídico (LH), que está presente en mucha mayor concentración (Fig. 2.12) (20).

Además, los antioxidantes pueden inhibir las reacciones de descomposición de los hidroperóxidos (Fig. 2.13) (20). Se puede observar en la Fig. 2.13 que tanto la forma AH como la forma A• pueden inhibir la oxidación de lípidos, de manera que una sola molécula de antioxidante puede cortar la oxidación de lípidos en dos puntos diferentes.

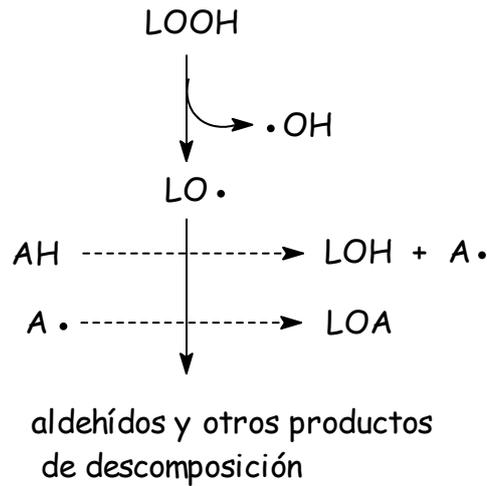
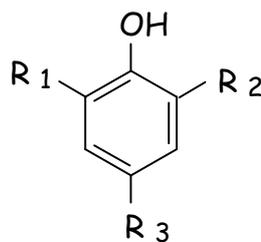


Figura 2.13. Otro mecanismo de acción de los antioxidantes de tipo I (adaptado de (20)).

El BHA y el BHT son solubles en lípidos, resisten el calentamiento y tienen una acción sinérgica, pero tienen olor desagradable y se evaporan rápidamente, lo que representa un problema en los alimentos deshidratados (13). Por otra parte tienen límites máximos permitidos debido a su toxicidad.

En la Fig. 2.14 se muestran algunos antioxidantes de tipo I.



Butil hidroxil anisol (BHA)	butil hidroxil tolueno (BHT)	galato de propilo
$R_1 = \text{H}$	$R_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$	$R_1 = \text{OH}$
$R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$	$R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$	$R_2 = \text{OH}$
$R_3 = \text{OCH}_3$	$R_3 = \text{CH}_3$	$R_3 = \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Figura 2.14. Fórmula química de algunos antioxidantes de tipo I (adaptado de (13)).

Los radicales del antioxidante están estabilizados por resonancia, siendo los derivados orto y para los más eficaces (20).

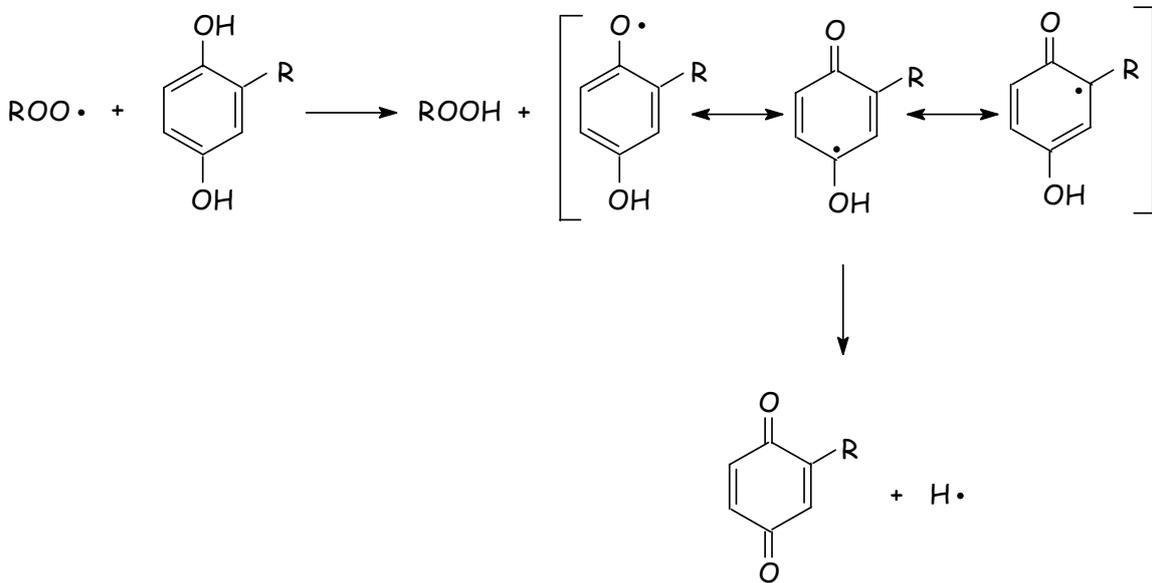


Figura 2.15. Estabilización por resonancia de un radical de antioxidante de tipo I (adaptado de 20)).

Antioxidantes de tipo II

Hay compuestos que pueden retardar la oxidación de lípidos por mecanismos que no involucran la desactivación de cadenas de radicales libres. Los más importantes dentro de este grupo son los complejantes de metales. De esta manera inactivan iones metálicos que intervienen en la descomposición de hidroperóxidos (20). La acción de estos compuestos depende del pH y de la temperatura, ya que estos parámetros intervienen en la estabilidad de los complejos (13).

Entre los compuestos quelantes más utilizados como antioxidantes están el ácido cítrico, el ácido fosfórico y el EDTA. El ácido cítrico es más efectivo cuando se agrega al aceite durante el enfriamiento en la etapa de desodorización (20). El ácido fosfórico es más soluble en fase lipídica que el

ácido cítrico, pero este último es muy efectivo y muy utilizado en los aceites vegetales, teniendo una acción sinérgica con los tocoferoles (21).

Los quelantes de metales solubles en agua, como el EDTA y su sal de calcio y de sodio, los fosfatos y el ácido ascórbico, son efectivos en mejorar la estabilidad oxidativa de emulsiones alimenticias, como aderezos para ensaladas, mayonesa y margarina (21). El ácido ascórbico puede actuar como antioxidante o como prooxidante, en este último caso por ejemplo en presencia de cantidades significativas de metales (20).

Sinergismo: Este fenómeno se produce cuando una mezcla de antioxidantes es más efectiva que la suma de los antioxidantes individuales utilizados en forma separada.

Antioxidantes naturales

Estos compuestos han despertado mucho interés debido a la toxicidad de los antioxidantes artificiales y a la tendencia a minimizar el uso de aditivos químicos (20). Dentro de estos compuestos se incluyen los α , β , γ y δ tocoferoles, el ácido ascórbico, el extracto de romero, los flavonoides, y las catequinas del té verde (20).

Los tocoferoles pueden interrumpir la autooxidación de lípidos, interfiriendo en la propagación de la cadena o en los procesos de descomposición, eliminando radicales libres, pero además el α -tocoferol protege los lípidos de la oxidación mediada por la luz, al formar productos estables con el $^1\text{O}_2$, bloqueando su acción (12,20). Las mezclas de tocoferoles no se consideran en general buenos antioxidantes para los aceites vegetales poliinsaturados; se observó que la estabilidad frente a la oxidación del aceite de soja es máxima a concentraciones de tocoferol entre 400 y 600 ppm (20). Existe un sinergismo entre el α -tocoferol (vitamina E) y el ácido ascórbico (20).

El ácido ascórbico, si bien, como ya vimos, en determinadas condiciones puede actuar como prooxidante (a concentraciones bajas, de alrededor de 0,01 mM),

tiene múltiples efectos en la prevención de la oxidación de lípidos, que incluyen: donante de hidrógeno a los radicales de α -tocoferol para regenerar el antioxidante, quelante de metales, reducción de hidroperóxidos a alcoholes estables, y eliminador de oxígeno en sistemas acuosos (20).

Las plantas que tienen clorofila están protegidas por los carotenoides contra el daño producido por oxidación mediada por la luz. Los carotenoides protegen a los lípidos de la oxidación mediada por la luz interfiriendo en la activación del $^3\text{O}_2$ a $^1\text{O}_2$, por un mecanismo de transferencia de energía del $^1\text{O}_2$ al caroteno. Por un mecanismo similar, los carotenoides también reaccionan con el estado excitado de los sensibilizadores (12). El β -caroteno es muy sensible a la autooxidación y se destruye rápidamente en presencia de radicales o hidroperóxidos, por lo que para ser efectivo en la prevención de la fotooxidación lipídica debe estar combinado con otro antioxidante, como los tocoferoles (12). El color del aceite de oliva virgen obtenido por prensado en frío, y de los aceites vegetales no procesados, se debe a los carotenoides naturales, que son eliminados durante la desodorización y decoloración de los aceites procesados (12).

El humo de madera utilizado en el ahumado de ciertos alimentos aporta compuestos fenólicos con acción antioxidante (13).

Antioxidantes de tipo III

En este grupo se incluyen los procedimientos de protección contra la oxidación, como mantener al alimento al abrigo de la luz, del calor y del oxígeno.

Descomposición térmica y fritura

Tanto los ácidos grasos saturados como los no saturados se descomponen a alta temperatura. En la Figura 2.16 se esquematizan los productos obtenidos por exposición de lípidos saturados e insaturados a altas temperaturas, en presencia o ausencia de oxígeno.

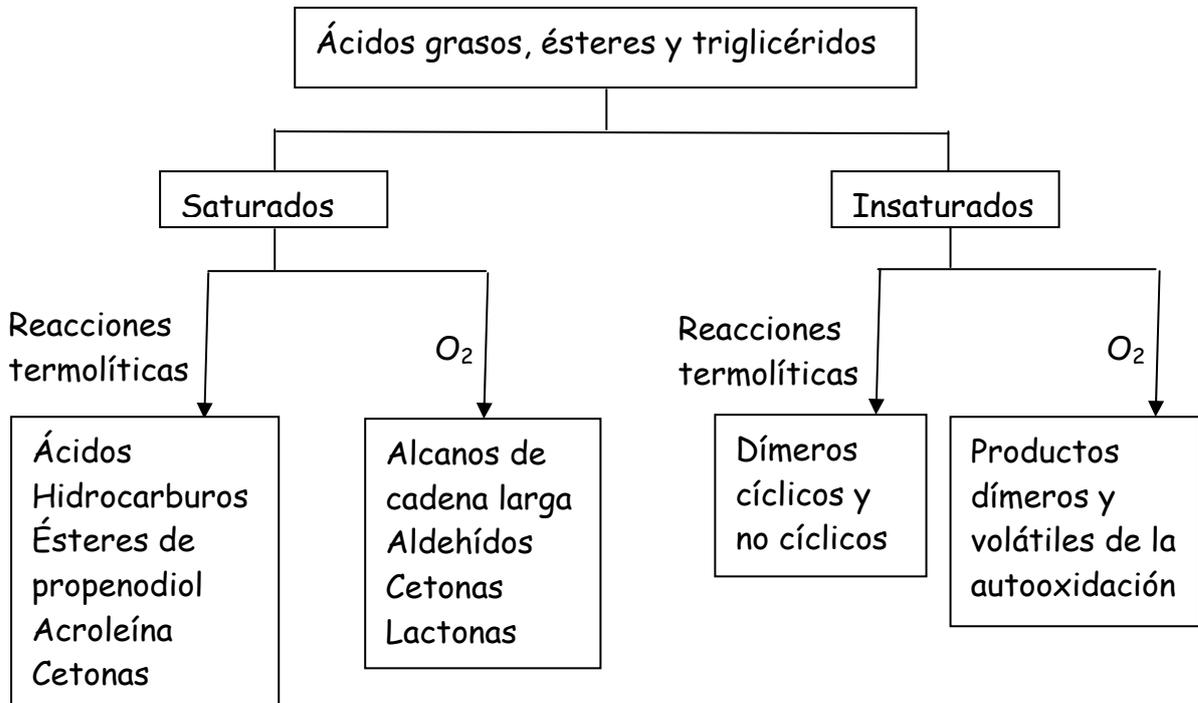


Figura 2.16. Productos obtenidos por exposición de lípidos saturados e insaturados a altas temperaturas, en presencia o ausencia de oxígeno (adaptado de (6)).

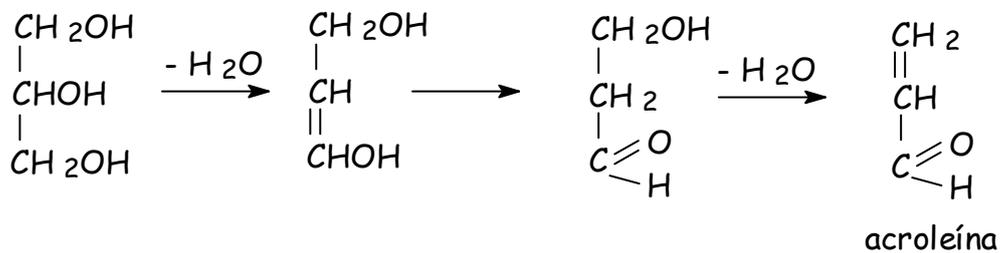


Figura 2.17. Formación de acroleína (adaptado de (22)).

La acroleína se produce por deshidratación del glicerol. Es un líquido volátil (punto de ebullición 53°C), tóxico y fuertemente lacrimógeno. Es responsable del olor desagradable de los vapores de las grasas sobrecalentadas (22).

Fritura

El proceso de la fritura es muy complejo debido a la gran cantidad de reacciones que tienen lugar, y a la complejidad de los productos formados. Durante la fritura, el agua del alimento pasa al aceite caliente, formándose vapor que causa la hidrólisis de los lípidos. Los ácidos grasos libres resultantes se oxidan más rápidamente, ya que la velocidad de oxidación de los ácidos grasos es superior a la de los triglicéridos, y además se promueve la oxidación térmica por solubilización de los catalizadores metálicos. Por otro lado, el vapor cubre la superficie del aceite de fritura, disminuyendo la velocidad de oxidación de lípidos por reducir la disponibilidad del oxígeno del aire. La eliminación de los productos de descomposición volátiles con el vapor también retarda el deterioro del aceite de fritura (23).

Durante la fritura, los alimentos absorben entre un 5 y un 40% en peso de aceite, y liberan parte de sus lípidos en el aceite de fritura. Así, la composición y estabilidad del aceite pueden cambiar durante el proceso de fritura. Las reacciones entre el aceite de fritura y las proteínas y los carbohidratos de los alimentos contribuyen a la aparición de aromas deseables e indeseables (23).

Cuando se calientan al aire a temperaturas superiores a los 150°C, no sólo se oxidan los lípidos insaturados sino también los lípidos saturados, dando una compleja serie de productos de oxidación, entre ellos ácidos carboxílicos, 2-alcanonas, n-alcanales, lactonas, n-alcanos y n-alquenos (6).

La oxidación de los lípidos insaturados no sólo se acelera mucho con la alta temperatura (alrededor de 180°C), sino que el mecanismo de oxidación por radicales libres cambia debido que a altas temperaturas la disponibilidad del oxígeno es menor y llega a ser limitante (23). Los radicales alquilo formados en las reacciones de iniciación pasan a ser más importantes debido a que la

velocidad de la reacción de oxigenación (propagación) está reducida, y se condensan dando productos estables de mayor peso molecular (reacciones de terminación). A temperaturas superiores a los 100°C los hidroperóxidos se descomponen rápidamente dando una multitud de compuestos volátiles y no volátiles:

Iniciación



Propagación



Terminación



Las tres reacciones principales que ocurren durante la fritura son oxidación, polimerización e hidrólisis. La oxidación térmica de lípidos y la hidrólisis producen mezclas complejas de compuestos monoméricos cíclicos y no cíclicos, volátiles y no volátiles, y poliméricos, polares y no polares (23).

Compuestos volátiles

Durante la fritura se producen muchos compuestos volátiles como consecuencia de la rápida descomposición de hidroperóxidos y aldehídos poliinsaturados. Estas sustancias volátiles se encuentran en cantidades relativamente pequeñas porque una proporción grande se elimina del aceite por destilación en corriente de vapor generado durante la fritura. Los compuestos volátiles que quedan son parcialmente absorbidos por los alimentos fritos y contribuyen a su aroma, e incluyen aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, ésteres, hidrocarburos, lactonas, furanos sustituidos y compuestos aromáticos (23).

Compuestos monoméricos

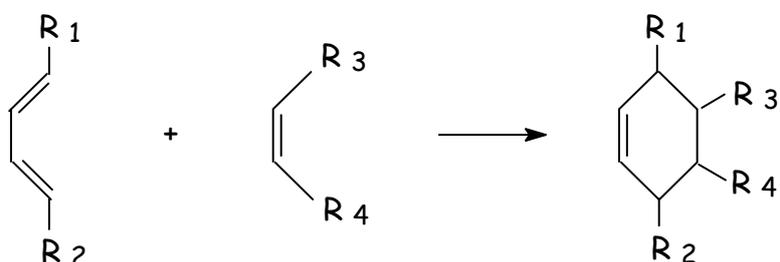


Figura 2.18. Reacción de Diels-Alder entre un doble enlace y un dieno conjugado (adaptado de (6))

La oxidación térmica de lípidos insaturados se acompaña de una isomerización considerable de los dobles enlaces dando como resultado productos con dobles enlaces trans y dobles enlaces conjugados. Los productos de descomposición no volátiles se forman por oxidación térmica (compuestos hidroxilo, alcoxi-sustituidos, epoxi y ceto), hidrólisis (ácidos grasos libres, mono y diglicéridos) y ciclación (monómeros cíclicos) (23).

Bibliografía

- 1) López, L.B.; Suárez, M.M. (2005). Lípidos. En Fundamentos de nutrición normal, cap. 7, págs. 124-146. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.
- 2) Frankel, E.N. (1998). Introduction. En Lipid oxidation, págs. 1-12. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 3) Lehninger, A.L. (1978). Lípidos, lipoproteínas y membranas. En Bioquímica, 2da edición, cap 11, Págs. 285-314. Ediciones Omega, Barcelona.
- 4) Badui Dergal, S. (2006). Lípidos. En Química de los alimentos, cap. 13, págs. 779-845. 4ta edición. Editado por S. Badui Dergal. Pearson Educación, México.
- 5) McClements, D.J.; Decker, D.A. (2010) Lípidos. En Química de los alimentos, cap. 4., 3ra. Edición. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 6) Nawar, W.W. (1993). Lípidos. En Química de los alimentos, cap.4, 2da Edición. Editado por O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 7) Hartel, R.W. (2001). Controlling crystallization, in Crystallization in foods, cap 7. Aspen Food Engineering Series. Editor: G.V. Barbosa-Cánovas, pp 233-281, Aspen Publishers, Maryland.
- 8) Walstra, P.; van Vliet, T. (2010) Sistemas dispersos: Consideraciones básicas. En Química de los alimentos, cap. 4., 3ra. Edición. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 9) Solans, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Azemar, N.; Garcia-Celma, M.J. (2005). Nano-emulsions. Current Opinion in Colloid & Interface Science 10:102-110.
- 10) Silva, H.D.; Cerqueira, M.A.; Vicente, A.A. (2011). Nanoemulsions for food applications: Development and characterization. Food and Bioprocess Technology. DOI 10.1007/s11947-011-0683-7.
- 11) Gray, H.B. (1970). Electrones y enlaces químicos. Editorial Reverté, Barcelona, España.
- 12) Frankel, E.N. (1998). Photooxidation of unsaturated fats. En Lipid oxidation, cap. 3, págs. 43-54. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 13) Cheftel, J.C.; Cheftel, H. (1976). Agentes y mecanismos de deterioro de los alimentos. En Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos, vol. I, cap. III, págs. 237-318. Editorial Acribia (Zaragoza).

- 14) Lehninger, A.L. (1978). Transporte electrónico y fosforilación fotodintéticos. En Bioquímica, 2da edición, cap 22, Págs. 599-628. Ediciones Omega, Barcelona.
- 15) Frankel, E.N. (1998). Free radical oxidation. En Lipid oxidation, cap. 1, págs. 13-22. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 16) Frankel, E.N. (1998). Hydro peroxide decomposition. En Lipid oxidation, cap. 4, págs. 55-77. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 17) Frankel, E.N. (1998). Hydro peroxide formation. En Lipid oxidation, cap. 2, págs. 23-41. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 18) Frankel, E.N. (1998). Oxydation in multiphase systems. En Lipid oxidation, cap. 9, págs. 161-186. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 19) Frankel, E.N. (1998). Foods. En Lipid oxidation, cap. 10, págs. 187-225. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 20) Frankel, E.N. (1998). Antioxidants. En Lipid oxidation, cap. 8, págs. 129-160. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 21) Frankel, E.N. (1998). Control of oxidation. En Lipid oxidation, cap. 7, págs. 115-127. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 22) Noller, C.R. (1976). Compuestos carbonílicos, hidroxilados, halogenados, aminados y no saturados. Compuestos dicarbonílicos. En Química de los compuestos orgánicos. 3ra. Edición, cap. 37. Págs. 1036-1058, Ed. El ateneo, Buenos Aires.
- 23) Frankel, E.N. (1998). Frying fats. En Lipid oxidation, cap. 11, págs. 227-248. The oily Press, Dundee, Escocia.

CAPÍTULO 3

Modificaciones de los hidratos de carbono

Tratamientos suaves

Los hidratos de carbono se pueden clasificar según su grado de polimerización en (1):

- Azúcares: 1 o 2 unidades de monosacáridos.
Monosacáridos: ejemplos: glucosa, fructosa.
Disacáridos: ejemplos: sacarosa, lactosa.
- Oligosacáridos: 3 a 9 unidades de monosacáridos.
Maltooligosacáridos: ejemplo: maltodextrina.
Otros: ejemplos: rafinosa, estaquiosa, fructooligosacáridos.
- Polisacáridos: más de 9 unidades de monosacáridos.
Almidón.
Otros: ejemplos: celulosa, hemicelulosas, pectinas, inulina, hidrocoloides.

Desde el punto de vista fisiológico, los carbohidratos se pueden clasificar en (1):

- Glicémicos: Son digeridos y absorbidos en el intestino delgado, elevando la glucosa en sangre. Dentro de este grupo se pueden distinguir los de digestión rápida, que producen una brusca elevación de la glucemia, y los de digestión lenta, que conducen a una baja respuesta glicémica (2).
- No glicémicos: No son digeridos en el intestino delgado. Estos hidratos de carbono no producen una respuesta glicémica (1), y comprenden lo que llamamos fibra. En este grupo encontramos polisacáridos, como la celulosa y las gomas, y oligosacáridos, como la rafinosa (trisacárido) y la estaquiosa (tetrasacárido). Hay que tener en cuenta que, si bien estos

hidratos de carbono no son digeridos en el intestino delgado, pueden ser parcialmente digeridos por la microflora del colon.

Azúcares

Formación de hemiacetales, hemicetales, acetales y cetales

Condiciones

Cuando un monosacárido se disuelve en agua se obtiene una mezcla en equilibrio entre la forma abierta y estructuras cíclicas. El equilibrio depende del azúcar y de la temperatura (3). Una consecuencia de esto es que el poder rotatorio inicial va cambiando con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio, fenómeno que se llama mutarrotación. La velocidad de mutarrotación aumenta en medio ácido o alcalino (4).

Reacciones

Los grupos carbonilo de la función aldehído o cetona de los monosacáridos pueden reaccionar con un grupo alcohol de la misma molécula, dando hemiacetales o hemicetales, respectivamente. Estas estructuras cíclicas pueden tener 6 átomos (piranosas) o 5 átomos (furanosas). Posteriormente, el grupo hidroxilo de un hemiacetal o de un hemicetal puede reaccionar con el grupo hidroxilo de un alcohol originando acetales o cetales, respectivamente. Cuando el átomo de carbono del grupo carbonilo está implicado en la

formación de estos anillos de piranosa o furanosa se transforma en quiral o asimétrico por estar unido a cuatro grupos diferentes. Así, se forman dos formas estereoquímicas llamadas anómeros (3).

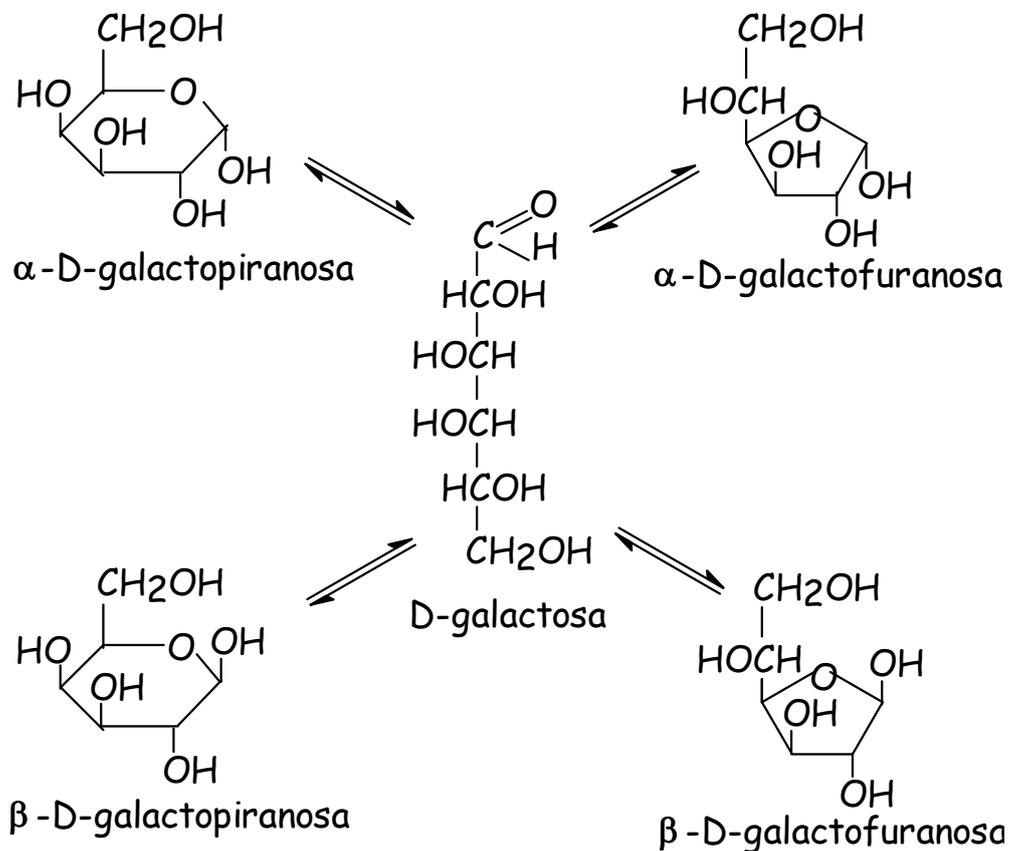


Figura 3.1. Posibles isómeros de la D-galactosa en solución acuosa (adaptado de (3))

Consecuencias

A pesar que la forma aldehído abierta suele ser sólo un pequeñísimo porcentaje de las formas totales, debido a la rápida interconversión entre todas las formas, un azúcar puede reaccionar como si estuviera totalmente en su forma abierta. Esta forma abierta es requerida, como vimos, para las transiciones piranosa – furanosa, para la mutarrotación (α - β), y también para las reacciones de enolización (4).

Transición vítrea

Si bien el estado vítreo no es exclusivo de los azúcares, ya que los carbohidratos complejos y las proteínas, entre otros compuestos, también pueden experimentar transición vítrea, lo incluiremos en esta sección, ya que hay ejemplos muy conocidos de azúcares en estado vítreo entre los alimentos. La temperatura de transición vítrea es muy importante para controlar la cristalización en muchos alimentos, y como consecuencia sus características físicas y sensoriales y su vida útil. Por ejemplo, la lactosa de la leche en polvo, obtenida por secado *espray*, se encuentra en estado vítreo. En condiciones de almacenamiento inadecuadas de temperatura y con humedad relativa elevada, la lactosa puede cristalizar, afectando negativamente las características físicas de la leche en polvo.

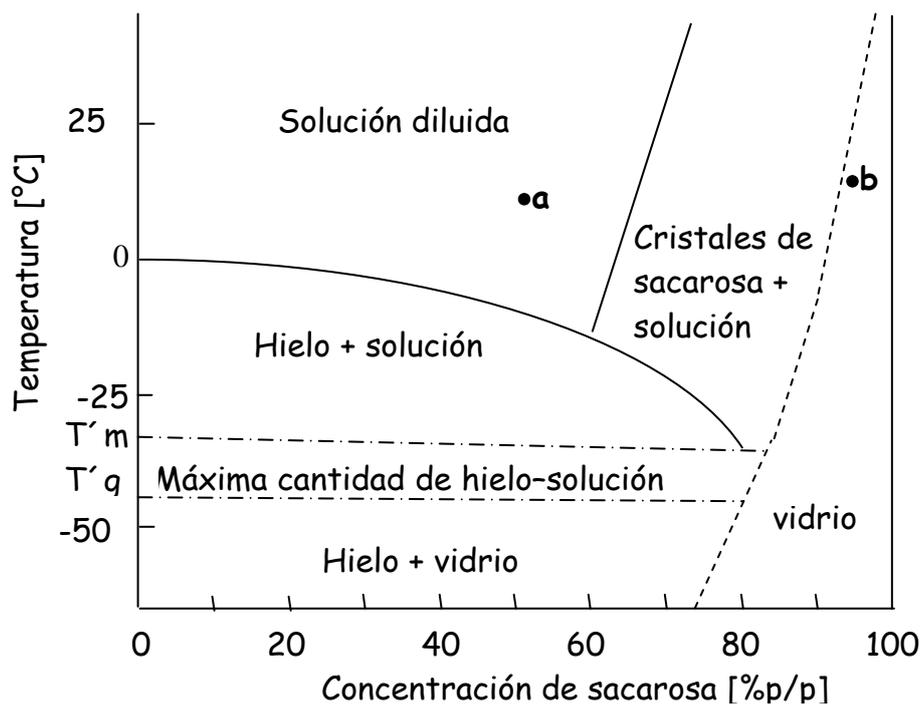


Figura 3.2. Diagrama de estado de un sistema sacarosa-agua (adaptado de (5))

Para que se forme un cristal, la concentración del soluto en la solución debe ser mayor que su solubilidad, o bien la temperatura de un sistema debe ser inferior a su temperatura de fusión (5).

Observemos el diagrama de estado de un sistema sacarosa-agua (Fig. 3.2). Las líneas llenas representan condiciones de equilibrio: la curva de fusión del hielo y la curva de solubilidad de la sacarosa. Se puede ver que la temperatura de fusión va disminuyendo a medida que aumenta la concentración de sacarosa en la solución, debido al descenso crioscópico. Igualmente, vemos que la solubilidad de la sacarosa aumenta con la temperatura.

Si consideramos el punto **a**, que se encuentra en la zona del diagrama que corresponde a una solución diluida, y comenzamos a bajar la temperatura, llegamos a la curva de fusión, y comienzan a formarse cristales de hielo. Por debajo de la curva de fusión vamos a tener hielo y solución; si continuamos bajando la temperatura sigue formándose hielo, y la solución se va concentrando hasta llegar a la temperatura de comienzo de la fusión, T_m . Por debajo de esta temperatura no va a aumentar la cantidad de hielo, y entre T_m y T_g tendremos hielo y solución concentrada. Por debajo de T_g tendremos hielo y estado vítreo. La calidad y la estabilidad de un producto con frecuencia dependen del mantenimiento del alimento en un estado cinéticamente metaestable, más que en un equilibrio termodinámico de fases (6).

¿Qué es el estado vítreo? Es un estado amorfo, es decir, no cristalino, con una movilidad molecular muy reducida. El material, que puede ser azúcar, almidón, proteína o algún otro polímero, se transforma en un líquido muy viscoso, que no fluye por períodos muy prolongados de tiempo (3). En el caso de la sacarosa tenemos los caramelos duros. Consideremos el punto **b**, de sacarosa en estado vítreo, ¿qué pasa si aumenta la temperatura? Pasamos la curva de transición vítrea, y llegamos al estado gomoso, en el que tenemos solución saturada y pequeños cristales de sacarosa. Lo mismo ocurre si nos movemos desde el punto **b** hacia la izquierda, es decir, si aumenta la humedad. Es lo que ocurre en la superficie de los caramelos duros cuando aumenta la temperatura o la humedad.

Almidón

Estructura del almidón

El almidón es la mayor reserva de energía en casi todas las plantas, encontrándose en semillas, raíces y tubérculos.

Químicamente está compuesto por dos polisacáridos: la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un polímero mayormente lineal formado por residuos de α -D-glucosa unidos por uniones α (1 \rightarrow 4) con un bajo número de ramificaciones. El peso molecular de la amilosa varía entre 10^5 y 10^6 g/mol. Presenta una estructura helicoidal, con átomos de H hacia el interior de la hélice y grupos OH hacia el exterior (7). La presencia de átomos de H en el interior de la hélice le otorga un entorno hidrofóbico capaz de incluir otras moléculas como ácidos grasos, hidrocarburos y yodo. Con el yodo forma un complejo de color azul, cuyo color e intensidad dependen del largo de la cadena de amilosa. Los complejos de amilosa con ácidos grasos y emulsificantes como mono y diglicéridos en los alimentos, pueden alterar la temperatura de gelatinización y la textura y el perfil de viscosidad de la pasta de almidón, y limitar la retrogradación (7), procesos que veremos más adelante. La amilopectina es un polímero muy ramificado de residuos de α -D-glucosa unidos por uniones α (1 \rightarrow 4), con ramificaciones en α (1 \rightarrow 6). El peso molecular de la amilopectina es considerablemente mayor que el de la amilosa, entre 10^7 y 5×10^8 g/mol (7).

El almidón se encuentra en la naturaleza formando gránulos, cuya forma y tamaño dependen de su origen. Si se observan los gránulos con luz polarizada se ve la característica cruz de malta, que rota al rotar los lentes polarizadores. El análisis de esta estructura birrefringente muestra que el gránulo presenta un empaquetamiento radial, pudiéndose observar al microscopio electrónico la existencia de anillos concéntricos, que corresponden a regiones alternadas con mayor o menor resistencia a tratamientos con ácidos, álcalis o amilasas. Estos anillos están separados unos de otros por una distancia de 100 nm o más (5).

Las cadenas de amilopectina están dispuestas radialmente dentro del gránulo, con su extremo no reductor orientado hacia la superficie. En las moléculas de amilopectina, los puntos de ramificación están localizados en las regiones poco ordenadas, mientras que las subcadenas lineales están en la región de alto orden molecular (7). Estas subcadenas lineales pueden formar dobles hélices y empaquetarse en una estructura cristalina, siendo las responsables de los anillos resistentes a tratamientos con ácidos, álcalis o amilasas, mencionados anteriormente (7) (Fig. 3.3).

La difracción de rayos X de amplio ángulo muestra que los gránulos de almidón presentan efectivamente estructura cristalina. Se han identificado tres estructuras cristalográficas diferentes, dependiendo de los ángulos de difracción causados por el empaquetamiento de las dobles hélices de las cadenas laterales de amilopectina: tipo A, característica de cereales; tipo B, característica de tubérculos, y tipo C, en legumbres (8). También se pueden observar estructuras tipo V cuando se forman complejos de amilosa con lípidos polares (9).

Se puede plantear un modelo en el cual las zonas rígidas de amilopectina están en la capa semicristalina, y los espaciadores y puntos de ramificación de la amilopectina en los espacios de esta capa, mientras que la zona amorfa (anillos amorfos) contendría la amilosa, ya que se supone que la amilosa no estaría en su forma cristalina en el gránulo (8) (Fig.3.3).

Mejora en el empaquetamiento dentro de los gránulos de almidón

Existen varias maneras de mejorar el empaquetamiento dentro del gránulo, sin destruir su estructura: tratamiento con calor-humedad, y annealing.

Tratamiento con calor-humedad

Este tratamiento se realiza con contenidos de humedad menores al 35% (10). Se calienta a altas temperaturas (90-120°C) por períodos de tiempo que van desde 15 min. a 16 hs. La movilidad molecular a altas temperaturas está controlada por el bajo contenido de agua. Este tratamiento incrementa en general la temperatura de gelatinización, proceso que describiremos más adelante (7).

Annealing

Se define como el tratamiento físico que involucra someter al almidón, con contenidos de humedad de 40% o mayores, a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, pero inferiores a la temperatura de gelatinización, durante un cierto período de tiempo (10). En lugar de agua se puede utilizar otro plastificante, como glicerol, aunque el término “annealing” se emplea cuando se utiliza agua. El annealing facilita la interacción entre cadenas y mejora la perfección de los cristales.

Si se analiza la estructura del almidón a través de la química de polímeros, se pueden observar algunas analogías: en un polímero cristalino líquido con cadenas laterales hay zonas rígidas unidas a un eje flexible a través de “espaciadores flexibles”. Si estos espaciadores no son lo suficientemente flexibles, las zonas rígidas no se pueden alinear. En cambio, si los espaciadores son lo suficientemente flexibles, las zonas rígidas se alinean (8).

En la amilopectina hay zonas con puntos de ramificación que pueden actuar como espaciadores flexibles, pudiendo permitir o no que las cadenas laterales formen una estructura de doble hélice. Las dobles hélices formadas a partir de las cadenas laterales de amilopectina son efectivamente rígidas. Se ha observado por dispersión de bajo ángulo de rayos X o neutrones una unidad repetitiva de 9 nm. Este espaciamiento no se observa cuando el gránulo de almidón está seco (8). Esto se puede explicar considerando que se necesita un poco de humedad para que los espaciadores flexibles sean lo suficientemente flexibles como para permitir la formación de una estructura en la que las capas

de dobles hélices estén bien alineadas, existiendo tanto correlaciones laterales (que dan lugar a las estructuras cristalinas observadas con difracción de rayos X) como entre capas (que dan lugar a las unidades repetitivas de 9 nm) (8) (Fig. 3.3).

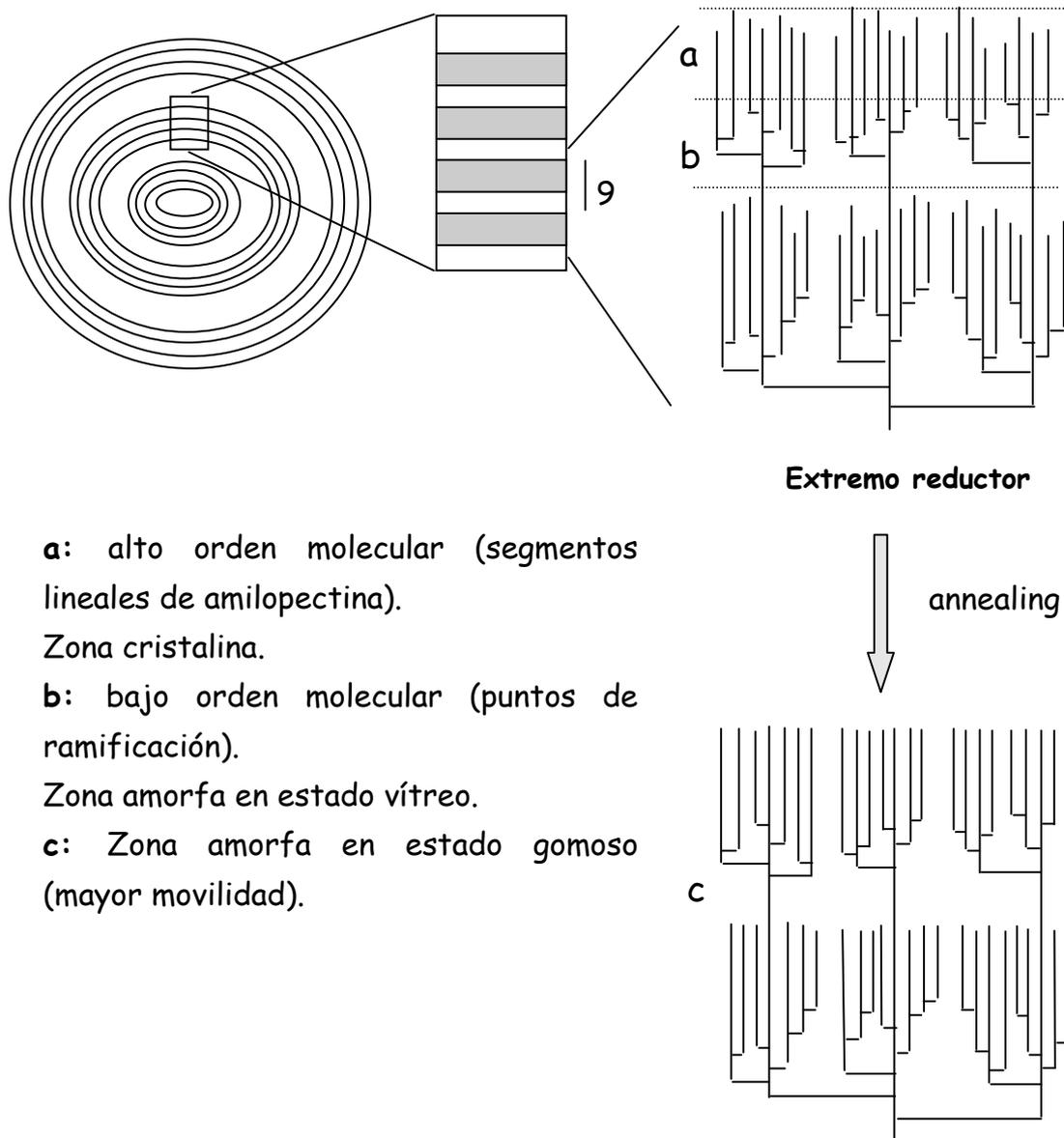


Figura 3.3. Estructura del gránulo de almidón y annealing (adaptado de (10), (11) y (12))

Gelatinización

Cuando se calienta con una cantidad suficiente de agua, el almidón experimenta una transición irreversible orden-desorden llamada gelatinización. Los gránulos de almidón absorben agua, se hinchan, pierden cristalinidad y liberan amilosa. El proceso de gelatinización se ha estudiado por distintas técnicas, como calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica y difracción de rayos X. El gránulo de almidón presenta una estructura semicristalina, exhibiendo birrefringencia cuando se observa al microscopio con luz polarizada con los lentes cruzados (8). Cuando el almidón gelatiniza, se rompe la estructura del gránulo y se pierde la birrefringencia y su patrón de difracción de rayos X (8).

Hay estudios que sugieren que el agua se absorbe primero en la zona amorfa del gránulo. Al hincharse la zona amorfa, se genera un estrés en la zona cristalina de la amilopectina, se disocian las dobles hélices y la integridad del gránulo se rompe (8). Esto ocurre con un exceso de agua, y se observa como un pico simple, a una temperatura de alrededor de 65°C, dependiendo del almidón, por calorimetría diferencial de barrido.

En condiciones de agua limitante, el pico endotérmico observado por DSC (pico G) se desdobra, y aparece una segunda endoterma, llamada M1. Una teoría explica este desdoblamiento asignando el primer pico (G) a la gelatinización del almidón, y el segundo (M1) a la fusión de cristales de almidón que no habían gelatinizado por falta de agua. Sin embargo, a la luz del modelo presentado anteriormente, tendrían que ocurrir dos procesos diferentes para perder la estructura ordenada del gránulo, y no necesariamente ocurrirían en forma simultánea: el primero sería la pérdida de alineación en las capas de dobles hélices, y el segundo el desplegamiento de las dobles hélices, formando estructuras al azar. Durante la gelatinización del almidón con un exceso de agua, los dos procesos ocurrirían en forma casi simultánea, mientras que cuando el agua es limitante, ambos procesos estarían desfasados, correspondiendo la endoterma M1 al desplegamiento de las dobles hélices (Figura 3.4) (8).

Como vimos anteriormente, cuando el gránulo de almidón se calienta por encima de la temperatura de gelatinización con un exceso de agua, el gránulo se hincha hasta aumentar varias veces su tamaño inicial debido a la absorción de agua y a la pérdida de la estructura cristalina. El gránulo se rompe parcialmente y la amilosa se dispersa en el seno de la solución.

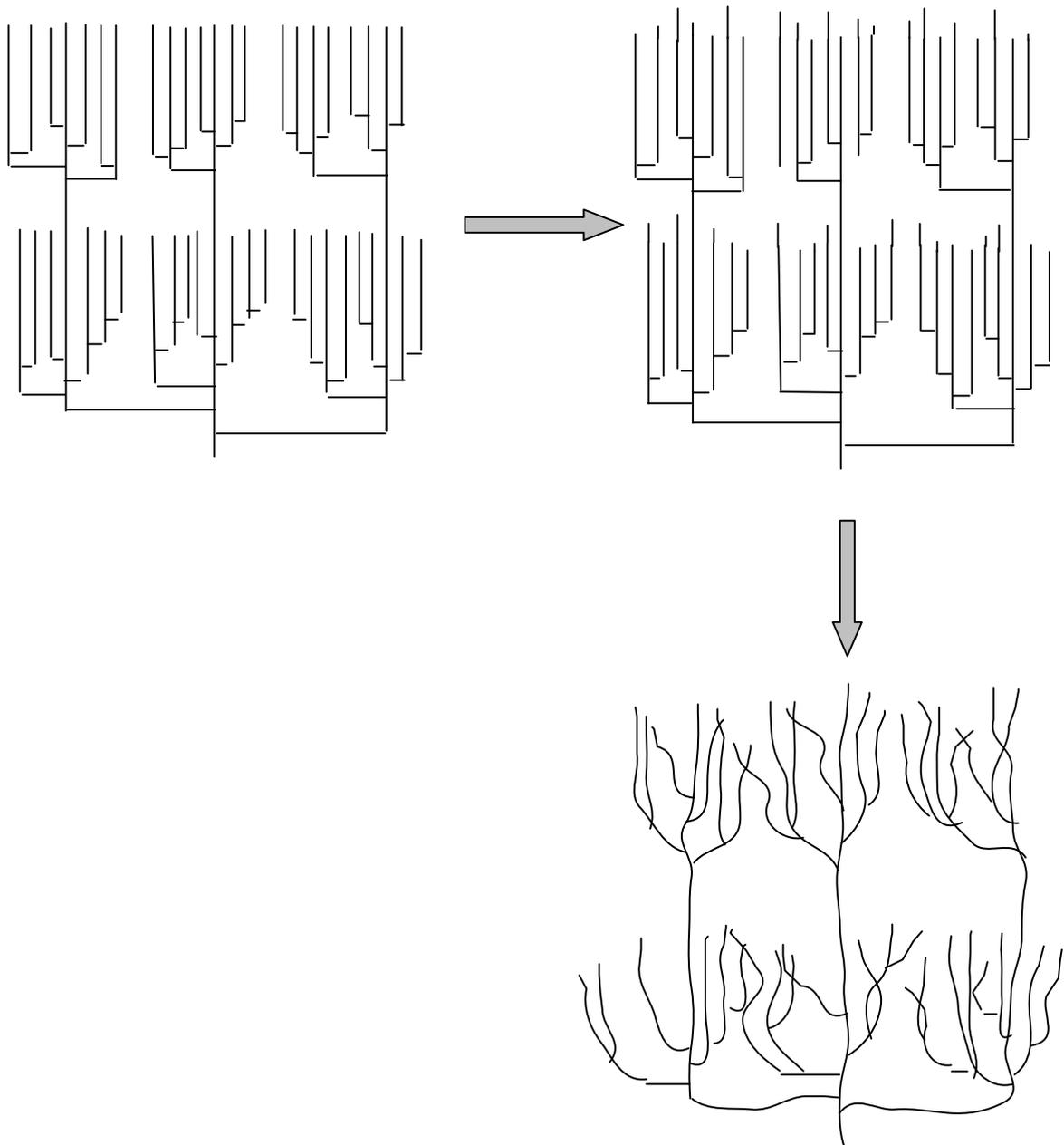


Figura 3.4. Gelatinización del almidón. Cambios en la amilopeptina (adaptado de (8)).

Retrogradación del almidón

El término “retrogradación” se utiliza para describir los cambios que ocurren cuando se enfría y almacena almidón gelatinizado. Este proceso, que incluye gelificación y cristalización (13), es de mucha importancia en la industria de alimentos porque afecta la textura y la digestibilidad de alimentos ricos en almidón. La amilosa y la amilopectina se reasocian en una estructura ordenada que produce un incremento en la viscosidad, en la firmeza, y un endurecimiento de los sistemas ricos en almidón. La retrogradación se puede medir por calorimetría diferencial de barrido, propiedades reológicas, y otros métodos. Este fenómeno se puede ver como una cristalización o recristalización (formación y subsiguiente agregación de dobles hélices) de amilosa y amilopectina. La retrogradación que ocurre en un tiempo corto en el almidón gelatinizado (menos de un día) se atribuye a la formación de geles y estructura cristalina en la fracción de amilosa, mientras que los cambios que ocurren a largo plazo durante el almacenamiento del almidón gelatinizado se atribuyen a la fracción de amilopectina (13,14). La amilopectina forma dobles hélices más pequeñas debido a las restricciones impuestas por su estructura ramificada y por el largo de las ramificaciones, pero como el contenido de amilopectina en la mayoría de los almidones es mayor al de amilosa, la mayoría de los cristales formados durante la retrogradación del almidón están relacionados a la asociación de moléculas de amilopectina. Así, la retrogradación de la amilopectina tiene lugar lentamente durante varias semanas de almacenamiento y contribuye a los cambios reológicos y estructurales de largo plazo de los sistemas ricos en almidón (15).

La retrogradación del almidón interviene en el envejecimiento del pan, que se caracteriza por un cambio en la textura de la corteza y de la miga. En el pan fresco la corteza es seca, dura y quebradiza, debido a que tanto el almidón como la proteína se encuentran en estado vítreo. Durante el envejecimiento, el agua migra de la miga a la corteza, pasando las proteínas y el almidón del estado vítreo al estado gomoso. Paralelamente se observa un endurecimiento en la miga. En el envejecimiento del pan tiene lugar la reorganización tanto de

la amilosa como de la amilopectina, aumentando la cristalinidad y por lo tanto la rigidez de la red. (13).

Cambios en la viscosidad de la pasta de almidón por calentamiento y enfriamiento

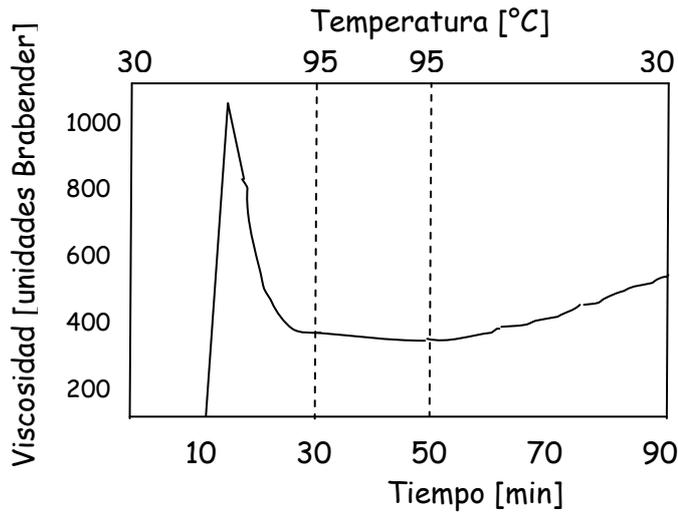


Figura 3.5. Amilograma de maíz céreo (adaptado de(16))

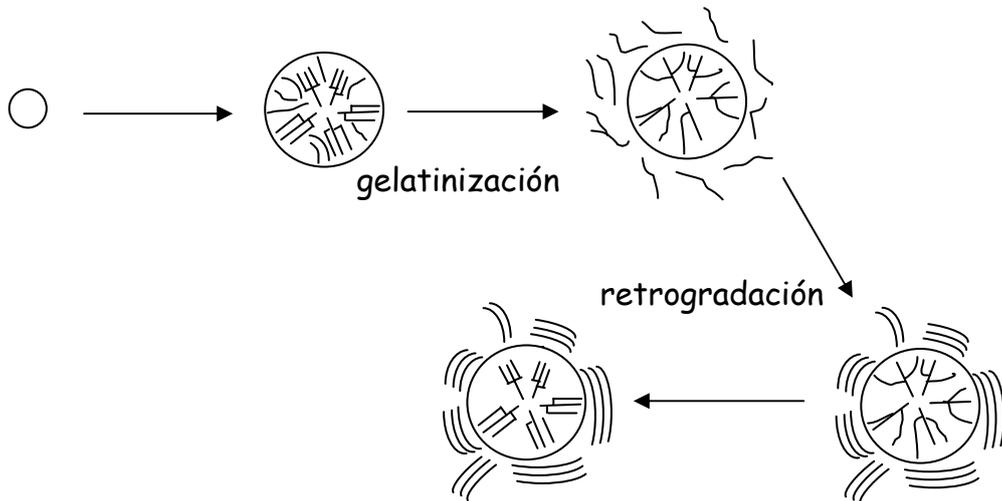


Figura 3.6. Esquema de los cambios experimentados por el almidón durante la gelatinización y retrogradación (adaptado de (16) y (17))

La viscosidad de la pasta durante la gelatinización del almidón se puede monitorear utilizando un viscosímetro que proporcione un registro continuo de la viscosidad mientras la temperatura aumenta, permanece constante durante un tiempo, y luego disminuye. La viscosidad aumenta rápidamente al aumentar la temperatura, mientras el gránulo se hincha, alcanzando un pico máximo cuando hay un balance entre gránulos hinchados y gránulos rotos por agitación. Con agitación continua, más gránulos se rompen y fragmentan, provocando una disminución de la viscosidad. Durante el enfriamiento, las moléculas de amilosa que habían salido del gránulo se asocian parcialmente para formar un gel alrededor de los gránulos de almidón (primer paso de la retrogradación) (15).

La digestibilidad del almidón depende de varios factores. El almidón gelatinizado es muy digerible, mientras que otras formas en las que se encuentra el almidón son muy difíciles de atacar por las enzimas digestivas, es lo que llamamos almidón resistente. El almidón resistente se divide en cuatro tipos: almidón físicamente inaccesible, atrapado en una matriz celular (tipo 1); almidón nativo, no gelatinizado (tipo 2); almidón retrogradado (tipo 3) (18); y almidón modificado químicamente (tipo 4).

Complejos del almidón

Las cadenas de amilosa, al ser helicoidales con el interior hidrofóbico, pueden formar complejos con moléculas lineales. El yodo (I_3^-) puede formar complejos tanto con la amilosa como con la amilopectina, pero los largos segmentos helicoidales de la amilosa permiten largas cadenas de poli I_3^- que dan lugar al color azul que se utiliza para detectar almidón (3). Los almidones de cereales son los únicos que contienen lípidos endógenos en sus gránulos, principalmente ácidos grasos libres y lisofosfolípidos (3), y los segmentos helicoidales simples de la molécula de amilosa pueden formar también un complejo con lípidos. Este complejo se disocia a una temperatura entre 100 y 120°C cuando hay exceso de agua, dando un pico endotérmico por calorimetría

diferencial de barrido. La disociación de este complejo es reversible, y cuando se enfría el sistema se vuelve a formar (19).

La formación de estos complejos se utiliza en la formulación de pan, agregando ácidos grasos y monoglicéridos a la masa para retardar la retrogradación (20).

Otros polisacáridos

Se encuentran en los alimentos principalmente en las paredes celulares de las plantas, cumpliendo una función estructural, y también como gomas y mucílagos de distinto origen (1). En su composición encontramos pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (ramnosa, manosa, glucosa y galactosa) y ácidos urónicos (1), y están incluidos en lo que llamamos fibra. La fibra se puede clasificar en fibra soluble y fibra insoluble.

Fibra soluble: Es viscosa y forma geles. Dentro de la fibra soluble están las pectinas, las gomas, los mucílagos y algunas hemicelulosas (21). Esta fibra es metabolizada por las bacterias del colon. Al formar geles retardan el tránsito intestinal y actúan como un tamiz molecular que deja pasar las moléculas grandes y retiene las pequeñas, afectando la absorción de nutrientes como azúcares y grasa en el intestino delgado (1,21).

Fibra insoluble: En este grupo están la celulosa, parte de las hemicelulosas y la lignina, un componente estructural de las paredes celulares de las plantas que no es un polisacárido (21). La celulosa y las hemicelulosas son parcialmente resistentes a la fermentación por las bacterias del colon. Esta fibra aumenta el volumen de las heces favoreciendo su tránsito intestinal (1,21). Las fibras que tienen ácidos urónicos en su composición con grupos carboxilo libres pueden

fijar minerales como calcio, magnesio, potasio, hierro y zinc, inhibiendo su absorción (21).

Estructura y fuente de fibras

Celulosa

Estructura: Consiste en cadenas lineales de alrededor de 3000 unidades de D-glucosa unidas por enlaces β -(1→4) (4). Las moléculas se asocian fuertemente en forma paralela, presentando zonas amorfas y zonas cristalinas (4). Forma parte de la fibra insoluble (21).

Fuente: Es el principal componente estructural de las paredes celulares de las plantas (1).

Hemicelulosas

Estructura: Están formadas por cadenas lineales y ramificadas de unidades de pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, galactosa, manosa, ramnosa), ácidos urónicos (glucurónico y galacturónico) y algunas formas desoxi de azúcares (4). Tienen pesos moleculares mucho menores a la celulosa (1). Pueden formar parte de la fibra soluble o insoluble (1,21).

Fuente: Se encuentran en las paredes celulares de las plantas (21).

Pectinas

Estructura: Están formadas principalmente por cadenas de unidades de ácido D-galacturónico unidas por uniones α -(1→4), parcialmente esterificadas con metanol (4), y ramificaciones de ramnosa, arabinosa, xilosa y fucosa (21). Se

diferencian entre sí según su contenido de ésteres metílicos, en pectinas de alto o bajo metoxilo (4). Forman parte de la fibra soluble (21).

Fuente: Se encuentran en la laminilla media de las células vegetales (4).

Usos en alimentos: Se utilizan mucho como agentes gelificantes en jaleas y mermeladas (1).

Hidrocoloides (gomas)

Se considera goma cualquier polisacárido soluble en agua, excluyendo al almidón y las pectinas, que posea la capacidad de aumentar la viscosidad de una solución y/o formar geles (4). Se utilizan como agentes estabilizantes o emulsificantes (21).

Estructura: Las gommas están formadas por cadenas lineales o ramificadas de hexosas, pentosas, desoxiazúcares (fucosa), ácidos urónicos y/o galactosa sulfato. Según su composición, algunas son cargadas, mientras que otras no tienen carga (4).

Gomas con carga (4)

- Goma arábica: unidades de ácido D-glucurónico y D-galactosa.
- Goma tragacanto: unidades de ácido D-galacturónico, D-galactosa, L-fucosa, D-xilosa y L-arabinosa.
- Carragenanos: unidades de D-galactosa-sulfato, 3,6-anhidro-D-galactosa-sulfato.
- Alginatos: unidades de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico.
- Xantano: unidades de D-glucosa, D-manosa y ácido D-glucurónico.

Gomas sin carga (4)

- Goma guar: unidades de D-manosa y D-galactosa.
- Goma garrofín: unidades de D-manosa y D-galactosa.
- Agar: unidades de D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa.

- Goma espina corona: unidades de D-manosa y D-galactosa (22).

Fuente: Se extraen de vegetales terrestres o marinos, o de microorganismos (4,22):

- Semillas de vegetales:
 - Goma guar (*Cyamopsis tetragonolobus*).
 - Goma espina corona: espina corona (*Gleditsia amorphoides*).
 - Goma garrofin: algarrobo (*Ceratonia siliqua*).
- Exudados de vegetales:
 - Goma arábica: *Acacia*.
 - Goma tragacanto: *Astragalus*.
- Algas:
 - Carragenanos: musgo irlandés (*Chondrus crispus*).
 - Alginatos: algas pardas (*Macrocystis pyrifera*).
 - Agar: algas rojas.
- Bacterias:
 - Xantano (*Xanthomonas campestris*).

Tratamientos físicos

Molienda de cereales

En la molienda de cereales para obtener harinas refinadas se eliminan las cubiertas externas del grano, que son ricas en fibra. Las harinas integrales contienen grandes cantidades de celulosa y hemicelulosas. En cambio, en la harina refinada de trigo, centeno y maíz, las fibras que predominan son arabinosilanos, una hemicelulosa (1), mientras que los granos refinados de avena y cebada son ricos en β -glucanos solubles (1).

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos modifican la estructura de muchas fibras solubles y, como consecuencia, sus propiedades funcionales, entre ellas la viscosidad (1). El calentamiento facilita la disolución de gomas como la goma guar, pero también puede producir su degradación si se alcanza una temperatura suficientemente alta (4).

Agentes químicos

pH

El pH influye en la estabilidad y en las propiedades funcionales de muchas fibras solubles. Por ejemplo, los carragenanos son estables a pH mayor que 7, se degradan algo en el intervalo de pH entre 5 y 7, y rápidamente a pH inferior a 5 (4).

Actividad acuosa

Las gomas son solubles en agua, y aumentan la viscosidad de la solución y/o forman geles (4).

Sales

La presencia de sales modifica las propiedades funcionales de muchas fibras solubles. Así, los carragenanos forman geles con K^+ , y los alginatos y las pectinas de bajo metoxilo con Ca^{++} (4).

Tratamientos severos

Hidrólisis

Condiciones

La hidrólisis puede ser química (en medio ácido) o enzimática.

Sustratos

Glicósidos, oligosacáridos y polisacáridos (4).

Hidrólisis enzimática

Existen numerosas enzimas que actúan sobre los enlaces glicosídicos, y se conocen como glicosidasas (3). Entre ellas están la α -amilasa y la β -amilasa. La α -amilasa es una endoenzima que corta al azar enlaces α -(1→4) de amilosa y amilopectina, dando como producto dextrinas límite ramificadas y maltooligosacáridos (3). Se sintetiza durante la germinación del grano (23); por este motivo en la elaboración de cerveza o en panificación se utiliza harina de malta (grano germinado de cebada o trigo) como fuente de esta enzima. La β -amilasa es una exoenzima que también corta enlaces α -(1→4) de amilosa y amilopectina, pero dando unidades de maltosa a partir del extremo no reductor, y dextrinas límite de mayor peso molecular que la α -amilasa, ya que no puede actuar más allá de la ramificación α -(1→6) de la amilopectina (3).

Las pectinas, por otro lado, se degradan por tres tipos de enzimas: poligalacturonasa, pectín y pectato liasa y pectín metil esterasa (3). Las dos primeras cortan enlaces α -(1→4), mientras que la pectín metil esterasa produce la demetilación de la pectina, cortando los enlaces éster (3). Estas enzimas están en las plantas y en microorganismos. Industrialmente, se utilizan en el procesado de frutas y hortalizas, y en la extracción y clarificación de jugos (3).

Condiciones para la hidrólisis química (4)

pH: Los enlaces glicosídicos se hidrolizan fácilmente en medio ácido; en medio alcalino son bastante estables.

Temperatura: La velocidad de hidrólisis aumenta al aumentar la temperatura.

Tamaño del anillo: Las furanosas (anillos de 5 átomos) se hidrolizan más rápido que las piranosas (anillos de 6 átomos).

Configuración del anillo anomérico: Los α -D-glicósidos se hidrolizan más rápido que los β -D-glicósidos.

Reacciones

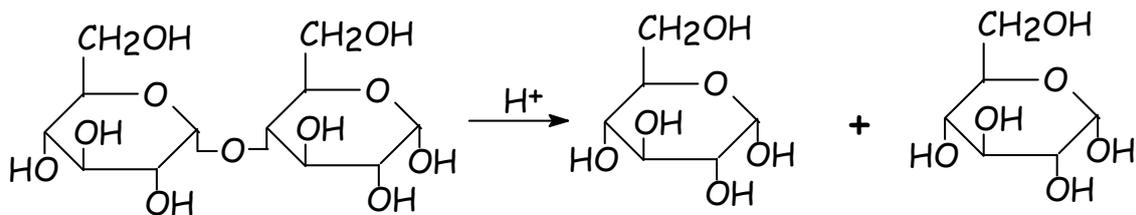


Figura 3.7. Hidrólisis ácida de maltosa

Consecuencias y aplicaciones

La hidrólisis del almidón es uno de los pasos para la obtención de jarabes de alta fructosa, que se utilizan en la elaboración de golosinas y gaseosas, aprovechando el alto poder edulcorante de la fructosa. Los jarabes se pueden obtener por hidrólisis ácida del almidón de maíz con ácido clorhídrico y temperatura, seguida por hidrólisis enzimática. La glucosa se convierte reversiblemente en fructosa por acción de la glucosa isomerasa, obteniendo una mezcla de ambos azúcares (4). En el proceso de obtención del azúcar común (sacarosa), se evita un medio ácido que favorezca la hidrólisis de la sacarosa (23).

Al calentar la sacarosa para preparar caramelo, por ejemplo, puede haber algo de hidrólisis, favorecida por la presencia de pequeñas cantidades de ácido, dando D-glucosa y D-fructosa. Estos azúcares pueden sufrir otras reacciones, deseables o no, como deshidratación o Maillard, en este caso si hay grupos amino presentes (4).

Reacciones de los monosacáridos

Reacciones en medio alcalino

- mutarrotación
- enolización e isomerización
- oxidación

Reacciones en medio ácido

Los monosacáridos son estables en medio ácido débil (23).

Enolización e isomerización

Reacciones

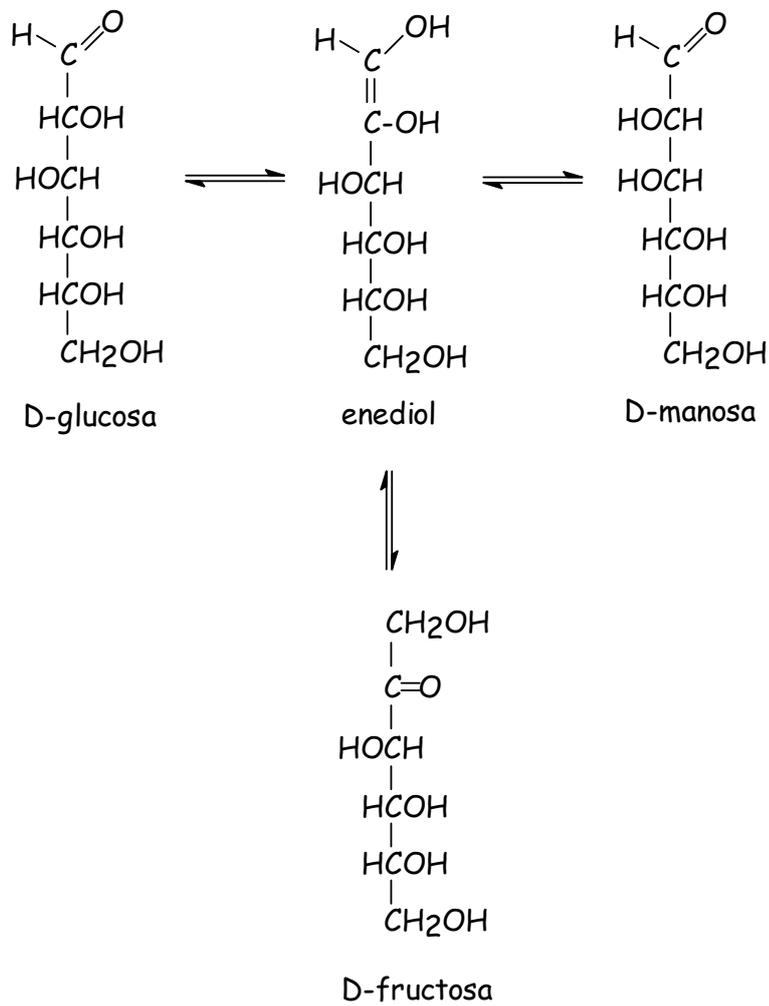


Figura 3.8. *Reacción de Lobry de Bruyn – Alberda van Ekenstein (adaptado de (3))*

La enolización es catalizada en forma eficiente por los álcalis.

Consecuencias y aplicaciones

Como resultado se produce un equilibrio de distintos azúcares, de manera que en estas condiciones la fructosa, no reductora, se puede determinar con reactivos para azúcares reductores, como el reactivo de Fehling.

Reacciones de deshidratación y degradación térmica

Condiciones

Son reacciones que se producen por calentamiento de azúcares, y pueden estar catalizadas por ácidos o bases (4).

Reacciones

Se pueden dividir en dos grupos:

Reacciones en las que no hay ruptura de enlaces carbono-carbono: En este grupo se incluyen la anomerización, la isomerización aldosa-cetosa, y las reacciones de deshidratación. Muchas reacciones de este tipo son de β -eliminación. Las pentosas dan principalmente furfural y las hexosas hidroximetilfurfural (HMF), siendo el primero mucho más tóxico que el HMF (4). Estos compuestos se producen en los jugos de fruta tratados térmicamente (4). En la miel, el HMF es un índice de tratamiento térmico y de envejecimiento. Otros productos del calentamiento de azúcares son el maltol y el isomaltol, que contribuyen al aroma del pan.

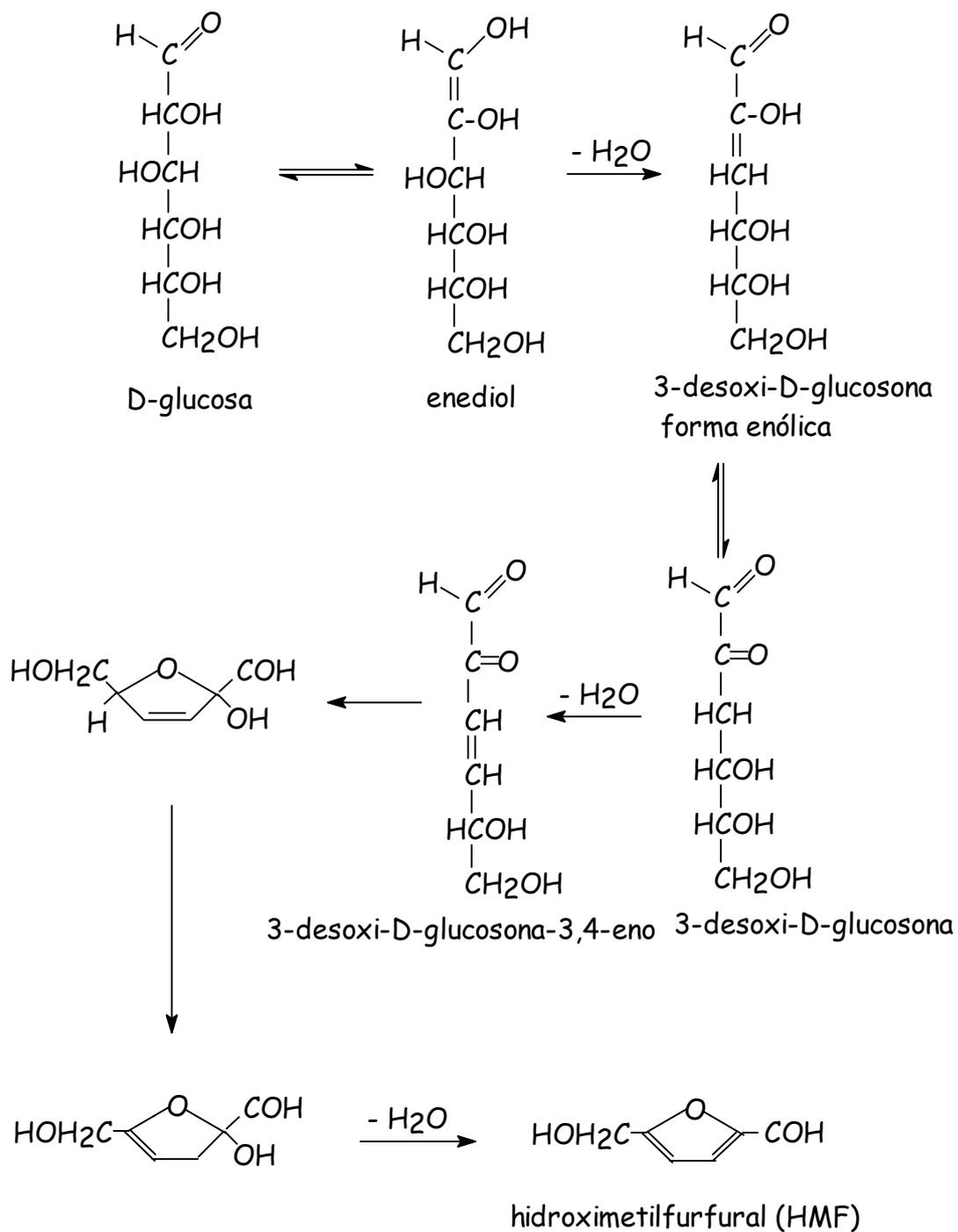


Figura 3.9. Deshidratación de glucosa y formación de hidroximetilfurfural (adaptado de (4))

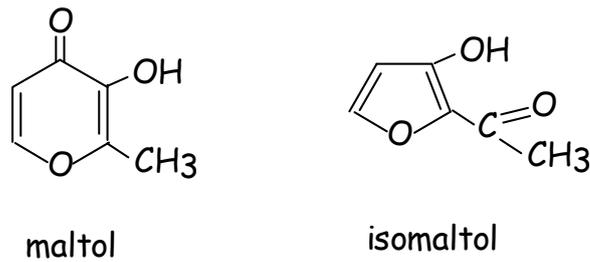


Figura 3.10. *Maltol e isomaltol (adaptado de (4))*

Reacciones en las que sí hay ruptura de enlaces carbono-carbono: La fragmentación de la cadena carbonada da lugar a la formación de compuestos como acetol, acetoína, diacetilo, y ácidos levulínico, fórmico, láctico, pirúvico y acético (4). Algunos de estos compuestos de bajo peso molecular dan aromas deseables o no.

Caramelización

El pardeamiento no enzimático en alimentos incluye la caramelización y la reacción de Maillard, vista anteriormente.

Condiciones

La caramelización tiene lugar por calentamiento directo de hidratos de carbono, particularmente de azúcares y jarabes. Se favorece por la presencia de pequeñas cantidades de ácidos y de ciertas sales. Los catalizadores se utilizan para aumentar la velocidad de reacción, y también para obtener caramelo con un determinado color, solubilidad y acidez.

Reacciones

La caramelización se produce cuando se calientan azúcares. Cuando se trata de disacáridos tiene lugar una hidrólisis previa, luego se abre el anillo hemiacetálico y los monosacáridos resultantes se transforman en enoles. Seguidamente se produce una deshidratación del enol dando lugar a la formación de dobles enlaces y compuestos cíclicos. Los anillos insaturados pueden condensarse para dar polímeros pardos con dobles enlaces conjugados. Este proceso seguiría dos vías de degradación dependiendo del pH:

En medio ácido: La caramelización comienza con la formación del 1,2-enol del grupo aldehído o cetona dando luego 2-furfural en el caso de las pentosas, o 5-hidroximetil-2-furfural en el caso de las hexosas. Luego se produce una polimerización de estas sustancias, apareciendo pigmentos oscuros.

En medio básico: El primer paso también es la formación del 1,2-enol, siguiendo una isomerización del tipo Lobry de Bruyn (Fig. 3.8, pág. 126), y luego una fragmentación de los productos resultantes en compuestos de tres carbonos. Se producen reacciones de condensación y polimerización entre los compuestos intermedios, obteniendo pigmentos pardos (24).

La caramelización es bastante similar a la reacción de Maillard, pero sin la presencia de aminoácidos o proteínas. Al igual que en la reacción de Maillard, se producen compuestos volátiles de bajo peso molecular, que dan aroma y sabor, y compuestos coloreados de alto peso molecular.

Aplicaciones

El caramelo se utiliza como colorante y saborizante (3). El carbohidrato que más se utiliza es la sacarosa, que se calienta sola o en presencia de ácido, álcali o sal. También se produce durante el horneado y la cocción de alimentos,

especialmente cuando éstos contienen azúcar, como en la preparación de chocolate y dulce de leche.

Tipos de caramelo (3)

Todos se obtienen calentando un carbohidrato en presencia o no de un ácido o una base, pero se diferencian por la presencia de diferentes compuestos durante el calentamiento:

Tipo I: Calentamiento directo.

Tipo II: En presencia de sulfito. Se obtienen partículas coloidales con ligera carga negativa, pH 3-4 en solución, color pardo-rojizo. Se utiliza para dar color a la cerveza y otras bebidas alcohólicas.

Tipo III: En presencia de iones amonio. Se obtienen partículas coloidales con carga positiva, el pH de la solución es 4,2-4,8, y el color pardo-rojizo. Se utiliza en productos de panadería y jarabes.

Tipo IV: En presencia de iones sulfito y amonio. Se obtienen partículas coloidales cargadas negativamente, el pH de la solución es 2-4,5, color pardo. Se utiliza en bebidas cola, productos de panadería, jarabes, caramelos, salsas. El medio ácido cataliza la hidrólisis del enlace glicosídico de la sacarosa y los iones amonio participan en la reacción de Amadori (3).

Oxidación a ácidos aldónicos

El grupo aldehído de las aldosas se puede oxidar química o enzimáticamente dando un ácido aldónico (con el grupo carboxilo en el C1), es decir que las aldosas son reductoras. En la reacción de Fehling, que se utiliza para la

determinación de azúcares en alimentos, se usa cobre en medio alcalino y en caliente. En medio alcalino las cetosas se isomerizan a aldosas, como vimos anteriormente (pág. 126), lo que permite determinar tanto aldosas como cetosas. Debido al equilibrio entre enediones, la reacción no es estequiométrica, porque los enediones también se oxidan, de manera que para que sea cuantitativa se debe realizar la determinación con un patrón en las mismas condiciones que la muestra.

Oxidación enzimática

La enzima glucosa oxidasa oxida cuantitativamente a la D-glucosa a ácido D-glucónico. Este ácido es un componente natural de jugos de fruta y miel. El ácido D-glucónico se cicla dando la 1,5-lactona (un éster intramolecular) (3).

Reacciones

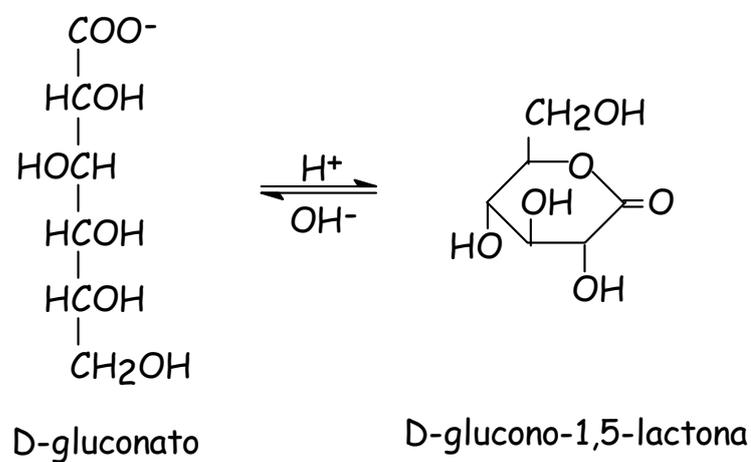


Figura 3.11. Equilibrio entre ácido glucónico a lactona (adaptado de (3))

Consecuencias y aplicaciones: Esta reacción se utiliza para determinar azúcares en alimentos, sangre y orina.

La 1,5-lactona se hidroliza completamente en agua en alrededor de 3 hs a temperatura ambiente, provocando un descenso gradual del pH, por lo que se utiliza como acidulante en alimentos como lácteos, y como uno de los componentes del leudante en masas de panadería refrigeradas (3).

Ésteres

Los grupos hidroxilo de los carbohidratos pueden formar ésteres con ácidos orgánicos e inorgánicos. En la naturaleza encontramos ejemplos, como en el almidón de papa, que contiene un pequeño porcentaje de ésteres de fosfato, lo que le otorga propiedades particulares (3).

Cuando un monosacárido posee un grupo carboxilo en el C6 en lugar de un hidroxilo, tenemos un ácido urónico. Las pectinas son polisacáridos de ácido poligalacturónico. Como ya vimos (págs. 119 y 120), algunos grupos ácido de las pectinas se encuentran formando ésteres con el metanol. De acuerdo al porcentaje de grupos metilados tenemos pectinas de alto o bajo metoxilo. Estos enlaces se pueden romper por vía enzimática por acción de la metil pectin esterasa, enzima presente por ejemplo en la cáscara de naranja, y que interviene, con otras enzimas, en los procesos de maduración de las frutas.

Bibliografía

- 1) Gray, J. (2003). Carbohydrates: nutritional and health aspects, págs. 3-30. ILSI Europe Concise Monograph Series. International Life Science Institute, Bruselas.

- 2) Brouns, F.; Bjorck, I.; Frayn, K.N.; Gibbs, A.L.; Lang, V.; Slama, G.; Wolever, T.M.S. (2005). Glycaemic index methodology, *Nutrition Research Reviews*, 18, 145–171.
- 3) BeMiller, J.N.; Huber, K.C. (2010) Carbohidratos. En *Química de los alimentos*, cap. 3., 3ra. Edición, págs. 83-153. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 4) Whistler, R.L.; Daniel, J.R. (1993). Carbohidratos. En *Química de los alimentos*, cap.3, 2da Edición. Págs. 81-156. Editado por O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 5) R.W. Hartel (2001). Solution characteristics and glass transition. En: "Crystallization in foods", cap. 4. Aspen Food Engineering Series. Editor: G.V. Barbosa-Cánovas, Aspen Publishers Inc., Gaithersburg, Maryland. Págs.: 91-143.
- 6) Levine, H. y Slade, L. (1990). Cryostabilization technology: thermoanalytical evaluation of food ingredients and systems. En *Thermal analysis of foods*, págs. 221-305. Editado por V.R. Harwalkar y C.-Y. Ma, Elsevier Applied Science, Cambridge.
- 7) Zavareze, E.S. y Guerra Dias, A.R. (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydrate Polymers* 83: 317-328.
- 8) Donald, A.M. (2004). Understanding starch structure and functionality. En *Starch in food*, cap. 5, págs. 156-184. Editado por A.-C. Eliasson, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- 9) Eliasson, A.-C.; Wahlgren, M. (2004). Starch-lipid interactions and their relevance in food products. En *Starch in food*, cap. 15, págs. 441-460. Editado por A.-C. Eliasson, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- 10) Jacobs, H. y Delcour, J.A. (1998). Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 2895-2905.
- 11) Oates, C.G. (1997). Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Science and Technology* 8:375-382.
- 12) Tester, R.F. y Debon, S.J.J. (2000) Annealing of starch – a review. *International Journal of Biological Macromolecules* 27:1-12.
- 13) Hug-Iten, S.; Escher, F.; Conde-Petit, B. (2003). Staling of bread: role of amylose and amylopectin and influence of starch-degrading enzymes. *Cereal Chem.* 80:654.

- 14) Chang, Y.-H. ;Lin, J.-H. (2007). Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy corn starches. *Food Hydrocolloids* 21:645.
- 15) Bao, J.; Bergman, C.J. (2004). The functionality of rice starch. En *Starch in food*, cap. 9, págs. 258-294. Editado por A.-C. Eliasson, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- 16) Taggart, P. (2004). Starch as an ingredient: manufacture and applications. En *Starch in food*, cap. 12, págs. 363-392. Editado por A.-C. Eliasson, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- 17) Cheftel, J.C.; Cheftel, H. (1976). Los principales sistemas bioquímicos alimentarios. Comportamiento durante los tratamientos. En *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*, vol. I, cap. II, págs. 41-235. Editorial Acribia (Zaragoza).
- 18) Sáyago-Ayerdi, S.G.; Tovar, J.; Osorio-Díaz, P.; Paredes-López, O.; Bello-Pérez, L.A. (2005). In vitro starch digestibility and predicted glycemic index of corn tortilla, black beans, and tortilla-bean mixture: Effect of cold storage. *J. Agric. Food Chem.* 53:1281-1285.
- 19) Jovanovich, G.; Zamponi, R.A.;Lupano, C.E.; Añón, M.C. (1992). *J. Agric. Food Chem.* 40:1789-1793.
- 20) Godet, M.C.; Bizot, H.; Buléon, A. (1995). Crystallization of amylose-fatty acid complexes prepared with different amylose chain lengths. *Carbohydrate Polymers* 27:47-52.
- 21) López, L.B.; Suárez, M.M. (2005). Carbohidratos. En *Fundamentos de nutrición normal*, cap. 5, págs. 71-94. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.
- 22) Modini, L.; Perduca, M.; Santiago, L.; Carrara, C. (2012). Hidrogeles de galactomananos con glutaraldehído: comparación de goma guar con goma espina corona. II Jornadas de Investigación en Ingeniería del NEA y Países Limítrofes, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Resistencia.
- 23) Belitz, H.D.; Grosch, W. (1997). Azúcar, azúcares-alcohol y miel. En *Química de los alimentos*, 2da edición, cap. 19, págs. 679-703. Editorial Acribia (Zaragoza).
- 24) Corzo Martínez, M.; Corzo, N.; Villamiel, M.; del Castillo, M.D.(2012). Browning reactions. En *Food biochemistry and food processing*, 2nd edition, cap. 4, pág. 68. Editor Benjamin Simpson, John Wiley and Sons.

CAPÍTULO 4

Modificaciones de componentes minoritarios

Vitaminas

Las vitaminas son componentes minoritarios de los alimentos, pero muy importantes desde el punto de vista nutricional. Pueden actuar como coenzimas, como las del complejo B, como antioxidantes, como la vitamina C, algunos carotenoides y la vitamina E, en la regulación genética, como la vitamina A, y como hormonas, como la vitamina D.

Comprenden un gran número de compuestos, muy diferentes entre sí desde el punto de vista químico. Por esta razón, cada vitamina se comporta de un modo distinto con respecto a su estabilidad. Si bien hay numerosos compuestos que a veces se incluyen dentro de las vitaminas, consideraremos 13 compuestos en este grupo (1). Describiremos brevemente la estructura de cada uno y su sensibilidad a distintos agentes, mencionaremos también alimentos fuente de cada vitamina, y su función, que está relacionada con los problemas que ocasiona su deficiencia.

Existen alimentos, como cereales para desayuno o lácteos, en los que se adicionan vitaminas, siendo por lo tanto una fuente de ellas (2). En el caso de alimentos fortificados como leche, yogur y queso untado, parte de la vitamina propia del alimento se elimina al extraer materia grasa, y posteriormente se adicionan con ella. Un alimento fortificado con un determinado nutriente es aquél que posee un contenido superior al natural medio del alimento corriente por haber sido suplementado con dicho nutriente (3).

Vitaminas liposolubles

Vitamina A

Estructura

Se conoce como vitamina A al todo-trans retinol, y sus derivados retinal y ácido retinoico, y como provitamina A, a los carotenoides, en particular los α -, β - y γ -carotenos (4,5).

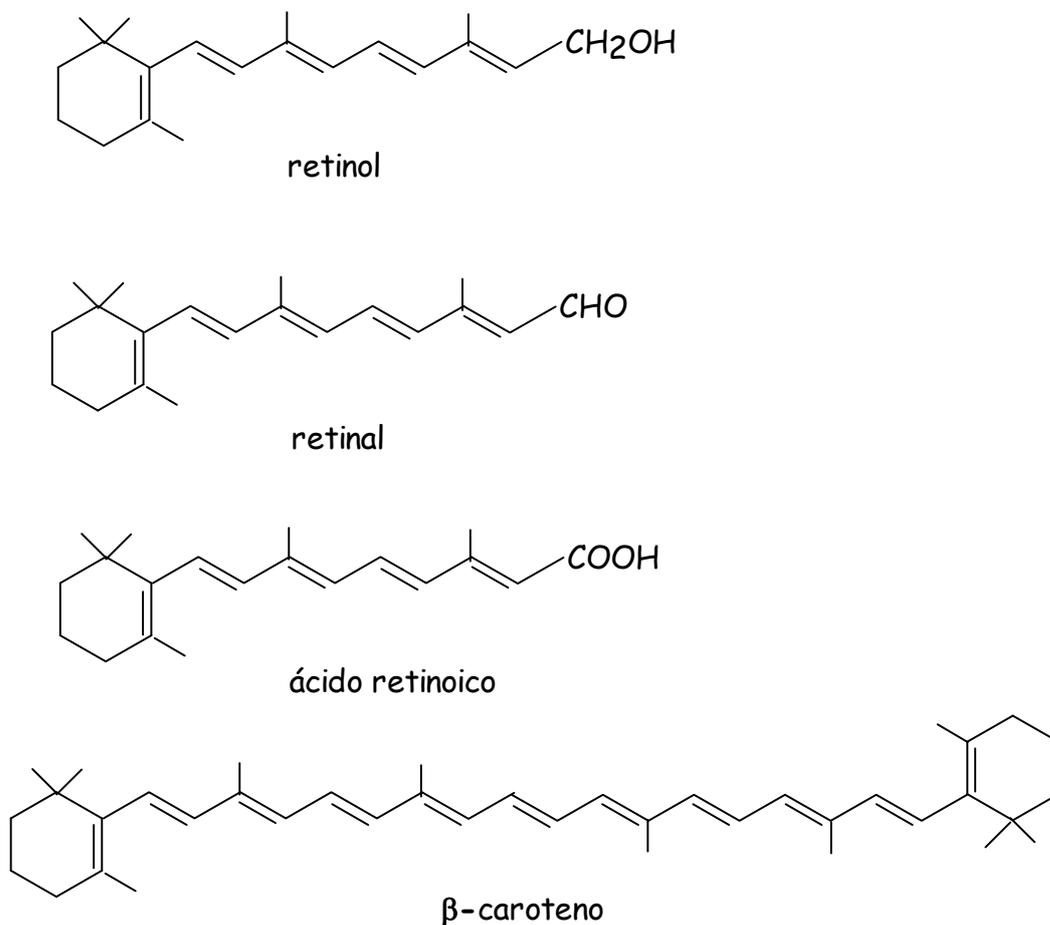


Figura 4.1. Vitamina A y β -caroteno (adaptado (4))

Los carotenos no tienen actividad vitamínica, pero en la mucosa intestinal y en el hígado por acción enzimática se transforman en vitamina A (5). Son

isoprenoides con un anillo de seis átomos y una cadena lateral de 11 átomos de carbono (5).

Algunos alimentos fuente de vitamina A

La vitamina A (retinol libre o esterificado, frecuentemente con ácido palmítico) se encuentra en alimentos de origen animal, mientras que los alimentos de origen vegetal contienen carotenoides, algunos de los cuales, como el β -caroteno, pueden convertirse en vitamina A activa.

Entre los alimentos de origen animal fuente de vitamina A podemos mencionar el hígado de vaca o de pollo, con más de 4000 μg de retinol cada 100 g, y el huevo entero, la crema de leche, el queso, la caballa y el atún, con un contenido de retinol entre 150 y 500 μg cada 100 g (4). El retinol esterificado se hidroliza en el intestino por una hidrolasa pancreática, en presencia de sales biliares, y se absorbe libre en un porcentaje de alrededor del 80% (4).

Entre los alimentos de origen vegetal fuente de β -carotenos se destacan, entre otros, la espinaca, la zanahoria, el hinojo, el perejil, la batata dulce y el durazno desecado, con 4000 a 9300 μg cada 100 g, la remolacha, el ají colorado, el melón, el zapallo, el damasco fresco, la achicoria y la acelga, con un contenido de β -carotenos entre 2200 y 3600 μg cada 100 g, y el tomate crudo, el apio, el brócoli, el puerro, la lechuga y el pomelo rosado, con 520 a 1300 μg cada 100 g (4). En los vegetales de hoja verde los carotenos están unidos a los cloroplastos, y en la zanahoria los β -carotenos se encuentran como cristales. Todo esto hace que la absorción de los carotenos sea baja, del orden del 40% (4).

La biodisponibilidad se relaciona con el nivel de absorción de un nutriente en el intestino, su metabolización y su utilización en el organismo (2). Teniendo en cuenta el origen de la vitamina A y su absorción, se considera que 1 μg de retinol, ingerido como vitamina A (alimento de origen animal) o a través de suplementos, equivale a 2 μg de β -carotenos de suplementos, o a 12 μg de β -

carotenos de la dieta, o a 24 μg de otros carotenos (alimentos de origen vegetal) (4).

Estabilidad

La vitamina A presenta dobles enlaces en su cadena lateral, que pueden oxidarse como los ácidos grasos. Así, los mismos factores que inducen la oxidación de los ácidos grasos favorecen la oxidación de la vitamina A: luz, presencia de oxígeno, metales como hierro y cobre, altas temperaturas, presencia de peróxidos lipídicos (1,4). Otra posible alteración de la vitamina A o los carotenoides es la isomerización, de la forma todo-trans, activa, a varios isómeros cis, que puede tener lugar durante el procesado térmico o el enlatado de frutas y hortalizas, o por exposición a la luz o a ácidos. La conversión a isómeros cis produce una pérdida de actividad de vitamina A, mayor o menor dependiendo del isómero formado (2).

Modificaciones enzimáticas:

Los carotenoides se pueden modificar por acción de la lipooxigenasa, que actúa sobre las dobles ligaduras de estos compuestos (1).

Tratamientos físicos:

Almacenamiento: El almacenamiento prolongado en general no disminuye mucho la disponibilidad de la vitamina A (2).

Tratamientos térmicos: Durante la cocción se puede perder un mayor o menor contenido de vitamina A, dependiendo del proceso (enlatado, escaldado, cocción al vapor o en agua, etc.) y de la fuente de vitamina, ya que esta última puede condicionar en parte su entorno (pH, fuerza iónica, actividad acuosa, oxígeno disuelto, presencia de metales, etc.) (2). La biodisponibilidad de los carotenos aumenta con la cocción al vapor de espinacas y zanahorias, aunque por otro lado, el hervido tiene el efecto contrario al producirse oxidación o isomerización de estos compuestos (4).

Luz: la vitamina A es inestable a la luz.

Agentes químicos:

Oxígeno: La vitamina A es inestable en presencia de oxígeno.

pH: Es estable a pH neutro y alcalino. A pH ácido se induce la conversión de las formas todo-trans a isómeros cis (2).

Actividad acuosa: La vitamina A se comporta de la misma forma que los lípidos insaturados, es decir, su estabilidad es máxima a actividades acuosas de monocapa (Pág. 90) (2).

Función y consecuencias de su déficit o exceso

El ácido retinoico interviene en el proceso de diferenciación celular, a nivel de regulación genética, participando en el desarrollo embrionario y en el mantenimiento de los epitelios y membranas celulares (su déficit produce queratinización de los epitelios y de la córnea) (4). Interviene también en la síntesis de proteínas, en la liberación del hierro del hígado (su déficit puede ser causa de anemia ferropénica), y en el sistema inmune (su déficit disminuye la resistencia a las infecciones). Además, el retinol-todo-trans se transforma enzimáticamente en el grupo prostético de la rodopsina, una cromoproteína necesaria para la percepción de la luz de baja intensidad y el blanco y negro (su déficit provoca ceguera nocturna) (4).

Los carotenos, en particular el β -caroteno, protegerían contra las enfermedades degenerativas, como el cáncer, las cataratas, la degeneración macular de la retina y las enfermedades cardiovasculares, probablemente por su actividad antioxidante a nivel de la membrana celular, aunque esto no está comprobado *in vivo* (4). El β -caroteno puede actuar como antioxidante a bajas concentraciones de oxígeno (menores a 0,2 atm.) por secuestrar oxígeno singulete y reaccionar con radicales, aunque a altas concentraciones de oxígeno puede actuar como prooxidante (2).

El exceso de vitamina A también es perjudicial, puede producir intoxicación aguda o crónica, siendo esta última más frecuente. Aparecen, entre otros síntomas, disminución de la densidad mineral ósea, dando como resultado huesos frágiles y dolores óseos y de las articulaciones, disfunción hepática y hepatomegalia, ya que esta vitamina se almacena principalmente en el hígado, cefaleas, piel seca, y desarrollo anormal del feto (4,5).

Vitamina D

Estructura

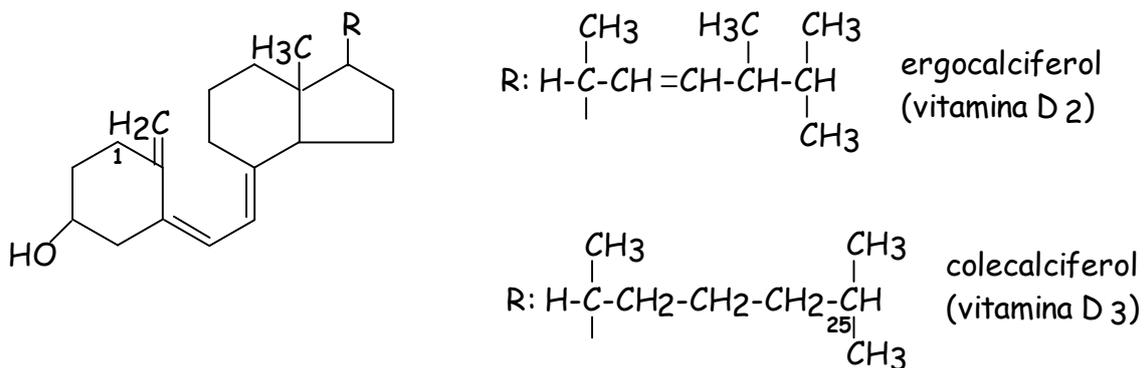


Figura 4.2. Vitamina D (adaptado de (4))

La vitamina D (calcitriol) se forma a partir de dos formas biológicamente inactivas: la vitamina D₂ o ergocalciferol, se genera por irradiación con luz UV de fitosteroles (pág. 68) (2), y la vitamina D₃ o colecalciferol, que está presente en alimentos de origen animal. La vitamina D₃ se puede generar también a partir del 7-dehidro colesterol, presente en la piel, por acción de la luz solar o UV. Para pasar a vitamina D activa deben sufrir dos hidroxilaciones, dando 1,25-dihidroxitamina D o calcitriol. La primera hidroxilación, en el C 25, tiene

lugar en el hígado, y la segunda, en el C 1, principalmente en los riñones (4). Estos compuestos son esteroides en los que el anillo B se ha roto (5).

Algunos alimentos fuente de vitamina D

Entre los alimentos de origen animal fuente de vitamina D podemos citar el aceite de hígado de bacalao, con 200 μg de vitamina D cada 100 g, y pescados grasos como el arenque, el salmón, las sardinas y el atún, que contienen entre 6 y 22 μg cada 100 g (4). Otra fuente importante de vitamina D son los alimentos fortificados: la leche fortificada aporta 1 μg cada 100 g (4).

Estabilidad (1,2)

Tratamientos físicos:

Tratamientos térmicos: La vitamina D es estable frente a la temperatura.

Luz: Es sensible a la luz.

Agentes químicos:

Oxígeno: La vitamina D es sensible al oxígeno.

pH: Es estable en medio ácido y neutro (2).

Función y consecuencias de su déficit o exceso

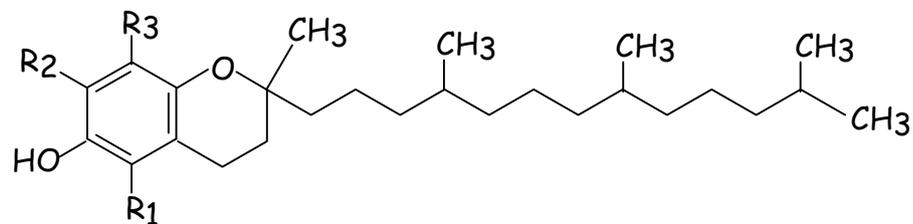
Se considera que la vitamina D es en realidad una hormona, es decir un mensajero químico producido en un órgano o glándula, que es transportado por la sangre a los órganos blanco donde ejerce su función: el 1,25-dihidroxicolecalciferol se forma en los riñones y es transportado por la sangre a sus órganos blanco: el intestino y los huesos (5).

La función principal de la vitamina D es mantener las concentraciones plasmáticas de calcio y fósforo en sus valores normales. Para ello estimula la absorción en el intestino de ambos minerales, y cuando la ingesta de calcio no es suficiente para mantener los niveles plasmáticos, estimula la movilización de calcio de los huesos, junto con la hormona paratiroidea (4). Así, su déficit produce una mineralización inadecuada del esqueleto, causando raquitismo en los niños, y osteomalacia en los adultos, que se caracteriza por una desmineralización ósea que predispone a fracturas (4).

El exceso de vitamina D es perjudicial, produciendo hipercalcemia, con la consiguiente hipercalciuria, depositándose calcio en los tejidos blandos, apareciendo lesiones irreversibles en riñón y corazón (4).

Vitamina E

Estructura



	R1	R2	R3
α -tocoferol	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β -tocoferol	CH ₃	H	CH ₃
γ -tocoferol	H	CH ₃	CH ₃
δ -tocoferol	H	H	CH ₃

Figura 4.3. Vitamina E (adaptado de (4))

Varios compuestos tienen actividad de vitamina E: α , β , γ y δ tocoferoles y α , β , γ y δ tocotrienoles (4). Son componentes naturales de las membranas biológicas (2).

Algunos alimentos fuente de vitamina E

La principal fuente de vitamina E son los aceites vegetales. El aceite de girasol y el de maíz, así como las frutas secas, contienen entre 20 y 50 mg de vitamina E cada 100 g, mientras que el aceite de oliva, menos insaturado, contiene entre 10 y 20 mg cada 100 g (4).

Estabilidad

Los tocoferoles se oxidan en presencia de oxígeno o radicales libres (2), sobre todo si están en contacto con metales (4). Los mismos factores que favorecen la oxidación de lípidos favorecen la oxidación de los tocoferoles (2).

Tratamientos físicos:

Refinación de aceites: Los tocoferoles se separan del aceite de soja durante el paso de desodorizado, que consiste en una destilación por arrastre. Posteriormente se recuperan del destilado para preparar concentrados comerciales de tocoferol (6).

Almacenamiento: No sufre grandes pérdidas por almacenamiento.

Tratamientos térmicos: Los tratamientos térmicos en condiciones anaerobias, como en el enlatado, no modifican mayormente el contenido de vitamina E (2). Por el contrario, los tratamientos térmicos en condiciones aerobias pueden ocasionar pérdidas importantes de vitamina E (2).

Luz: Es sensible a la luz.

Agentes químicos:

Oxígeno: La vitamina E se oxida en presencia de oxígeno. Asimismo, puede actuar como antioxidante secuestrando al oxígeno singulete (2).

pH: Es estable tanto a pH ácido como alcalino.

Actividad acuosa: La estabilidad frente a la oxidación es máxima en la zona de monocapa, al igual que los lípidos frente a la oxidación (2).

Función y consecuencias de su déficit o exceso

La vitamina E se localiza en las membranas celulares e interrumpe la reacción de propagación de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados de las membranas. Es muy rara la deficiencia de vitamina E en humanos; puede darse en algunos casos asociada a otras patologías, siendo su principal síntoma la neuropatía periférica (4).

Con respecto al exceso, se daría en los casos de consumo de suplementos o de alimentos fortificados. En estos casos, la consecuencia son alteraciones hemorrágicas (4).

Función en alimentos

Se utiliza α -tocoferol para minimizar la formación de nitrosaminas en el curado de carnes (2). En determinadas condiciones se utiliza como antioxidante (6).

Vitamina K

Estructura

Entre los compuestos naturales con actividad de vitamina K encontramos la filoquinona (vitamina K1) en las hortalizas de hojas verdes, y las menaquinonas

Agentes químicos:

Oxígeno: Es estable en presencia de oxígeno.

pH: Se destruye en medio ácido o alcalino (1,2).

Función y consecuencias de su déficit o exceso

La vitamina K participa en la biosíntesis de factores de coagulación de la sangre: su deficiencia, que no es frecuente, produce hemorragias. Su forma sintética, la menadiona, puede producir toxicidad hepática en lactantes (4).

Vitaminas hidrosolubles

Vitamina B₁ (tiamina)

Estructura

La tiamina puede encontrarse en varias formas fosforiladas, interconvertibles: el monofosfato de tiamina, el trifosfato de tiamina, y el pirofosfato de tiamina (PPT), siendo esta última la más importante (7). El mononitrato y el hidrocloreuro de tiamina se utilizan en alimentos fortificados y en suplementos nutricionales (7).

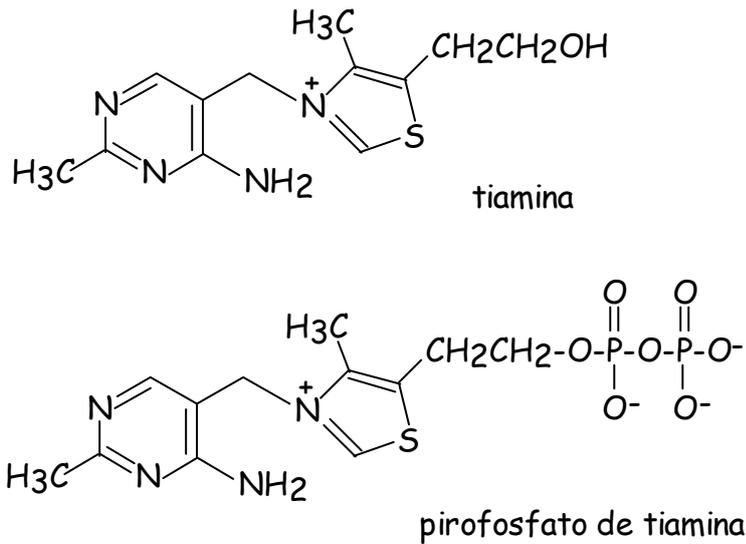


Figura 4.5. Tiamina y pirofosfato de tiamina (adaptado de (5))

Algunos alimentos fuente de tiamina

Entre los alimentos con mayor contenido de tiamina podemos mencionar la levadura de cerveza y la carne magra de cerdo, con un contenido de tiamina entre 0,5 y 1,2 mg cada 100 g, y las legumbres, los cereales integrales y el riñón, con 0,2 a 0,4 mg cada 100 g (7).

Estabilidad

Es, junto con la vitamina C, una de las vitaminas más inestables (1).

Modificaciones enzimáticas:

El pescado y los mariscos contienen antitiamina (7). La degradación de la tiamina en estos casos se ha atribuido a la acción de la tiaminasa tipo I, que es termolábil, por lo que se destruye al cocinar el alimento pero sigue activa en el pescado crudo (7).

Tratamientos físicos:

Fraccionamiento: En la refinación de cereales se pierde tiamina, que se encuentra en los tegumentos.

Solubilización: Se pierden cantidades apreciables de tiamina por solubilización, en el lavado, y en el agua que exuda la carne en el descongelamiento (1).

Tratamientos térmicos: Se destruye por calentamiento prolongado, por ejemplo en el enlatado (2).

Agentes químicos:

pH: Es lábil a pH cercano a la neutralidad y también en medio alcalino (2,7).

Actividad acuosa: es muy estable a temperatura ambiente en sistemas de baja actividad acuosa. Cuando la actividad acuosa aumenta la estabilidad disminuye rápidamente, por ejemplo en enlatados, sobre todo si la temperatura supera los 45°C (2).

Sulfito y bisulfito: Se destruye con el sulfito y el bisulfito y con los nitritos utilizados en el curado de carnes (1,2).

Cloro: El hipoclorito del agua potable puede provocar la degradación de la tiamina (2).

Otros compuestos: Es sensible a compuestos derivados del pardeamiento no enzimático y a los peróxidos formados durante la oxidación de los lípidos (1).

Las hemoproteínas (hemoglobina y mioglobina) actuarían como catalizadores no enzimáticos de la degradación de tiamina (1,2).

Ciertos flavonoides, como la quercetina, la dihidroquercetina, y los ácidos clorogénico y cafeico, favorecen la degradación de la tiamina a pH neutro, formándose disulfuro de tiamina (8).

Los taninos pueden inactivar la tiamina, mientras que las proteínas y los hidratos de carbono pueden retrasar su degradación por el tratamiento térmico o causada por el bisulfito (2).

Función y consecuencias de su déficit

La tiamina actúa como coenzima en reacciones de decarboxilación oxidativa de α -cetoácidos (pasaje de piruvato a acetil-CoA y de α -cetoglutarato a succinil-CoA, para iniciar el ciclo de Krebs y obtener energía), y en reacciones de transcetolación en la obtención de pentosas, que formarán parte de los ácidos nucleicos (7).

La deficiencia de tiamina se conoce como beriberi, y entre sus síntomas se observa anorexia, pérdida de peso, apatía, confusión, irritabilidad y debilidad muscular. Aparece primero el beriberi seco, caracterizado por una neuropatía periférica, y si la deficiencia es mayor se llega al beriberi húmedo, con alteraciones cardíacas (7).

Vitamina B₂ (riboflavina)

Estructura

La riboflavina consiste en un anillo heterocíclico de isoaloxacina unido a una molécula de ribitol (1). Es un componente de las coenzimas flavina mononucleótido (FMN) y flavina adenina dinucleótido (FAD) (7). Los alimentos pueden contener flavinas, principalmente riboflavina, FMN o FAD, pero también antagonistas del transporte y metabolismo de la riboflavina (2).

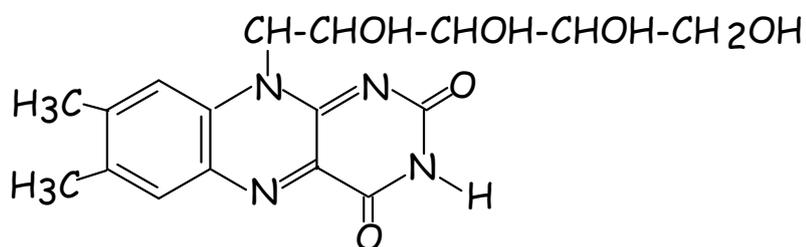


Figura 4.6. Riboflavina (adaptado de (2))

Algunos alimentos fuente de riboflavina

Los alimentos fuente de riboflavina son fundamentalmente alimentos de origen animal ricos en proteínas, como el hígado, el riñón, la yema de huevo y los quesos semiduros, con 0,5 a 2,0 mg de riboflavina cada 100 g, y la leche, el pescado, la carne de vaca, ave y cerdo, y los quesos blandos, con 0,2 a 0,4 mg de riboflavina cada 100 g (7).

Estabilidad

Tratamientos físicos:

Fraccionamiento: Se pierden importantes cantidades de riboflavina en la refinación de harina de trigo, por eliminarse los tegumentos externos ricos en numerosas vitaminas (2).

Solubilización: Al ser una vitamina hidrosoluble, se puede perder por solubilización durante el lavado y cocción de vegetales (1).

Tratamientos térmicos: Es estable al calor en medio ácido, haciéndose termolábil al acercarse a pH neutro y alcalino (1).

Luz: Es sensible a la luz, degradándose por un proceso fotoquímico, entre las longitudes de onda 420 a 560 nm, perdiendo su cadena de ribitol. Uno de los compuestos que se forman es la lumiflavina, un oxidante que destruye las vitaminas A y C y transforma la metionina en metional y otros compuestos de bajo peso molecular responsables del sabor característico de la leche expuesta a los rayos solares. Se evita en el caso de la leche utilizando envases opacos (1,2,7).

Agentes químicos:

Oxígeno: Es estable frente a la oxidación.

pH: Se destruye rápidamente en medio alcalino (2).

Actividad acuosa: Permanece estable durante el almacenamiento en alimentos de baja actividad acuosa, como los cereales de desayuno, pero la velocidad de

degradación aumenta para actividades acuosas superiores a la de monocapa, a temperatura superior a la ambiente (2).

Función y consecuencias de su déficit

La flavina mononucleótido (FMN) y la flavina adenina dinucleótido (FAD) forman los grupos prostéticos de varias enzimas que participan en reacciones redox y en la cadena respiratoria. La FAD participa en la oxidación de ácidos grasos, en la formación de niacina a partir de triptofano, y en la reducción del ácido fólico (7). Su deficiencia provoca el síndrome oroculogenital, caracterizado por prurito ocular y lagrimeo y dermatitis seborreica, entre otros síntomas. Suele darse en estados de desnutrición graves, o asociado a otras patologías, como la diabetes y el cáncer (7).

Vitamina B₃ o PP (niacina)

Estructura

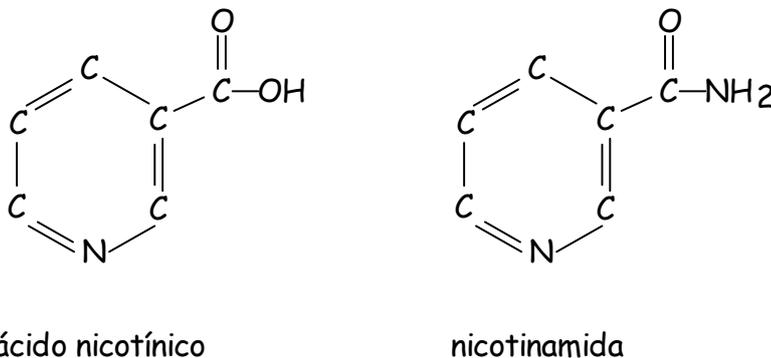


Figura 4.7. Niacina (adaptado de (7))

Llamamos niacina al ácido nicotínico y a la nicotinamida derivada de este ácido. Las coenzimas activas de la niacina son la nicotinamida adenina dinucleótido (NAD) y la nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADP) (7).

Algunos alimentos fuente de niacina

La niacina no sólo es aportada por los alimentos, también se puede obtener por biosíntesis a partir del triptofano. Para la conversión de triptofano en niacina son necesarios el hierro y como cofactores enzimáticos las vitaminas B₂ y B₆ (7).

Entre los alimentos ricos en niacina podemos mencionar el pescado, el hígado, el riñón y el café, con un contenido de niacina entre 10 y 25 mg cada 100 g, la levadura de cerveza, el trigo y la carne de vaca, con 5 a 10 mg de niacina cada 100 g, y los garbanzos, porotos, maíz y yema de huevo, con 1 a 5 mg cada 100 g (7). El café contiene un alcaloide, la trigonelina (ácido N-metil nicotínico), que en las condiciones de acidez suave del tostado se demetila a ácido nicotínico, una de las formas de la vitamina (2).

Estabilidad

Tratamientos físicos:

Almacenamiento: Es una de las vitaminas más estables. Presenta muy pocas pérdidas durante el almacenamiento (2,7).

Fraccionamiento: Se producen importantes pérdidas de esta vitamina en la obtención de harina blanca, ya que en este proceso se eliminan los tegumentos externos ricos en muchas vitaminas (2). En los cereales la niacina está unida a péptidos, por lo que sólo el 30% está biodisponible. En México y América Central se utiliza un procedimiento de preparación del maíz, principalmente, llamado nixtalación, que consiste en cocinarlo en agua con 1 a 3% de cal

durante 20 a 40 min., y dejarlo luego en reposo 8 a 10 hs (1). En este medio alcalino se libera parte de la niacina aumentando su biodisponibilidad (7).

Solubilización: Como otras vitaminas hidrosolubles, se pueden producir pérdidas por solubilización durante el lavado, tratamiento térmico en agua, o en el exudado de alimentos de origen animal (2).

Tratamiento térmico: Presenta muy pocas pérdidas por cocción (2,7).

Luz: Tampoco es afectada por la luz (2).

Función y consecuencias de su déficit

Esta vitamina, bajo sus formas NAD, NADP, NADH y NADPH, actúa como coenzima en reacciones de óxido reducción en la respiración celular, en la biosíntesis de ácidos grasos y esteroides (en este caso el NADPH actúa como donador de hidrógeno), y en la síntesis de ribosa-5P a partir de glucosa-5P (vía de las pentosas).

El déficit severo de niacina produce pelagra, que se caracteriza por dermatitis (fisuras o escamas), trastornos digestivos (vómitos, diarrea o estreñimiento), inflamación de la lengua, y trastornos neurológicos (apatía, depresión, fatiga, cefalea y pérdida de memoria) (7).

Los problemas asociados al exceso de niacina se han descrito sólo en casos de consumo de suplementos farmacológicos (7).

Vitamina B₅ (ácido pantoténico)

Estructura

El ácido pantoténico es un componente de la coenzima A (CoA). Químicamente es una β -alanina unida a través de un enlace amida al ácido pantoico (2,4-dihidroxi-3,3-dimetil butírico) (2).

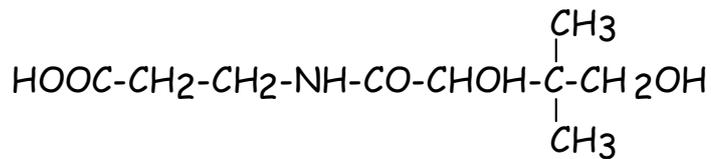


Figura 4.8. Ácido pantoténico (adaptado de (2))

Algunos alimentos fuente de ácido pantoténico

El ácido pantoténico se encuentra ampliamente distribuido tanto en alimentos de origen animal como en alimentos de origen vegetal, y se puede sintetizar en el colon por la microflora presente. Se encuentra en mayor cantidad en vísceras, carne, hortalizas, huevo, leche y cereales integrales (2,7). La forma sintética, el pantotenato de calcio, se utiliza en la fortificación de alimentos y en suplementos vitamínicos (2).

Estabilidad

Tratamientos físicos:

Almacenamiento: Es estable durante el almacenamiento de alimentos, especialmente a bajas actividades acuosas.

Solubilización: Como otras vitaminas solubles, el ácido pantoténico se puede perder por lixiviación (extracción sólido-líquido), entre un 30 y un 80% (1,2).

Tratamientos térmicos: Es sensible a la temperatura, dependiendo de la severidad del tratamiento térmico (1,2).

Agentes químicos:

pH: En solución es más estable entre pH 5 y 7.

Función y consecuencias de su déficit

El ácido pantoténico se necesita para sintetizar acetil-CoA y para la síntesis de ácidos grasos (7). Se asoció su déficit con el síndrome del pie ardiente que sufrían los prisioneros de guerra en Asia durante la Segunda Guerra Mundial. Actualmente no se presenta por deficiencia alimentaria. Entre los síntomas de carencia se pueden mencionar irritabilidad, fatiga, apatía, alteraciones del sueño, náuseas, vómitos e hipoglucemia, entre otros (7).

Vitamina B₆

Estructura

Tienen actividad de vitamina B₆ la piridoxina, el piridoxal y la piridoxamina. La diferencia es el sustituyente del C en la posición 4 (2). La principal forma activa de la vitamina es el fosfato de piridoxal (PLP) (7).

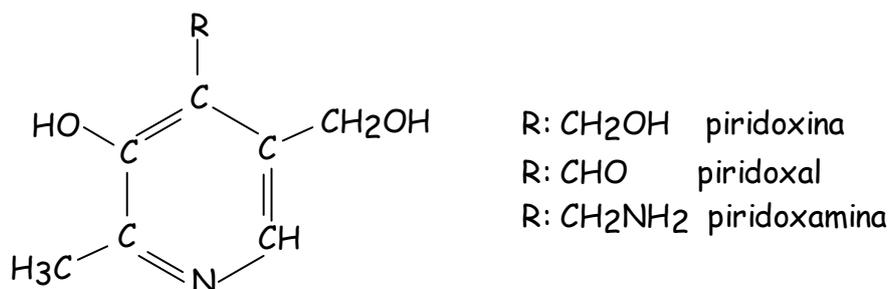


Figura 4.9. Vitamina B₆ (adaptado de (7))

Algunos alimentos fuente de vitamina B₆

Se encuentra tanto en alimentos de origen animal como en alimentos de origen vegetal, aunque en estos últimos la biodisponibilidad es menor, ya que se

encuentra en una forma glicosilada (7). Entre los alimentos más ricos en esta vitamina podemos mencionar las vísceras, las frutas secas, las legumbres y los cereales integrales, con 1 mg cada 100 g (7). En la fortificación de alimentos se usa fundamentalmente el clorhidrato de piridoxina (2).

Estabilidad

Tratamientos físicos

Fraccionamiento: En la molienda de trigo para obtener harina blanca se pierden importantes cantidades de vitamina B₆, al igual que de otras vitaminas, ya que éstas se encuentran en los tegumentos exteriores que se eliminan (2).

Solubilización: Al ser una vitamina hidrosoluble, se pueden producir pérdidas por lixiviación cuando se procesa el alimento en agua (2).

Tratamientos térmicos: Durante el procesado térmico de alimentos como la carne y la leche, se puede producir la interconversión entre distintas formas de esta vitamina, sin consecuencias nutricionales, con aumento de la forma amino (piridoxamina o fosfato de piridoxamina) (2).

La estabilidad frente al procesamiento térmico depende de la forma de la vitamina y del pH; la piridoxina es más estable que el piridoxal, y es muy estable a pH ácido, aumentando su sensibilidad a pH neutro y más a pH alcalino (1,2).

El piridoxal puede inducir durante el tratamiento térmico de los alimentos la eliminación de H₂S o metil mercaptano de aminoácidos azufrados, dando origen a sabores particulares o color negro en alimentos enlatados debido a la formación de FeS. También se ha observado una interacción entre el piridoxal o el fosfato de piridoxal y el grupo ε-amino de los residuos de lisina de las proteínas lácteas y de carne e hígado procesados térmicamente. Los restos piridoxil-lisil formados tendrían la mitad de la actividad de la vitamina (2).

Luz: La vitamina B₆, en todas sus formas, es muy inestable a la luz, aparentemente por un mecanismo que no requiere la presencia de oxígeno

para iniciarse, y que no dependería mucho de la actividad acuosa pero sí de la temperatura (2,7).

Agentes químicos

pH: Todas las formas de la vitamina B₆ son muy estables a pH muy ácido (2).

Función y consecuencias de su déficit

La principal forma activa de la vitamina B₆ es el fosfato de piridoxal, que actúa como coenzima de numerosas enzimas que intervienen en la biosíntesis y catabolismo de aminoácidos, en la síntesis de niacina a partir de triptofano, en el metabolismo de neurotransmisores, en el metabolismo de hidratos de carbono y en la biosíntesis del grupo hemo (7). La falta de esta vitamina está generalmente asociada a la deficiencia de otras vitaminas del complejo B. Entre los síntomas de su carencia podemos mencionar dermatitis seborreica, anemia microcítica por una deficiente formación del grupo hemo, alteraciones neurológicas, probablemente por acumulación en el cerebro de metabolitos del triptofano (convulsiones, depresión y confusión, y alteraciones en el electroencefalograma), y alteraciones inmunológicas. No se han registrado problemas asociados al exceso de esta vitamina proveniente de los alimentos (7).

Vitamina B₉ (ácido fólico)

Estructura

El ácido fólico es el ácido pteroil-L-glutámico, que consta de una molécula de 2-amino-4-hidroxipteridina unida a través de un metileno al ácido para amino benzoico (PABA). Éste está unido a su vez, por su grupo amino, a una o varias

moléculas de ácido glutámico (2,7). El término “folatos” se utiliza para denominar compuestos químicamente similares al ácido fólico, que tengan su actividad a nivel nutricional (2). En la naturaleza se encuentran principalmente las formas poliglutamilo de los 5,6,7,8-tetrahidrofolatos, con distintos sustituyentes de un átomo de carbono, como grupos metilo (-CH₃), formilo (-CHO), metileno(-CH₂-) o metenilo (-CH=) en las posiciones N5 o N10, o formando puentes entre estos nitrógenos (2). Éstas son las formas de las coenzimas activas (7). La forma principal que se presenta naturalmente en los alimentos es el 5-metil tetrahidrofolato (2). En la reducción a ácido tetrahidrofólico interviene la vitamina B₁₂ (7).

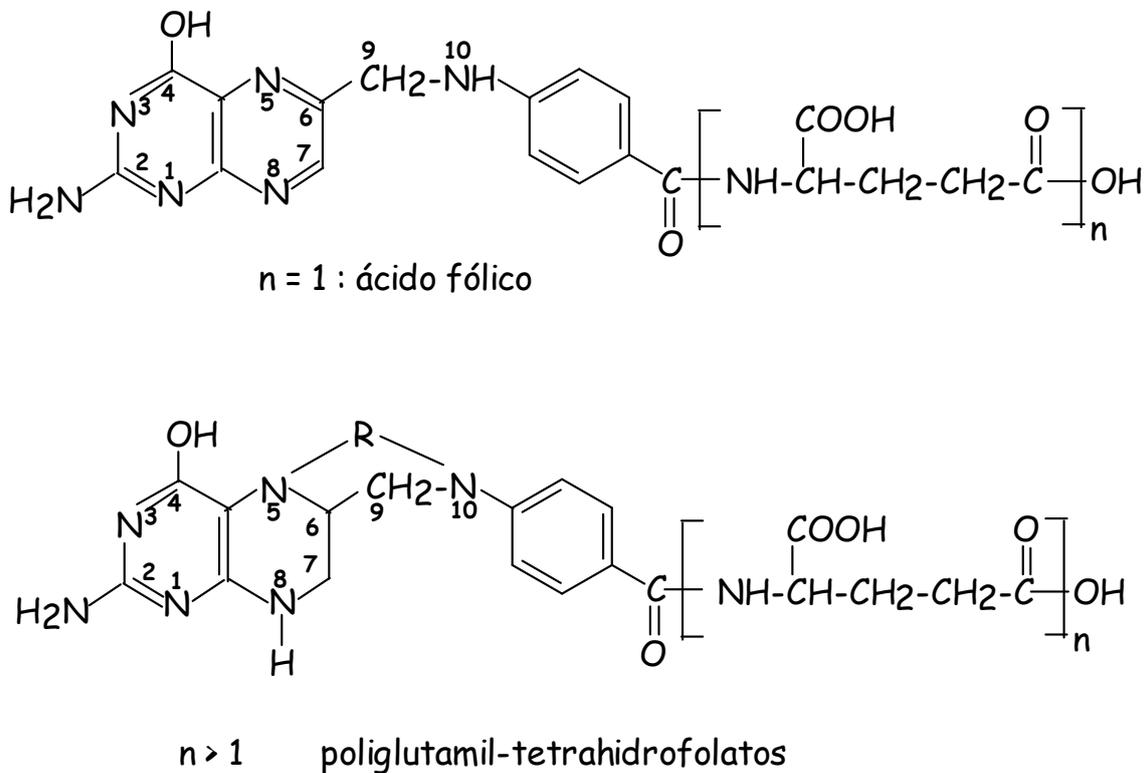


Figura 4.10. Ácido fólico y folatos. *R*: en general metilo (-CH₃), formilo (-CHO), metileno (-CH₂-) o metenilo (-CH=) en las posiciones N5 o N10 o formando puentes entre estos nitrógenos (adaptado de (2))

Algunos alimentos fuente de folatos

Entre los alimentos con mayor contenido de folatos podemos citar el hígado, la espinaca, las habas, los espárragos, las lentejas y los repollitos de Bruselas (7). Se estima que la absorción de ácido fólico sintético en suplementos en ayunas es del 100%, cuando está en alimentos fortificados, como cereales, su absorción se estima en 85%, y el folato natural de los alimentos se absorbería en un 50% (7).

Estabilidad (1,2,4).

Tratamientos físicos

Fraccionamiento: Al igual que otras vitaminas, se pierden importantes cantidades de folatos en la refinación de la harina (2). En la Argentina, por Ley N° 25.630 de prevención de las anemias y malformaciones del tubo neural, “la harina de trigo destinada al consumo humano que se comercialice en el mercado nacional, sea ésta de producción nacional o importada, para su consumo directo o procesada debe estar adicionada con hierro, ácido fólico, tiamina, riboflavina y nicotinamida con el objeto de prevenir las anemias y las malformaciones del tubo neural, tales como la anencefalia y la espina bífida” (9).

Solubilización: Se pueden producir pérdidas de folatos por disolución en el agua de cocción (1,2).

Tratamientos térmicos: Escaldado y posterior enlatado de hortalizas: durante estos procesamientos, especialmente durante el tratamiento térmico de escaldado, se pierden importantes cantidades de folatos (2).

Luz: Los folatos naturales se destruyen con luz UV (7).

Agentes químicos:

Oxígeno: Los folatos son sensibles a la oxidación; por el contrario, los agentes reductores como el ácido ascórbico ejercen un efecto protector sobre los tetrahidrofolatos (2). Los tetrahidrofolatos sustituidos en N5, como el 5-metil-

tetrahidrofolato, son más estables a la oxidación que el tetrahidrofolato no sustituido (2).

pH: Es más estable a pH ácido.

Otros compuestos: El SO₂ favorece la destrucción de los folatos (1). Los nitritos, por otra parte, producen con el ácido fólico, ácido 10-nitroso fólico, que es un cancerígeno débil, aunque esta reacción no es muy importante, ya que los alimentos que contienen nitritos tienen muy pequeña cantidad de ácido fólico (2). Los folatos también son sensibles al hipoclorito (2).

Función y consecuencias de su déficit

El folato interviene en reacciones de transferencia de grupos de átomos de un carbono en el metabolismo de aminoácidos (remetilación de homocisteína a metionina, con la vitamina B₁₂ como cofactor, interconversión serina-glicina, catabolismo de histidina a ácido glutámico) y la síntesis de ácidos nucleicos (biosíntesis de pirimidinas y purinas) (7).

El déficit de folatos conduce a un aumento en la concentración plasmática de homocisteína, que se ha relacionado con enfermedades cardiovasculares. La deficiencia de folatos produce también anemia megaloblástica, y aumenta el riesgo de una malformación congénita del sistema nervioso central, constituida por defectos del tubo neural, que se producen en las primeras semanas de gestación. También se ha relacionado la falta de folatos con ciertos tipos de cáncer y con desórdenes psiquiátricos (7). No se han presentado efectos adversos debidos al consumo de folatos a través de alimentos. El consumo de ácido fólico sintético a partir de suplementos en personas con deficiencia de vitamina B₁₂ puede desencadenar o exacerbar las alteraciones neurológicas, y traer alteraciones gastrointestinales, cambios de conducta o hipersensibilidad (7).

Vitamina B₁₂

Estructura

La estructura de la vitamina B₁₂ consiste en un sistema de anillos de corrina, parecido al sistema de la porfirina de la hemoglobina, con cuatro anillos pirrólicos, y un átomo de cobalto coordinado con los cuatro átomos de nitrógeno internos de la corrina. La vitamina B₁₂ posee también un ribonucleótido, unido a la corrina por un enlace de coordinación con el cobalto central y por un enlace éster. La sexta posición de coordinación del átomo de cobalto (R en la Figura 4.11) está ocupada en la coenzima B₁₂ por el grupo 5-desoxiadenosilo, o por un grupo metilo (5).

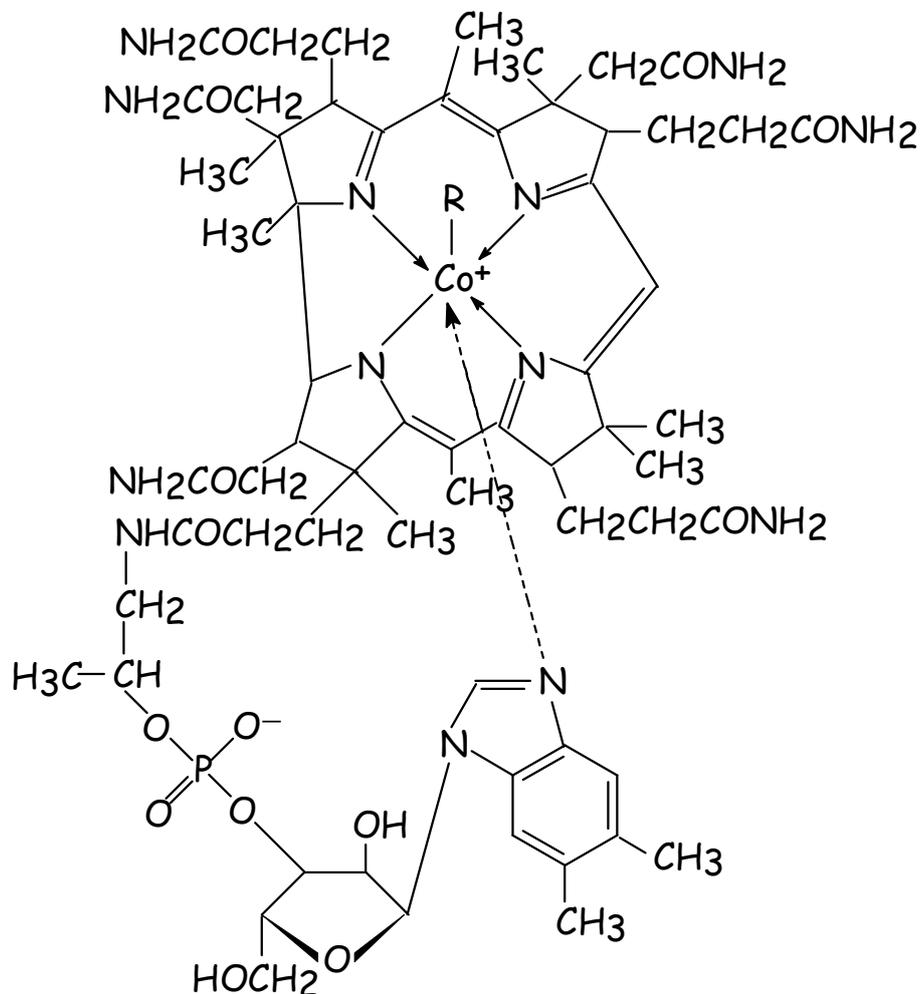


Figura 4.11. Vitamina B₁₂ (adaptado de (5))

Algunos alimentos fuente de vitamina B₁₂

La vitamina B₁₂ es sintetizada sólo por microorganismos (5), y se encuentra en alimentos de origen animal, como el hígado, el riñón, las almejas y las ostras, con más de 10 µg cada 100 g de alimento, las sardinas, el salmón y la yema de huevo, con un contenido de vitamina B₁₂ entre 3 y 10 µg cada 100 g, y las carnes rojas, el lenguado, la merluza, el atún y los quesos fermentados, con 1 a 3 µg cada 100 g. La leche y los quesos cremosos contienen menos de 1 µg cada 100 g (7).

Estabilidad

Tratamientos físicos:

Almacenamiento: Se pierde poca vitamina B₁₂ durante el almacenamiento (2)

Tratamientos térmicos: Es inestable al calor en medio alcalino (1).

Luz: En medio alcalino es inestable a la luz UV (1).

Función y consecuencias de su déficit

La vitamina B₁₂ es imprescindible para el desarrollo de los glóbulos rojos. La coenzima B₁₂ o 5´desoxiadenosilcobalamina se necesita para la acción de varias enzimas. Por otro lado, la metilcobalamina (metil B₁₂) actúa como transportador de un grupo metilo del N⁵-metiltetrahidrofolato a moléculasceptoras como la homocisteína, que se transforma en metionina (4,5). Sin vitamina B₁₂ el metiltetrahidrofolato no puede pasar a su forma activa, el tetrahidrofolato, alterándose la transferencia de grupos de átomos de un carbono y la síntesis de ácidos nucleicos (7).

La deficiencia de esta vitamina produce anemia megaloblástica. Si la anemia es el resultado de la ausencia en el jugo gástrico de una glucoproteína llamada “factor intrínseco”, que capta moléculas de vitamina B₁₂ y las transporta hasta las células intestinales, se produce la anemia perniciosa (5,7). En algunos

casos la carencia de esta vitamina puede presentar alteraciones neurológicas (7).

Vitamina C

Estructura

La vitamina C químicamente es una lactona de un azúcar ácido (5). Es un poderoso reductor, transformándose al perder 2 H en ácido dehidroascórbico, que también presenta actividad de vitamina C. Si el anillo lactónico del ácido dehidroascórbico se hidroliza, pierde su actividad vitamínica (5). Lo que le da su carácter ácido es la ionización del hidroxilo del C-3 y, aunque menos favorable, del C-2. Es muy polar y, por lo tanto, muy soluble en agua (2).

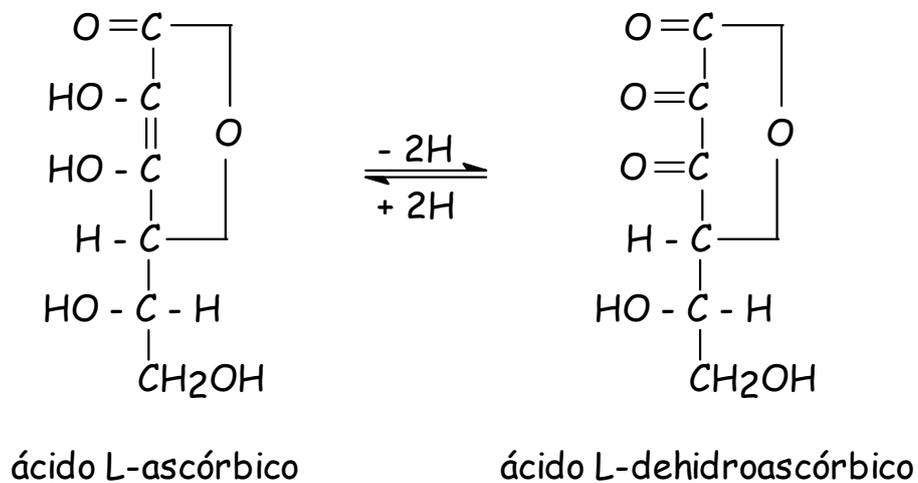


Figura 4.12. Ácidos ascórbico y dehidroascórbico (adaptado de (5) y (7))

Algunos alimentos fuente de vitamina C

Las principales fuentes de vitamina C son las frutas y verduras (2). Entre los alimentos ricos en vitamina C podemos citar al pimiento verde crudo, el berro y el kiwi, con 100 a 130 mg cada 100 g de alimento, los repollitos de Bruselas, el brócoli, el coliflor, las frutillas y la naranja, con 50 a 100 mg cada 100 g de alimento, el repollo, el pomelo, la acelga, la espinaca, las frambuesas y el tomate, con 20 a 50 mg cada 100 g, y las papas, las frutas no cítricas, la zanahoria, el apio y la lechuga, con menos de 20 mg cada 100 g de alimento (7). La yerba mate contiene en sus hojas alrededor de 100 mg de vitamina C cada 100 g de sólido seco, pero en el procesamiento de la yerba mate se destruye buena parte de la vitamina C, quedando alrededor de 22 mg cada 100 g. Finalmente, en el mate que se consume el contenido de vitamina C es entre el 5 y el 6% del contenido inicial de la planta (10).

Estabilidad

Modificaciones enzimáticas

La ácido ascórbico oxidasa transforma el ácido ascórbico en dehidroascórbico. Esta enzima se inactiva por calor (1).

Tratamientos físicos

Solubilización: La vitamina C, por ser muy hidrosoluble, se puede perder por solubilización.

Temperatura: La estabilidad disminuye con el aumento de la temperatura (1,2). Si se compara el efecto de la cocción en agua, al vapor o la fritura de zanahorias y calabazas, la cocción en agua es la que mejor conserva la vitamina C (11).

Luz: La luz favorece la destrucción de la vitamina C (2).

Agentes químicos

Oxígeno: Favorece la destrucción de la vitamina C, aunque también se destruye en condiciones anaeróbicas (2).

pH: Es más estable a pH ácido (2).

Actividad acuosa: La estabilidad disminuye con el aumento de la actividad acuosa por arriba de 0,4 (1).

Metales: El hierro y el cobre catalizan su destrucción, lo que puede explicar que la pérdida de vitamina C sea mayor a mayores actividades acuosas, por solubilizarse los catalizadores (1).

Degradación del ácido ascórbico

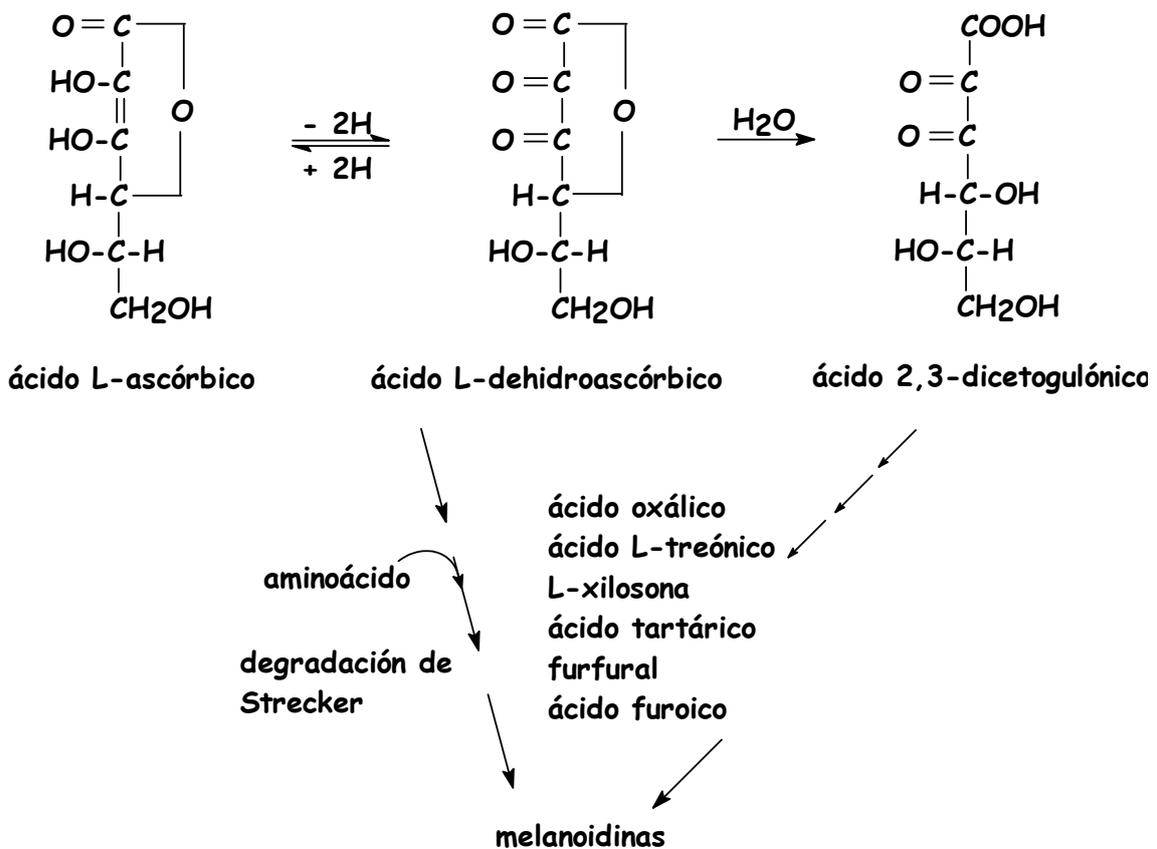


Figura 4.13. Pardeamiento no enzimático del ácido ascórbico (adaptado de (1) y (2))

El ácido ascórbico es un poderoso reductor que se oxida fácilmente a ácido dehidroascórbico, que como ya dijimos tiene también actividad vitamínica. El ácido dehidroascórbico posteriormente se hidroliza a ácido 2,3-dicetogulónico, que luego se oxida, pudiendo deshidratarse y formar polímeros, todos compuestos sin actividad vitamínica (2). La reacción ocurre fácilmente en

presencia de iones metálicos como el férrico y el cúprico, reacción favorecida por el calor y la luz (2). También influyen en la velocidad de reacción la concentración de oxígeno, el pH, y la actividad acuosa. Es decir que en la estabilidad de la vitamina C influyen el alimento y las condiciones de procesamiento y almacenamiento (2). La degradación puede ocurrir también en condiciones anaeróbicas, siendo ésta más importante en alimentos enlatados, no teniendo mucha relevancia en alimentos frescos. En condiciones anaeróbicas la destrucción es máxima a pH 4, y se ha observado en jugos de limón y concentrados de naranja (1,2).

La degradación del ácido ascórbico es similar a la de los azúcares. En medio ácido o neutro se producen entre otros compuestos L-xilosona, ácido tartárico, ácido oxálico, furfural, ácido treónico y ácido furoico. En medio alcalino hay más fragmentación. Se pueden formar compuestos coloreados en presencia de aminoácidos (degradación de Strecker) o en ausencia de éstos (Fig. 4.13) (2).

Función y consecuencias de su déficit o exceso

La vitamina C actúa como cofactor de varias enzimas, que catalizan distintas reacciones: hidroxilación de prolina y lisina (constituyentes del colágeno), hidroxilación de dopamina a noradrenalina, biosíntesis de carnitina, y oxidación de fenilalanina y tirosina. Además, actúa como reductor, pasando el Fe (III) a Fe (II) y el ácido fólico a tetrahidrofólico. Es posible que actúe también reduciendo reactivos oxidantes que podrían dañar al ADN o a las lipoproteínas de baja densidad, y regenerando la vitamina E oxidada por reaccionar con un radical libre (7).

La deficiencia de vitamina C provoca una inadecuada formación de colágeno en las membranas basales capilares, lo que se traduce en fragilidad capilar y hemorragias, con numerosos síntomas. La enfermedad se llama escorbuto (7). El exceso de vitamina C puede provocar algunos trastornos, entre ellos trastornos gastrointestinales (7).

Función en alimentos

Debido a su carácter de antioxidante y reductor, el ácido ascórbico se agrega a numerosos alimentos. Entre sus funciones podemos citar:

- Inhibición del pardeamiento enzimático por reducir las ortoquinonas.
- Su uso en panadería para mejorar las propiedades de la masa. En este caso el ácido ascórbico se oxida a dehidroascórbico por el oxígeno presente en la masa. Posteriormente, el ácido dehidroascórbico oxida al glutatión de la masa pasándolo a su forma disulfuro y evitando que el glutatión reducido despolimerice a las gluteninas del gluten ablandando la masa (12).
- Por sus propiedades reductoras y por secuestrar radicales libres y oxígeno protege compuestos oxidables como los folatos, reduce iones metálicos, e inhibe la formación de nitrosaminas en carnes curadas con nitritos (2). Además se utiliza como antioxidante en aceites o en emulsiones (2).

Vitamina H (Biotina)

Estructura

La biotina tiene en su estructura los anillos del imidazol y del tiofeno condensados (5).

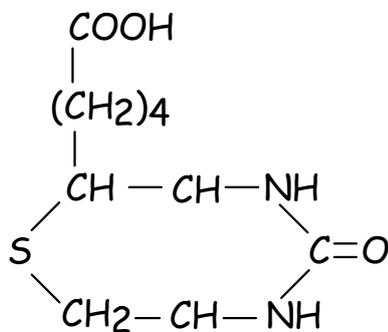


Figura 4.14. *Biotina (adaptado de (5))*

Algunos alimentos fuente de biotina

Está presente en muchos alimentos, pero en concentraciones muy diferentes. El hígado tiene un contenido de biotina de cerca de 100 µg cada 100 g, mientras las frutas 1 µg cada 100 g. La flora intestinal sintetiza biotina, que puede absorberse en el colon (7).

Estabilidad

Es una vitamina muy estable. La avidina, una proteína de la clara de huevo, forma un complejo con la biotina que evita su absorción. La avidina se desnaturaliza por calor, por lo que se recomiendan consumir huevo crudo (1,5).

Función y consecuencias de su déficit

La biotina interviene como grupo prostético en la actividad de cuatro carboxilasas: la acetil-CoA-carboxilasa, transforma el acetil-CoA en malonil-CoA, que interviene en la síntesis de ácidos grasos, la piruvato carboxilasa, enzima mitocondrial que forma oxalacetato a partir del piruvato (el oxalacetato entra al ciclo de Krebs, reponiendo los intermediarios del ciclo de los ácidos tricarbóxicos cuando éstos están en déficit (5)), la β-metilcrotonil-CoA carboxilasa, que interviene en la degradación de la leucina, y la propionil-CoA carboxilasa, que interviene en la primera etapa de la transformación del propionil-CoA en succinato, un intermediario del ciclo de los ácidos tricarbóxicos (5,7).

La deficiencia es muy rara, y se puede dar cuando se consume clara de huevo cruda en exceso. Los síntomas incluyen dermatitis, conjuntivitis, pérdida del cabello y alteraciones del sistema nervioso central (7).

Algunas consideraciones generales sobre la estabilidad de las vitaminas

Los alimentos de origen vegetal se cosechan, y en muchos casos se procesan y almacenan. En el caso de la carne, ocurren cambios post mortem, y tanto ésta como otros alimentos de origen animal, habitualmente sufren un procesamiento y almacenamiento. ¿Qué ocurre con las vitaminas durante estos procesos? Hemos visto cómo se comporta cada vitamina frente a distintos procesos y agentes, y ahora haremos algunas consideraciones generales.

Modificaciones enzimáticas

Durante la cosecha y el procesamiento de alimentos de origen vegetal se puede dañar el tejido, lo que puede ocasionar que se pongan en contacto enzimas con sus sustratos, que en el tejido intacto se encuentran en compartimientos celulares separados. Igualmente, tanto en alimentos de origen vegetal como animal, se pueden producir cambios en la permeabilidad de membranas, liberándose enzimas de organelas celulares. En el caso de las vitaminas, los cambios enzimáticos son más importantes en alimentos de origen vegetal y, si bien son inevitables, se pueden minimizar con un procesamiento adecuado (2).

Como ejemplos se pueden mencionar la lipooxigenasa, que actúa sobre las dobles ligaduras de los carotenoides (1), la tiaminasa tipo I de pescado y mariscos, termolábil, y la tiaminasa tipo II del té, los arándanos y ciertas coles, termoestable (7).

¿Cómo evitarlo?

Se pueden inactivar enzimas por escaldado, un tratamiento térmico suave que se aplica a vegetales, con el objeto de inactivar enzimas que pueden causar deterioro, reducir la carga microbiana y además eliminar el oxígeno retenido en los tejidos (1,2). De esta manera se destruye la ascórbico oxidasa (1).

La tiaminasa tipo I de pescados y mariscos se destruye con la cocción.

Tratamientos físicos

Fraccionamiento

Si se eliminan partes del alimento, como en el caso del pelado de una fruta o el refinado de la harina de trigo, se pierden vitaminas que se encuentran en la cáscara. En el pelado industrial se utilizan álcalis para aumentar su eficiencia, lo que puede incrementar las pérdidas de vitaminas sensibles al álcali, como el folato, el ácido ascórbico y la tiamina (2). En la refinación de harina con un 70% de rendimiento, es decir, obteniendo 70g de harina cada 100g de trigo, se pierde más del 60% de riboflavina y folato, y más del 70% de biotina, niacina y tiamina (2).

¿Cómo evitarlo?

A veces no se puede evitar eliminar partes de un alimento, pero otras veces es posible consumir el alimento completo, por ejemplo en los cereales integrales. Otras veces se adicionan vitaminas que se habían perdido por fraccionamiento: en la Argentina la harina se enriquece con hierro, ácido fólico, tiamina, riboflavina y nicotinamida (9).

Solubilización

Las vitaminas hidrosolubles se pierden por solubilización durante el lavado, cocción, contacto con salmuera y otros tratamientos. La extracción sólido:líquido se conoce como lixiviación.

Una vez solubilizada la vitamina, su estabilidad en agua va a depender de factores como el pH, la fuerza iónica y la temperatura, y también del oxígeno

disuelto, de la presencia de trazas de metales que catalicen reacciones de pérdida de vitaminas, de la presencia de compuestos como el cloro que puede destruir ciertas vitaminas, y de compuestos que las protegen, como los agentes reductores (2).

¿Cómo evitarlo?

La solubilización de vitaminas hidrosolubles depende de las condiciones del medio como pH, fuerza iónica, temperatura, superficie del alimento expuesta, relación agua:alimento, etc. (2). Algunos de estos factores se pueden manejar dentro de ciertos límites: por ejemplo, se puede reducir la relación agua:alimento o el tiempo de cocción en medio acuoso, o cocinar al vapor, como mencionamos anteriormente para algunas vitaminas.

Tratamientos térmicos

Los alimentos suelen someterse a diferentes tratamientos térmicos, con distintos objetivos: reducir la carga microbiana (pasteurización, esterilización), eliminar componentes antinutricionales o tóxicos termolábiles, como el inhibidor de tripsina de soja, aumentar la digestibilidad, o en el caso del escaldado inactivar enzimas que causan deterioro.

¿Cómo evitarlo?

La destrucción de vitaminas durante el tratamiento térmico depende de factores como el tipo de alimento, el pH, la actividad acuosa, la presencia de metales, oxígeno u otros compuestos reactivos, la presencia de otras vitaminas u otros componentes de los alimentos (1), y del tiempo y la temperatura del proceso.

Algunas de estas variables se pueden manejar dentro de ciertos límites, en particular el tiempo y la temperatura del proceso. Si el objetivo del tratamiento térmico es la destrucción de microorganismos, se pueden elegir las condiciones más adecuadas de tiempo y temperatura, de manera de lograr el objetivo deseado perdiendo el mínimo de nutrientes. En este sentido, se aprovecha el

hecho que la energía de activación para la destrucción de microorganismos es alta en comparación con la energía de activación para la destrucción de vitaminas. La energía de activación está relacionada con la temperatura por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad [4.1]$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, y A una constante. Los procesos con una alta energía de activación son muy dependientes de la temperatura (1). La velocidad de una reacción química generalmente se duplica con un aumento de temperatura de 10°C, mientras que la velocidad de destrucción de microorganismos aumenta diez veces con el mismo aumento de temperatura (13). Así, los tratamientos realizados a altas temperaturas durante un tiempo corto conservan mejor el contenido de vitaminas. Es el principio del proceso HTST (siglas en inglés de alta temperatura corto tiempo), que se utiliza por ejemplo en leche (2).

Agentes químicos

Agentes oxidantes

Los agentes oxidantes producen la degradación de varias vitaminas, como el ácido ascórbico, el tetrahidrofolato, los carotenoides y las vitaminas A y E (1,2).

¿Cómo evitarlo?

Los reductores como el ácido ascórbico, aumentan la estabilidad de vitaminas oxidables como el tetrahidrofolato (2).

En algunos casos es posible envasar los alimentos al vacío o en atmósferas libres de oxígeno. De esta manera se evita la pérdida de vitaminas sensibles al oxígeno.

pH

La estabilidad de las vitaminas depende del pH. Así, la tiamina y el ácido ascórbico son más estables a pH ácido que a pH alcalino (1).

¿Cómo evitarlo?

En algunos alimentos se puede regular el pH de manera de perder menos vitaminas.

Actividad acuosa

La estabilidad de las vitaminas depende de la actividad acuosa; el rango de actividad acuosa en el cual la vitamina es más estable depende de si se trata de una vitamina hidrosoluble o liposoluble.

Vitaminas hidrosolubles: en general, las vitaminas hidrosolubles se conservan bastante bien a actividades acuosas menores a 0,3. En la zona de hidratación de multicapa, a medida que la actividad acuosa aumenta, la velocidad de degradación de las vitaminas también aumenta, debido a su solubilización y a la posible presencia de compuestos que favorezcan su destrucción (2).

Vitaminas liposolubles: la estabilidad de las vitaminas liposolubles y carotenoides con respecto a la actividad acuosa es similar a la de los lípidos insaturados (pág. 90), es decir que es mínima en la zona de hidratación de monocapa, que corresponde a actividades acuosas entre 0,2 y 0,3, y aumenta por encima y por debajo de esta zona (2).

¿Cómo evitarlo?

En algunos alimentos se baja la actividad acuosa para evitar el desarrollo microbiano. Al mismo tiempo, se logra una mejor conservación de los nutrientes, dependiendo del tratamiento utilizado para disminuirla.

Otros compuestos

Cloro

El cloro puede estar en contacto con alimentos bajo las formas de HClO, ClO⁻, Cl₂ o ClO₂, y puede reaccionar con las vitaminas produciendo sustitución electrofílica, oxidación y cloración de dobles enlaces (2).

Sulfito, bisulfito y metabisulfito

Se utilizan en distintos alimentos: como ejemplo podemos citar su uso en la elaboración de vino como antimicrobiano y en alimentos deshidratados para inhibir el pardeamiento enzimático. En contacto con vitaminas, protegen a la vitamina C pero destruyen la tiamina y reaccionan con la vitamina B₆ (2).

Nitritos

Se utilizan en el curado de embutidos. Junto con el nitrito se agrega ácido ascórbico o isoascórbico para evitar la formación de anhídrido nitroso (N₂O₃) que produce nitrosaminas. En presencia de ácido ascórbico o isoascórbico, en lugar de anhídrido nitroso se forma óxido nítrico (NO), que se une a la mioglobina formando nitrosomioglobina, que contribuye al color de la carne curada (2).

Minerales

Los minerales que se encuentran en los alimentos de origen vegetal dependen de muchas variables, como el suelo, los fertilizantes, el agua y la genética de la planta, por lo que puede haber variaciones en el contenido, en particular de elementos traza (14). El contenido de minerales de los alimentos de origen animal es menos variable, debido a mecanismos homeostáticos (14).

Función

Algunos minerales son nutrientes esenciales y hay que incorporarlos con la dieta. Entre otras funciones, algunos forman parte de los tejidos, como el calcio, el magnesio, el flúor y el fósforo de los huesos, otros son cofactores enzimáticos, como el manganeso, el zinc y el cobre, o forman parte de moléculas como el hierro de la mioglobina y hemoglobina, y el yodo de las hormonas tiroideas, o intervienen en la presión sanguínea, como el sodio (1,15).

Tabla 2. Elementos minerales (adaptado de (16))

Macrominerales	Oligoelementos	Elementos trazas
		Arsénico
Calcio	Hierro	Boro
Fósforo	Cobre	Bromo
Sodio	Zinc	Cobalto
Potasio	Manganeso	Cromo
Cloro	Yodo	Molibdeno
Magnesio	Selenio	Níquel
Azufre	Flúor	Silicio
		Vanadio

Según las cantidades de ingesta diaria recomendadas, los minerales se pueden dividir en tres grupos: macrominerales (las necesidades diarias son mayores a 100 mg), oligoelementos (las necesidades diarias son menores a

100 mg) y elementos trazas (las recomendaciones de ingesta son del orden de los microgramos o nanogramos) (Tabla 2) (16).

Biodisponibilidad

Un factor importante a tener en cuenta es la biodisponibilidad del mineral, es decir, la proporción en que un nutriente ingerido, en este caso un mineral, puede ser utilizado por el organismo (14).

La biodisponibilidad depende de muchos factores. En el caso que el alimento contenga ligandos que forman quelatos con el mineral, si los quelatos formados son solubles en agua aumenta la absorción del mineral (el EDTA favorece la absorción de hierro), mientras que si los quelatos son insolubles, disminuye la absorción del mineral (por ejemplo, el ácido fítico, presente en el salvado de los cereales, es un factor antinutricional por inhibir la absorción de hierro, calcio y zinc). Asimismo, si el alimento contiene componentes no digeribles que se unen al mineral, como la fibra dietaria, disminuye la absorción del mineral (14). Además, las concentraciones altas de un mineral en el alimento pueden inhibir la absorción de otro (14). En el caso del hierro, si forma parte del grupo hemo se absorbe más que el hierro no hemínico, y los reductores, como el ácido ascórbico, favorecen su absorción (14).

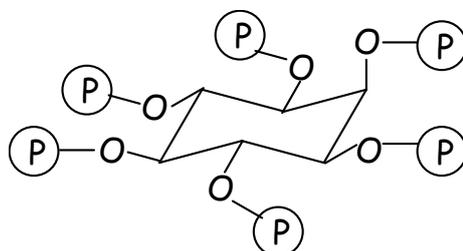


Figura 4.15. *Ácido fítico* (adaptado de (12))

Pérdidas por procesado

Los minerales no son afectados por los tratamientos térmicos, la luz, el pH, el oxígeno, ni otros factores que afectan a las vitaminas. Pero pueden perderse por lixiviación o por refinado. En la molienda de cereales suelen eliminarse el germen y los tegumentos, donde se encuentra la mayor parte de los minerales (14).

También se pierden minerales por solubilización al cocinar en agua, mientras que en la cocción al vapor las pérdidas son inferiores (14).

El pH influye en el contenido de calcio coloidal en el coágulo formado durante la elaboración de queso: si el pH es bajo aumenta el pasaje de calcio micelar al suero, que después se elimina por drenado. El pH depende del tipo de queso (14).

Pigmentos, compuestos fenólicos y otros compuestos minoritarios

Dentro de los pigmentos de los alimentos, sin considerar los aditivos, se encuentran las melanoidinas producidas durante la caramelización o la reacción de Maillard, y también los pigmentos naturales.

Los pigmentos de origen vegetal más comunes son los carotenoides, las clorofilas, los pigmentos fenólicos, y las betalaínas (17). La mayoría de estos pigmentos se encuentran en plástidos en el citoplasma de la célula vegetal.

Entre los pigmentos de origen animal se encuentran los hemopigmentos, como la mioglobina. Muchos pigmentos naturales se utilizan como colorantes para alimentos. Entre ellos están el azafrán, el β -caroteno, la remolacha deshidratada, la encianina, el pimentón, la curcumina y la riboflavina, que están en la lista de pigmentos exentos de certificación por la FDA (17,18).

Carotenoides

Estructura

A este grupo pertenecen más de 600 compuestos. Su color va del amarillo al rojo intenso (17).

Químicamente consisten en ocho unidades de isopreno, la mayoría de configuración trans. Se clasifican en dos grupos: los carotenos y las xantofilas.

Los carotenos son hidrocarburos simétricos muy solubles en éter de petróleo y poco solubles en etanol (17), dentro de los cuales están los α -, β - y γ -carotenos (con actividad de provitamina A, ya vistos, (pág. 137), y el licopeno (Fig. 4.16).

Las xantofilas, como la luteína, son ácidos, aldehídos o alcoholes, solubles en metanol, etanol y éter de petróleo.

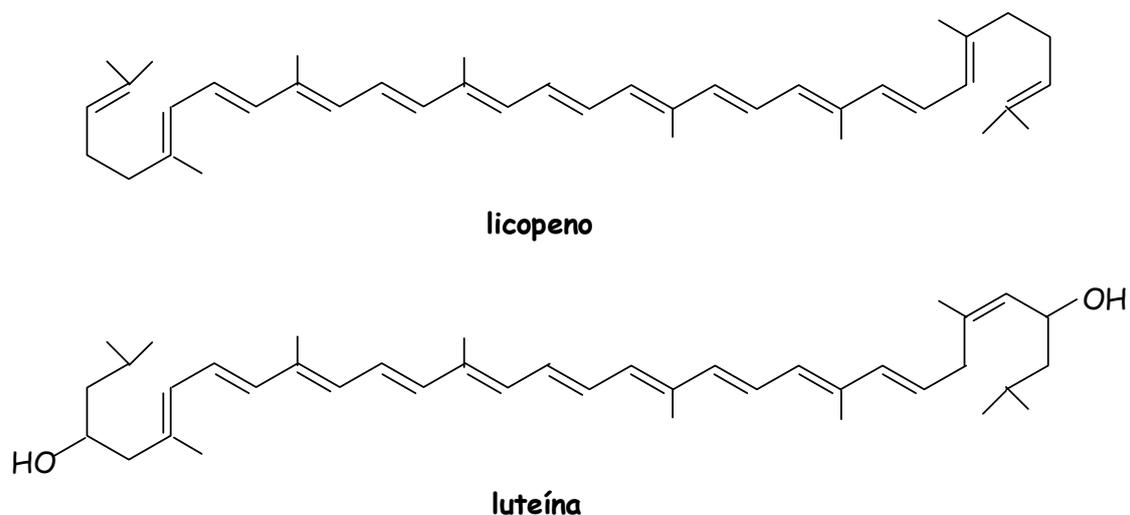


Figura 4.16. Licopeno y luteína (adaptado de (18))

Los carotenoides pueden encontrarse libres en la fase lipídica de los alimentos, o formando complejos con proteínas (por ejemplo la astaxantina de los crustáceos, que está esterificada con una proteína, presentando de esta forma un color rojo anaranjado), o unidos a hidratos de carbono, o como ésteres de ácidos grasos (17).

Algunos alimentos que contienen carotenoides

Se encuentran principalmente en alimentos de origen vegetal: en frutas, como los cítricos, verduras, como la zanahoria y el tomate. En vegetales verdes se observan cuando se va perdiendo la clorofila. También se encuentran en ciertas algas, levaduras y bacterias (17).

Los carotenoides que se encuentran en alimentos de origen animal, como la yema de huevo, los salmones y truchas salmonadas, los crustáceos como los camarones, langostinos y cangrejos, se incorporan al animal en su alimentación, ya que los animales no pueden sintetizarlos (17).

Estabilidad

Al igual que la vitamina A, los carotenoides se pueden destruir por oxidación o por isomerización.

Modificaciones enzimáticas

Algunas lipooxigenasas, como la de la soja, papa, garbanzo, tomate y ají verde pueden blanquear carotenoides. La acción de las lipooxigenasas sobre los carotenoides es indirecta: la lipooxigenasa cataliza la oxidación de ácidos grasos insaturados generando peróxidos, que son los que reaccionan con los carotenoides (18). Este efecto se aprovecha para el blanqueado de la harina de trigo, a la que se le puede agregar para este fin harina de soja (19).

Tratamientos físicos

Tratamientos térmicos: La alta temperatura favorece la oxidación, lo que provoca la pérdida de color. Igualmente, aún en ausencia de oxígeno, las altas temperaturas favorecen la isomerización, que trae como consecuencia la pérdida de color y de actividad biológica. Durante el tratamiento térmico se producen compuestos volátiles indeseados, de olor desagradable, como en las zanahorias deshidratadas (17).

Comparando la cocción en agua, al vapor o la fritura de zanahorias, calabazas y brócoli, se observó que el método que mejor conservó los compuestos antioxidantes, en especial los carotenoides, fue la cocción en agua (11).

Luz: La luz favorece la oxidación de los carotenoides.

Agentes químicos

Oxidantes: Como ya dijimos, los carotenoides son sensibles a la oxidación. Todo lo que favorezca la aparición de radicales libres acelera la oxidación de los carotenoides. Por otro lado, inhiben la oxidación de los carotenoides el sulfito, los antioxidantes como el ácido ascórbico, y los secuestrantes de metales como el EDTA (17).

Actividad acuosa: Los carotenoides son más estables a actividades acuosas bajas. En algunos alimentos este comportamiento se puede explicar por la concentración de antioxidantes (17).

Función

Los α -, β - y γ -carotenos tienen actividad de provitamina A, como ya vimos.

El licopeno, que se encuentra en el tomate, reduce el riesgo de contraer enfermedades coronarias, entre otras propiedades beneficiosas para la salud.

Los carotenoides se agregan para dar color a alimentos como jugos, sopas, gelatinas, postres, pastas, productos de repostería, margarina, etc., y en la

alimentación animal para dar color a la yema de huevo y a las truchas salmonadas, entre otros (17).

Clorofilas

Estructura

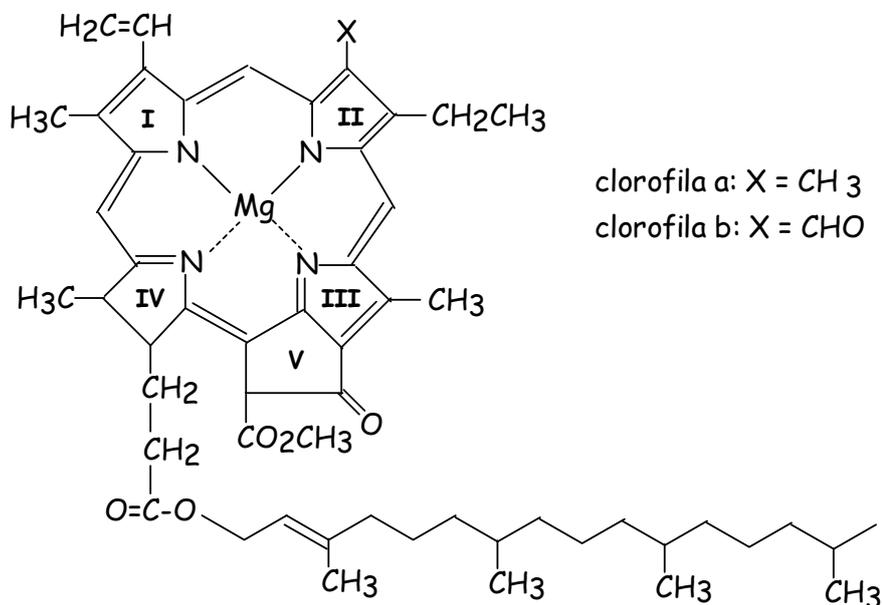


Figura 4.17. Clorofilas a y b (adaptado de (18))

Las clorofilas se encuentran en los cloroplastos de los vegetales verdes, unidas a lípidos, proteínas, lipoproteínas y, a veces, a los carotenoides (17,18). También se encuentran en las algas y en las bacterias que hacen fotosíntesis (18). Estructuralmente la clorofila es una dehidroporfirina, formada por cuatro pirroles (I a IV en la Fig. 4.17), un anillo de ciclopentanona (V en la Fig. 4.17) y un átomo de Mg. La cadena lateral de ácido propiónico del anillo IV está esterificada con el fitol, un alcohol de 20 C, que le da su afinidad por los lípidos y su insolubilidad en agua (17).

La clorofila **a** está presente en todas las células que realizan fotosíntesis. Las plantas verdes tienen además clorofila **b**, mientras que las algas marinas contienen además clorofila **c** (18,20). Las algas rojas contienen clorofila **a** y una pequeña proporción de clorofila **d** (18).

Estabilidad

Modificaciones enzimáticas

Sobre la clorofila puede actuar la clorofilasa, que se inactiva con el escaldado. La clorofilasa actúa durante la maduración, catalizada por el etileno, una hormona vegetal, durante el almacenamiento de vegetales frescos, y también en la fermentación de aceitunas verdes (17).

Esta enzima cataliza la hidrólisis de la unión éster con el fitol, y puede actuar sobre la clorofila, produciendo clorofilida (clorofila sin fitol), o sobre la feofitina (clorofila sin Mg), produciendo feoforbido (clorofila sin fitol ni Mg), ambos productos solubles en agua (17). La feofitina **a** y el feoforbido **a** son color café, mientras que la feofitina **b** y el feoforbido **b** son color verde oliva (17,21).

Tratamientos físicos

Tratamientos térmicos: La alta temperatura produce la formación de feofitina, en la que en lugar del átomo de Mg hay dos átomos de H. Si el calentamiento continúa se reemplaza el grupo carboximetilo del anillo de ciclopentanona por un átomo de H, formándose pirofeofitina (18). La eliminación del átomo de Mg es irreversible, aunque si están presentes iones como Zn (II) o Cu (II), forman complejos con la feofitina, de color verde brillante (17).

Luz: La luz favorece la oxidación de la clorofila, sobre todo a pH ácido (17).

Agentes químicos

pH: El medio ácido favorece la formación de feofitina. En los vegetales verdes enlatados como las arvejas se puede elevar el pH para evitarlo (17).

Función en los alimentos

La clorofila le otorga a los alimentos de origen vegetal el color verde característico. Se busca conservar el color para no perder calidad organoléptica.

En la oxidación de lípidos, la clorofila actúa como sensibilizador, pasando el oxígeno triplete a singulete (22). En este sentido, su presencia es perjudicial.

Compuestos fenólicos

Este grupo abarca un gran número de metabolitos secundarios de las plantas, entre ellos ácidos fenólicos, flavonoides, taninos, estilbenos y lignanos (23).

Los compuestos fenólicos contribuyen al sabor y color de los alimentos, y tienen propiedades como capacidad antioxidante y actividad antimicrobiana.

Por otro lado, los compuestos fenólicos inhiben la absorción del hierro de los alimentos (23,24).

Acidos fenólicos

Estructura

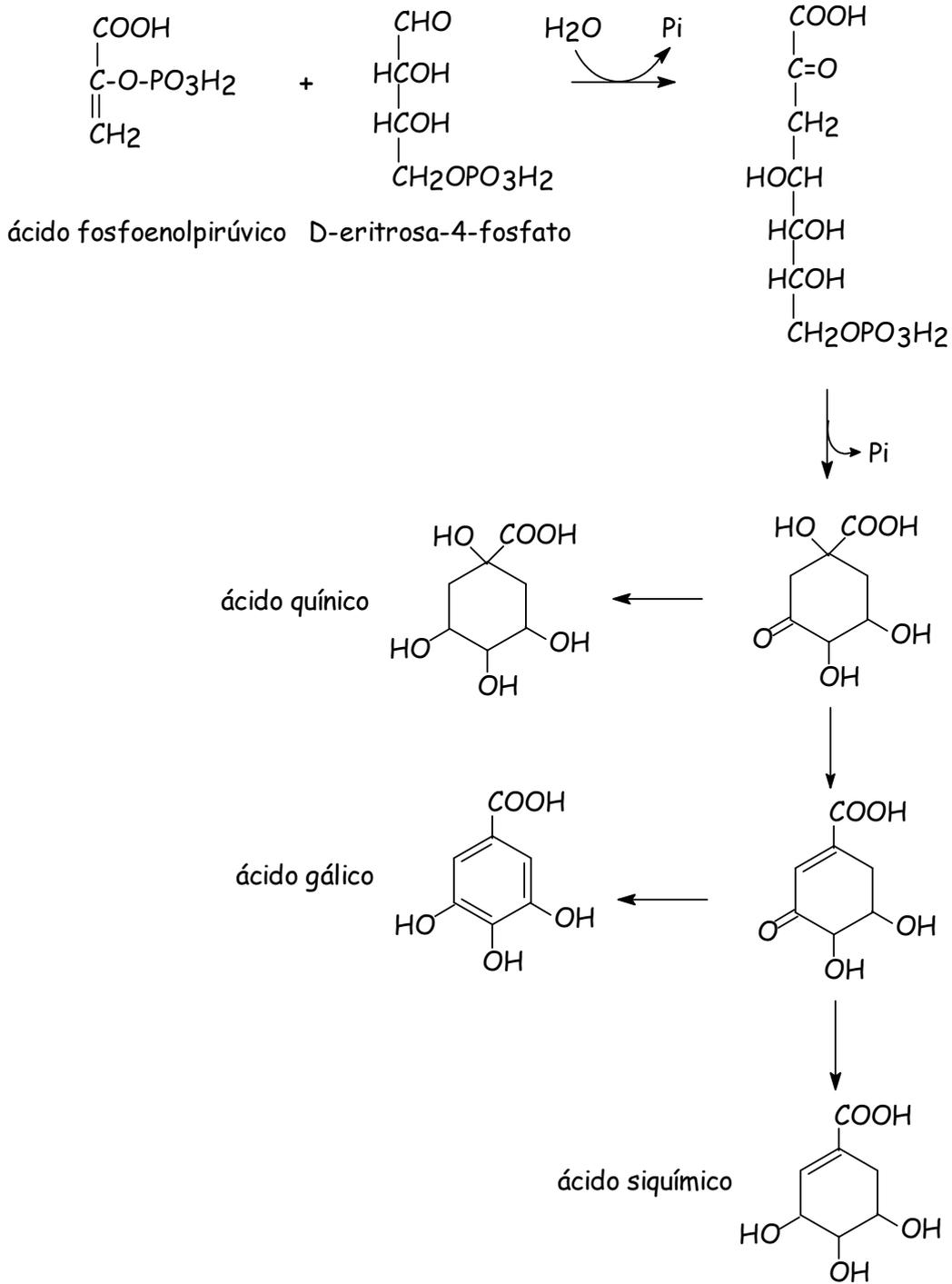


Figura 4.18. Ruta del ácido siquímico. Parte 1 (adaptado de (25))

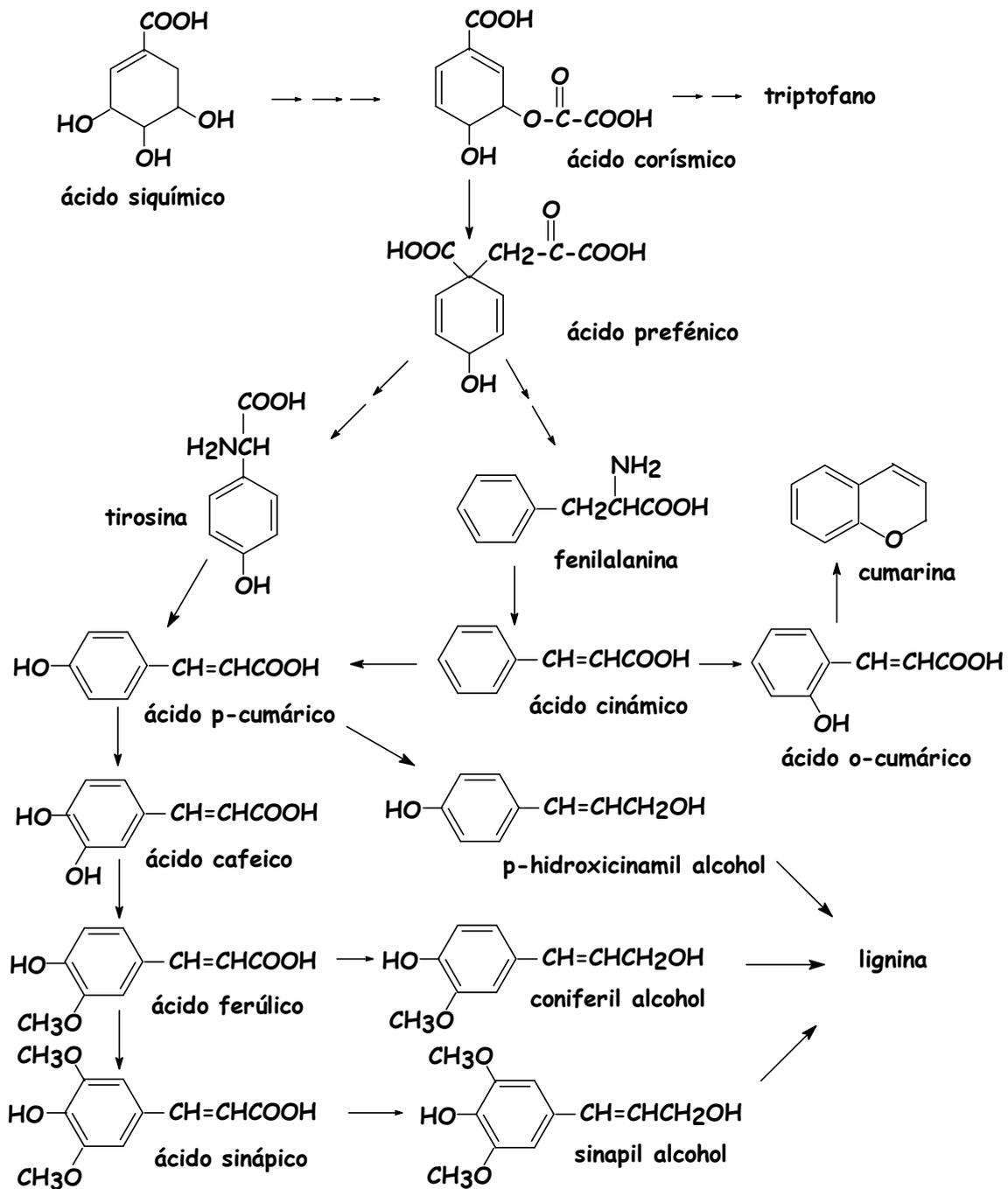


Figura 4.19. Ruta del ácido siquímico. Parte 2 (adaptado de (25) y (26))

Los ácidos fenólicos tienen un anillo aromático hidroxilado y una función ácida en su estructura. Como ejemplo podemos mencionar los ácidos cafeico, ferúlico y cumárico, que se originan en la ruta del ácido siquímico (26) (Fig.

4.19). Estos ácidos se encuentran muchas veces esterificados con hidratos de carbono o con otros fenoles, o formando parte de taninos (26).

La ruta del ácido siquímico comienza con la reacción de la D-eritrosa-4-fosfato con el fosfoenolpiruvato (25) (Figs. 4.18 y 4.19). Por esta ruta se sintetizan también los aminoácidos esenciales (es decir que deben ser incorporados con los alimentos) tirosina, fenilalanina y triptofano, y también la lignina, un polímero aromático que se encuentra en las partes leñosas de las plantas (26) y en los alimentos es uno de los componentes de la fibra dietaria.

Alimentos que contienen ácidos fenólicos

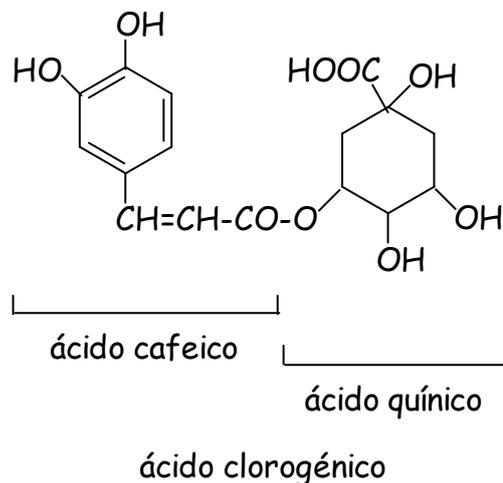


Figura 4.20. Ácido clorogénico (adaptado de (27))

La principal fuente de ácidos fenólicos son los alimentos de origen vegetal, siendo su contenido mayor en las frutas que en las verduras. El contenido de compuestos fenólicos va disminuyendo a medida que la fruta madura, aumenta como consecuencia del estrés o al presentarse una infección por hongos, teniendo una acción protectora contra los patógenos (26). La papa, por ejemplo, contiene varios ácidos fenólicos, el predominante es el ácido clorogénico, pero también tiene ácido cafeico, cinámico, p-cumárico, ferúlico y

sinápico (23). La yerba mate contiene ácido clorogénico y tres isómeros del ácido dicafeolquínico (28) (Fig. 4.21).

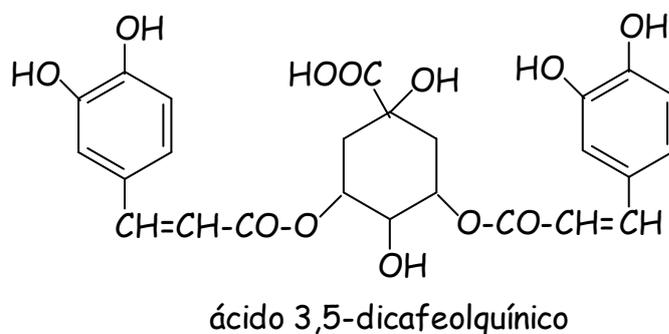


Figura 4.21. Ácido 3,5-dicafeolquínico (adaptado de (28))

Flavonoides

Estructura

La estructura de los flavonoides consta de dos anillos aromáticos unidos por un anillo heterocíclico (17). Se han descrito más de 5000 flavonoides diferentes, y son responsables en gran medida del sabor y color de las frutas y las verduras (23). La mayoría de los flavonoides en las plantas están unidos a azúcares (glicósidos) (23).

Los fitoestrógenos como las isoflavonas presentes en la soja, entre ellos la genisteína, tendrían actividad anticancerígena, actuarían previniendo la oxidación de las lipoproteínas de baja densidad (LDL) productoras de ateromas, y aumentarían la masa ósea (29).

En la Fig. 4.22 podemos ver la estructura de distintos grupos de flavonoides.

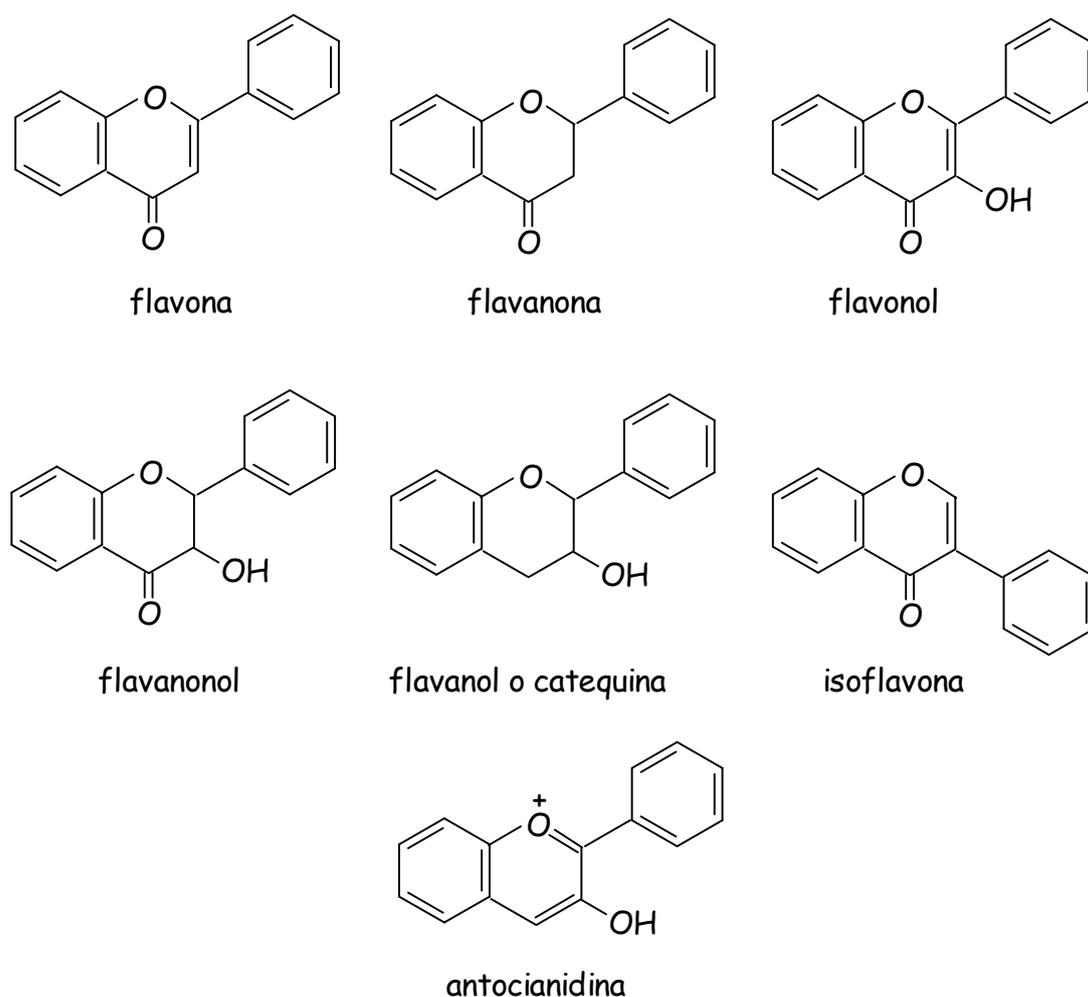


Figura 4.22. Estructura de distintos grupos de flavonoides (adaptado de (24))

Antocianinas: Las antocianinas son glicósidos cuyo aglicón es la antocianidina (Fig. 4.22). Son responsables del color rojo, azul o morado de muchos vegetales, dependiendo del pH, existiendo también formas incoloras (17). A medida que baja el pH se tornan más rojas, lo que explica en parte el color de los vinos tintos: la enocianina, el colorante del vino, es una antocianina, los vinos más ácidos son más rojos, mientras que los menos ácidos son más violáceos. Las antocianinas pueden formar complejos entre sí o con otras moléculas. En el caso de los vinos, el cambio de color de rojo púrpura a un color más pardo con el tiempo se debe a la formación de polímeros entre las antocianinas y los taninos. Si el contenido de taninos es alto, se pueden formar agregados que precipitan (17).

Las antocianinas son bastante inestables, se hidrolizan con facilidad dando antocianidinas, y cuando se oxidan toman un color pardo (18). También influyen en el color la presencia de sales de sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro o estaño (17,18).

Alimentos que contienen flavonoides

Los flavonoides son propios del reino vegetal, los encontramos en frutas, verduras de hoja, raíces, tubérculos, especias, legumbres, té, café, yerba mate, vino tinto, entre otros (24). La yerba mate contiene rutina, un glicósido del flavonol con un disacárido (28).

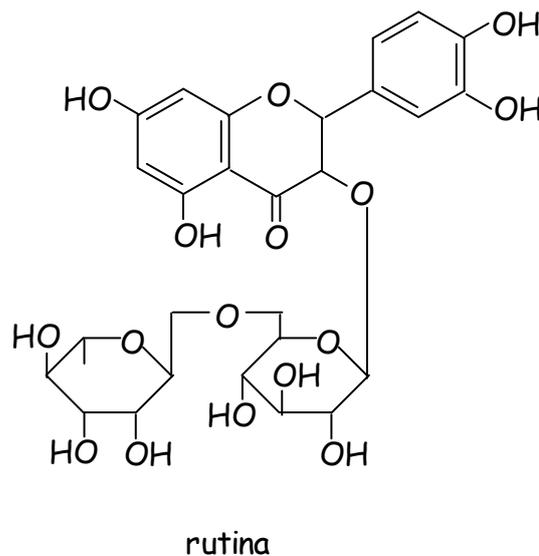


Figura 4.23. Estructura de la rutina (adaptado de (28))

Antocianinas: son responsables del color rojo, azul y púrpura de frutas como uvas, manzanas, arándanos, ciruelas y frutillas (17).

Función

La mayoría de los flavonoides tienen actividad antioxidante (24). Los radicales libres generados en el organismo pueden causar daño en moléculas como ADN, lípidos y proteínas, y se han asociado al riesgo de enfermedades como el cáncer y las enfermedades cardiovasculares. Los antioxidantes prevendrían su formación y se opondrían a su acción (23). Además, muchos flavonoides tienen la capacidad de actuar como quelantes de metales (24). En los alimentos hay diferentes compuestos con capacidad antioxidante: polifenoles, ácido ascórbico, carotenoides, tocoferoles, productos de la reacción de Maillard, etc., muchos de los cuales están incluidos en otras secciones de este libro.

Taninos

Estructura

Los taninos son compuestos fenólicos hidrosolubles, de peso molecular entre 500 y 3000, capaces de precipitar proteínas y alcaloides (18). Se pueden dividir en dos grupos: las proantocianidinas o taninos condensados, que son oligómeros o polímeros de las catequinas (18), y los taninos hidrolizables, constituidos por polímeros complejos derivados del ácido gálico o del ácido elágico, un dímero del ácido gálico (Fig. 4.24) (17). En realidad, ambos grupos son hidrolizables. En su estructura intervienen ácidos carboxílicos, ácidos fenólicos y azúcares. El color de los taninos va del blanco amarillento al marrón claro, y le dan sabor astringente a los alimentos (18).

Las proantocianidinas, también llamadas leucoantocianinas, son incoloras, pero pueden convertirse en antocianinas coloreadas en el procesamiento de alimentos (17,18).

El té debe algunas de sus propiedades a su contenido de taninos. Las hojas frescas tienen alrededor de un 40% de polifenoles en peso seco, principalmente epigalocatequina galato, epigalocatequina y galocatequina. Para

obtener el té verde, se procede a un escaldado con el objeto de minimizar el pardeamiento enzimático. En el té negro se forman flavinas por oxidación y posterior condensación de catequinas y galotaninos. Las flavinas le dan color rojizo al té negro, mientras que el color marrón se debe a un grupo complejo de proantocianidinas poliméricas (26). El té oolong es el té semifermentado (24).

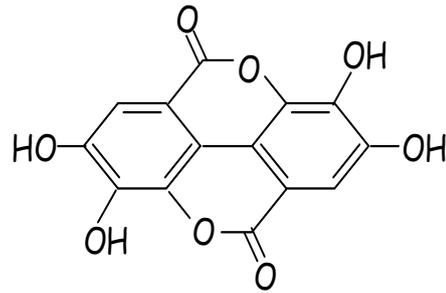
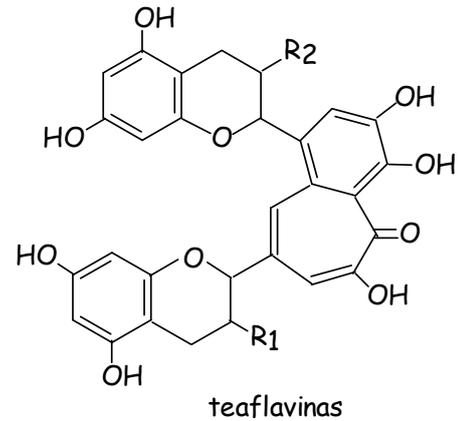
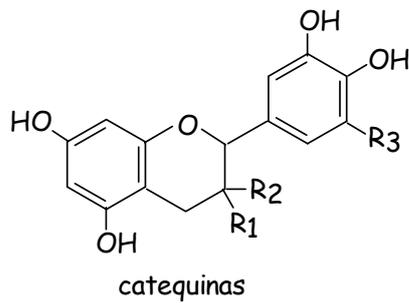


Figura 4.24. Ácido elágico (adaptado de (17))



	R ₁	R ₂	R ₃		R ₁	R ₂
catequina	OH	H	H			
epigalocatequina	H	OH	OH			
epigalocatequina galato	H	galato	OH	teaflavina 3-galato	galato	OH
epicatequina	H	OH	H	teaflavina	OH	OH
epicatequina galato	H	galato	H	teaflavina 3'-galato	OH	galato
				teaflavina 3,3'-digalato	galato	galato

Figura 4,25. Catequinas y teaflavinas (adaptado de (30))

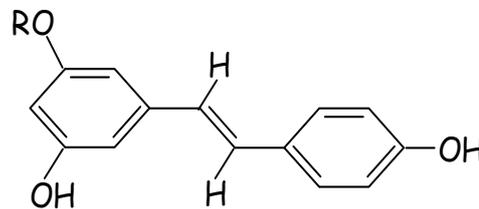
Alimentos que contienen taninos

Encontramos taninos en salvia, menta, vinos y té, contribuyendo a su sabor (17). Dentro de los alimentos que contienen en particular proantocianidinas podemos citar frutas, legumbres, cacao y vino (24).

Función

En los vinos los taninos contribuyen al sabor, y se utilizan como clarificante de los mostos por su propiedad de precipitar proteínas (17). Los taninos participan en reacciones de pardeamiento enzimático en el café y el cacao, y le dan sabor astringente a frutas no maduras, como manzana y pera, y a otros alimentos como el té (17). La astringencia se debe a la precipitación de los taninos con las proteínas de la saliva, que disminuye su poder lubricante (17).

Estilbenos



R: H o glucosa

Figura 4.26. Resveratrol (adaptado de (31))

En el hollejo de la uva (*Vitis vinífera*) se han encontrado compuestos fenólicos como el resveratrol (3,5,4'-trihidroxiestilbeno), en forma trans, o su derivado glucosilado (Fig. 4.26) (24,31). El resveratrol también se encuentra en el vino tinto, en las pasas de uva, en el maní y en las moras negras, y tendría propiedades anticancerígenas, antioxidantes y protegería contra las afecciones cardíacas (24). En las plantas, ejercería un efecto protector contra las enfermedades (24). El estilbeno (la misma fórmula de la Fig. 4.26 pero sin

sustituyentes), es un disruptor endócrino, por lo cual su uso en agricultura está prohibido en varios países.

Curcumina

Es el pigmento principal del rizoma de la planta *Curcuma longa* Linn. El rizoma en polvo se conoce como azafrán de la India, y se utiliza como conservante y colorante de alimentos. Es un poderoso antioxidante y antiinflamatorio, y poseería propiedades anticancerígenas (24).

Gingeroles

Se encuentran en el rizoma del jengibre (*Zingiber officinale*), siendo los principales responsables de su sabor picante. El [6]-gingerol tendría propiedades anticancerígenas (24).

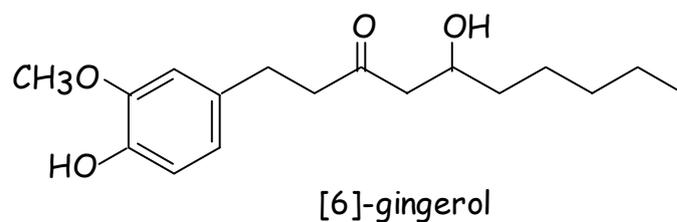
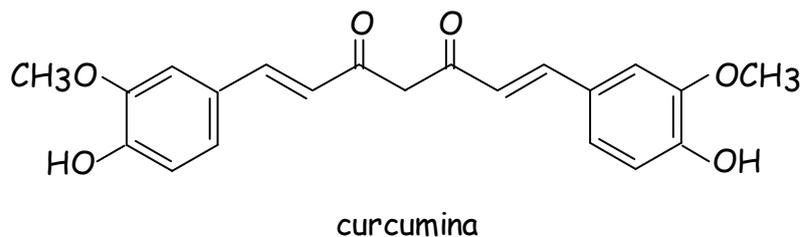


Figura 4.27. Curcumina y gingerol (adaptado de (24))

Estabilidad

Los compuestos fenólicos son muy diversos, y su estabilidad difiere de un grupo a otro. Por esta razón, mencionaremos en cada caso, cuáles son los grupos más susceptibles o más estables.

Pardeamiento enzimático

Sustratos: Los sustratos son mono, di o polifenoles, aunque no todos pueden ser sustratos para el pardeamiento enzimático. De hecho, algunos son inhibidores de las enzimas que catalizan estas reacciones (19,27).

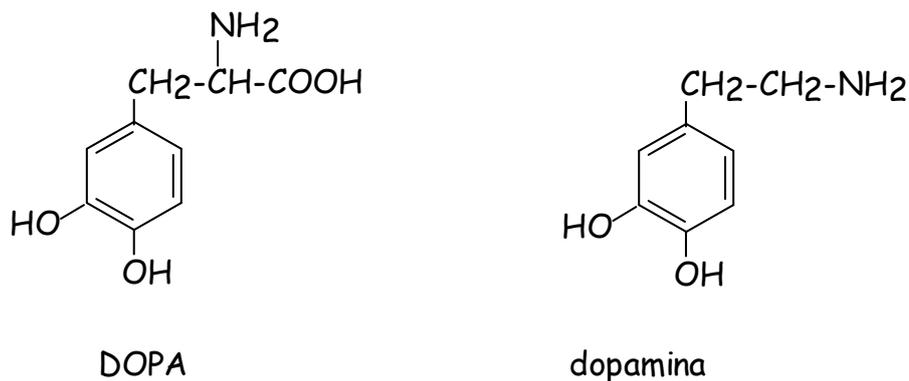


Figura 4.28. Estructura de la 3,4-dihidroxifenilamina (DOPA) y de la dopamina (adaptado de (27))

Entre los sustratos podemos mencionar el catecol (o-difenol), la tirosina, la 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA), que se formaría junto con la dopaquinona a partir de tirosina en algunos mamíferos (27), la dopamina (3,4-dihidroxifeniletilamina) (Fig. 4.28), que es el sustrato más importante en el pardeamiento de las bananas (27), algunos ácidos fenólicos, como el ácido gálico, el cafeico y el clorogénico (19).

Reacciones:

Los dos primeros pasos de estas reacciones son catalizados por enzimas, y consisten en la oxidación de monofenoles a o-difenoles, seguida por la oxidación de estos últimos a quinonas. El tercer paso es químico, y consiste en una condensación que puede involucrar aminas y proteínas (ver página 52, Fig. 1.23), dando polímeros de color marrón rojizo llamados melaninas (19).

Las enzimas y los sustratos se encuentran en compartimientos celulares separados: las enzimas están fundamentalmente en plástidos (cloroplastos y cromoplastos) y pueden estar complejadas con un inhibidor como el oxalato, y los sustratos se encuentran en otros compartimientos celulares, como vacuolas, o en otras células. Cuando hay ruptura de tejidos se ponen en contacto enzimas con sustratos, y se activan las enzimas, dando lugar al pardeamiento (19).

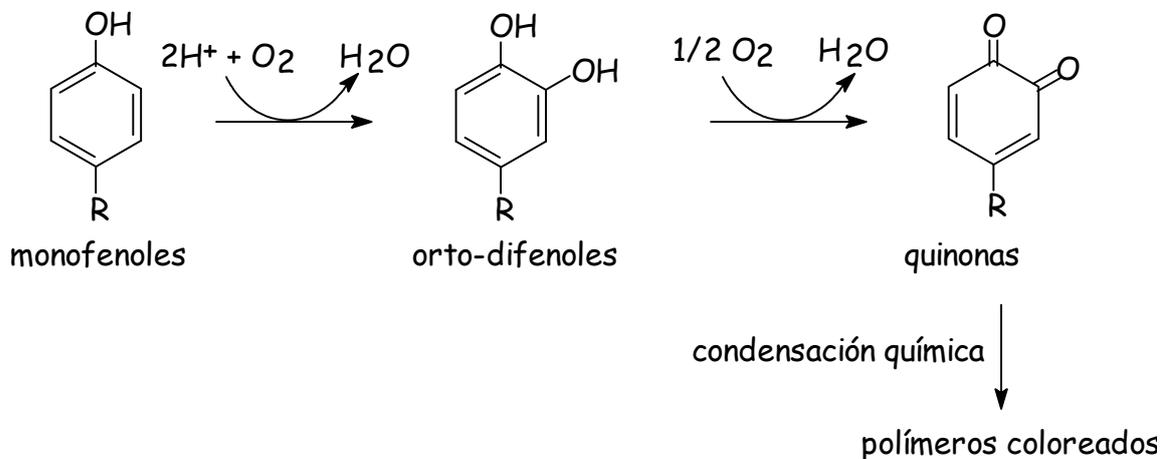


Figura 4.29. Pardeamiento enzimático (adaptado de (27))

Enzimas que intervienen en estas reacciones: Las enzimas que intervienen en el pardeamiento enzimático se agrupan bajo diferentes nombres, como fenolasa, fenoloxidasa, polifenoloxidasa, tirosinasa, catecolasa y cresolasa (19). Como el p-cresol es representativo de los monofenoles, el primer paso de

estas reacciones se denomina actividad cresolasa. El o-difenol más simple es el catecol, así que el segundo paso se denomina actividad catecolasa, aunque también se llama a las enzimas que catalizan la segunda etapa polifenoloxidasa, entre otros nombres (19,27). Las enzimas que catalizan ambos pasos se suelen llamar tirosinasa (19).

Estas enzimas son de distinto origen, y existen isoenzimas. Se encuentran en microorganismos, vegetales y animales. En los seres humanos producen la pigmentación de la piel, y en algunos crustáceos como las gambas producen un defecto llamado mancha negra. En las plantas actuarían como defensa contra el ataque de microorganismos (19). En alimentos adquieren importancia en vegetales, tanto en frutas como en verduras.

En el centro activo contienen dos átomos de cobre, pudiendo estar como Cu (I) o Cu (II) (19,27). El pH óptimo en vegetales está en el rango 4-7 (19), particularmente entre 6 y 6,5 (27). El rango de temperatura óptima es entre 30 y 50°C. La estabilidad frente a la temperatura es bastante alta: su vida media a temperaturas entre 55 y 80°C es de varios minutos, según el origen de la enzima (19). Esto hay que tenerlo en cuenta en el procesado, ya que durante los tratamientos térmicos se pueden romper tejidos y poner en contacto enzimas con sustratos, favoreciendo el pardeamiento (19).

Consecuencias: en algunos casos el pardeamiento enzimático es deseable, como en las pasas de uva, el té negro, el café, la sidra, los dátiles y el cacao (27,32).

Sin embargo, la mayoría de las veces es indeseable, por lo que se trata de evitar. El pardeamiento enzimático produce el color característico que aparece en ciertas frutas y verduras cuando se daña el tejido por golpe, por pelado o por corte, como por ejemplo en la manzana, pera, durazno, palta, banana, papa y champiñones (27).

Cómo evitarlo:

Hay muchas maneras de evitar o retardar el pardeamiento enzimático. Veremos algunas:

Inactivación de enzimas por calor: En algunos casos se somete a la fruta o verdura a un tratamiento térmico (escaldado) para inhibir las enzimas que producen pardeamiento antes de congelarla o deshidratarla, ya que estos procesos dañan los tejidos favoreciendo el pardeamiento (27). Como control del proceso de escaldado se mide la actividad de peroxidasa. Estas enzimas se encuentran entre las más estables al calor de los tejidos vegetales, por lo que si perdieron actividad, las otras enzimas que pueden provocar deterioro estarán inactivas (19).

Evitar el contacto con oxígeno: Si bien el oxígeno favorece el pardeamiento enzimático, en los vegetales que se van a almacenar conservando su actividad fisiológica se debe evitar la anaerobiosis, que provoca cambios indeseados (19). Si se quiere evitar por ejemplo el pardeamiento de papas cortadas antes de la fritura se pueden sumergir en agua ligeramente salada. Las frutas que se van a congelar suelen recubrirse con jarabe de azúcar (19).

Disminución de pH: En este caso se aprovecha el rango de pH en el que actúan estas enzimas. Se puede acidificar una ensalada de frutas con jugo de limón para evitar el pardeamiento. Se utilizan también ácido cítrico, málico y fosfórico (19).

Agregado de compuestos reductores: Los reductores transforman las o-quinonas en difenoles, retardando o inhibiendo el pardeamiento. Entre los reductores que se utilizan para este fin están el ácido ascórbico, la cisteína y los sulfitos. Estos compuestos actuarían además inhibiendo la enzima (19).

Otras modificaciones enzimáticas

Antocianinas: Las antocianinas pierden su color por la acción de enzimas como las glucosidasas, que separan los azúcares del aglicón (17).

Tratamientos físicos

Se han realizado numerosos estudios acerca de la posible pérdida de compuestos fenólicos y actividad antioxidante debido al procesamiento y almacenamiento de vegetales. Mencionaremos los resultados de algunos de ellos.

Almacenamiento: Muchos vegetales, entre ellos espárragos, apio, maíz, coliflor, ajo, lechuga, cebolla, pimiento y espinaca, mantienen su poder antioxidante después de una semana en la heladera. Durante la vida media de vegetales congelados (8 meses) o en lata (18 meses) algunos pierden parte de su actividad antioxidante, siendo la pérdida mayor en los vegetales en lata (33).

Lixiviación: Las antocianinas se pierden por solubilización, ya que son solubles en agua (17).

Tratamientos térmicos: Los compuestos fenólicos, y en particular los flavonoides, serían relativamente estables frente a la cocción por hervido, manteniéndose también la actividad antioxidante, en alimentos como pimientos, calabaza, arvejas, puerro, espinaca, brócoli, ajo y cebolla (34-37). Por otra parte, en ensayos realizados en papas, cocinadas por hervido, microondas o al horno, se observaron importantes pérdidas de compuestos fenólicos, flavonoides, flavonoles, antocianinas, luteína y actividad antioxidante. Las menores pérdidas fueron por hervido (23).

Las antocianinas, por su parte, se degradan por calor. La degradación es menor, como ocurre con las vitaminas, cuando se emplean tratamientos de alta temperatura-corto tiempo (17).

Los gingeroles son sensibles a la deshidratación y al procesado térmico (24).

Luz: La luz favorece la degradación de las antocianinas (18).

Agentes químicos

pH: Las antocianinas son muy sensibles a los cambios de pH: cuando el pH cambia, cambia el color, muchas veces en forma reversible, actuando como indicadores de pH. Son más estables a pH ácido (18).

Actividad acuosa: Las antocianinas son más estables a actividades acuosas entre 0,63 y 0,79 (18).

Oxígeno: Las antocianinas, al tener dobles enlaces, son inestables en presencia de oxígeno. Se recomienda envasar el vino o las frutas llenando bien la botella o los frascos o en atmósferas sin oxígeno (17,18).

Metales: Ya mencionamos que las antocianinas cambian de color en presencia de sales de algunos metales, con los que forman complejos (18).

Los taninos y las antocianinas reaccionan con el Fe (III) en el vino, fundamentalmente el vino tinto, que es más rico en taninos, dando un precipitado de color azul, llamado “cassé” férrico, una de las enfermedades del vino. Para que esto ocurra el Fe(II) debe oxidarse a Fe (III), usualmente sucede cuando el vino queda expuesto al aire (38).

Azúcares: Los azúcares en altas concentraciones, como en las conservas de fruta, tienen un efecto estabilizador sobre las antocianinas, probablemente por disminuir la actividad acuosa (18).

Proteínas: Los flavonoides se unen a proteínas, y esto provoca una disminución de su poder antioxidante. Es lo que ocurre con los flavonoides del té al agregarle leche. Los flavonoides del té que muestran el mayor grado de

enmascaramiento con la β -caseína de la leche son la epigallocatequina galato y el ácido gálico (39).

Sulfitos: El sulfito puede producir la decoloración de las antocianinas, ya que se producen los derivados sulfónicos en posiciones 2 o 4, que son incoloros (17). Se cree que en el vino las antocianinas sufren una autocondensación a través de uniones covalentes que involucran al C4, que hace que su color sea más estable, aumentando también su estabilidad frente al SO₂ (18).

Compuestos azufrados e indoles

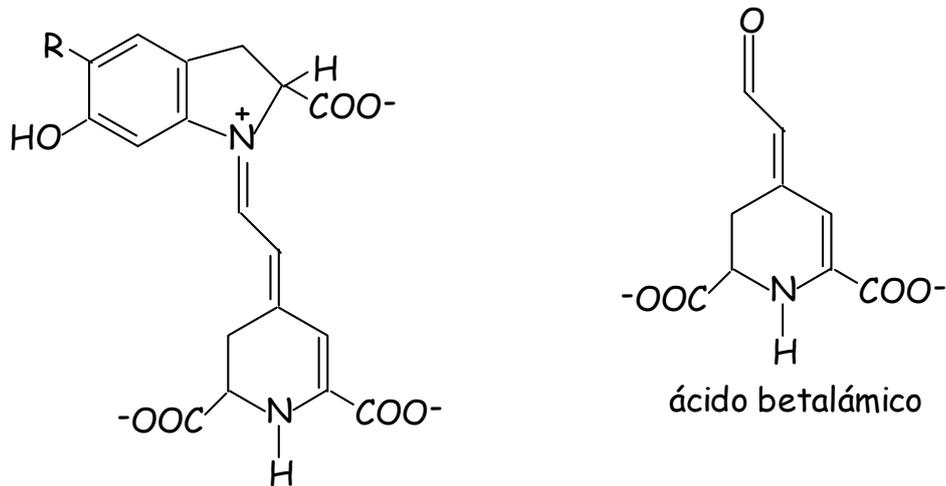
Las verduras del género *Allium*, como el ajo y la cebolla, contienen sulfuros con propiedades beneficiosas para la salud: disminuirían el colesterol total, el colesterol LDL y los triglicéridos, y además tendrían propiedades antitumorales (24). La alicina sería el principal de estos compuestos, y se forma en el ajo picado o machacado por acción enzimática (24).

Los glucosinolatos, un grupo de glucósidos azufrados presentes en las crucíferas, son los precursores de isotiocianatos e indoles, que se forman durante la masticación por acción enzimática. Estos compuestos tendrían un efecto protector contra el cáncer (24).

Betalainas

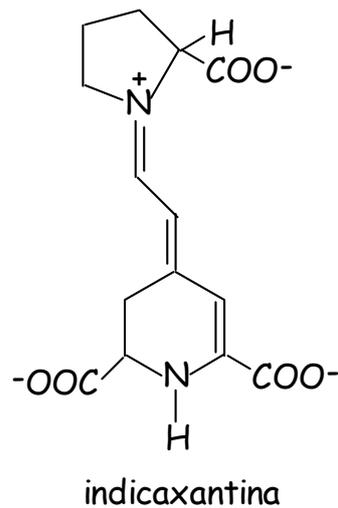
Estructura

Las betalainas son pigmentos de colores similares a las antocianinas; las plantas pueden tener uno u otro grupo de pigmentos, pero no ambos (18).



R= OH betanidina
R= glucosa betanina
R= ácido 2'-glucurónico- glucosa amarantina

BETACIANINAS



BETAXANTINAS

Figura 4.29. Estructura de las betalainas (adaptado de (18))

Se dividen en dos clases: betacianinas (color rojo) y betaxantinas (color amarillo) (17). Su estructura deriva de la condensación de una amina primaria o secundaria con el ácido betalámico. Están en las vacuolas de las células vegetales y son solubles en agua (18).

Alimentos que contienen betalaínas

Entre los alimentos que contienen betalaínas están la remolacha roja y el amaranto (18). En la remolacha roja encontramos principalmente betanina e isobetanina, mientras que en el amaranto hay principalmente amarantina e isoamarantina (18).

Estabilidad

Las betaxantinas se degradan más rápido que las betacianinas (17), pero se sabe más acerca de la degradación de estas últimas (18).

Tratamientos físicos

Tratamientos térmicos: La betanina se degrada por calentamiento, especialmente en medio ácido, dando ácido betalámico y ciclodopa-5-O-glucósido. Esta degradación es reversible, recuperándose parcialmente el pigmento luego del tratamiento térmico (18).

Luz: La luz aumenta la velocidad de degradación de las betalaínas (18).

Agentes químicos

pH: A diferencia de las antocianinas, la betanina no cambia de color en el rango de pH de 4 a 7 (18). A pH menor a 3,0 adquiere un color violeta, menos intenso, mientras que a pH superior a 7,0 el color es más azul (17).

Actividad acuosa: La betanina es muy estable en sistemas sin agua disponible, por lo que se recomienda para la remolacha en polvo una actividad acuosa de 0,12 (18).

Oxígeno: La betanina es sensible al oxígeno, oxidándose por un mecanismo no mediado por radicales libres, actuando como antioxidante (18). Los iones de metales como hierro y cobre aceleran la oxidación por el oxígeno (17).

Sulfitos: Los sulfitos aceleran la pérdida de color de la betanina (18).

Hemopigmentos

Estructura

Son proteínas globulares, solubles en agua y en soluciones salinas diluidas. Están formadas por un grupo hemo, porfirínico, responsable del color, unido a una proteína, la globina (18). La porfirina tiene un átomo de hierro en el centro, con seis sitios de coordinación, cuatro de los cuales están ocupados por átomos de nitrógeno del anillo de porfirina, el quinto está unido a un residuo de histidina de la globina, y el sexto está disponible para unir distintos ligandos (17,18). La mioglobina es un monómero, mientras que la hemoglobina es un tetrámero, formado por cuatro globinas, cada una unida a un grupo hemo (18).

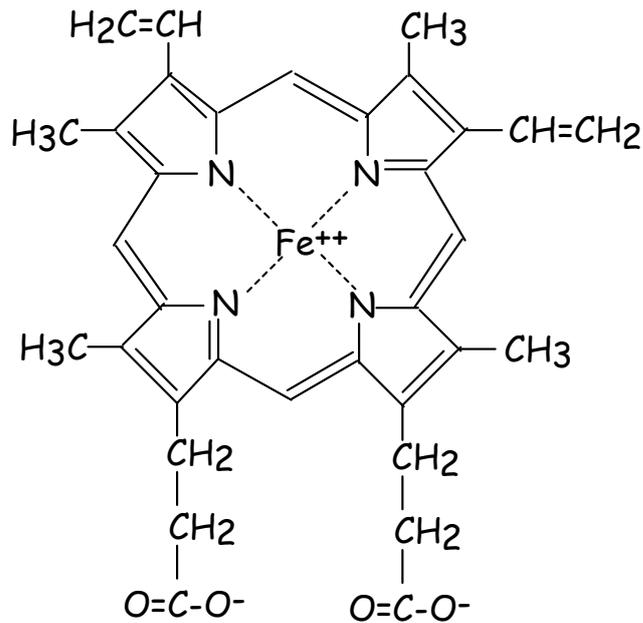


Figura 4.30. Estructura del grupo hemo (adaptado de (18))

Alimentos que contienen hemopigmentos

Los hemopigmentos, la hemoglobina y la mioglobina, se encuentran en la carne, es decir, en alimentos de origen animal. La hemoglobina, pigmento de la sangre que transporta oxígeno a los tejidos, se encuentra en muy pequeña cantidad en la carne en comparación con la mioglobina, ya que la mayor parte de la hemoglobina se elimina durante el sacrificio y sangrado de los animales (18). La mioglobina se encuentra en el tejido muscular, donde recibe y almacena el oxígeno transportado por la hemoglobina (18).

El tipo de músculo, la especie, sexo, edad y actividad física influyen en el contenido de mioglobina: así, la carne de ternera es más clara que la de vaca (18,40).

Estabilidad y color

El color de la carne depende en gran medida de la mioglobina. Ésta, a su vez, adquiere diferentes colores de acuerdo al estado de oxidación del hierro, al ligando unido al grupo hemo en la sexta posición, y al estado en que se encuentre la globina (18).

Así, tenemos varias formas de mioglobina:

Carne fresca:

Mioglobina o desoximioglobina: Fe (II)

Ligando unido al grupo hemo: ninguno

Estado de la globina: nativo

Color: rojo púrpura

Oximioglobina: Fe (II)

Ligando unido al grupo hemo: O₂

Estado de la globina: nativo

Color: rojo brillante

Metamioglobina: Fe (III)

Ligando unido al grupo hemo: agua

Estado de la globina: nativo

Color: pardo

La carne fresca tiene distintas proporciones de estos tres pigmentos, que se pueden interconvertir, dependiendo de la presión parcial de oxígeno. A altas presiones de oxígeno tenemos la oximioglobina rojo brillante de la superficie de la carne fresca, a bajas presiones de oxígeno tenemos la mioglobina rojo púrpura del interior. El pasaje a metamioglobina se puede producir por autooxidación, ocurre más rápidamente a partir de desoximioglobina que de oximioglobina, se acelera a pH bajo y con trazas de metales, y se puede minimizar conservando la carne al vacío (18,40).

Tratamientos térmicos:

La cocción de la carne desnaturaliza la globina, que habitualmente se separa del grupo hemo, favoreciéndose la oxidación del Fe (II) a Fe (III). Se forman así el ferrohemocromo, de color rojo mate, y el ferrihemocromo, de color pardo, con Fe(II) o Fe(III), respectivamente (17,18,40).

La mioglobina en presencia de monóxido de carbono forma carboximioglobina, de color rojo. Esto ocurre en algunas carnes cocinadas al horno, cuando no hay un contenido suficiente de oxígeno para la combustión, por lo que se forma CO (40).

Ferrohemocromo: Fe (II)

Estado de la globina: desnaturalizado

Color: rojo mate

Ferrihemocromo: Fe (III)

Estado de la globina: desnaturalizado

Color: pardo

Carboximioglobina:

Ligando unido al grupo hemo: CO

Color: rojo

Carne curada:

En el curado de la carne suelen agregarse nitratos y nitritos para inhibir el desarrollo del *Clostridium botulinum*, mejorar el sabor y el color (18). La reacción entre el óxido nítrico y la mioglobina produce nitrosomioglobina, de color rojo, y si se somete a un tratamiento térmico se produce nitrosohemocromo, de color rosa, muy estable. El agregado de compuestos reductores como el ascorbato, favorece la conversión de nitritos en óxido nítrico en lugar de anhídrido nitroso, que conduce a la formación de nitrosaminas, como vimos anteriormente (Págs. 168 y 175).

Nitrosomioglobina:

Ligando unido al grupo hemo: NO

Estado de la globina: nativo

Color: rojo

Nitrosohemocromo:

Ligando unido al grupo hemo: NO

Estado de la globina: desnaturalizado

Color: rosa

Ácido sulfhídrico y peróxido de hidrógeno:

En presencia de oxígeno y ácido sulfhídrico, que puede formarse por desarrollo microbiano, se puede producir sulfomioglobina, de color verde, y en presencia de peróxido de hidrógeno, que también podría formarse por desarrollo microbiano, se forma colemioglobina, también de color verde. En ambos casos un doble enlace del grupo hemo está saturado (18).

Bibliografía

- 1) Badui Dergal, S. (2006). Vitaminas y nutrientes inorgánicos. En Química de los alimentos, cap 6, págs. 363-400. 4ta edición. Editado por S. Badui Dergal. Pearson Educación, México.
- 2) Gregory III, J.F. (2010) Vitaminas. En Química de los alimentos, cap. 7, 3ra. Edición, págs. 437-520. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 3) Alimentos de régimen o dietéticos. Código Alimentario Argentino (2012). Cap. 17, Artículo 1363. ANMAT.

- 4) López, L.B.; Suárez, M.M. (2005). Vitaminas liposolubles. En Fundamentos de nutrición normal, cap. 8, págs. 147-185. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.
- 5) Lehninger, A.L. (1978). Vitaminas y coenzimas. En Bioquímica, 2da edición, cap. 13, Págs. 341-367. Ediciones Omega, Barcelona.
- 6) Frankel, E.N. (1998). Antioxidants. En Lipid oxidation, cap. 8, págs. 129-160. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 7) López, L.B.; Suárez, M.M. (2005). Vitaminas hidrosolubles. En Fundamentos de nutrición normal, cap. 9, págs. 186-241. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.
- 8) Yang, P.-F.; Pratt, D.E. (1984). Antithiamin activity of polyphenolic antioxidants. J. Food Science 49:489-492.
- 9) ANMAT (2005). Control del enriquecimiento de la harina de trigo con hierro y vitaminas. Disposición 2280/2005.
- 10) Ramallo, L. A.; Schmalko, M. E.; Känzig, R. G. (1998). Variación de la Concentración de Ácido Ascórbico (Vitamina C) en el procesamiento de la Yerba Mate. Revista de Ciencia y Tecnología. N°1. Fac. de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, UNaM.
- 11) Miglio, C.; Chiavaro, E.; Visconti, A.; Fogliano, V.; Pellegrini, N. (2008). Effects of different cooking methods on nutritional and physicochemical characteristics of selected vegetables. Journal of Agricultural and Food Chemistry 56:139-147.
- 12) Belitz, H.D.; Grosch, W. (1997). Cereales y productos derivados. En Química de los alimentos, 2da edición, cap. 15, págs. 537-584. Editorial Acribia, Zaragoza.
- 13) Holdsworth, S.D. (1985). Optimisation of thermal processing – A review. J. Food Engineering 4:89-116.
- 14) Miller, D.D. (2010) Minerales. En Química de los alimentos, cap. 8, 3ra. Edición, págs. 521-569. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 15) López, L.B.; Suárez, M.M. (2005). Elementos minerales. En Fundamentos de nutrición normal, cap. 10, págs. 242-264. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.
- 16) López, L.B.; Suárez, M.M. (2005). Definición de conceptos relacionados con la nutrición. En Fundamentos de nutrición normal, cap. 2, págs. 12-23. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.

- 17) Guerrero Legarreta, I.; López Hernández, E.; Armenta López, R.E. (2006). Pigmentos. En *Química de los alimentos*, cap 7, págs. 401-444. 4ta edición. Editado por S. Badui Dergal. Pearson Educación, México.
- 18) Schwartz, S.J.; von Elbe, J.H.; Giusti, M.M. (2010). Colorantes. En *Química de los alimentos*, cap. 9, 3ra. Edición, págs. 571-636. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 19) Parkin, K.L. (2010). Enzimas. En *Química de los alimentos*, cap. 6, 3ra. Edición, págs. 327-433. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- 20) Lehninger, A.L. (1978). Transporte electrónico y fosforilación fotosintéticos. En *Bioquímica*, 2da edición, cap. 22, Págs. 599-633. Ediciones Omega, Barcelona.
- 21) Cheftel, J.C.; Cheftel, H. (1976). Los principales sistemas bioquímicos alimentarios – Comportamiento durante los tratamientos. En *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*, vol. I, cap. II, págs. 41-235. Editorial Acribia, Zaragoza.
- 22) Frankel, E.N. (1998). Photooxidation of unsaturated fats. En *Lipid oxidation*, cap. 3, págs. 43-54. The oily Press, Dundee, Escocia.
- 23) Perla, V.; Holm, D.G.; Jayanty, S.S. (1012). Effects of cooking methods on polyphenols, pigments and antioxidant activity in potato tubers. *LWT – Food Science and Technology* 45: 161-171.
- 24) Ho, C.-T.; Rafi, M.M.; Ghai, G. (2010). Sustancias bioactivas: Nutracéuticas y tóxicas. En *Química de los alimentos*, cap. 12, 3ra. Edición, págs. 747-775. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza.
- 25) Lehninger, A.L. (1978). Biosíntesis de los aminoácidos y de algunos derivados; metabolismo del nitrógeno inorgánico. En *Bioquímica*, 2da edición, cap. 25, Págs. 705-738. Ediciones Omega, Barcelona.
- 26) Brecht, J.K.; Ritenour, M.A.; Haard, N.F.; Chism, G.W. (2010). Fisiología post-cosecha de los productos vegetales. En *Química de los alimentos*, cap. 17, 3ra. Edición, págs. 973-1049. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza.
- 27) Cheftel, J.C.; Cheftel, H. (1976). Agentes y mecanismos de deterioro de los alimentos. En *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*, vol. I, cap. III, págs. 237-318. Editorial Acribia (Zaragoza).

- 28) Heck, C.I.; Schmalko, M.; González de Mejía, E. (2008). Effect of growing and drying conditions on the phenolic composition of mate teas (*Ilex paraguariensis*). *J. Agric Food Chem.* 56:8394-8403.
- 29) Newell-McGloughlin, M. (2010). Impacto de la biotecnología en la calidad y en el suministro de alimentos. En *Química de los alimentos*, cap. 18, 3ra. Edición, págs. 1051-1103. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza.
- 30) Matsubara, S.; Rodriguez-Amaya, D.B. (2006). Catechin and theaflavin levels of teas commercialized in Brazil, *Food Science and Technology (Campinas)* 26: 401-407.
- 31) Cheynier, V.; Moutounet, M.; Sarni-Manchado, P. (2003), Los compuestos fenólicos. En *Enología: fundamentos científicos y tecnológicos*. 2da edición, Cap. 4. Págs. 114-136. Coordinador: Claude Flanzy. A Madrid Vicente Ediciones y Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- 32) Badui Dergal, S. (2006). Enzimas. En *Química de los alimentos*, cap.5, págs. 301-362. 4ta edición. Editado por S. Badui Dergal. Pearson Educación, México.
- 33) Murcia, M.A.; Jiménez, A.M.; Martínez-Tomé, M. (2009). Vegetables antioxidant losses during industrial processing and refrigerated storage. *Food Research International* 42:1046-1052.
- 34) Turkmen, N.; Sari, F.; Sedat Velioglu, Y. (2005). The effect of cooking methods on total phenolics and antioxidant activity of selected green vegetables. *Food Chemistry* 93:713-718.
- 35) Gorinstein, S.; Jastrzebski, Z.; Leontowicz, H.; Leontowicz, M.; Namiesnik, J.; Najman, K.; Park, Y.-S.; Heo, B.-G.; Cho, J.-Y.; Bae, J.-H. (2009). Comparative control of the bioactivity of some frequently consumed vegetables subjected to different processing conditions. *Food Control*, 20:407-413.
- 36) Im, M.H.; Park, Y.-S.; Leontowicz, H.; Leontowicz, M.; Namiesnik, J.; Ham, K.-S.; Kang, S.-G.; Najman, K.; Gorinstein, S. (2011). The thermostability, bioactive compounds and antioxidant activity of some vegetable subjected to different durations of boiling: Investigation in vitro. *LWT – Food Science and Technology* 44: 92-99.
- 37) Ewald, C.; Fjelkner-Modig, S.; Johansson, K.; Sjöholm, I.; Akesson, B. (1999) Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. *Food Chemistry* 64:231-235.

38) Jackson, R.S. (2008). Postfermentation treatments and related topics. En Wine Sciences. Principles and applications, 3ra edición, cap. 8. Págs. 418-519, Elsevier, Academic Press, San Diego.

39) Arts, M.J.T.J.; Haenen, G.R.M.M.; Wilms, L.C.; Beetstra, S.A.J.N.; Heijnen, C.G.M.; Voss, H.-P.; Bast, A. (2002). Interactions between flavonoids and proteins: effect on the total antioxidant capacity. J. Agric. Food Chem. 50: 1184-1187.

40) Cheftel, J.C.; Cuq, J.L.; Lorient, D. (1989). Los principales sistemas proteicos alimenticios. En Proteínas alimentarias, cap. 6, págs. 141-275. Editorial Acribia, Zaragoza.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

Acetal, 105
ácido
 ascórbico, 37,44, 60, 96, 160, 165, 166
 cisteico, 26, 54
 cítrico, 16, 95, 96, 198
 ferúlico, 186
 fítico, 177
 fólico, 158, 159, 160, 161, 167, 171
 galacturónico, 119, 120, 133
 linoleico, 66, 82, 83, 84
 linolénico, 66, 87
 oleico, 81, 82, 83, 84
 pantoténico, 154, 155, 156
 retinoico, 137, 140
 siquímico, 185, 186, 187
acrilamida, 46, 47, 48, 49, 50, 51
actividad acuosa, 38, 47, 90, 91, 122, 139, 140, 145, 149, 151, 158, 166, 167, 172, 174, 175, 181, 200, 204
aflatoxina, 34, 53
agar, 120, 121
almidón, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 120, 125, 133
amilasa, 109, 123
amilograma, 116
amilopectina, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 123
amilosa, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 123
aminoácidos, 12, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 35, 37, 41, 43, 44, 48, 49, 51, 53, 54, 59, 60, 61
antioxidantes, 44, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 136, 181, 191, 193
antocianidina, 189, 190, 191, 192, 193
antocianinas, 189, 190, 191, 199, 200, 201, 202, 204
arabinosa, 118, 119, 200

aroma, 17, 27, 34, 35, 37, 41, 42, 74, 76, 99, 101, 127, 129, 130
astringencia, 193
autooxidación, 76, 81, 82, 83, 86, 87, 89, 96, 97
avidina, 169
azafrán, 178, 194

B

Bacterias, 20, 118, 182
base de Schiff, 38, 39, 43, 44, 51, 58
betacianinas, 203
betaxantina, 203
BHA, 93, 94
BHT, 93, 94
biodisponibilidad, 177
biotina, 168, 169, 171
birrefringencia, 113
bromelina, 21

C

cacao, 47, 75, 193, 197
cadaverina, 20
cafeico, 51, 149, 186, 187, 195
calcio, 16, 119, 143, 155, 176, 177, 178, 190
calorimetría diferencial de barrido, 113, 117, 118
cáncer, 27, 140, 152, 161, 191, 201
cancerígeno, 18, 25, 27, 46, 60, 161
canola, 87, 146
capacidad de retención de agua, 17
capacidad emulsificante, 13, 21
caramelización, 37, 129, 130, 178
caramelo, 108, 131
carboximetilcelulosa, 17
carne, 21, 23, 24, 27, 29, 31, 35, 60, 61, 68, 145, 148, 149, 151, 153, 155, 157, 163, 170, 175, 205, 206, 207

carotenoides, 136, 137, 138, 139, 170, 173, 174, 178, 179, 180, 181, 182, 191
caroteno, 97, 137, 138, 139, 140, 178, 179, 181
carragenanos, 120, 121, 122
caseína, 16, 201
catepsinas, 21
celulosa, 104, 118, 119, 121
cera, 66
cereales, 46, 47, 148, 149, 151, 153, 155, 157, 160, 171, 177, 178
cetal, 105
chocolate, 47, 72, 131
cítricos, 180
clarificante, 193
cloro, 81
clorofila, 78, 91, 97, 182, 183, 184
clorofilasa, 183
cloroplasto, 138, 196
Clostridium botulinum, 59, 207
cobre, 91, 156, 176, 197, 204
colágeno, 16, 31, 57, 167
colecalfiferol, 141, 142
colesterol, 67, 68, 69, 141, 201
colina, 67
colorante, 17, 178, 189, 194
conformación, 13, 15
cristalización, 69, 70, 71, 107, 115
crucíferas, 201
cruz de malta, 109
curcumina, 194

D

degradación de Strecker, 40, 41, 167
dehidroalanina, 30, 33, 53
degomado, 67
deshidratación, 15, 38, 40, 125, 127, 128, 130, 199
desnaturalización, 13, 14, 15
desodorización, 87, 88, 95, 97
desoxiazúcares, 120
dextrina, 123
difracción de rayos X, 110, 112, 113
dióxido de azufre, 45, 58
dulce de leche, 37, 42, 131

E

EDTA, 95, 96, 177, 181
Emulsificante, 12, 67, 73, 109, 120
Emulsiones, 66, 69, 73, 89, 96, 168
Endoenzima, 123
energía de activación, 38, 69, 71, 173
enolización, 40, 106, 125, 126, 128
enzima, 16, 20, 21, 44, 55, 74, 92, 117, 123, 124, 132, 133, 152, 158, 163, 165, 167, 169, 170, 172, 183, 195, 196, 197, 198, 199
ergocalciferol, 141
escaldado, 16, 139, 160, 170, 172, 183, 192, 198
escorbuto, 167
espumante, 12, 13, 17, 21
esteroles, 67, 68
exoenzima, 123

F

Fehling, 127
feofitina, 183, 184
feofóbido, 183
fibra, 118, 119, 120, 121, 122, 177, 187
filoquinona, 145, 146
fitosteroles, 67, 68, 141
flavanonas, 189
flavonas, 189
flavonol, 189
flavonoides, 184, 188, 189, 190, 191, 200
folatos, 159, 160, 161, 168
fosfolipasa, 67
fosfolípidos, 66, 67, 117
fósforo, 143, 176
fotosíntesis, 182, 183
fotooxidación, 53, 97
fritura, 66, 74, 85, 97, 99, 100, 101, 165, 181, 198
fructosa, 38, 48, 104, 125, 127
furfural, 40, 127, 130

G

galactosa, 106, 118, 119, 120, 121
gelatina, 181
gelatinización, 109, 111, 113, 114, 116, 117
gelificación, 15, 17
gelificante, 12, 21, 23, 120
glucosa, 38, 46, 48, 104, 109, 118, 119, 120, 125, 128, 132
glucósidos, 201
glucosinolato, 201
glutación, 168
gluten, 14, 55, 168
gluteninas, 168
glicerol, 67, 68, 69, 75, 89, 99
goma, 118, 120, 121, 122

H

hemiacetal, 105
hemicelulosa, 104, 118, 119, 121
hemicetal, 105
hemoglobina, 46, 204, 205
hidrocoloide, 104, 120
hidrogenación, 75
hidroperóxidos, 34, 35, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 87, 90, 93, 95, 97, 100, 101
hierro, 91, 139, 140, 152, 160, 166, 171, 176, 177, 184, 190, 204, 205, 206, 207
histamina, 19
homocisteína, 161, 163
hongos, 187
huevo, 14, 15, 138, 151, 153, 155, 163, 169

I

Inhibidores, 16, 45, 57, 195
Inulina, 104
Isoflavonas, 188
Isomerización, 18, 23, 24, 101, 125, 126, 127, 130, 139, 180, 181

L

lactosa, 12, 38, 39, 104, 107

lantionina, 31, 33
leche, 12, 21, 26, 27, 37, 38, 39, 42, 67, 68, 107, 136, 138, 142, 151, 155, 157, 163, 173
lecitina, 66, 67
levadura, 48, 148, 152, 180
licopeno, 179, 181
lignina, 118, 187
lipasas, 16, 74, 75, 92
lípidos, 34, 35, 36, 37, 45, 48, 53, 57, 66, 67, 68, 70, 75, 76, 77, 78, 81, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 110, 117, 140, 144, 145, 149, 174, 182, 184, 191
lipólisis, 69, 73, 74
lipoproteínas, 67, 68, 167, 182, 188
lipooxidasa, 92
lipooxigenasa, 76, 180
lisina, 31, 33, 36, 37, 39, 44, 51, 52, 59, 157, 167
lisinoalanina, 33, 34
lixiviación, 155, 157, 171, 178, 199

M

Maduración, 133, 183
Magnesio, 119, 176, 190
Maillard, 35, 36, 37, 38, 39, 43, 44, 47, 49, 51, 58, 178, 191
maíz, 71, 116, 121, 125, 144, 153, 199
malta, 123
maltosa, 38, 123, 124
margarina, 68, 71, 72, 96, 181
mayonesa, 73, 96
melanoidinas, 41, 42, 44, 178
menadiona, 146, 147
menaquinona, 145
metamioglobina, 206
miel, 127, 132
minerales, 175, 176, 178
mioglobina, 17, 204, 205, 206, 207
mutarrotación, 105, 106, 125

N

neutralización, 74
niacina, 153, 154, 158, 171

nicotinamida, 153, 160, 171
nitrato, 59, 60, 61, 207
nitrito, 59, 60, 61, 149, 161, 168,
175, 207
nitrosaminas, 60, 145, 168, 175, 207
nitrosomioglobina, 175, 207, 208
nitrosopirrolidina, 59
nixtalación, 153

O

oleaginosas, 34, 35
oligosacáridos, 104, 123
ornitina, 30, 33
ornitinoalanina, 33
ovoalbúmina, 16
oximioglobina, 206, 207

P

papa, 42, 45, 46, 47, 48, 133, 165,
180, 187, 197, 198, 199
papaína, 21
pasteurización, 37, 172,
pectina, 104, 118, 119, 120, 122,
124, 133
pelagra, 154
pentosas, 38, 118, 119, 120, 127,
130, 150, 154
pepsina, 21
péptidos, 12, 21, 153
peroxidasa, 198
picante, 194
pigmentos, 42, 45, 68, 77, 78, 91,
130, 178, 202, 206
piridoxal, 156, 157, 158
piridoxamina, 156, 157
piridoxina, 156, 157
pirroles, 182
polifenoles, 51, 52, 53, 191, 195
polifenoloxidasa, 16, 51, 196, 197
poligalacturonasa, 124
polimorfismo, 70
polisacáridos, 104, 109, 118, 123,
133
proteasas, 13, 18, 21, 23, 32
proteínas, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18,
19, 20, 21, 22, 23, 25, 31, 32, 33,

34, 35, 36, 37, 44, 46, 51, 52, 53,
55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 140, 149,
151, 157, 179, 182, 191, 193, 196,
200, 204
proteólisis, 20, 21, 23
puentes hidrógeno, 13, 15, 17, 90
punto de fusión, 69, 70, 71, 72, 75
putrescina, 20

Q

quelantes, 91, 95, 96, 191
queso, 19, 136, 138, 151, 163, 178
quinonas, 51, 52, 196, 198

R

racemización, 23
radiaciones, 91
radicales libres, 35, 68, 76, 77, 78,
79, 80, 82, 88, 95, 96, 99
rafinosa, 104
raquitismo, 143
remolacha, 138, 178, 203, 204
renina, 21
resveratrol, 193
retinal, 137
retinol, 137, 138, 140
retrogradación, 109, 115, 116, 117,
118
reversión, 87
riboflavina, 78, 150, 151, 160, 171,
178
ribosa, 38, 154
rodopsina, 140

S

sabor, 12, 34, 66, 76, 130, 151, 157,
184, 188, 191, 193, 194, 207
sacarosa, 38, 45, 104, 107, 108,
125, 130, 131
sitosterol, 67
sodio, 53, 56, 61, 96, 176, 190
soja, 12, 14, 15, 16, 66, 67, 71, 87,
88, 96, 144, 146, 172, 180, 188
suero de leche, 12, 2

sulfitos, 57, 58, 131, 149, 175, 181, 198, 201, 204

T

taninos, 51, 149, 184, 187, 189, 191, 192, 193, 200
tiamina, 147, 148, 149, 150, 160, 171, 174, 175
tomate, 138, 165, 180, 181
toxinas, 16, 23
transición vítrea, 91, 107, 108, 111
triglicéridos, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 81, 87, 92, 99, 201
trigo, 47, 121, 123, 151, 153, 157, 160, 171, 180
tripsina, 16, 172

U

urea, 30
uva, 46, 190, 193, 197

V

vino, 46, 58, 175, 189, 190, 193, 200, 201
viscosidad, 109, 115, 116, 117, 120, 122
vitamina
A, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 179, 180, 181
B₁, 147
B₂, 150
B₃, 152
B₅, 154
B₆, 156, 157, 158, 175
B₉, 158
B₁₂, 159, 161, 162, 163
C, 136, 148, 164, 165, 166, 167, 175
D, 67, 136, 141, 142, 143
E, 96, 136, 143, 144, 145, 167
H, 168

X

xantofila, 179

xilosa, 118, 119, 120

Y

yema, 67, 68, 151, 153, 163, 180, 182
yerba mate, 188, 190

Z

zinc, 119, 176, 177, 183