

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



**OXIDACION QUIMICA DE LIPIDOS
PRINCIPAL CAUSA DEL DETERIORO DE ALIMENTOS**

**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO
PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUIMICA**

RICARDO YUPANQUI GOMEZ

LIMA – PERU

2003

INDICE

	Pagina	
I	Introducción	11
II	Química de los Lípidos	15
2.1	Concepto	15
2.1.1	Característica de los lípidos	15
2.1.2	Fuente de lípidos	15
2.1.3	Funciones de los lípidos	16
2.2	Clasificación de los lípidos	17
2.3	Descripción y estructuras químicas de algunos lípidos	20
2.3.1	Fosfolípidos	20
2.3.2	Ceras	22
2.3.3	Esteroles	23
2.3.4	Esteroides	23
2.3.5	Terpenos	25
2.3.6	Prostaglandinas	27
III	Grasas y Aceites	29
3.1	Descripción de grasas y aceites	29
3.2	Estructura química de los triglicéridos	29
3.3	Composición de grasas y aceites	30
3.4	Acidos grasos	31
3.4.1	Acidos grasos saturados	31
3.4.2	Acidos grasos insaturados	33

3.5	Nomenclatura de ácidos grasos	35
	3.5.1 Ácidos grasos saturados	35
	3.5.2 Ácidos grasos insaturados	37
3.6	Isomerismo cis y trans	38
3.7	Reacción de esterificación	39
	3.7.1 Ecuación química general	40
	3.7.2 Mecanismo de esterificación	40
	3.7.3 Comentarios del mecanismo de esterificación	42
IV	Oxidación Química de Grasas y Aceites	45
4.1	Descripción	45
4.2	Radicales libres: Moléculas altamente reactivas	47
	4.2.1 Oxígeno singulete en la reacción de oxidación	48
	4.2.2 Formación del oxígeno singulete	48
	4.2.3 Especies reactivas del oxígeno	49
4.3	Mecanismo de oxidación de grasas y aceites	50
	4.3.1 Mecanismo general de la oxidación de grasas y aceites.	50
	4.3.2 Mecanismo de oxidación del ácido linoleico	54
4.4	Productos de la descomposición de los hidroperóxidos	56
4.5	Reacción de aldehídos, productos de la oxidación	62
	4.5.1 Oxidación de aldehídos	62
	4.5.2 Oxidación del nonanal	65
4.6	Otras reacciones de los radicales alquilo y alcoxi	68
4.7	Compuestos de la oxidación del colesterol	69

	4.7.1	Productos de la oxidación del colesterol	70
	4.7.2	Oxidos del colesterol en los alimentos	70
V		Factores que Influyen en la Oxidación de Grasas y Aceites	73
	5.1	Factor concentración de oxígeno	73
	5.2	Factor temperatura	74
	5.3	Factor presencia metales de transición	76
	5.4	Factor radiación	77
	5.5	Factor humedad	80
VI		Efectos de la Oxidación de Lípidos	81
	6.1	Efectos organolépticos	81
	6.2	Efectos nutricionales	82
	6.2.1	Energía	82
	6.2.2	Aminoácidos	82
	6.2.3	Carbohidratos	82
	6.2.4	Vitaminas	82
	6.3	Efectos tóxicos	83
	6.3.1	Estrés oxidativo y radicales libres	83
	6.3.2	Toxicidad por rancidez oxidativa	83
	6.3.3	Lipoproteínas	86
	6.3.4	Toxicidad por oxidación de LDL: Aterosclerosis	89
VII		Métodos de Determinación del Nivel de Oxidación	91
	7.1	Evaluación sensorial	91
	7.2	Indice de peróxidos (IPV, initial peroxide value)	92
	7.3	Indice de ácido tiobarbitúrico (TBA, tiobarbituric acid)	93

7.4	El número de yodo (IN, liodine number)	95
7.5	Otros métodos	96
VIII	Antioxidantes	97
8.1	Concepto de antioxidantes	97
8.2	Mecanismo de acción de antioxidantes	97
8.3	Sinergismo de los antioxidantes	98
8.4	Clasificación de los antioxidantes	100
	8.4.1 Antioxidantes naturales	100
	8.4.2 Antioxidantes sintéticos	106
	8.4.3 Antioxidantes sintéticos vs naturales	107
IX	Conclusiones	110
	Glosario de Abreviaturas	111
	Glosario de Términos	112
	Bibliografía	115

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Estructura de la lecitina, mostrando los grupos hidrofílicos (cabeza polar) e hidrofóbicos (cabeza no polar).....	21
Figura 2.2	Estructura del palmitato de miricilo encontrado en la cera de abeja	22
Figura 2.3	Estructura del colesterol y del sitosterol	23
Figura 2.4	Estructura de esteroides, correspondiente a dos hormonas sexuales: Progesterona y Testosterona.....	24
Figura 2.5	Estructura isoprénica.....	25
Figura 2.6	Estructura de dos monoterpenos: (a) Limoneno y (b) Vainillina.....	26
Figura 2.7	Estructura de un diterpeno como la vitamina A1.....	27
Figura 2.8	Estructura del β -caroteno.....	27
Figura 2.9	Estructura de la prostaglandina.....	28
Figura 3.1	Estructura general de los triglicéridos, compuestos por una molécula de glicerol y tres moléculas lineales de ácidos grasos. Cuando R_1 , R_2 y R_3 son iguales se trata de triglicéridos simples y será compuesto cuando por lo menos uno sea diferente.....	30
Figura 3.2	Esquema de la reacción de hidrogenación del ácido oleico.....	39
Figura 4.1	Esquema de las rutas de la rancidez oxidativa y rancidez hidrolítica.....	47

Figura 4.2	Especies reactivas de oxígeno (ERO).....	50
Figura 4.3	Esquema del mecanismo simplificado de la oxidación química de grasas y aceites.....	53
Figura 4.4	Esquema general de la ruptura homolítica del enlace oxígeno – oxígeno del grupo hidroperóxido.....	57
Figura 4.5	Compuestos formados a partir de los hidroperóxidos.....	59
Figura 4.6	Descomposición de 9-hidroperóxido-10,12-octadecadienato.....	62
Figura 4.7	Formación y descomposición del 2,3-epóxido a partir del 2,4-decadienal, aldehído mayoritario generado por descomposición del 9-hidroperóxido del ácido linoleico.....	63
Figura 4.8	Esquema de la formación del malonaldehído.....	66
Figura 4.9	Mecanismo hipotético de la autoxidación del nonanal.....	67
Figura 4.10	Esquema de algunas reacciones del radical alquil.....	68
Figura 4.11	Esquema de reacción del radical alcoxilo.....	69
Figura 5.1	Absorción del oxígeno durante la oxidación de lípidos.....	74
Figura 5.2	Esquema de la formación de radicales libres por catalización de metales de transición.....	76
Figura 5.3	Consumo de oxígeno en la oxidación del ácido linoleico, con variación de la concentración de iones cobre.....	78
Figura 6.1	Concepto de estrés oxidativo y factores que lo condicionan.....	84
Figura 6.2	Especies reactivas del oxígeno formación y agresión, y las consecuencias principales en el cuerpo humano (27).....	85

Figura 7.1	Cambios en los valores de peróxido con el tiempo.....	93
Figura 7.2	Esquema de la reacción de condensación entre el TBA y el MDA.....	94
Figura 8.1	Esquema del mecanismo de acción de los antioxidantes y el concepto de sinergismo.....	99
Figura 8.2	Formas principales de vitamina E en los alimentos.....	102
Figura 8.3	Principales carotenoides en los alimentos.....	103
Figura 8.4	Estructura química de antioxidantes naturales presentes en la resina del Rosemary.....	104
Figura 8.5	Núcleo básico de un flavonoide.....	105
Figura 8.6	Estructura química de antioxidantes sintéticos.....	108

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Composición típica de algunos lípidos en aceite de soya...	16
Tabla 2.2	Clasificación de lípidos de acuerdo a su estructura.....	19
Tabla 2.3	Clasificación de lípidos según su capacidad para producir jabones.....	20
Tabla 3.1	Acidos grasos saturados.....	34
Tabla 3.2	Acidos grasos insaturados más comunes en los alimentos.....	34
Tabla 4.1	Compuestos formados por la ruptura de los 4-hidroperóxidos del ácido oleico.....	61
Tabla 4.2	Contenido de tres productos de la oxidación del colesterol en tejidos del músculo.....	71
Tabla 4.3	Efectos del almacenamiento en el contenido de productos de la oxidación del colesterol en la carne de res.....	72
Tabla 5.1	Contenido de PUFAs (%) y COPs (µg/g) en huevo deshidratado después de irradiarlo y almacenarlo por 90 días.....	79
Tabla 6.1	Efectos patológicos en peces alimentados con aceite de pescado oxidado.....	87

I. INTRODUCCIÓN

Muchos de los alimentos contienen lípidos de enorme importancia en la nutrición humana. Tanto así que expertos reunidos por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) (7) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) en sus recomendaciones y conclusiones establecen los consumos mínimos y máximos y la importancia que ellos tienen como principal fuente de energía. Además, cumplen otras funciones importantes como proporcionar textura y palatabilidad a los alimentos y como transportadores de vitaminas (8).

Por esta razón el estudio de los lípidos y de los procesos involucrados en su deterioro y conservación es una tarea fundamental en la química de los alimentos. Así, una de las principales causas del deterioro de alimentos son los procesos de oxidación de lípidos (1,26), que en el presente informe se discute.

El resultado de la oxidación química de lípidos es la producción de alimentos rancios con evidentes cambios organolépticos, nutricionales y con la generación de compuestos nocivos para la salud.

El oxígeno que es esencial para la vida humana, es un arma de doble filo capaz de modificar la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los lípidos y de otras moléculas con funciones biológicas. La reacción de los

lípidos con el oxígeno, “rancidez oxidativa”, se desarrolla inicialmente a través de la formación de los radicales libres del oxígeno (23). Los productos interaccionan con otras moléculas para producir más especies de radicales libres de una manera incontrolada.

La rancidez oxidativa es un término genérico utilizado para referirse a los procesos de oxidación que se producen en grasas y aceites a nivel de los ácidos grasos insaturados que forman parte de estos compuestos. Es preciso indicar que las grasas y aceites son mezclas de proporciones variables de triglicéridos, y éstos, a su vez, están constituidos por una molécula de glicerol con tres ácidos grasos insaturados, por lo cual, mientras mayor es el contenido de ácidos grasos insaturados (especialmente polinsaturados) mayor será la susceptibilidad de una grasa o de un aceite al desarrollo de la rancidez oxidativa (27).

Las etapas del mecanismo en el proceso de oxidación de grasas y aceites se da por radicales libres y se inicia con el ataque de los radicales libres del oxígeno con los ácidos grasos insaturados para producir nuevos radicales libres del ácido graso. Estos nuevos radicales libres reaccionan con el oxígeno molecular para formar los radicales peróxidos, los cuales se estabilizan con la formación de los hidroperóxidos (10).

La oxidación química no afecta solamente al componente lipídico de un alimento; si no también, afecta al componente proteico, a los carbohidratos y a las mezclas vitamínicas (26), ya que la reacción se caracteriza además por la formación de una gran cantidad de productos de alta reactividad química como son los aldehídos, las cetonas, los epóxidos, etc. El resultado de estas

reacciones es la alteración de las propiedades organolépticas, de los niveles nutricionales y del sistema biológico por presencia de compuestos tóxicos.

La prevención de la oxidación química es importante en el aspecto económico y de la salud, de manera que se realizan grandes esfuerzos para controlar su propagación. Los antioxidantes de origen natural o sintético son moléculas que pueden prevenir y/o retrasar el progreso de la oxidación de las grasas y aceites. (26).

Por lo antes mencionado, el presente informe de suficiencia profesional tiene los objetivos siguientes:

Objetivo General:

Estudiar, describir y difundir los aspectos involucrados en los procesos de oxidación de lípidos.

Objetivos Específicos:

Estudiar y describir los procesos de oxidación de grasas y aceites y los productos formados.

Difundir los efectos nocivos en el alimento y las consecuencias en la salud humana.

Indicar la importancia y formas de control del proceso de oxidación de lípidos.

Para cumplir con estos objetivos se ha recopilado y estudiado los aspectos más importantes descritos en la literatura, los cuales se presentan en forma sistemática en el presente informe.

En el capítulo II y III nos introduce en las definiciones y conceptos de lípidos, grasas y aceites respectivamente. El capítulo IV describe propiamente

la oxidación química: el mecanismo de la reacción y los productos propios de la reacción.

Los factores que favorecen la oxidación son descritos en el capítulo V y los efectos de la oxidación en el capítulo VI.

Debido a la importancia de cuantificar el nivel de oxidación para establecer la calidad de los alimentos para el consumo humano o animal se considera el capítulo VII, donde se describe los métodos analíticos más utilizados para cuantificar el nivel de oxidación de grasas y aceites.

Finalmente, desde que la oxidación química es una reacción que se presenta en forma inevitable, los métodos de conservación de los alimentos son imprescindibles. Por ello, el capítulo VIII describe brevemente los compuestos que son empleados para evitar un acelerado deterioro de los alimentos.

II. LA QUÍMICA DE LOS LÍPIDOS

2.1 Concepto

La palabra lípidos proviene del griego *lipos*, que significa grasa.

Los lípidos son biomoléculas orgánicas formadas básicamente por carbono, hidrógeno y generalmente también oxígeno, que integran cadenas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas. Además pueden contener también fósforo, nitrógeno y azufre (1)

2.1.1 Característica de los lípidos

Son insolubles en agua pero soluble en disolventes orgánicos, tales como cloroformo, hexano y éter de petróleo; bajo esta consideración de solubilidad, hay muchos otros compuestos, como terpenos y carotenoides que también están incluidos.

2.1.2 Fuente de lípidos

Existen en forma natural en los seres vivos: animales y plantas, los cuales son importantes en muchos procesos biológicos.

En los alimentos, los lípidos pueden estar en forma visible separados de su fuente original animal o vegetal, como por ejemplo la mantequilla, tocino, grasas de repostería, aceites de ensalada, aceite de

pescado, lecitina de soya, o bien ser constituyentes de alimentos básicos como la leche, queso o carne. Las principales fuentes de aceite vegetal son las semillas de soya, algodón y maní y los frutos oleaginosos de la palma, el coco y la oliva (8). La tabla 2.1, muestra la composición típica de algunos lípidos en aceite de soya cruda y refinada (20).

Tabla 2.1 Composición típica de algunos lípidos en aceite de soya

	aceite crudo %	aceite refinado %
Trigliceridos	95-97	>99
Fosfolípidos	1.5-2.5	0.003-0.045
Material insaponificable	1.6	0.3
Esteroles	0.33	0.13
Tocoferoles	0.15-0.21	0.11-0.18
Hidrocarbonos (escualenos)	0.0014	0.01
Acidos grasos libres	0.3-0.7	<0.05
Metales trazas		
Hierro, ppm	1-3	0.1-0.3
Cobre, ppm	0.03-0.05	0.02-0.06

2.1.3 Funciones de los lípidos

Los lípidos desempeñan cuatro funciones:

- a. **Función de reserva:** son la principal fuente energética del organismo. Cada gramo genera 9.0 kilocalorías (1) en las reacciones

metabólicas de oxidación, mientras que proteínas y glúcidos sólo producen 4.1 kilocalorías/gr (4).

- b. **Función estructural:** forman las bicapas lipídicas de las membranas. Recubren órganos y le dan consistencia, o protegen mecánicamente con el tejido adiposo de pies y manos.
- c. **Función biocatalizadora:** En este papel los lípidos favorecen o facilitan las reacciones químicas que se producen en los seres vivos. Cumplen esta función las vitaminas lipídicas, las hormonas esteroideas y las prostaglandinas.
- d. **Función transportadora:** el transporte de nutrientes a través de los lípidos desde el intestino hasta su lugar de destino se realiza mediante una emulsión gracias a los ácidos biliares y a los proteolípidos de los sistemas de transporte de diversos nutrimentos (1).

2.2 Clasificación de Lípidos

El número de sustancias consideradas como lípidos es muy grande y la manera de clasificarlas resulta, en ocasiones, difícil; existen diversos métodos para este fin, cada uno con sus propias ventajas y desventajas, pero todos ellos basados en algunas de las propiedades físicas o químicas que lo caracterizan (4).

El más común es dividirlos en tres grupos en función de su estructura química (ver **Tabla 2.2**). Los simples abarcan las grasas y los aceites y por lo tanto resultan los más abundantes e importantes en los

alimentos. Los lípidos compuestos son aquellos que están integrados por una parte lipídica y otra que no la es, unidas covalentemente; destacan los fosfolípidos y los glucolípidos; en ocasiones también se incluyen las lipoproteínas, pero dado que sus integrantes (proteínas y lípidos) se enlazan hidrófoba y electrostáticamente, a veces no son considerados en este grupo. Finalmente, los lípidos derivados o asociados son todos aquellos que no se ubican en ninguna de las subdivisiones anteriores, en esta categoría están los ácidos grasos libres, los carotenoides, las vitaminas liposolubles (vitamina E, vitamina A, etc), el colesterol, etc.(1).

Otra clasificación es la que toma en cuenta su capacidad para producir jabones: aquellos que lo forman se llaman saponificables y los que no, insaponificables (**ver Tabla 2.3**). El proceso de saponificación es una reacción de esterificación que se utiliza en muchos de los análisis de lípidos y que consiste en hacerlos reaccionar con hidróxido de potasio para que se generen los ésteres de los ácidos grasos, llamados jabones.

Los lípidos saponificables comprenden las grasas, los aceites, las ceras, los fosfolípidos y los fosfátidos, mientras que los insaponificables son básicamente los esteroides, los hidrocarburos, los pigmentos y las prostaglandinas.

Tabla 2.2 Clasificación de lípidos de acuerdo a su estructura

Nombre		Descripción
Simples		Esteres de ácidos grasos y alcoholes
	Grasas y aceites	Esteres de glicerol con ácidos monocarboxílicos
	Ceras	Esteres de alcoholes monohidroxilados y ácidos grasos
Compuestos		Lípidos simples conjugados con moléculas no lipídicas
	Fosfolípidos	Esteres que contienen ácido fosfórico en lugar de un ácido graso, combinado con una base de nitrógeno. Compuestos de carbohidratos, ácidos grasos y esfingosinol, llamados también cerebrósidos. Compuestos de lípidos y proteínas.
	Glucolípidicos	
	Lipoproteínas	
Asociados		
	Acidos grasos Pigmentos Vitaminas liposolubles Esteroles Hidrocarburos	Derivados de los lípidos simples

Tabla 2.3 Clasificación de lípidos según su capacidad para producir jabones

Lípidos saponificables	Lípidos insaponificables
<i>Simples</i> Triglicéridos Céridos <i>Complejos</i> Fosfolípidos Glucolípidos	Terpenos Esteroles Prostaglandinas

2.3 Descripción y Estructuras Químicas de Algunos Lípidos

2.3.1 Fosfolípidos

Los fosfolípidos o fosfoglicéridos son diacilglicéridos que contienen una molécula de ácido fosfórico unida al glicerol mediante un enlace éster; a su vez, al ácido se le enlaza una base, (que puede ser nitrogenada como la colina o la etanolamina), el aminoácido serina o un alcohol, como el inositol.

Los fosfolípidos tiene una gran importancia biológica debido a que intervienen en diferentes pasos del metabolismo; son parte integral de las membranas y de otros constituyentes de las células, ya que representa hasta 90% de la fracción lípida de la mitocondria (1).

Un fosfolípido que es ampliamente conocido y utilizado en la industria de alimentos es la lecitina. Este fosfolípido cumple un papel muy importante en las propiedades de textura de los alimentos y es uno de los emulsificantes más usados en los productos alimenticios (20).

La propiedad emulsificante es debido a que su molécula contiene una parte hidrófoba y otro hidrófila. En la Figura 2.1 se observa la estructura de la lecitina en donde el grupo fosfato y la base nitrogenada interaccionan con la fase acuosa (cabeza polar), mientras que la cadena hidrocarbonada lo hacen con la fase lipídica (cola no polar), con lo cual se logra un contacto físico más estrecho entre las dos fases inmiscibles.

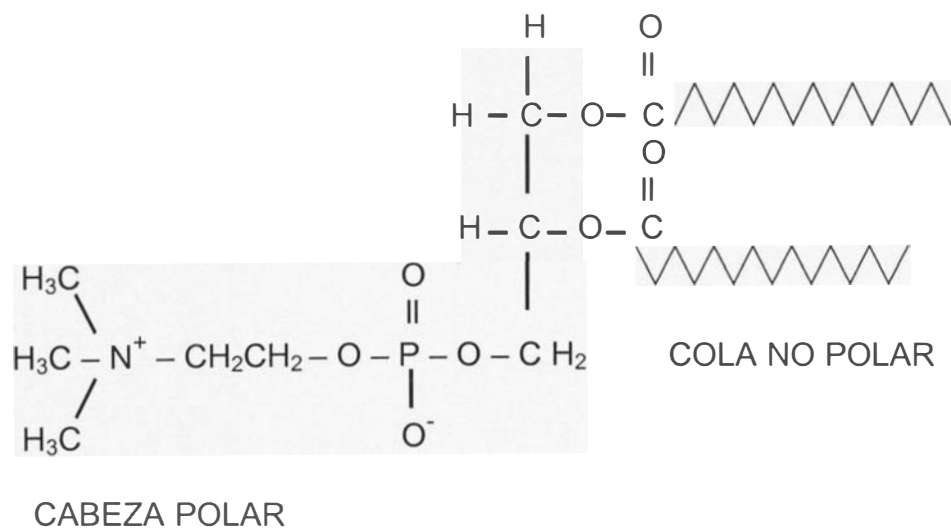


Figura 2.1 Estructura de la lecitina mostrando los grupos hidrofílicos(cabeza polar) e hidrofóbicos (cola no polar)

2.3.2 Ceras

Las ceras son ésteres formados por una molécula de un alcohol monohidroxilado de cadena larga y una de ácido graso (29). Son muy resistentes a la hidrólisis, funcionan como agentes protectores en las superficies de las hojas, los tallos y los frutos, al igual que en el pelo. La lana y las plumas de los animales; son sólidos en frío pero líquidos y moldeables en caliente y su temperatura de fusión varía de 40 a 100°C.

Las ceras que cubren la epidermis de las frutas regulan la transpiración, actúan como barrera a los gases atmosféricos indeseables, son repelentes al agua y protegen el fruto contra la acción dañina de los insectos. Por ejemplo, las de la manzana se encuentran en una concentración de 1.5 mg por cm² de epidermis, y son ricas en ácidos grasos de 20 a 35 átomos de carbono: cabe aclarar que estos compuestos generalmente están asociados a parafinas, alcoholes, cetonas y otras sustancias de alto peso molecular. La Figura 2.2 se muestra la estructura lineal de la cera palmitato de miricilo.

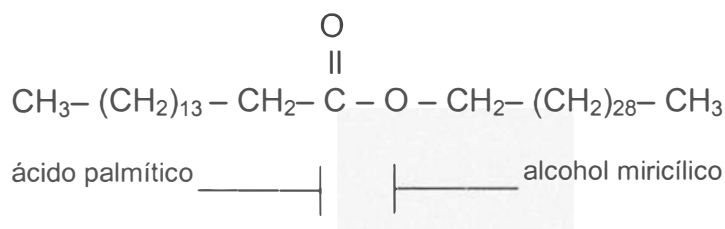


Figura 2.2 Estructura del palmitato de miricilo encontrado en la cera de abeja

2.3.3 Esteroles

Estas sustancias están integradas por el grupo químico llamado perhidrociclopentanofenantreno, una cadena hidrocarbonada y un alcohol. Se encuentran tanto en vegetales como en animales; en el primer caso recibe el nombre genérico de fitoesteroles, entre los que se destaca el sitosterol (Figura 2.3), el campesterol y el estigmasterol (7); por su parte, el colesterol (Figura 2.3) es el estero animal más abundante e importante. Son parte integral de las membranas celulares y son de vital importancia en la síntesis de un gran número de hormonas, así como de la vitamina D (1).

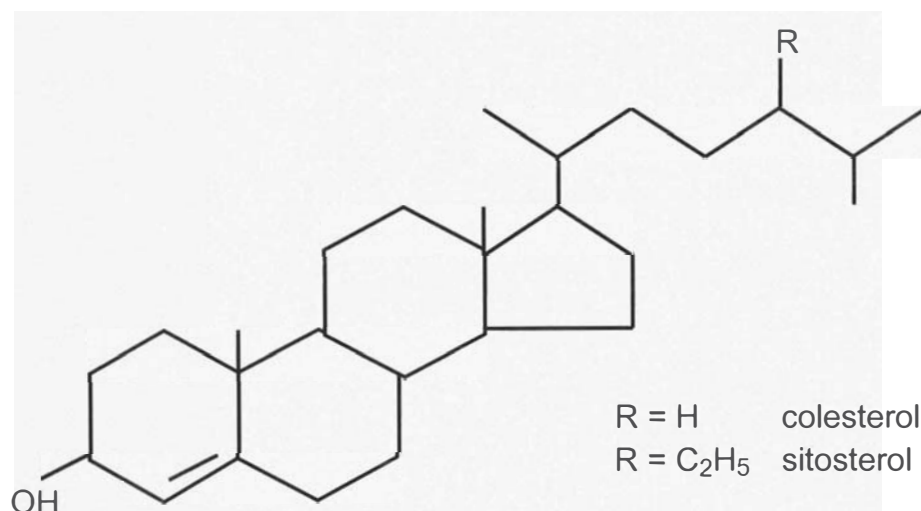


Figura 2.3 Estructura del colesterol y sitosterol

2.3.4 Esteroides

Los esteroides son moléculas policíclicas complejas que se encuentran en todas las plantas y animales. Son lípidos simples, porque

no se hidrolizan para formar ácidos grasos como las grasas, aceites y ceras. Los esteroides tiene una gran variedad de funciones, pero los más importantes son los que actúan como hormonas (29). Las hormonas sexuales se encuentran en este grupo tal como la progesterona que prepara los órganos sexuales femeninos para la gestación (gestógenas) y la testosterona responsable de los caracteres sexuales masculinos (andrógenas), cuyas estructuras se muestran en la Figura 2.4 (3).

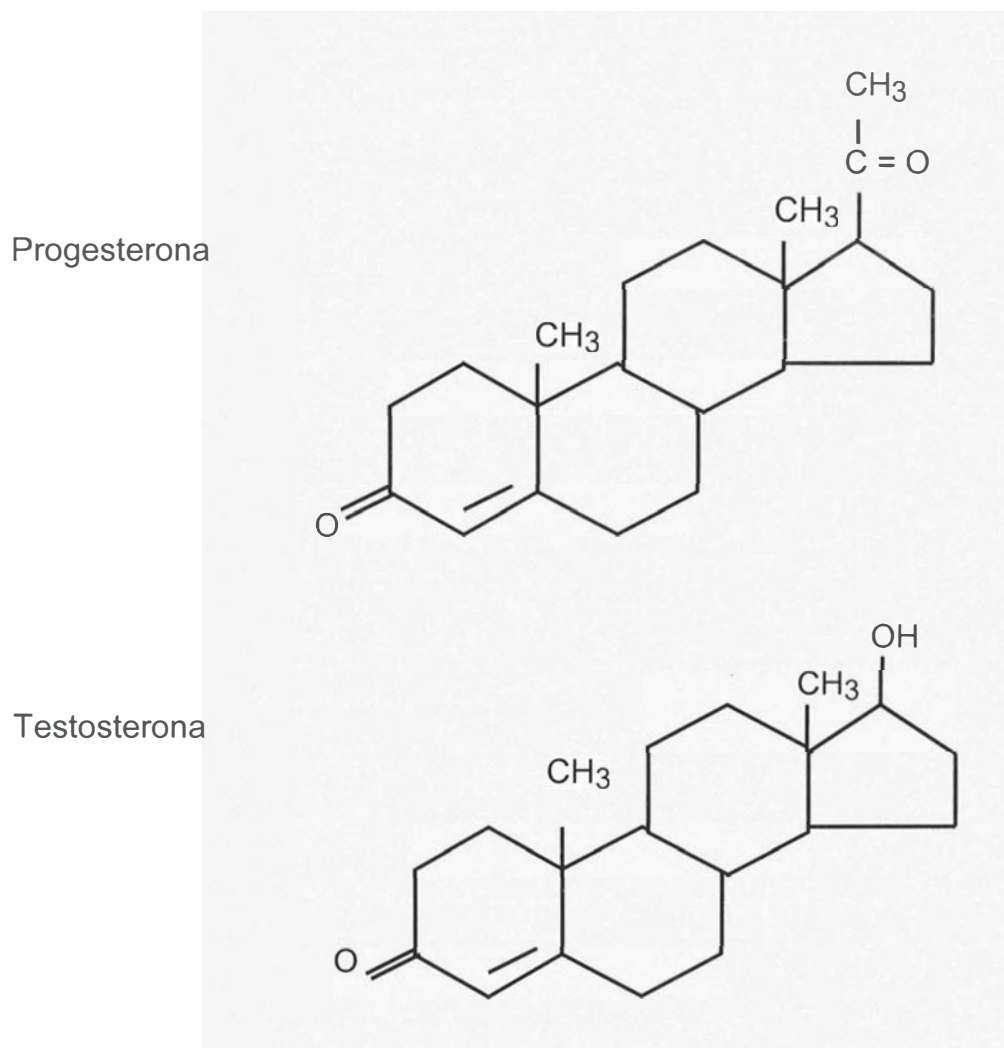


Figura 2.4 Estructura de esteroides, correspondiente a dos hormonas sexuales: Progesterona y Testosterona

2.3.5 Terpenos

En las plantas se encuentran un sinnúmero de productos naturales, denominados terpenos. Los terpenos son una familia muy diversa de compuestos cuyos esqueletos de carbono están constituidos por unidades de isopreno: monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), sesterpenos (C₂₅), triterpenos (C₃₀), y tetraterpenos (C₄₀), según el número de unidades de isopreno (2,3 . . . 8) que los forman (Figura 2.5) (17).

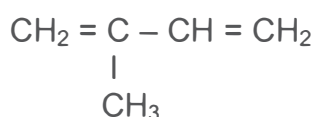


Figura 2.5 Estructura isoprénica

Los terpenos son moléculas lineales o cíclicas, que cumplen funciones muy variadas tanto en la industria y medicina, entre los que se pueden citar:

a) Los monoterpenos

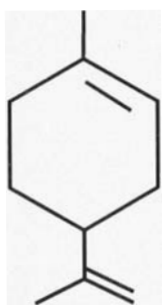
Corresponden a este tipo de estructuras las esencias vegetales como el mentol, el geraniol, limoneno (Figura 2.6a), alcanfor, eucaliptol, vainillina (Figura 2.6b).

b) Los diterpenos

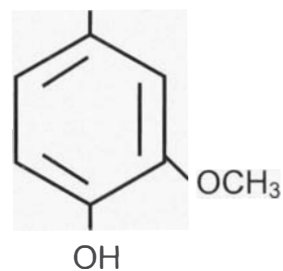
Pertenecen a este grupo las vitaminas, como la vitamina A (Figura 2.7), vitamina K, vitamina E. Una fuente tradicional de la vitamina A es la grasa de la mantequilla.

c) Los tetraterpenos

Corresponde a este grupo los carotenoides. Los carotenoides son hidrocarburos liposolubles altamente insaturados. Se sabe que en las grasas animales y vegetales están presentes más de 75 carotenoides diferentes. Los más frecuentes son los α , β y γ carotenos, la licopina, la luteína y las xantofilas. Los carotenoides y sus derivados son normalmente los que dan el color amarillo a rojo intenso en las frutas, hortalizas, cereales y aceite de palma bruto. Los carotenoides son los precursores de la vitamina A, presentando el β -caroteno (Figura 2.8) la mayor actividad de provitamina A.(1).



(a)



(b)

Figura 2.6 Estructura de dos monoterpenos como (a) limoneno y (b) vainillina

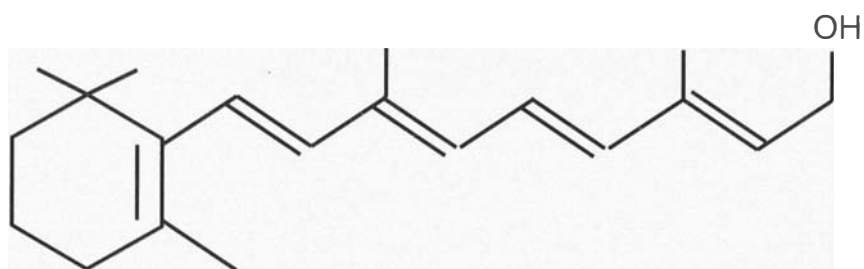


Figura 2.7 Estructura de un diterpeno como la Vitamina A₁

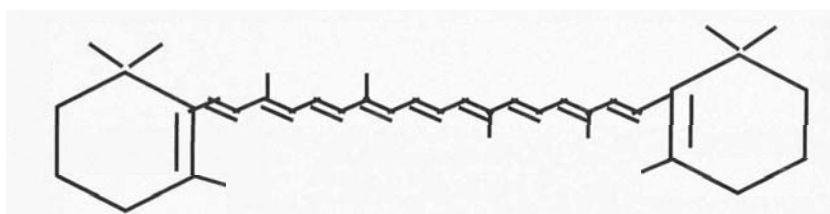


Figura 2.8 Estructura del β -Caroteno

2.3.6 Las prostaglandinas

Las prostaglandinas son derivados de los ácidos y su actividad hormonal es aún más potente que la de los esteroides.

Las diferentes prostaglandinas tienen estructuras estrechamente relacionadas con la prostaglandina E₂, que es la que se muestra en la Figura 2.9. En general, la estructura de las prostaglandinas es un anillo de ciclopentano que tienen dos cadenas largas laterales en posición trans entre sí (29). Existen otras prostaglandinas que se diferencian por

el grado de reducción de los oxígenos del anillo y por presencia de dobles enlaces en la cadena.

Las prostaglandinas afectan muchos sistemas del organismo, incluyendo en el sistema nervioso, los músculos lisos, la sangre y el sistema reproductor (20). Participa en diferentes actividades fisiológicas como en los procesos inflamatorios, la actividad del sistema digestivo y el comienzo del trabajo de parto (3).

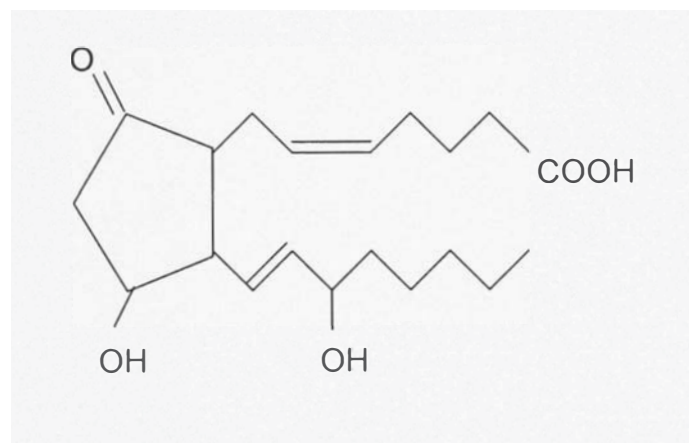


Figura 2.9 Estructura de la prostaglandina

III. GRASAS Y ACEITES

3.1 Grasas y Aceites - Descripción

Las grasas y aceites representan el 99% de lípidos de origen animal y vegetal (8), por lo tanto constituyen los lípidos más abundantes e importantes en los alimentos (1) y contribuyen a la textura y propiedades sensoriales de los productos.

Las grasas y aceites son compuestos denominados triglicéridos. La diferencia principal es que una grasa es un sólido a temperatura ambiente, mientras que un aceite es un líquido en las mismas condiciones. Generalmente la grasa proviene de los animales, y los aceites suelen obtenerse a partir de las plantas (31).

3.2 Estructura Química de los Triglicéridos

Las grasas y aceites presentan la estructura general mostrada en la Figura 3.1. Estos compuestos son triésteres derivados a partir del glicerol (un compuesto trioxi) y tres ácidos grasos mediante la reacción de esterificación (ver sección 3.5).

Los triglicéridos simples tienen tres ácidos grasos idénticos y los triglicéridos compuestos contiene más de un tipo de ácido graso.

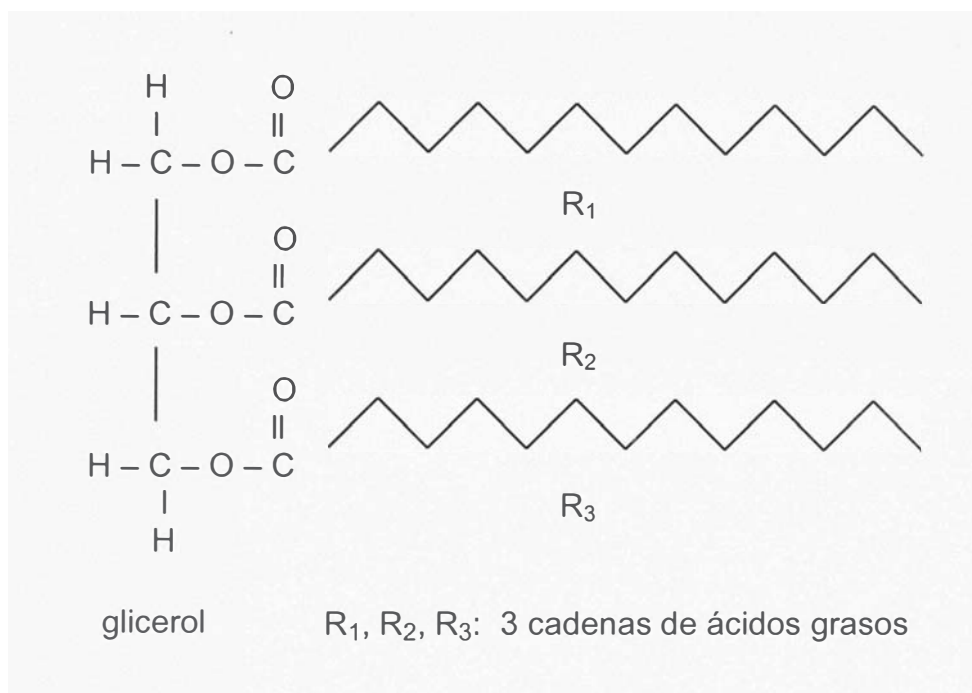


Figura 3.1 Estructura general de los triglicéridos compuestos por una molécula de glicerol y tres moléculas lineales de ácidos grasos. Cuando R₁, R₂, R₃ son iguales se trata de triglicéridos simples y será compuesto cuando por lo menos uno de ellos sea diferente.

3.3 Composición de Grasas y Aceites

Como se indicó las grasas y aceites constituyen los lípidos más abundantes e importantes en el estudio de los alimentos; ambos grupos están constituidos por prácticamente 100% de triglicéridos, los que a su vez son ésteres de ácidos grasos con glicerol. Consecuentemente dichos ácidos representan un alto porcentaje de la composición de los triglicéridos y de las grasas y aceites.

Una grasa o aceite de las que normalmente se encuentran en la naturaleza, es una mezcla de un gran número de triglicéridos simples y compuestos. Es importante recordar que los organismos vivos consiguen

el perfil adecuado de triglicéridos con propiedades físicas particulares. En los organismos vivos, las grasas y aceites se constituyen en sus membranas celulares o forman su tejido adiposo, mediante una mezcla apropiada, y probablemente única, de diferentes especies moleculares, y no a base de una sola especie molecular que presente esas características, que es la “táctica” habitual de las proteínas y carbohidratos (3).

3.4 Ácidos Grasos

Los ácidos grasos son moléculas formadas por una larga cadena hidrocarbonada de tipo lineal, y con un número par de átomos de carbono. Tienen en un extremo de la cadena un grupo carboxilo (COOH).

Se conocen unos 70 ácidos grasos que se pueden clasificar en dos grupos (8): Ácidos Grasos Saturados y Ácidos Grasos Insaturados.

3.4.1 Ácidos grasos saturados

Los ácidos grasos saturados sólo tienen enlaces simples entre los átomos de carbono. Este grupo de compuestos está constituido principalmente por ácidos de 4 a 24 átomos de carbono; su temperatura o punto de fusión aumenta con el peso molecular o tamaño de la molécula; así, los de C₄ a C₈ son líquidos a 25°C, mientras que los de C₁₀ en adelante son sólidos (**Tabla 3.1**); su solubilidad en agua es inversamente proporcional al peso molecular. Entre los más comunes está el ácido láurico, que abunda en el aceite de coco, y el palmítico, que

se encuentra en los lípidos de la palma; sólo la grasa de la leche (o la mantequilla) contiene ácido butírico y por eso se le da el nombre de grasa butírica; esta característica se emplea para identificar y cuantificar la presencia de grasa láctea en los productos o la adulteración de la misma.

La cadena corta (menos de C_{10}) contribuye al aroma y al sabor de los derivados lácteos, pero esto depende de su concentración: cuando es muy alta normalmente se refiere a un problema de rancidez hidrolítica, que en muchos casos es indeseable; cuando es baja, contribuye a las propiedades sensoriales requeridas en el queso y en la mantequilla.

Otro aspecto muy importante de estos compuestos es su relación con la salud del individuo: se considera que un consumo excesivo puede ser la causa de problemas de aterosclerosis, por lo que se recomienda que no representen más de 10% de las calorías de una dieta (1).

Los ácidos grasos saturados son mucho más estables a los diversos mecanismos oxidativos de deterioro de las grasas y aceites que los insaturados; sin embargo, en condiciones de temperatura muy alta (más de 200°C), como llega a suceder en el freído, y en presencia de oxígeno, pueden sufrir reacciones de oxidación.

3.4.2 Ácidos grasos insaturados

Los ácidos grasos insaturados tienen uno o varios enlaces dobles en su cadena y sus moléculas presentan codos, con cambios de dirección en los lugares donde aparece un doble enlace.

Debido a la presencia de insaturaciones, estos compuestos tienen una reactividad química ya que están propensos a transformaciones oxidativas y de isomerización. Son muy abundantes en los aceites vegetales y marinos, su temperatura de fusión disminuye con el aumento de los dobles enlaces y ésta es siempre menor que la de los saturados para una misma longitud de cadena (**Tabla 3.2**). Los que contienen sólo una insaturación se llaman monoenoicos o monoinsaturados, y a los de más de una se les denomina polienoicos o poliinsaturados; en el primer caso, la mayoría de ellos presentan el doble enlace entre los átomos de carbono 9 y 10. Por su parte, en forma natural, los poliinsaturados tienen sus dobles enlaces como no conjugados; es decir, están separados por un grupo metileno, como ocurre con los ácidos linoleico, linolénico y araquidónico; lo contrario a esta distribución es la conjugación, en la que no existe dicho metileno de por medio.

- $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$ sistema de dobles enlaces conjugados
- $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} -$ sistema de dobles enlaces no conjugados

Tabla 3.1. Ácidos grasos saturados

Nombre Común	Nombre Científico	Fórmula	Punto de Fusión(°C)	Punto de ebullición(°C)
Butírico	Butanoico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-5.9	164
Caproico	Hexanoico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-3.4	206
Caprilíco	Octanoico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16.7	240
Capricho	Decanoico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31.6	271
Láurico	Dodecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44.2	130
Mirístico	Tetradecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54.4	149
Palmítico	Hexadecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63.0	167
Estereárico	Octadecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69.4	184
Araquídico	Eicosanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	76.0	204
Behénico	Docosanoico	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	79.9	-
Lignocérico	Tetracosanoico	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	84.2	-
Cerótico	Hexacosanoico	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH	87.7	-

Tabla 3.2. Ácidos grasos insaturados más comunes en alimentos

Nombre común	Nombre científico	Fórmula	Punto de fusión (°C)
Palmitoleico	Hexadeca-9-enoico	C ₁₅ H ₂₉ COOH	-0.5
Oleico	Ocadeca-9-enoico	C ₁₇ H ₃₃ COOH	13.0
Linoleico	Octadeca-9:12-dienoico	C ₁₇ H ₃₁ COOH	-5.0
Linolénico	Octadeca-9:12:15-trienoico	C ₁₇ H ₂₉ COOH	-11.0
Araquidónico	Eicosa-5:8:11:14-tetraenoico	C ₁₉ H ₃₁ COOH	-49.5
Vaccénico	Octadeca-11-enoico	C ₁₇ H ₃₂ COOH	39.5
Gadoleico	Eicosa-11-enoico	C ₁₉ H ₃₇ COOH	23.5
Erúcico	Docosa-13-enoico	C ₂₁ H ₄₀ COOH	38.0
Brasídico	Docosen-13-enoico	C ₂₁ H ₄₀ COOH	-
Cetoleico	Docosen-11-enoico	C ₂₁ H ₄₀ COOH	-

3.5 Nomenclatura de Acidos Grasos (8)

El término ácido graso se refiere a todo ácido alifático monocarboxílico que pueda ser liberado mediante hidrólisis de cualquier producto natural que lo contenga.

3.5.1 Acidos grasos saturados

Los ácidos grasos se pueden denominar de cinco formas diferentes:

1. Con el mismo prefijo que los hidrocarburos cuyo número de átomos de carbono sea el mismo (por ejemplo, CH₃ y COOH), reemplazando la terminación o por *oico*. Así:



alcano

alcanoico

hexano

hexanoico

Si el ácido contiene dos grupos carboxílicos, el sufijo se transforma en *dioico* (por ejemplo, hexanodioico). Al carboxilo terminal se le asigna el número 1, como se ve en el ejemplo.

2. En función del grupo carboxilo que sustituye al H del hidrocarburo correspondiente, (el COOH reemplaza al H), utilizando el sufijo ácido carboxílico:



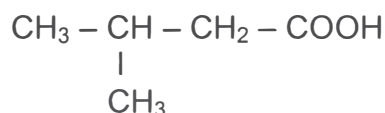
pentano

ácido 1-pentano-carboxílico

En este sistema el carbono 1 es el adyacente al grupo carboxilo terminal. Este convenio corresponde a la extensa costumbre de usar las letras griegas α , β , γ , σ , etc, en la que el carbono α es el carbono adyacente al grupo carboxílico.

3. Los ácidos más comunes se pueden designar con nombres “triviales”, como butírico, esteárico, oleico, etc.
4. Mediante números separados por dos puntos, que expresan el número de átomos de carbono y el número de dobles enlaces, por ejemplo 4:0, 18:1, 18:3.
5. Utilizando abreviaturas a la hora de denominar a los triacilglicerolés, sustituyendo a cada ácido graso por una letra mayúscula, por ejemplo, P para el palmítico, L para el linoleico, etc.

Así, el ácido $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ se puede nombrar como 4:0, ácido n-butanoico, ácido 1-propano carboxílico, o ácido butírico. De forma similar,



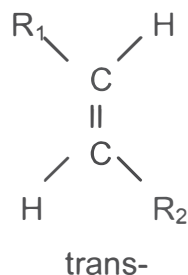
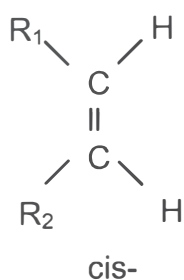
se le denomina 3-metilbutanoico, o 2-metil-1-propano-carboxílico, o beta-metil-butírico.

3.5.2 Ácidos grasos insaturados

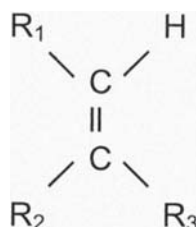
Como en el caso de los ácidos grasos saturados, los ácidos grasos insaturados se nombran en función del hidrocarburo del que se deriven, reemplazando la terminación **anoico** por **enoico** para indicar la insaturación; los prefijos de, tri, etc., representan el número de dobles enlaces existentes. Por ejemplo, ácido hexadecenoico o 16:1. Ácido octadecatrienoico o 18:3, etc.

La forma más simple de especificar la localización del doble enlace es colocar, antes del nombre del ácido, un número para cada enlace insaturado. Por ejemplo, el ácido oleico, con un doble enlace entre los carbonos 9 y 10, se denomina ácido 9-octadecenoico. En algunos casos es conveniente distinguir los ácidos grasos insaturados por la localización del primer doble enlace contando desde el metilo terminal de la molécula, es decir, desde el carbono omega. Así, el ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico) se escribe 18:2 ω 6.

La configuración geométrica del doble enlace se designa generalmente con los prefijos cis (del latín, en el mismo lado) y trans (del latín, enfrente), que indican si los grupos alquil están en el mismo o en distinto lado de la molécula (8).



En la naturaleza generalmente los compuestos se representan en la configuración *cis*, aunque la forma *trans* es la termodinámicamente más favorable. El ácido linoleico, con dos dobles enlaces en forma *cis*, se denomina ácido *cis*-9, *cis*-12octadecadienoico. Sin embargo, cuando los cuatro grupos unidos al doble enlace son diferentes, se presentan dificultades, por ejemplo:



En este caso, se deben asignar prioridades a los dos átomos o grupos unidos a cada carbono según el procedimiento de Cahn-Ingold-Prelog (llamado también <<sistema R/S>>). Si los grupos de mayor prioridad (mayor número atómico) están al mismo lado de ambos carbonos, se utiliza la letra Z (del alemán, *zusammen*) para designar esta situación; y si están en lados opuestos, la letra E (del alemán, *entgegen*).

3.6 Isomerismo *cis* y *trans*

Las insaturaciones presentan isomerismo: *cis* y *trans*. En estado natural, la mayoría de ellos son *cis*, mientras que los *trans* se encuentran en grasas hidrogenadas comerciales y en algunos provenientes de los rumiantes; la mantequilla contiene aproximadamente 2% de ácidos

grasos *trans* que se sintetizan por un proceso de biohidrogenación efectuado en el rumen de la vaca. Cabe indicar que los isómeros *trans* son termodinámicamente más factibles y estables que los *cis* (1).

En términos generales, los insaturados de configuración *cis* presentan temperaturas de fusión menores que los correspondientes *trans* para el mismo tamaño de molécula; esto se observa entre el ácido oleico, que aún a bajas temperaturas permanece líquido, y el ácido eláidico (que se sintetiza en la hidrogenación comercial), que funde a 44°C (8).

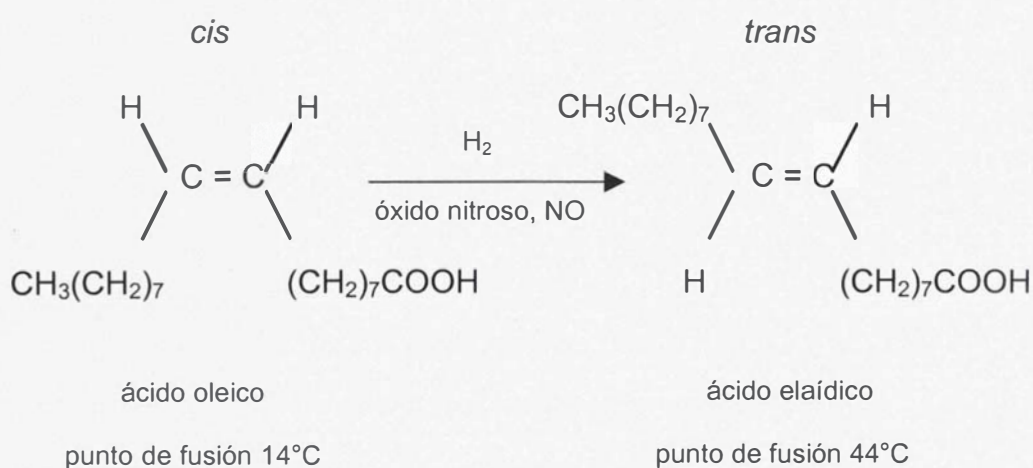
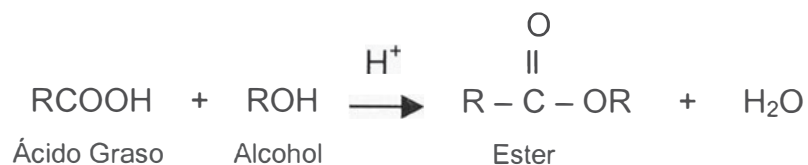


Figura 3.2 Esquema de la reacción de hidrogenación del ácido oleico

3.7 Reacción de Esterificación

La síntesis de grasas y aceites se llevan a cabo por medio de una reacción de esterificación entre una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos y es catalizada en medio ácido.

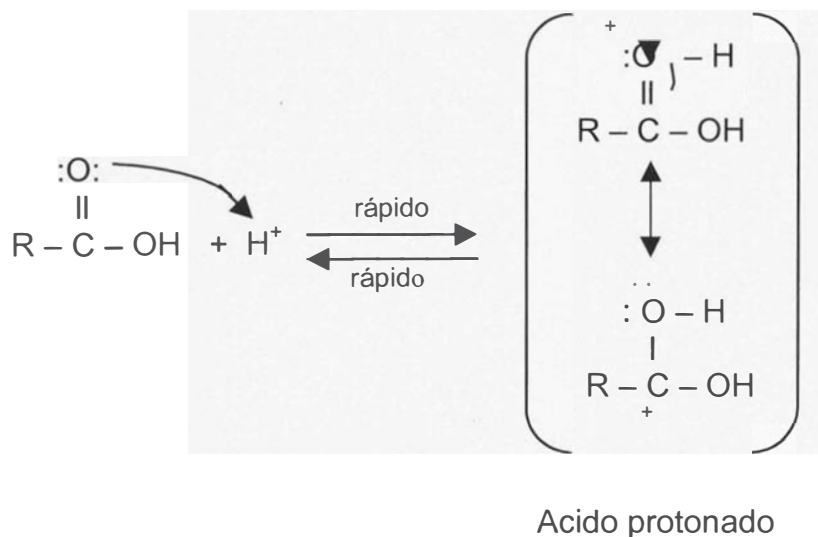
3.7.1 Ecuación química general



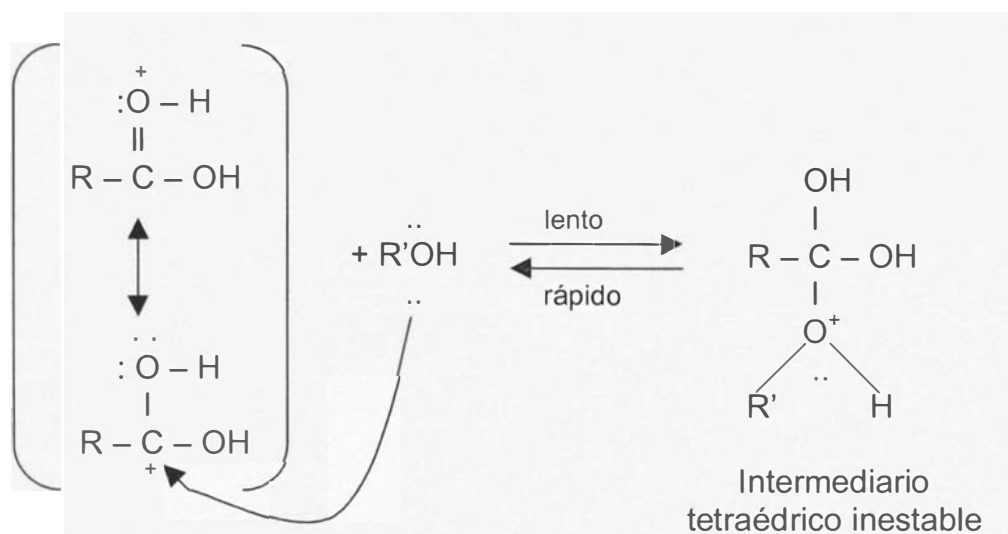
3.7.2 Mecanismo de esterificación

El mecanismo de esterificación con alcoholes primarios, como el glicerol, se presenta a continuación (31). Los comentarios que siguen al mecanismo explican los hechos conocidos acerca de la esterificación.

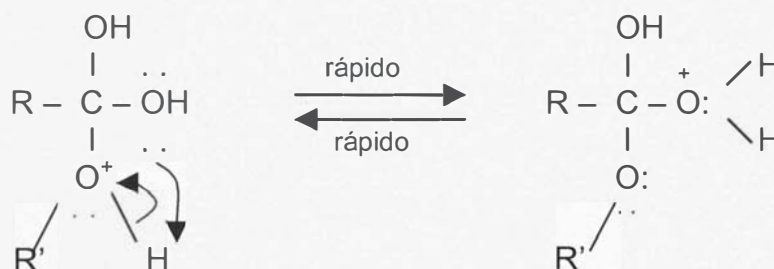
Paso 1. Protonación del ácido



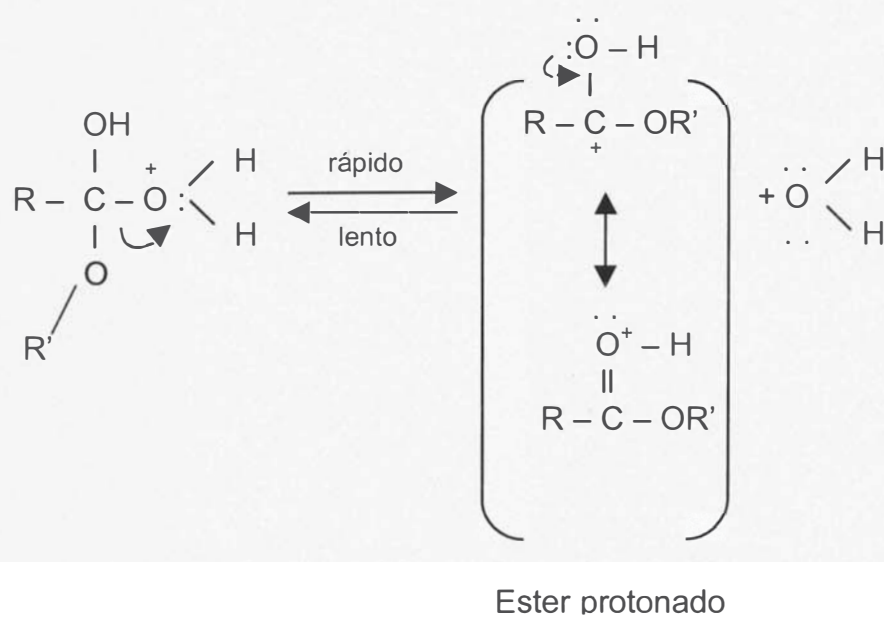
Paso 2. Ataque nucleofílico en el ácido protonado



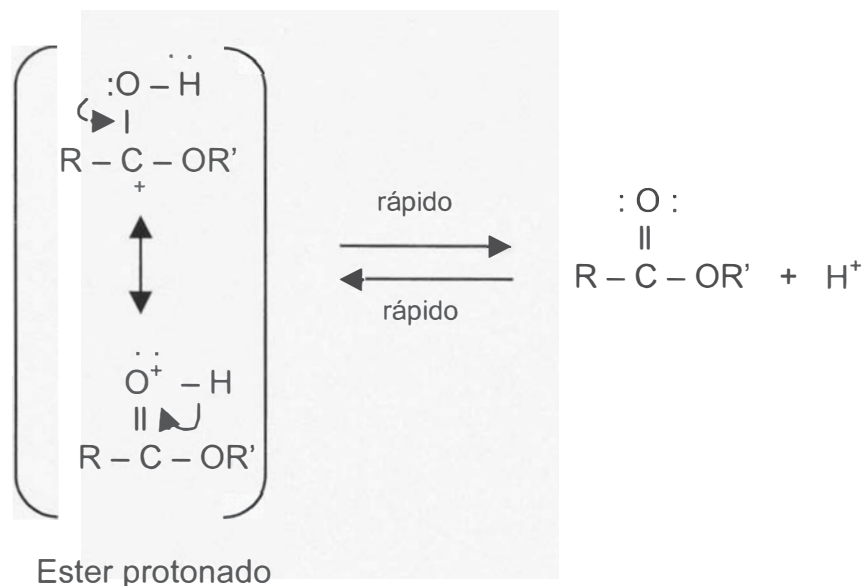
Paso 3. Transferencia protónica



Paso 4. Pérdida de agua para formar un éster protonado

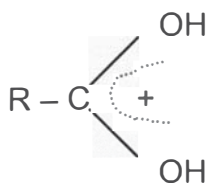


Paso 5. Pérdida del protón para formar un éster



3.7.3 Comentarios del mecanismo de esterificación (31)

El paso 1 muestra la protonación del ácido carboxílico. Aún cuando ambos oxígenos contienen dos pares de electrones no compartidos, el átomo de oxígeno del carbonilo es más probable que sea protonado porque está rodeado por una mayor densidad de electrones (el enlace π y los pares de electrones no compartidos). La estructura electrónica del ácido protonado puede representarse mediante dos estructuras de resonancia (mostradas en los pasos 1 y 2), pero aún mejor mediante un híbrido:



El paso 2 muestra el ataque de la molécula nucleofílica R'OH en el ácido protonado para formar el intermediario tetraédrico. Este es el paso lento, determinante de la velocidad. El intermediario contiene una molécula de ácido carboxílico y alcohol y una de un ion hidrógeno; característica que concuerda con la cinética química de esterificación. La protonación en el paso 1 produce el átomo de carbono acilo más deficiente en electrones y, por tanto, más susceptible al ataque nucleofílico por parte del alcohol. Se puede observar también que el enlace carbono-oxígeno en R' - OH no se ve afectado; el nuevo enlace es entre el oxígeno del alcohol y el átomo de carbono del acilo. Esta idea concuerda con los resultados obtenidos a partir de los estudios con ^{18}O .

El paso 3 muestra un desplazamiento protónico de un átomo de oxígeno a otro, que quizá ocurre por una secuencia de desprotonación protonación (es decir, la transferencia protónica no es intramolecular).

El paso 4 muestra la pérdida de la molécula neutra de agua para formar el éster protonado. El grupo oxidrilo puede protonarse, y la pérdida de cualquiera da lugar al mismo producto: el éster protonado. Por otra parte, si el oxígeno en R'O⁻ se protona y R' - OH es el grupo saliente, entonces se habrán regenerado los reactivos (es decir, esto es lo contrario a la reacción mostrada en el paso 2. Es posible considerar que los cambios totales en los pasos 2, 3 y 4 comprenden el intercambio de una molécula R'OH para el caso de una molécula H₂O:



El paso 5 muestra la pérdida de un protón a partir del éster protonado producido en el paso 4. Se forma el éster deseado, y se regenera el protón que entró en la reacción del paso 1. De este modo, esta reacción es verdaderamente catalizada por ácido, ya que se consume el protón y luego se regenera.

IV. OXIDACION QUIMICA DE GRASAS Y ACEITES

4.1 Descripción

La oxidación química o rancidez oxidativa es un término genérico utilizado para referirse a los procesos de oxidación que se producen en las grasas y aceites, especialmente en los ácidos grasos insaturados que forman estos compuestos (26).

Las grasas y aceites son mezclas de proporciones variables de triglicéridos, y éstos a su vez, están la forman una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos de igual o distinta estructura. De esta forma, quienes son afectados por la rancidez oxidativa son los ácidos grasos insaturados. El mayor contenido de ácidos grasos insaturados (especialmente polinsaturados) guarda relación con la mayor susceptibilidad de una grasa o de un aceite al desarrollo de la oxidación química. Este proceso químico no debe confundirse con la llamada "rancidez hidrolítica".

La rancidez hidrolítica se refiere a la liberación de ácidos grasos por ruptura (hidrólisis) del enlace que los une al glicerol, el cual es producido por los siguientes efectos:

Efecto de la temperatura: Cuando una grasa o un aceite es sometido a elevadas temperaturas se liberan los ácidos grasos de cadena corta. Por

ejemplo, al someter la mantequilla a fuego directo se liberan ácidos grasos de cadena corta como el ácido butírico que le proporciona ese olor a rancio característico.

Efecto tratamiento con ácidos: la acidulación de un aceite con ácido sulfúrico produce, en gran proporción, la liberación de los ácidos grasos. Por ejemplo, la acidulación del aceite de pescado libera los ácidos grasos de 1% a más de 45%(3).

Efecto por contaminación microbiológica: en este último caso la humedad es gravitante, ya que los microorganismos requieren de cierta cantidad de agua, bajo la forma de emulsión, para poder desarrollarse. La hidrólisis (acción hidrolítica) en este caso tiene origen exclusivamente enzimático (acción de lipasas y enterasas)(24).

Por lo general, la utilización del término rancidez conlleva a confusión porque la rancidez hidrolítica así como la oxidativa va acompañada por cambios en las características organolépticas del producto, especialmente el sabor y olor, aunque, su desarrollo no afecta las propiedades nutricionales de la grasa o del aceite (26).

La rancidez hidrolítica (alto índice de acidez libre) constituye una referencia cuantitativa sobre la calidad en el manejo y almacenamiento de una grasa o un aceite. Existe una estrecha relación entre la “rancidez oxidativa” y la “rancidez hidrolítica”, ya que los productos formados en la rancidez hidrolítica sufrirán luego el proceso de oxidación química, aunque ambos mecanismos sean diferentes. La Figura 4.1 muestra el

esquema en donde se muestran las rutas que siguen la rancidez oxidativa y la rancidez hidrolítica.

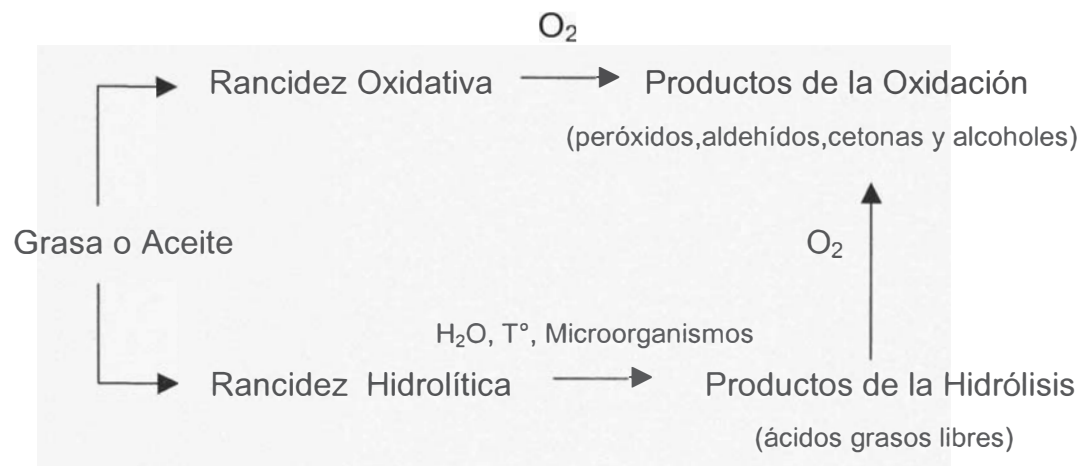


Figura 4.1 Esquema de las rutas de la rancidez oxidativa y rancidez hidrolítica

4.2 Radicales Libres: Moléculas Altamente Reactivas

En general, un radical libre es un átomo o una molécula que posee electrones desapareados. Estos electrones solitarios tratarán de recuperar su par o de abandonar el átomo o molécula para formar un par electrónico en otra entidad química. Esta particularidad le confiere a los radicales libres una alta reactividad, ya sea como agente oxidante o reductor (1).

4.2.1 Formación del oxígeno singulete y la reacción de oxidación

La oxidación química de las grasas y aceites se inicia por su interacción con el oxígeno. Como se sabe el oxígeno molecular al encontrarse en su estado natural como triplete es estable y por consiguiente poco reactivo (26).

Por ello, el oxígeno en estado triplete no actúa directamente sobre los ácidos grasos insaturados(1). El oxígeno en estado singulete es el que actúa ya que sí son de gran reactividad (26).

4.2.2 Formación del oxígeno singulete (8)

La presencia de ciertas sustancias en los alimentos que son conocidos como fotosensibilizadores, en presencia de oxígeno molecular triplete produce el oxígeno molecular singulete de acuerdo con el siguiente esquema:



Donde:

S : Sensibilizador en su estado fundamental

S* : Sensibilizador en su estado excitado

3O_2 : Oxígeno molecular triplete

1O_2 : Oxígeno molecular singulete

$h\lambda$: Energía

En la reacción (1) la sustancia fotosensibilizadora en su estado fundamental pasa a un estado excitado por absorción de energía. Estos fotosensibilizadores excitados interaccionan con el oxígeno triplete pasando la sustancia fotosensibilizadora a su estado fundamental y el oxígeno a estado singulete.

En los alimentos que contienen a los aceites o las grasas encontramos varias sustancias que pueden actuar como fotosensibilizadores, entre los que cuales se mencionan a los pigmentos naturales, como la clorofila, la feofitina, y la hematoporfirina y la porción coloreada de la hemoglobina y mioglobina. La eritrosina, un colorante sintético, también actúa como fotosensibilizador.

4.2.3 Especies reactivas del oxígeno

La oxidación química es iniciada por las especies reactivas del oxígeno (ERO), el cual no sólo incluye radicales libres del oxígeno sino también otras especies no radicales derivados del oxígeno. Se mencionó que los radicales libres tienen uno o más electrones desapareados y son capaces de existir independientemente. Los radicales libres derivados del oxígeno pueden ser formados por tres formas:

- a. La pérdida de un simple electrón de una molécula
- b. La adición de un simple electrón a una molécula y
- c. Por ruptura homolítica de un enlace covalente de una molécula.

De manera que cada fragmento retiene a uno de los electrones. Este electrón desbalanceado hace que el radical libre busque otro electrón para completar su par. Las ERO (Figura 4.2) son el radical libre hidroxil ($\cdot\text{OH}$), el radical libre superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), y la molécula no radical de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (27).

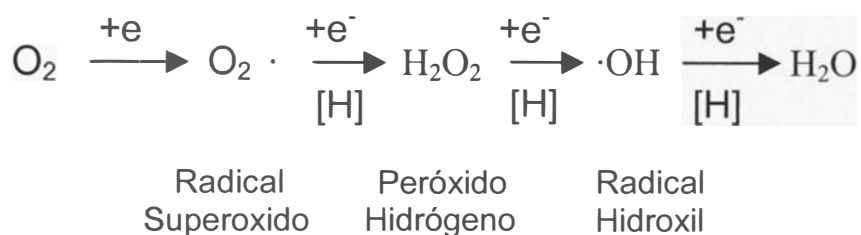


Figura 4.2 Especies reactivas del oxígeno (ERO)

4.3 Mecanismo de Oxidación de Grasas y Aceites

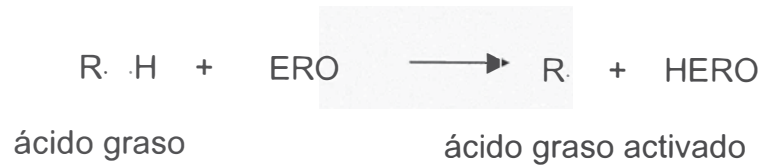
Las reacciones de oxidación de las grasas y aceites ocurren por un mecanismo de radicales libres que consta de tres etapas básicas: iniciación, propagación y terminación.

4.3.1 Descripción del mecanismo

i. Etapa de iniciación

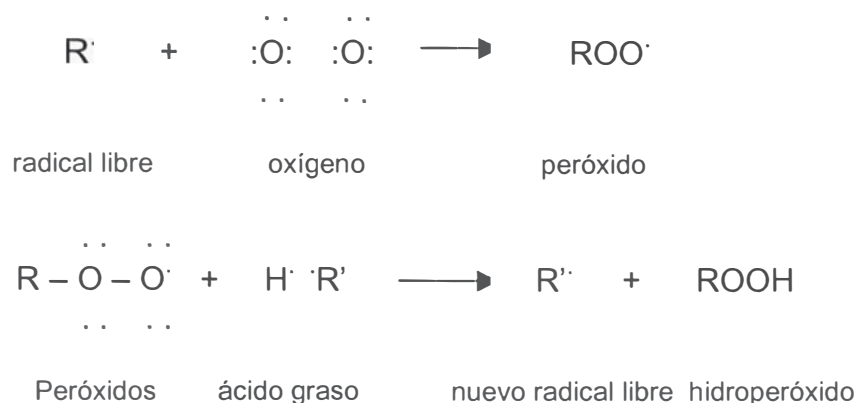
Esta etapa es lenta y puede durar horas, semanas o meses, dependiendo de la naturaleza de la grasa o aceite y de las condiciones ambientales y se conoce como “iniciación”. Los “ácidos grasos activados” son aquellos ácidos grasos que en su estructura presentan electrones desapareados (radicales libres). Los ácidos grasos activados se obtienen por eliminación de un hidrógeno lábil de un grupo metileno

adyacente al doble enlace en presencia de las especies reactivas de oxígeno, convirtiéndose así en un radical libre altamente reactivo.



ii. Etapa de propagación

Los ácidos grasos activados reactivos pueden reaccionar con el oxígeno molecular permitiendo su unión química a la molécula del ácido graso. Esta reacción da origen a los “peróxidos orgánicos” característicos del proceso de oxidación. Estos peróxidos, sin embargo, también son radicales libres, por lo cual para estabilizarse requieren sustraer un hidrógeno de otra molécula. Generalmente el donante del hidrógeno es otro ácido graso polinsaturado, el que se transforma en un ácido graso activado. A su vez, el peróxido se transforma en un hidroperóxido al captar un hidrógeno para obtener una molécula más estable. El ácido graso activado capta nuevamente el oxígeno y repite el ciclo anterior. Este proceso se repite innumerables veces y cada vez con mayor velocidad. Por esta razón la oxidación química se define como un proceso autocatalítico, que una vez iniciado es difícil detener o controlar. Esta etapa de propagación es la de mayor consumo de oxígeno (26).



iii. *Etapa de Terminación*

En esta etapa ocurre la formación de un gran número de productos no radicales. Estos productos son inestables y al modificarse estructuralmente terminan por destruir la molécula de ácido graso, dando origen a los “productos de término”. Especialmente los aldehídos, las cetonas, los alcoholes, los epóxidos, los hidrocarburos, y otros compuestos que son difíciles de identificar. Muchos de estos productos son de peso molecular pequeño y por consiguiente son volátiles, que al liberarse a la atmósfera le imparten el característico olor a “rancio” que se percibe en las grasas y aceites en avanzado estado de oxidación. La Figura 4.3 muestra un esquema simplificado del mecanismo de la oxidación química.

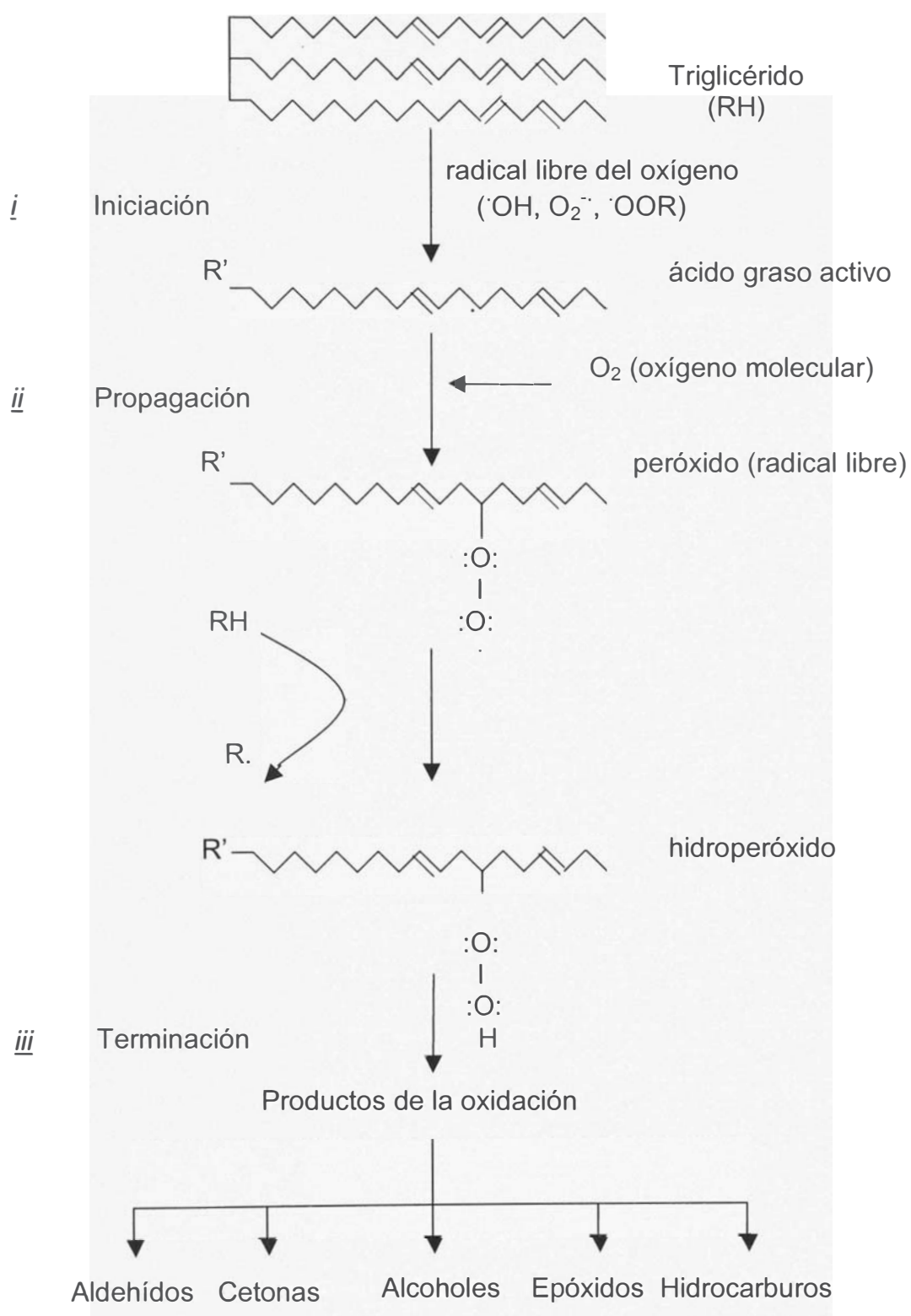


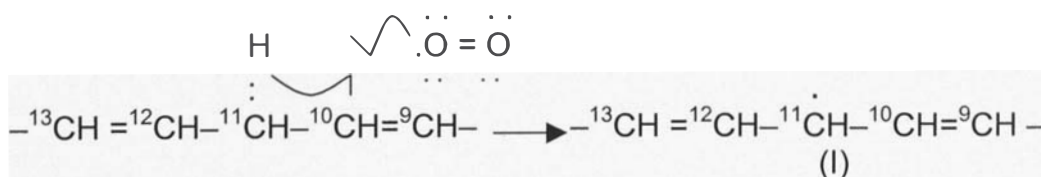
Figura 4.3 Esquema del mecanismo simplificado de la oxidación química de grasas y aceites

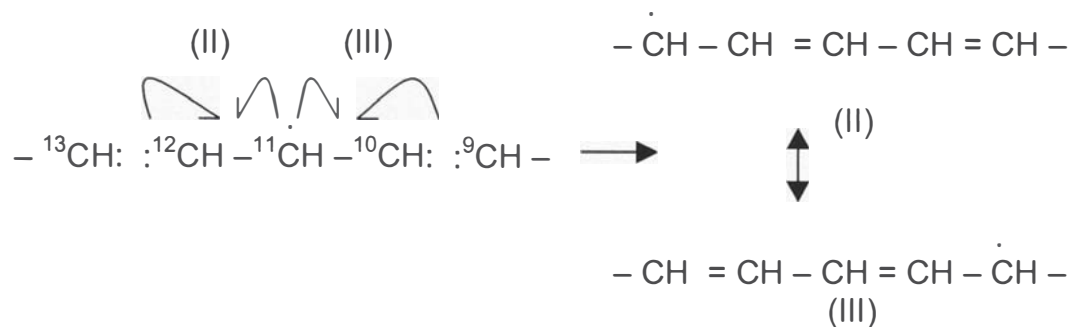
4.3.2 Mecanismo de Oxidación del ácido linoleico

Debido a la variación del número y la concentración de los ácidos grasos que pueden contener las grasas y aceites, resulta muy difícil estudiar su oxidación en su conjunto, por lo cual se emplean como modelo para estudiar el mecanismo de oxidación. Por ejemplo, veremos el mecanismo de la oxidación del ácido linoleico. En este caso, el metileno del grupo 1,4-pentadieno (del carbono 11) presenta sus dos hidrógenos altamente activados por la influencia de los dos dobles enlaces adyacentes; esto hace que la presencia de las especies reactivas del oxígeno (ERO) sean suficientes para producir un radical (R \cdot) al actuar sobre uno de los hidrógenos. Debido a su distribución electrónica inestable (I), se transforma rápidamente en dos híbridos de resonancia conjugados más estables (II) y (III) en equilibrio que, en presencia de oxígeno, generan los correspondientes radicales hidroperóxidos (ROO \cdot , IV y V); finalmente, estos últimos pueden reaccionar con un ácido graso insaturado (RH) y producir dos hidroperóxidos (ROOH, VI y VII), y además regenerar el radical (R \cdot) (8).

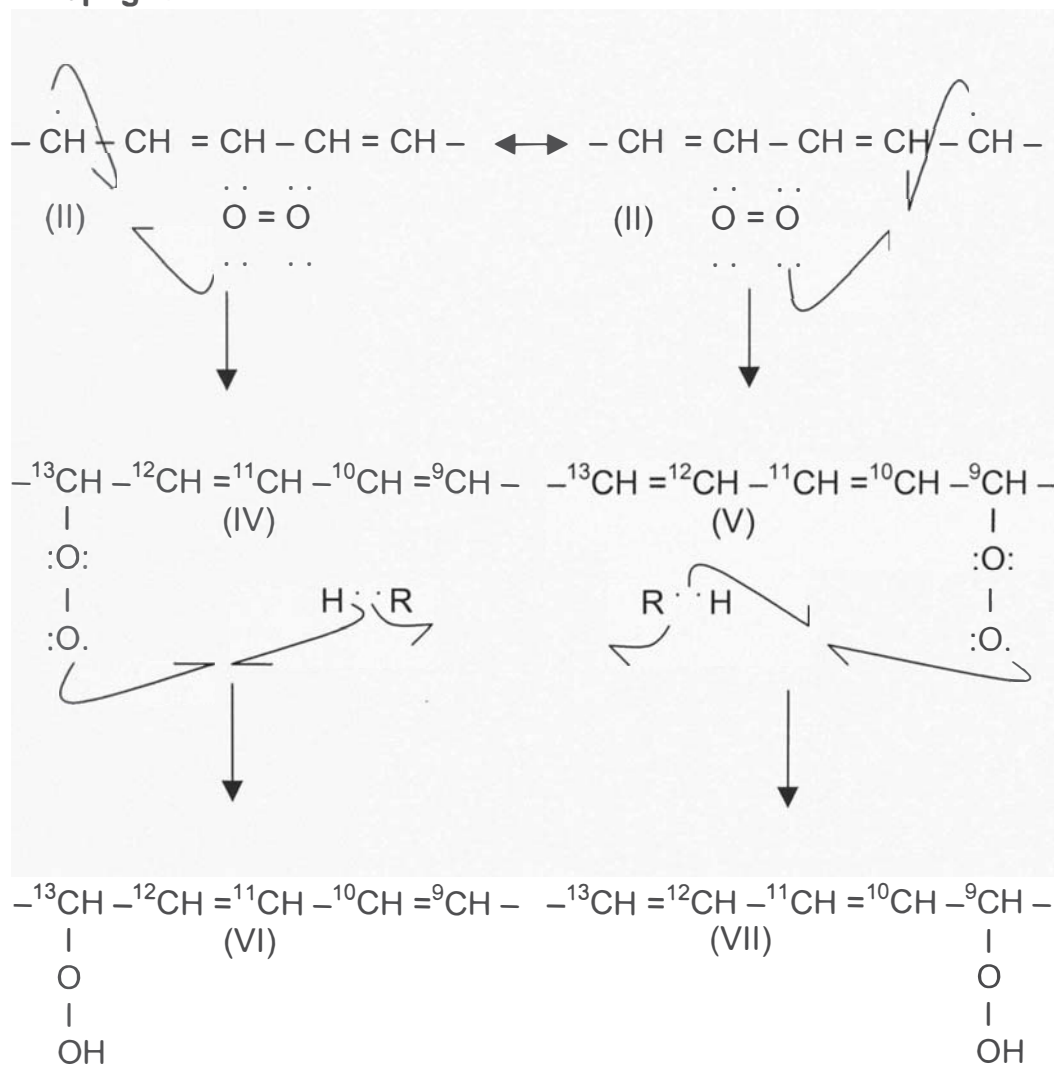
Descripción del mecanismo

i. Iniciación: Formación de radicales libres





ii. Propagación



iii. Terminación

Al mismo tiempo que las reacciones de iniciación y propagación, se pueden producir reacciones de terminación, que motivan la desaparición de cierta cantidad de radicales libres:



4.4 Productos de la Descomposición de los Hidroperóxidos

La etapa de propagación genera hidroperóxidos (R–O–OH), que por ser muy reactivos, propician otras reacciones como su ruptura o descomposición y la consecuente producción de nuevos radicales que alimentan la reacción, su interacción con otras moléculas, etc. En la Figura 4.5 se muestran las principales rutas que siguen estos compuestos, lo cual depende de algunos factores, tales como la temperatura, la disponibilidad de otras sustancias, los catalizadores, la energía radiante, etc.

La primera etapa de la descomposición del hidroperóxido es la ruptura homolítica del enlace oxígeno-oxígeno del grupo hidroperóxido, dando lugar a un radical alcoxilo y a un radical hidroxilo. La Figura 4.4 muestra el esquema general de esta primera etapa de descomposición

donde R_1 y R_2 son las cadenas correspondientes a los grupos hidrocarbonados y carboxílicos respectivamente.

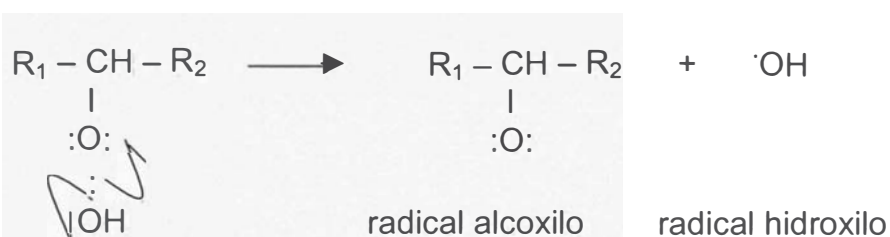
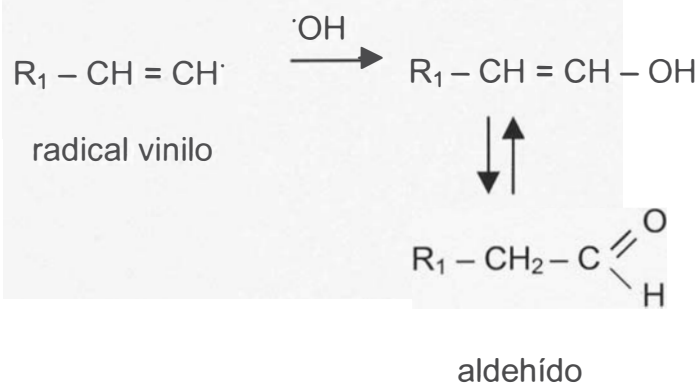
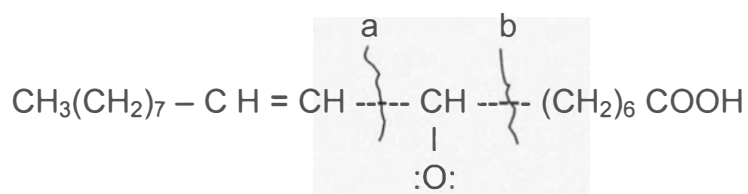


Figura 4.4 Esquema general de la ruptura homolítica del enlace oxígeno-oxígeno del grupo hidroperóxido

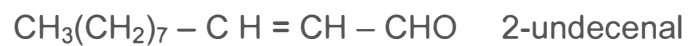
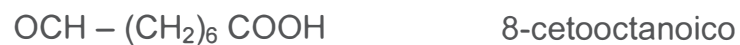
La segunda etapa de esta descomposición es la ruptura del enlace carbono-carbono a uno u otro lado del radical alcoxilo. En general, la ruptura por el lado ácido (el lado carboxilo o éster) da lugar a la formación de un aldehído y un ácido (o éster) y por el lado hidrocarbonado (o metil) se forma un hidrocarburo y un cetoácido (u cetoéster). Sin embargo, si en tal ruptura aparece un radical vinílico, se forma un grupo aldehído.



Por ejemplo, en la descomposición del radical alcoxilo del 8-hidroperóxido del ácido oleico la ruptura por el lado hidrocarbonado en (a) da lugar a la formación del deceno y del 8-cetooctanoico, y la ruptura por el lado éster en (b) produce 2-undecenal y heptanoico.



radical alcoxilo del 8-hidroperoxido del ácido oleico



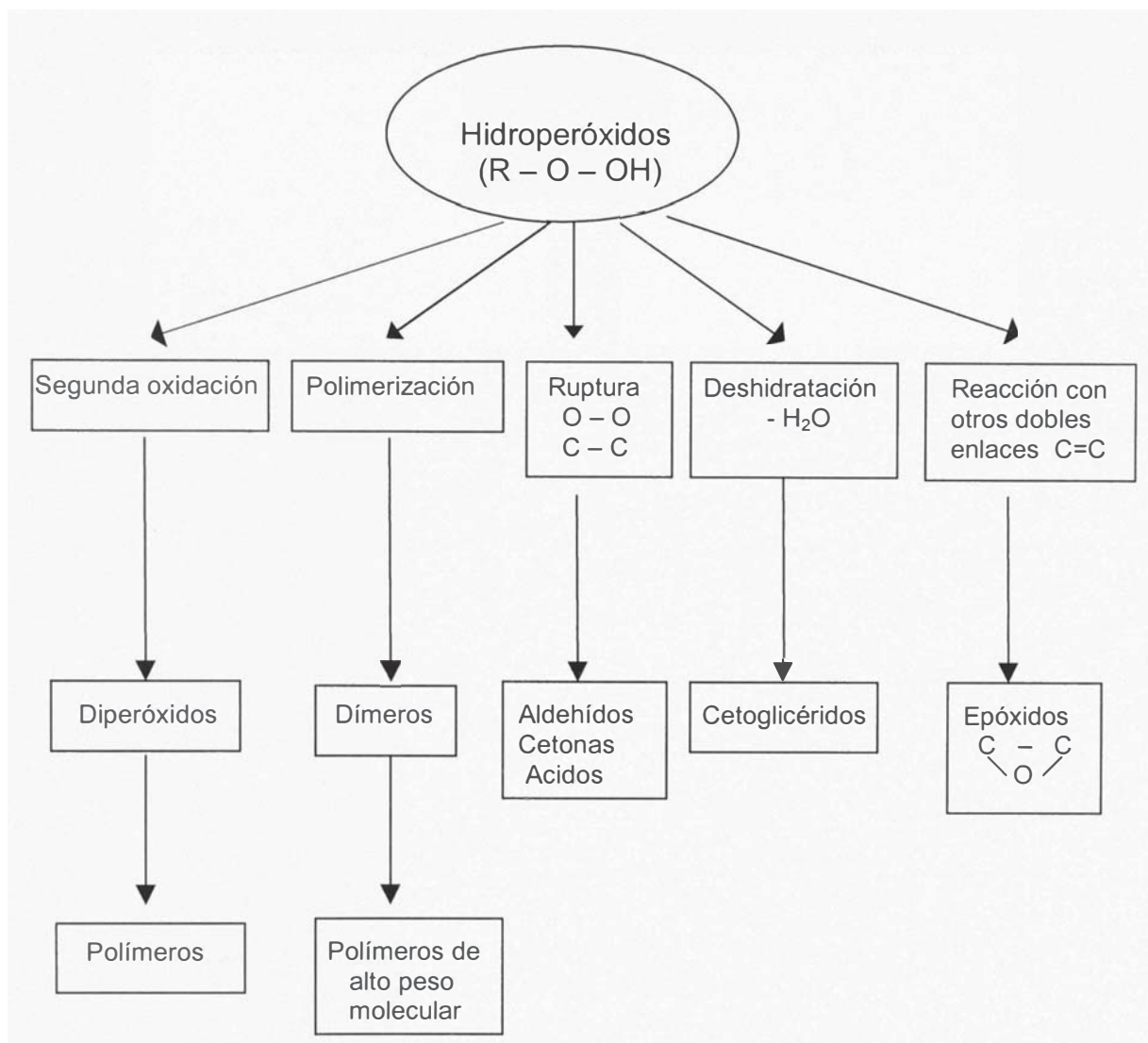
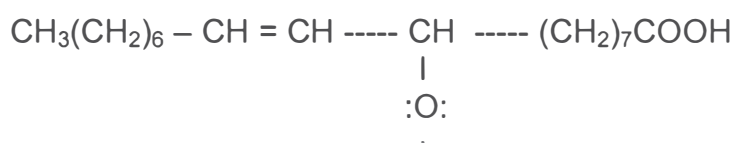


Figura 4.5 Compuestos formados a partir de los hidroperóxidos

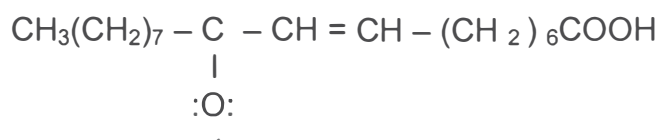
De la misma forma, cada uno de los otros radicales alcoxilo de los correspondientes hidroperóxidos del ácido oleico pueden dar lugar a cuatro productos típicos.

El 9-hidroperóxido da lugar a la formación del noneno, 9-cetononanoico, 2-decenal y octanoico.

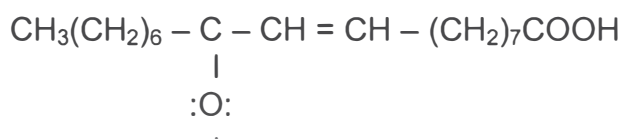


radical alcoxilo 9-hidroperóxido

El 10-hidroperóxido produce octano, 10-ceto-8-decenoico, nonanal y 9-cetononanoico; y el 11-hidroperóxido da lugar a heptano, 11-ceto-9-undecenoico, octanal y 10-cetodecanoico.



radical alcoxilo 10-hidroperóxido



radical alcoxi 11-hidroperóxido

En la Tabla 4.1 se observa el resumen de los compuestos que se forman a partir de los 4 hidroperóxidos del ácido oleico.

Tabla 4.1 Compuestos formados por la ruptura de los 4 hidroperóxidos del ácido oleico

Hidroperoxido	Aldehído	Ácido	Hidrocarburo	Cetoácido
8	2-Undecenal	Heptanoico	Deceno	8-Cetooctanoico
9	2-Decenal	Octanoico	Noneno	9-Cetononanoico
10	Nonanal	9-Cetononanoico	Octano	10-Ceto-8-decenoico
11	Octanal	10-Cetodecanoico	Heptano	11-Ceto-9-undecenoico

En el caso de la oxidación del ácido linoleico, se producen dos hidroperóxidos conjugados, los 9- y 13-hidroperóxidos. La Figura 4.6 muestra la ruptura típica del radical 9-alcoxilo. La oxidación da lugar a la formación de cuatro hidroperóxidos isómeros, dos de los cuales no son típicos de la autooxidación. Puede esperarse que los 10-hidroperóxidos produzcan 2-octeno, 10-ceto-8-decenoico, 3-nonenal, y 9-cetononanoico. El 12-hidroperoxido da lugar a la formación de hexanal, 12-ceto-9-dodecenoico, 2-heptenal y 9-undecenoico.

Este mecanismo de descomposición se aplica también a los hidroperóxidos provenientes de los otros ácidos grasos insaturados como el linolénico, araquidónico; pero en estos casos, por el número de dobles enlaces, su estudio se hace muy complejo.

aldehído mayoritario formado a partir del 9-hidroperóxido del ácido linoleico, puede producirse como intermedios el 2,3-epoxi derivado o el 4,5-epoxi derivado. La Figura 4.7 muestra la formación y descomposición del 2-3-epóxido.

De forma similar, a partir de la descomposición del 4,5-epoxido se forma hexanal, 2-butenal, hexano y 2-buten-1,4-dialdehído.

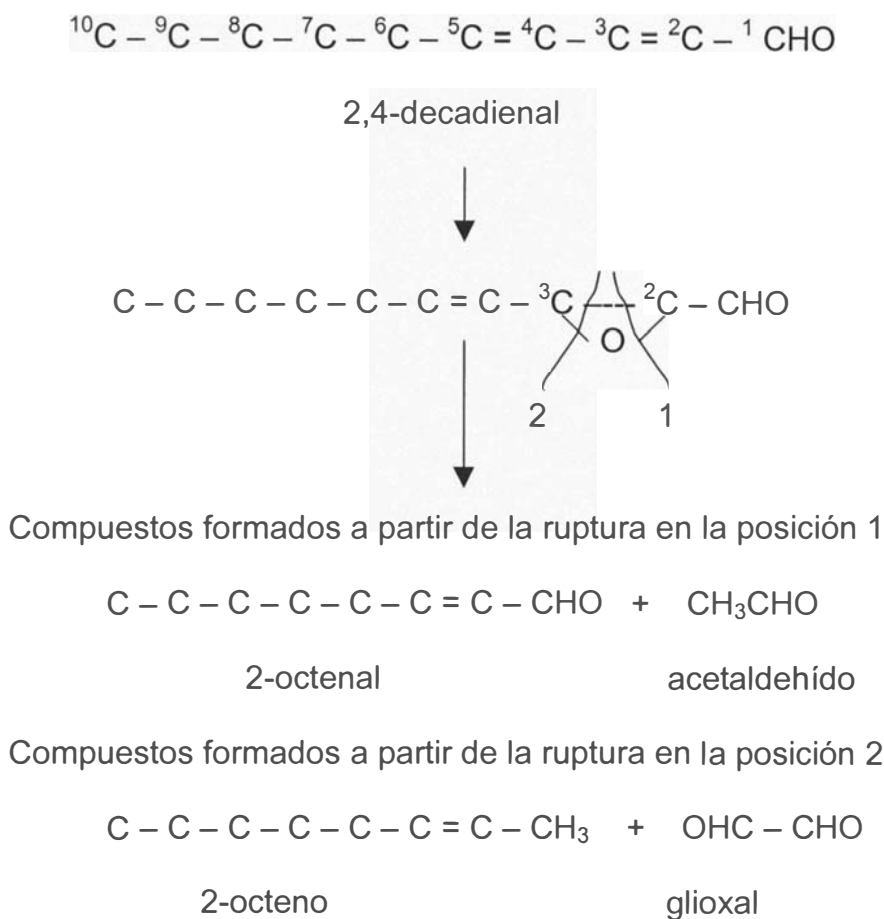


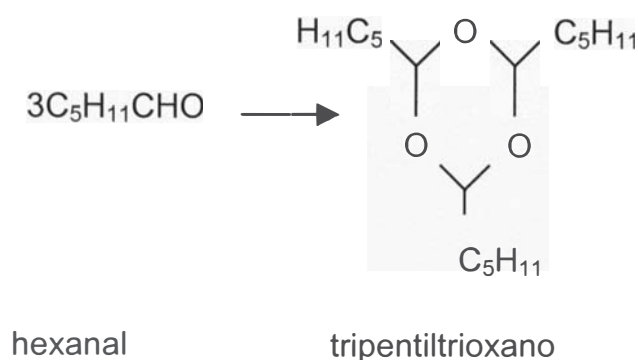
Figura 4.7 Formación y descomposición del 2,3-epóxido a partir del 2,4-decadienal, aldehído mayoritario generado por descomposición del 9-hidroperóxido del ácido linoleico.

Todos estos mecanismos generan compuestos como hexanal, heptanal, octanal, nonanal, undecanal, 2-nonenal, 2-decenal, 2-undecenal, 3-hexenal, 4-decenal, 2,3-nonadienal, 2,4-decadienal, 1-buten-3-ona, y muchos otros que son los responsables de los olores típicos de las grasas que han sufrido la reacción de autooxidación.

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CHO}$	hexanal
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CHO}$	octanal
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$	2-nonenal
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$	2-hexenal
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$	2,4-nonadienal
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CHO}$	4-decenal
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	Propanal

Ya que la concentración del hexanal está directamente relacionada con el grado de oxidación del ácido linoleico, su determinación cromatográfica se ha empleado como una medida indirecta de la oxidación en diferentes alimentos.

Por otro lado, el hexanal pueden oxidarse fácilmente dando lugar a los ácidos correspondientes y pueden participar en las reacciones de condensación y dimerización. Por ejemplo, tres moléculas de hexanal se pueden combinar para dar el tripentiltrioxano.



Los trialquiltrioxanos, que tienen olores relativamente fuertes, son uno de los productos secundarios de la oxidación del ácido linoleico.

4.5.2 Oxidación del nonanal

En un estudio del ácido oleico y del nonanal, se ha propuesto un mecanismo especulativo, aunque interesante, para justificar la producción de aldehídos, alcoholes, alquil formatos, e hidrocarburos, a partir de la autooxidación del ácido oleico (8). La eliminación del hidrógeno del nonanal, el aldehído formado a partir del 10-hidroperóxido del ácido oleico, da lugar a la formación de un equilibrio de resonancia entre las dos formas del radical libre carbonil (Figura 4.9). Estas formas químicas reaccionan con el oxígeno para formar dos productos: perácido y alfa-hidroperoxialdehído. Luego, la ruptura de los enlaces carbono-carbono y oxígeno-oxígeno da lugar a la formación de una gran variedad de radicales libres que pueden iniciar reacciones en cadena o combinarse para dar lugar a los productos finales de la oxidación.

Los aldehídos insaturados pueden experimentar a su vez la autooxidación clásica mediante el ataque del oxígeno en las posiciones alfa-metilénicas dando lugar a hidrocarburos de cadena corta, aldehídos y dialdehídos (Figura 4.8)

La formación del malonaldehído es el fundamento del conocido método de medir la oxidación de la grasa, utilizando ácido tiobarbitúrico (TBA) como lo veremos luego.

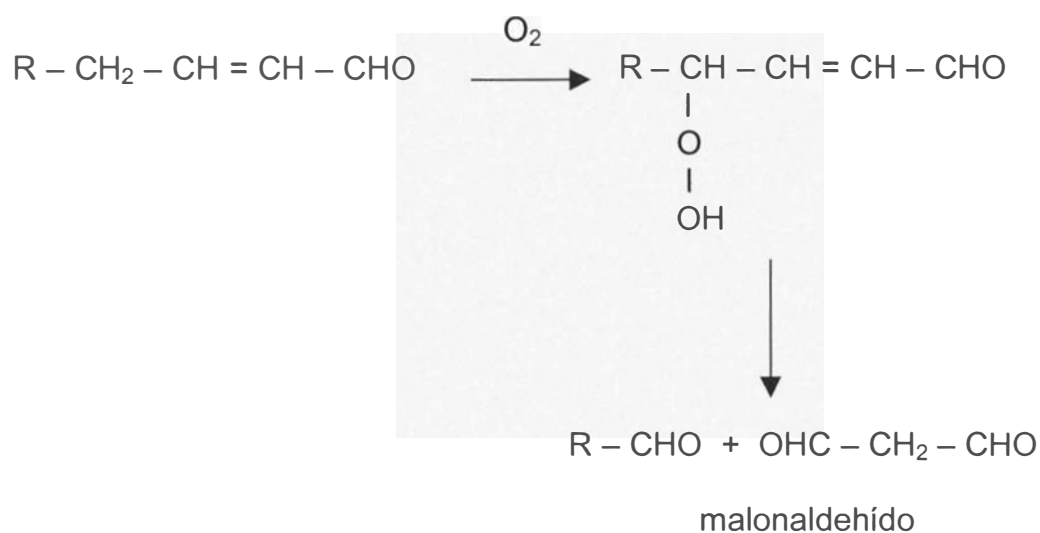


Figura 4.8 Esquema de la formación del malonaldehído

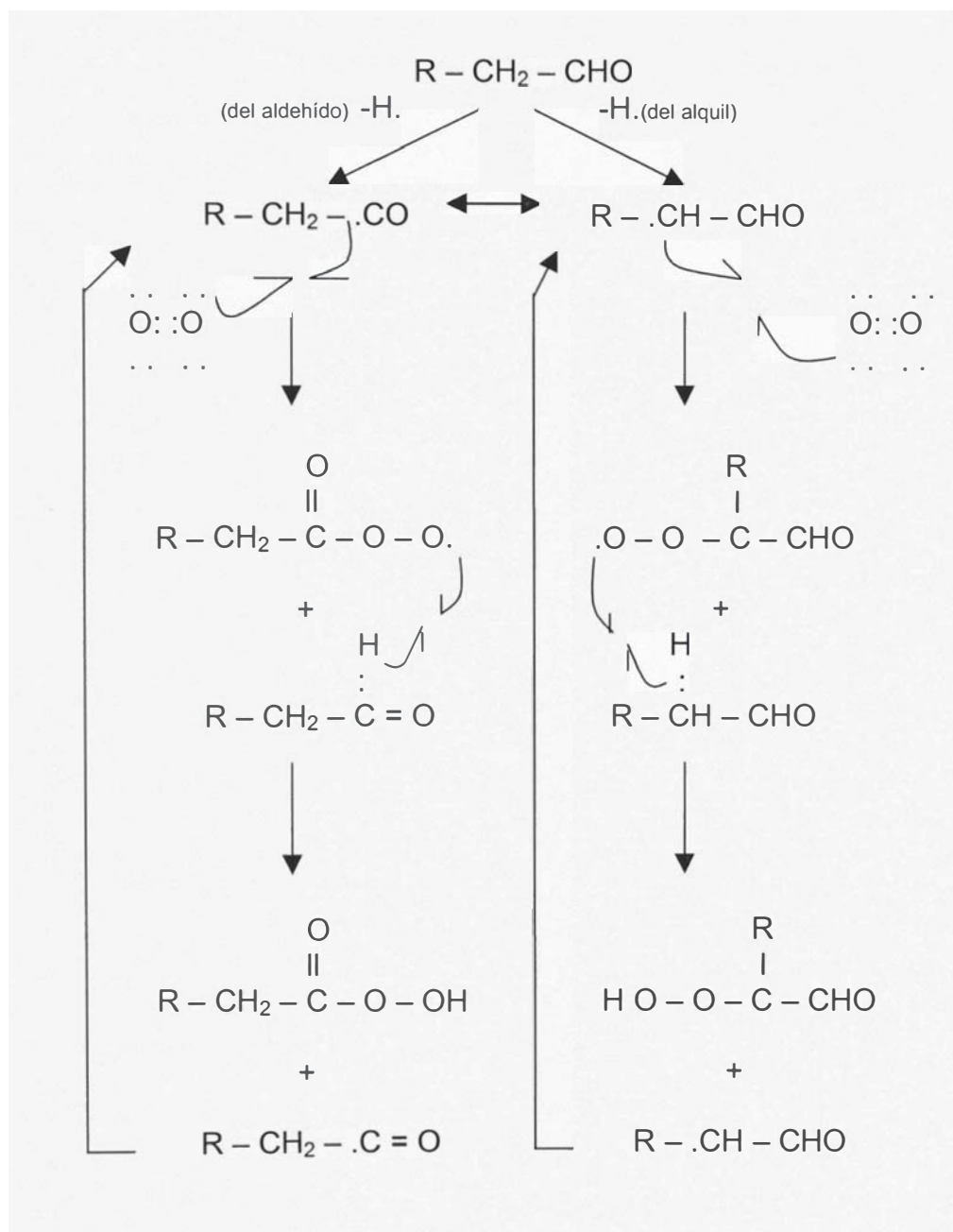


Figura 4.9 Mecanismo hipotético de la autoxidación del nonanal (8)

4.6 Otras Reacciones de los Radicales Alquilo y Alcoxilo

El radical alquilo, que resulta de la ruptura por el lado metilo del grupo alcoxilo, puede intervenir en una gran variedad de reacciones. Por ejemplo, puede reaccionar con un radical hidroxilo para dar un alcohol, o bien puede perder un hidrógeno para formar un alqueno, o peroxidarse para dar lugar a un hidroperóxido terminal. Este puede descomponerse al alcoxi-radical correspondiente, que a su vez puede dar lugar a un aldehído, o bien romperse posteriormente produciendo otro radical alquilo. La Figura 4.10 muestra la secuencia de dichas reacciones.

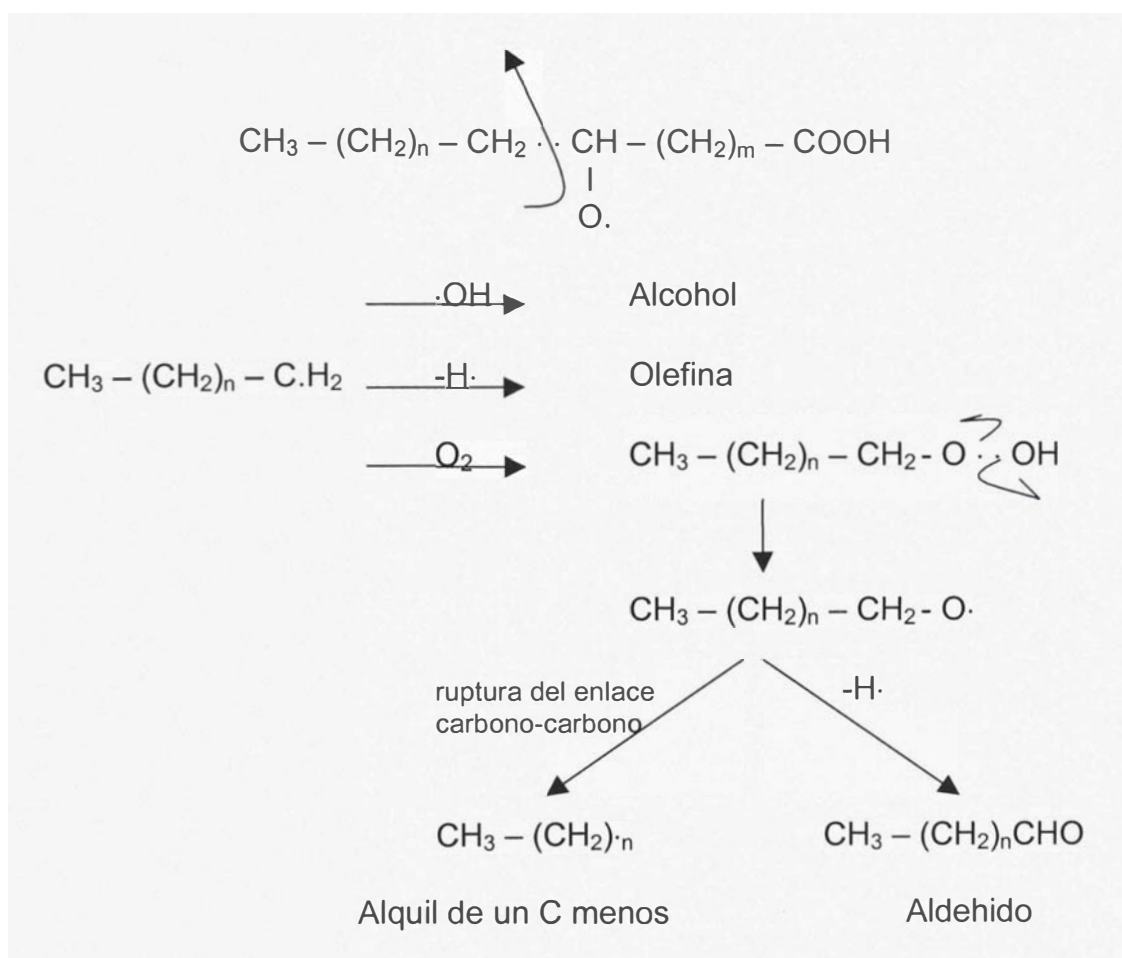


Figura 4.10 Esquema de algunas reacciones del radical alquil

Por otro lado, el radical alcoxilo puede captar un átomo de hidrogeno del grupo α metileno de otra molécula, produciendo un hidroxiaácido, o puede perder un hidrógeno dando lugar a un cetoácido (Figura 4.11).

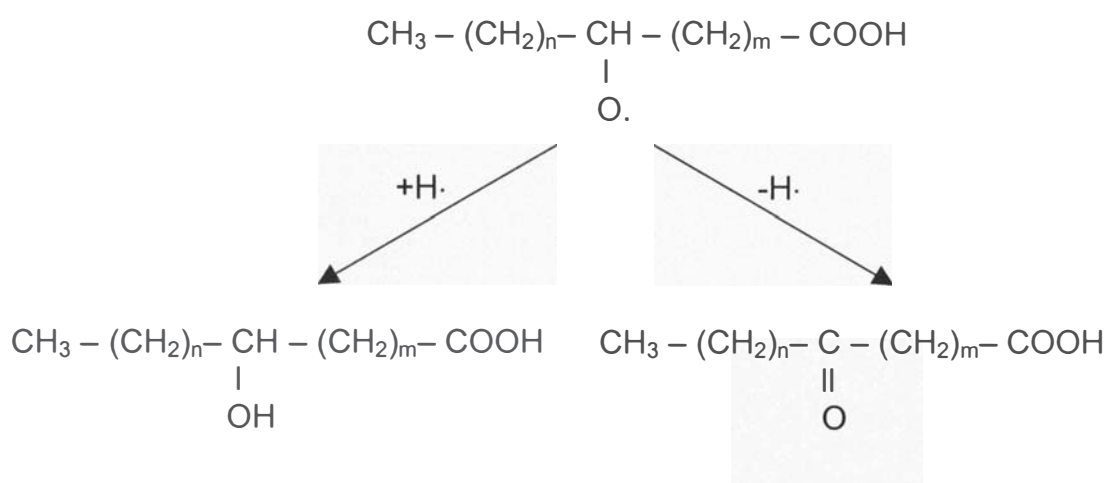


Figura 4.11 Esquema de la reacción del radical alcoxilo

4.7 Compuestos de la Oxidación del Colesterol

La oxidación del colesterol también se lleva a cabo por contacto del oxígeno del aire, produciéndose más de 80 compuestos que ya se han identificado (1), esta reacción de oxidación se ha observado, por ejemplo, en el almacenamiento del huevo con formación de diversos óxidos (6). Muchos de las sustancias que se generan han demostrado ser tóxicas y presentan efectos biológicos indeseables en los animales de laboratorio (7).

Se ha detectado repetidamente óxidos del colesterol en productos alimentarios derivados de animales, los cuales se forman por las

diversas condiciones de procesamiento y durante el almacenamiento (6, 9, 33). La presencia y cantidad de productos de la oxidación del colesterol (COPs: colesterol oxidation products) en alimentos han sido prioritariamente determinadas debido a la relación entre los COPs y la arteriosclerosis (6).

4.7.1 Productos de la oxidación del colesterol

Los óxidos α -epóxido (colesterol $5\alpha,6\alpha$ -epóxido), β -epóxido (colesterol $5\beta,6\beta$ -epóxido), 7-cetocolesterol y 6-cetocolesterol han sido lo más estudiados (33). El α -epóxido y su isomero β -epóxido recibieron mucha atención debido a estudios asociándolos con posibles problemas carcinogénicos y metabolismo del colesterol. El colesterol α -epóxido ha sido reportado como inductor en la formación de tumores en ratas y ratones después de inyección subcutánea. El colesterol α -epóxido está también asociado con la arteriosclerosis en las arterias de conejos (6).

4.7.2 Oxidos del colesterol en los alimentos

El contenido de productos de la oxidación del colesterol en diferentes tipos de carnes: ternera, cerdo, res y pollo fueron determinados y los resultados mostraron que en los 4 tipos de carnes se presentaban principalmente 3 productos: 7-cetocolesterol, α -epóxido y β -epóxido (33).

La carne de cerdo contiene la menor cantidad de derivados del colesterol, y con niveles de α -epóxido tan bajos (20 ppb). Por otro lado, la carne de res contenía los niveles más altos de productos de oxidación, especialmente el 7-cetocolesterol (Tabla 4.2).

En almacenamiento refrigerado (0-4°C), la cantidad de los productos aumentó con el tiempo, como se observa en la Tabla 4.3. Todos los productos de la oxidación se incrementaron durante tres semanas de almacenamiento.

Tabla 4.2 Contenido de tres productos de la oxidación del colesterol en tejidos del músculo

Muestra	Oxidos del colesterol ($\mu\text{g}/10\text{g}$)			
	7-cetocolesterol.	α -epóxido	β -epóxido	Total
Tenera	2.20 ± 0.30	0.33 ± 0.20	0.87 ± 0.2	3.40 ± 0.3
Cerdo	0.63 ± 0.08	0.23 ± 0.04	0.41 ± 0.1	1.26 ± 0.2
Res	8.29 ± 0.40	1.34 ± 0.30	3.67 ± 0.7	13.3 ± 1.1
Pollo	1.29 ± 0.30	0.66 ± 0.30	0.58 ± 0.3	2.53 ± 0.6

Tabla 4.3 Efectos del almacenamiento en el contenido de productos de la oxidación del colesterol en la carne de res.

Almacén. (días)	Oxidos de colesterol (ug/10g)			
	7-cetocolester.	α -epóxido	β -epóxido	Total
7	10.2 \pm 1.6	1.3 \pm 0.2	4.4 \pm 0.55	15.8 \pm 2.3
14	13.7 \pm 1.2	3.7 \pm 1.4	5.5 \pm 0.2	22.8 \pm 2.5
21	25.5 \pm 3.5	3.6 \pm 0.1	7.6 \pm 1.1	36.7 \pm 2.6

En otro estudio se demostró la presencia de los compuestos α -epóxido y β -epóxido en huevos deshidratados (6). La determinación se realizó por espectroscopia de masas (EM), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarrojo (IR) y cromatografía líquida de alta presión HPLC (22).

El objetivo, de todos estos estudios, fue encontrar la correlación entre la formación de óxidos del colesterol y las condiciones de procesamiento y almacenamiento del producto.

En conclusión, los productos de la oxidación del colesterol fueron encontrados en los alimentos en cantidades muy variadas. Además, los factores de procesamiento y almacenamiento afectaban la formación de los óxidos.

V. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA OXIDACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

Las grasas y aceites en los alimentos contienen diferentes tipos de ácidos grasos que difieren significativamente en su sensibilidad a la oxidación. La velocidad de oxidación queda influenciada por ciertos factores que se describen a continuación.

5.1 Factor Concentración de Oxígeno

Desde que la reacción de oxidación química involucra a las moléculas de oxígeno en la etapa de propagación es de esperar que la concentración de oxígeno influya sobre la velocidad de la reacción en forma directa. Este aspecto es usado para estudiar la estabilidad de grasas y aceites pasando a través de la muestra una corriente de oxígeno con el consumo correspondiente del mismo y midiendo posteriormente el nivel de oxidación.

El comportamiento de la absorción de oxígeno durante la oxidación de lípidos se observa en la Figura 5.1(1). En ella podemos analizar que el consumo de oxígeno aumenta e inmediatamente se forma y aumenta los hidroperóxidos (ROOH). Luego los hidroperóxidos

formados se descomponen por ruptura de enlaces con formación de compuestos propios de la descomposición, como se explicó en el capítulo IV.

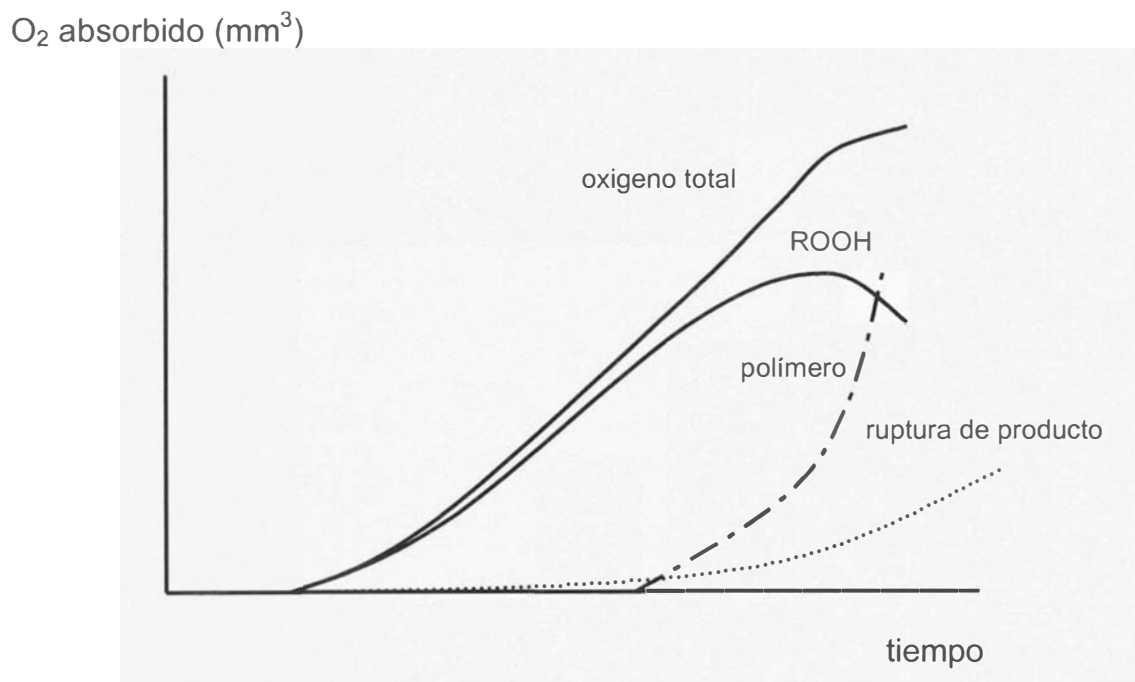


Figura 5.1 Absorción de oxígeno durante la oxidación de lípidos

5.2 Factor Temperatura

En general, la velocidad de oxidación de grasas y aceites aumenta al aumentar la temperatura; la temperatura también es importante por el efecto que tiene sobre la presión parcial de oxígeno, y por tanto sobre la velocidad de oxidación: a medida que la temperatura aumenta es menos importante el aumento de la velocidad si se aumenta

la concentración de oxígeno, ya que el oxígeno es menos soluble a medida que aumenta la temperatura.

El factor temperatura, que influye en todas las etapas de oxidación, fue estudiado en cereales: maíz y trigo (8). En donde el incremento de la oxidación fue determinado midiendo el contenido de hexanal y donde se encontró que a 21°C, en el caso de trigo, aumentó de 0.146ppm a 1.874ppm al someter a la temperatura de 55°C durante 1 semana (8).

El efecto del calentamiento tiene una estrecha relación con olores desagradables en los alimentos; como en el caso de la carne, con la finalidad de su preparación culinaria se induce a cambios oxidativos de la grasa, que cuando la carne es sobrecalentada da lugar a la formación de una serie de compuestos (aldehídos, epóxidos, cetonas, etc) que proporcionan un aroma indeseable (1).

Queda claro que la velocidad de oxidación aumenta a medida que lo hace la temperatura y el tiempo de calentamiento. Sin embargo, a partir de temperaturas superiores a los 100°C el desarrollo de este tipo de oxidación se reduce, probablemente por el efecto antioxidante de productos formados en la reacción de Maillard. Por otro lado, el método de calentamiento también afecta a la velocidad de oxidación, poseyendo por ejemplo, un mayor efecto acelerador el calentamiento con microondas que el asado (33).

Existen otros factores que potencian el factor temperatura en el desarrollo de este tipo de oxidación lipídica, se incluyen los siguientes: a)

liberación de hierro de la mioglobina y otras proteínas que lo contienen; b) formación de especies prooxidantes de mioglobina; c) desnaturalización de las membranas, hecho que permite la puesta en contacto con los fosfolípidos y los distintos mecanismos prooxidantes y d) desnatutralización de las enzimas antioxidantes (33).

5.3 Factor Presencia de Metales de Transición

Los metales de transición como hierro y cobre son catalizadores muy potentes en reacciones de oxidación, especialmente en la formación de radicales libres como se muestra en la Figura 5.2 (18).

Estos iones facilitan la creación espontánea de radicales libres en alimentos y, una vez que los peróxidos son producidos, son estos los que catalizan la reacción de propagación.

En los sistemas biológicos como los diferentes tipos de carnes, la presencia del hierro cataliza el proceso general de oxidación de lípidos.

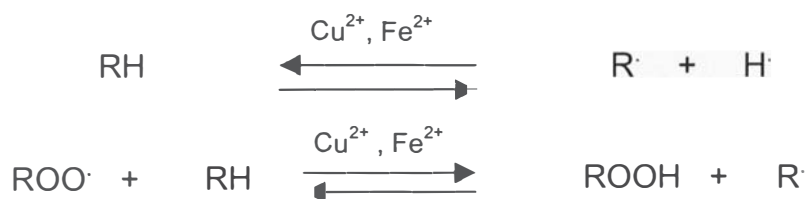


Figura 5.2 Esquema de la formación de radicales libres por catalización de metales de transición

La mayor parte del hierro presente en estos sistemas biológicos se encuentra en la hemoglobina y una pequeña cantidad formando parte de la mioglobina. Además, el hierro está presente en varias enzimas, en la proteína de transporte (transferrina) y almacenado en algunas proteínas intracelulares como la ferritina y la hemosiderina. También existe una pequeña cantidad en estado libre (33).

En un experimento se observó la influencia de la concentración de iones cobre (II). En este experimento, los radicales libres no fueron observados directamente, pero el consumo de oxígeno fue medido sobre un período de tiempo. El resultado mostró un incremento en la concentración y la cantidad de oxígeno consumido, por lo tanto el número de radicales libres formados, en forma dramática como se observa en la Figura 5.3 (18).

5.4 Factor Radiación

La luz visible y en especial la luz UV es efectiva en catalizar la oxidación. Estos tipos de oxidaciones son conocidos como fotooxidaciones. Este factor se presenta en la primera etapa del mecanismo de oxidación: Iniciación.

La radiación ionizante genera radicales libres que aceleran la oxidación y otros cambios químicos (6). En un estudio para establecer el efecto de la irradiación en huevo deshidratado, el resultado mostró que los lípidos sufrieron oxidación durante el almacenamiento, y la irradiación aceleró la reacción de oxidación. Después de la irradiación, se encontró

niveles altos de COPs (productos de la oxidación del colesterol), y los PUFAs (ácidos grasos poliinsaturados) fueron parcialmente destruidos (6).

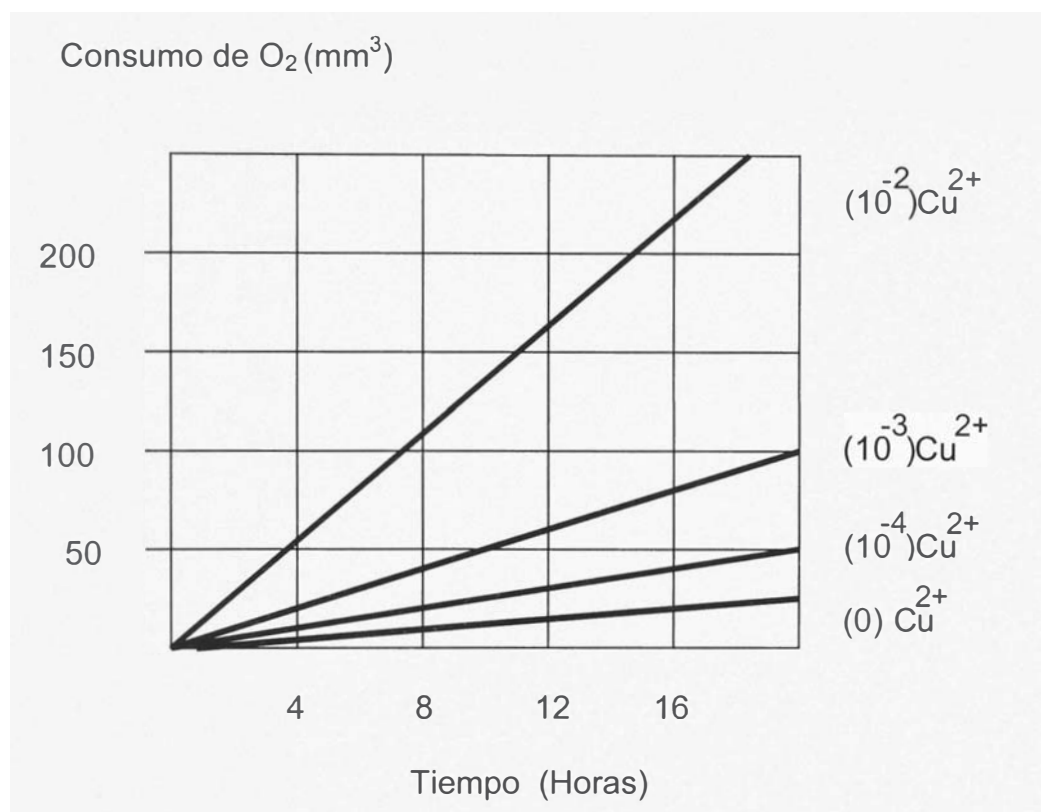


Figura 5.3 Consumo de oxígeno en el ácido linoleico, con variación de la concentración molar de iones cobre

En la Tabla 5.1 se muestra los resultados de los contenidos de los PUFAs: ácido linolénico, ácido araquidónico y ácido docosahexaenico (DHA) y COPs luego de irradiar el huevo deshidratado con 2.5 y 5.0 KGy y almacenarlo durante 90 días.

En general la irradiación de alimentos acelera el deterioro de alimentos por oxidación de los PUFAs y consecuente disminución de los

mismos y otros nutrientes, también causa destrucción de los pigmentos y cambios organolépticos (6).

Tabla 5.1 Contenido de PUFAs (%) y COPs ($\mu\text{g/g}$) en huevo deshidratado después de irradiarlo y almacenarlo por 90 días

Ácido	Irradiación Dosis (KGy)	Almacenamiento (días)		Diferencia
		0	90	
Linolenico %	0	2.62	1.94	-0.68
	2.5	2.12	1.49	-0.63
	5.0	1.88	1.01	-0.87
Araquidonico %	0	4.69	3.75	-0.94
	2.5	3.48	2.45	-1.03
	5.0	2.99	1.73	-1.26
DHA %	0	2.48	2.10	-0.38
	2.5	1.96	2.01	-0.95
	5.0	1.82	0.80	-1.02
COPs $\mu\text{g/g}$	0	43	828	+785
	2.5	625	1953	+1328
	5.0	1222	2934	+1712

5.5 Factor Humedad

El contenido de humedad en los alimentos favorece la oxidación de lípidos y afecta en todas las etapas que se desarrolla la reacción.

En presencia de agua, más precisamente por la actividad de agua A_w , por calentamiento se produce hidrólisis de los enlaces éster de los lípidos (lipólisis) dando lugar a la liberación de los ácidos grasos libres (18).

La liberación de ácidos grasos de cadena corta es el responsable de aromas rancios - enranciamiento hidrolítico. Por ejemplo, la mantequilla se hace rancia debido a la hidrólisis. Este contiene muchos ácidos grasos de bajo peso molecular, como el ácido butírico y el ácido caproico, los cuales tienen olores muy fuertes. Tales ácidos se liberan cuando la mantequilla se calienta (1).

En el aire húmedo; las enzimas (denominadas lipasas) ayudan a catalizar la reacción de hidrólisis. Puede evitarse que la mantequilla se vuelva rancia manteniéndola tapada y fresca en el refrigerador.

La lipólisis es una de las principales reacciones que se producen durante la fritura de los alimentos, debido al gran contenido de agua del producto y a las temperaturas altas que se mantiene el aceite.

VI. EFECTOS DE LA OXIDACIÓN DE LÍPIDOS

Es importante considerar que la oxidación no afecta solamente al componente lipídico de un producto alimentario. El proceso de oxidación, que se caracteriza por la formación de una gran cantidad de productos de alta reactividad química como son los aldehídos, las cetonas, los epóxidos, etc., también afecta al componente proteico, a los hidratos de carbono y a las mezclas vitamínicas.

Es posible clasificar las consecuencias de la oxidación de lípidos en tres efectos: Organolépticos, Nutricionales y Tóxicos.

6.1 Efectos Organolépticos

Los efectos organolépticos por oxidación de lípidos involucran alteraciones en el color, sabor y olor de los productos alimenticios. Estas alteraciones produce rechazo del alimento (26).

La alteración del color se debe a la destrucción de los pigmentos como los carotenoides. En cuanto al sabor y el olor, las alteraciones son producidas por formación de diversos compuestos como los aldehídos, cetonas, etc., productos de la oxidación.

Estos aspectos organolépticos tienen un efecto directo en el consumo de alimentos para animales y por lo tanto en la nutrición, con consecuencias en el desarrollo del animal.

6.2 Efectos Nutricionales

6.2.1 Energía

Todos los procesos de oxidación producen una disminución de la energía aprovechable de un alimento por pérdida de ácidos grasos.

6.2.2 Aminoácidos

A nivel del componente proteico, los productos de la oxidación pueden reaccionar con los aminoácidos aromáticos (triptofano, fenilalanina, tirosina, etc), formando con ellos derivados no asimilables y potencialmente tóxicos (26).

6.2.3 Carbohidratos

Los carbohidratos y sus derivados, especialmente los polisacáridos, sufren rupturas en sus enlaces de unión (enlaces glicosídicos), lo cual produce despolimerización de las estructuras. Esto va acompañado de pérdida de viscosidad de los productos líquidos y de alteraciones de solubilidad y digestibilidad de los productos sólidos (1).

6.2.4 Vitaminas

Es común observar alteraciones, principalmente en la vitaminas hidrosolubles (complejo B, vitamina C), aunque también las vitaminas liposolubles son afectadas cuando los niveles de oxidación son muy altos. La vitamina E (todos los tocoferoles que la forman) se transforman

en quinonas inactivas biológicamente. Lo mismo ocurre con las vitaminas A, D y K lo que pueden sugerir alteraciones parciales o totales en su actividad biológica (28).

6.3 Efectos Tóxicos

6.3.1 Estrés oxidativo y radicales libres

El metabolismo celular del oxígeno en organismos aeróbicos continuamente produce cantidades pequeñas de ROS e incrementos grandes en la cantidad de estas especies reactivas permiten que se produzca el “estrés oxidativo”, el cual está definido como un disturbio en el balance de pro-oxidantes y de antioxidantes a favor de los pro-oxidantes. El estrés oxidativo puede ser influenciado por una serie de factores como la genética, edad, nivel nutricional, medio ambiente, consumo de drogas, medicamentos, etc (28). La Figura 6.2 muestra el concepto de estrés oxidativo. Bajo circunstancias normales, la principal fuente de ROS producido en el cuerpo es la fuga de electrones de la cadena de transporte de electrones de la mitocondria y los microsomas. Alrededor de 1-3% del oxígeno consumido por organismos aeróbicos genera el superóxido ($O\bullet_2^-$), el cual es el principal radical libre producido en los sistemas biológicos (23).

6.3.2 Toxicidad por rancidez oxidativa

La rancidez oxidativa o la oxidación de lípidos, como un mecanismo del estrés oxidativo, puede causar directamente daños a las membranas celulares por alteración del fluido, o puede atacar al ADN,

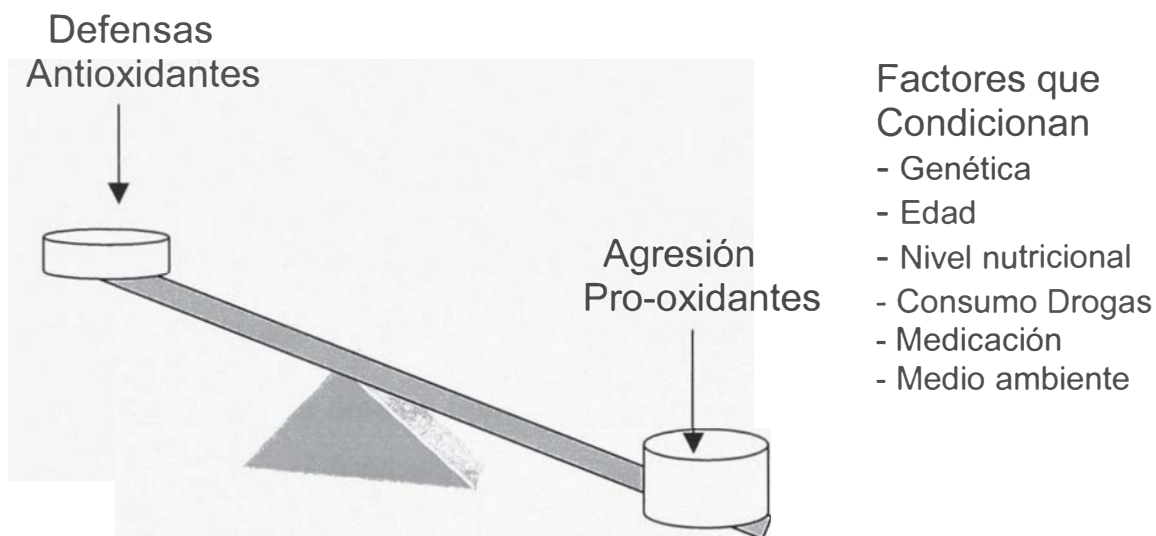


Figura 6.1 Concepto de estrés oxidativo y factores que lo condicionan (28)

los carbohidratos, las proteínas, y otras moléculas (12). Los peróxidos lipídicos pueden formar peróxidos cíclicos, el cual puede descomponerse a productos altamente citotóxicos tales como los aldehídos y radicales alcoxi. Estos compuestos reaccionan agresivamente con los tejidos y pueden destruir la estructura de la membrana celular y puede difundirse desde la membrana lipídica y dañar otras células. Esta destrucción celular permite cambios en la permeabilidad, viscosidad, actividad secretoria, e inactivación enzimática. Estos procesos han sido estudiados como mecanismos bioquímicos involucrados en la iniciación o progresión de varias enfermedades.

Por el estrés oxidativo, originado por el incontrolable producción de los ROS y los productos de la oxidación de lípidos, se han asociado enfermedades coronarias, artritis reumatoidea, asma, diabetes mellitus,

cáncer, degeneración macular, y enfermedades neurodegenerativas tales como Parkinson y Alzheimer (11, 28). Además, durante la década pasada, diferentes evidencias han convencido a científicos que el estrés oxidativo y los ROS juegan un papel importante en el envejecimiento. La teoría del envejecimiento debido a los ROS sugiere que el envejecimiento es causado por los efectos fatales de la acumulación de radicales libres en toda nuestra vida (28). La figura 6.2 resume la formación y agresión de los ROS tanto como las principales consecuencias a el cuerpo humano.

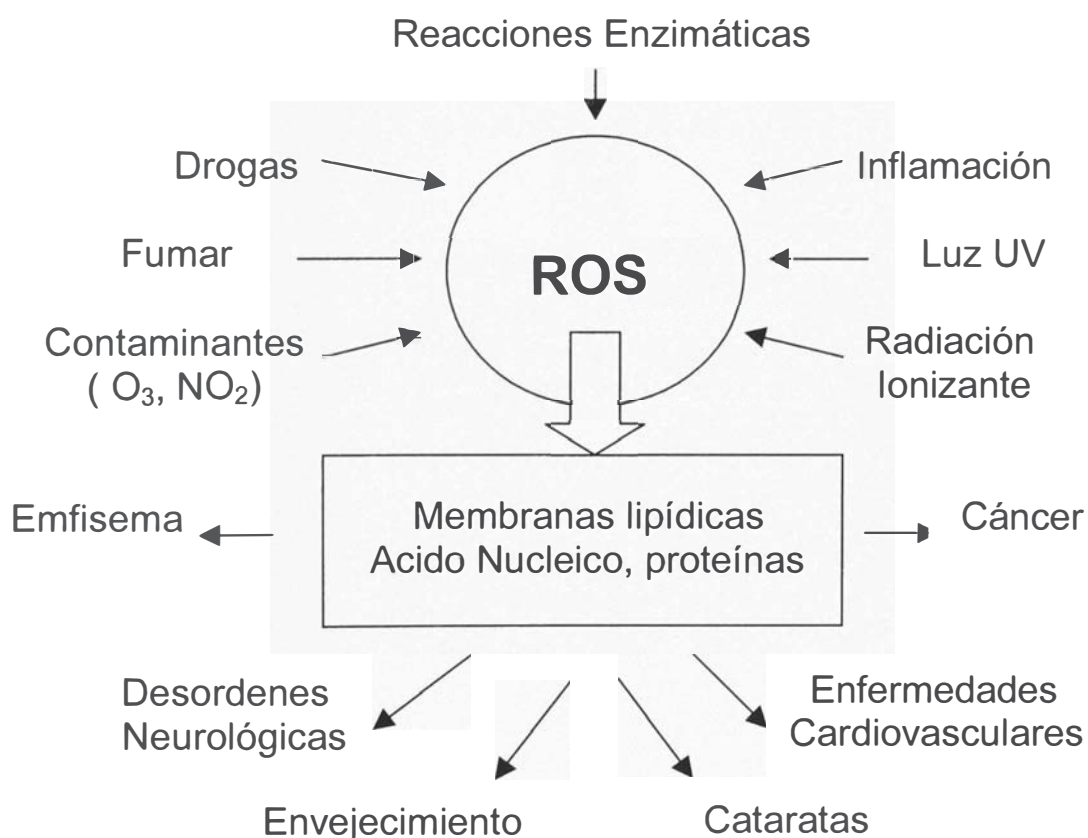


Figura 6.2 Especies reactivas del oxígeno (ROS): formación y agresión, y las consecuencias principales en el cuerpo humano (28)

En alimentación animal, se cree que la oxidación química de grasas y aceites es una de las reacciones más nocivas que se producen en los alimentos almacenados (13). En la Tabla 6.1 se presenta un resumen de los principales signos anatómicos patológicos que se han registrado en los peces alimentados con raciones que contenían aceites de pescado o vegetales oxidados, no protegidos con agentes antioxidantes.

6.3.3 Lipoproteínas

El colesterol se encuentra unido a las proteínas y por ello a estos tipos de compuestos se le conoce como lipoproteínas. Las lipoproteínas son lípidos compuestos, estos es, son lípidos combinados con una proteína. Las lipoproteínas ayudan a transportar las sustancias grasas (triglicéridos y colesterol) por medio de la sangre. El colesterol en las lipoproteínas es posible encontrarlos en su forma esterificada y no esterificada. El colesterol en su forma esterificada se va a encontrar en el centro de las lipoproteínas, y el colesterol no esterificado lo vamos a encontrar en una capa más superficial junto a los fosfolípidos. En la actualidad, las lipoproteínas se clasifican según su densidad en: Quilomicrones, Lipoproteínas de muy baja densidad (VLDL), Lipoproteínas de densidad intermedia (IDL), Lipoproteínas de baja densidad (LDL), Lipoproteínas de alta densidad (HDL).

Tabla 6.1 Efectos patológicos: aceite de pescado oxidado observado en los peces

Especie	Efectos patológicos
<i>Oreochromis Niloticus</i>	Marcada congestión, con alguna hemorragia en los vasos dérmicos alrededor de la boca y en la base de las aletas pectoral o dorsal, lordosis, exoftalmia, hinchazón abdominal (edema), cataratas, colapso orbital, oscurecimiento del hígado, distensión adecuada del conducto biliar, esteatitis del tejido adiposo abdominal, depósitos ceroides intracelulares en hígado, bazo, riñón y coroides, aumento de la mortalidad.
<i>Cyprinus carpio</i>	Crecimiento escaso, pérdida de apetito, distrofia muscular, elevada mortalidad, disminución de la absorción de lípidos dietéticos
<i>Ictalurus Punctatus</i>	Crecimiento reducido. Escasa eficiencia del pienso, aumento de la mortalidad, diátesis exudativa, distrofia muscular, despigmentación, hígado graso.
<i>Seriola Quinqueradiata</i>	Disminución del crecimiento, hinchazón del hígado, disminución de la oxidación lipídica, anorexia (pérdida del apetito), torsión del músculo dorsal, distrofia muscular.
<i>Oncorhynchus Tshawytscha</i>	Coloración corporal oscura, anemia, letargo, hígado con pigmentación café amarillentas (depósito ceroides), riñón anormal, y señales de obstrucción braquial.
<i>O. mykiss</i>	Disminución del crecimiento, escasa eficiencia del pienso, anemia microcítica, disminución del hematocrito y del contenido de hemoglobina, esteatosis hepática (acumulación ceroides), daño muscular grave, aumento de la mortalidad y fragilidad de los eritrocitos.
<i>Salmo solar</i>	Disminución del crecimiento, aumento de la mortalidad.
<i>O. kisutch</i>	Disminución del crecimiento, aumento de la mortalidad, disminución de la eficiencia del pienso.

En los quilomicrones encontramos mayor proporción de triglicéridos (55 a 95%) y relativamente baja en fosfolípidos y colesterol. Su función es transportar la grasa proveniente del intestino al hígado (11).

Las VLDL, IDL, LDL son sintetizadas por vía endógena (por el hígado), poseen una estructura dinámica, porque van variando a medida que circulan por el plasma perdiendo triglicéridos gracias a la lipoproteína lipasa ubicada en los capilares (28).

Las VLDL son ricas en triglicéridos, pero contienen un poco más de colesterol que los quilomicrones. Las ILD y LDL van dejando triglicéridos y aumentando su contenido en colesterol. Las LDL (llamado colesterol malo) , que se encargan de llevar el colesterol desde el hígado a las células, incluyendo las paredes de las arterias , tiene hasta un 50% de colesterol. Se ha encontrado un alto riesgo para las cardiopatías coronarias en personas con niveles altos de LDL y colesterol.

Las HDL (llamado colesterol bueno) se caracterizan por su alto contenido de colesterol (20-30%). Ellas se encargan de liberar el colesterol innecesario de los tejidos (células y arterias) y devolverlo al hígado, para que sea excretado. Como resultado se cree que las HDL impiden que el colesterol se deposite en las paredes interiores de las arterias, "frustrando" el proceso de aterosclerosis.

6.3.4 Toxicidad por oxidación de las LDL: Aterosclerosis

Las LDL que no acostumbran a ser dañinas como tal se pueden depositar en las paredes arteriales dando lugar a un proceso llamado oxidación, causado por moléculas inestables llamadas radicales libres de oxígeno (28).

Dichas partículas son liberadas de manera natural durante procesos químicos que tiene lugar en el cuerpo pero aumentan cuando el cuerpo esta expuesto a toxinas como por ejemplo el humo del tabaco (12).

Cuando las LDL se depositan en las paredes arteriales, los radicales libres liberados de las membranas de las paredes, atacan y modifican su forma. La forma oxidada resultante de las LDL hace que los glóbulos blancos (leucocitos) del sistema inmunológico se agrupen allí formando una sustancia grasa llamada ateroma que causa inflamación y daños al endotelio, la capa de células que recubre el interior de los vasos sanguíneos.

Las LDL oxidadas también juegan un papel importante reduciendo los niveles de óxido nítrico, una sustancia que colabora en la relajación de los vasos, permitiendo que la sangre fluya sin obstáculos.

A medida que el proceso continua, las paredes arteriales se van estrechando paulatinamente, reduciendo así el flujo sanguíneo y dando lugar a la aterosclerosis (endurecimiento de las arterias).

La aterosclerosis es la alteración más importante que contribuye a la enfermedad coronaria, reduciendo o incluso impidiendo el aporte de

oxígeno a los tejidos vitales del corazón. Cuando tiene lugar una obstrucción, ya sea por el aumento gradual del ateroma o por la formación, mucho más rápida, de los coágulos de sangre, se produce un infarto.

En el caso de la oxidación del colesterol en los alimentos, estos se encuentran en cantidades mínimas en carnes frescas, pero aumentan con la cocción o el almacenamiento de la carne (14).

VII. METODOS DE DETERMINACION DEL NIVEL DE OXIDACION

Los laboratorios analíticos usan diferentes métodos para determinar el nivel de oxidación de las grasas y aceites, como condición imprescindible para llevar a cabo con seguridad un buen control de calidad de la materia prima y producto terminado.

A continuación se describen brevemente algunos de los métodos más comunes.

7.1 Evaluación Sensorial

El consumidor hace una evaluación sensorial para juzgar la calidad de las grasas y los aceites que consumimos diariamente como primera medida de control.

La acumulación de sustancias de descomposición provenientes de las reacciones de oxidación (aldehídos, cetonas, cetoácidos, etc. de bajo peso molecular) produce olores y sabores característicos de la rancidez que suelen ser desagradables. Al oler el aceite o el alimento, el consumidor hace este análisis en forma directa, pero en una industria o laboratorio se requiere ciertas condiciones físicas

especiales, así como de un grupo de panelistas muy bien entrenados en este aspecto. En general, las evaluaciones sensoriales son poco precisas y muy subjetivas, razón por la cual se han desarrollado métodos químicos y físicos más reproducibles y sensibles que cuantifican objetivamente la intensidad de la oxidación.

Una de las limitaciones de este procedimiento de evaluación sensorial es que durante las primeras etapas de la rancidez no se puede percibir olfativamente sus efectos, ya que se forman peróxidos que no tienen olor; cuando se identifica el olor a rancio, y dependiendo del umbral de detección del panelista sensorial, la reacción generalmente ya se encuentra avanzada.

7.2 Índice de Peróxidos (IPV, Initial Peroxide Value)

Es uno de los métodos químicos más comunes usados en laboratorio y mide la concentración de los peróxidos, productos de la oxidación, en un tiempo determinado. El método se basa en la capacidad de oxidar el ion yoduro, del IK, y producir yodo que se valora con una solución de tiosulfato.

Debido a que los peróxidos están sujetos a reacciones secundarias de descomposición, el método está limitado solo a las primeras etapas de la oxidación, como se puede observar en la Figura 7.1, los peróxidos alcanzan una concentración máxima que después disminuye debido a su descomposición; es decir al estudiar una grasa

demasiado oxidada, es probable que este índice sea bajo, a pesar que el olor sea característico de reacciones muy avanzadas.

En virtud de que en la literatura científica hay varios métodos similares basados en el mismo principio dificultando la interpretación de los resultados, el método de la AOAC 965.33 (vol.II, pp 9B.1995) es el más usado y en nuestro país se utiliza el método de las Normas Técnicas Peruanas NTP 209.006.

Típicamente un IPV menos que 10 miliequivalentes de peróxido por kg de grasa es el adecuado como estándar de calidad (22, 26).

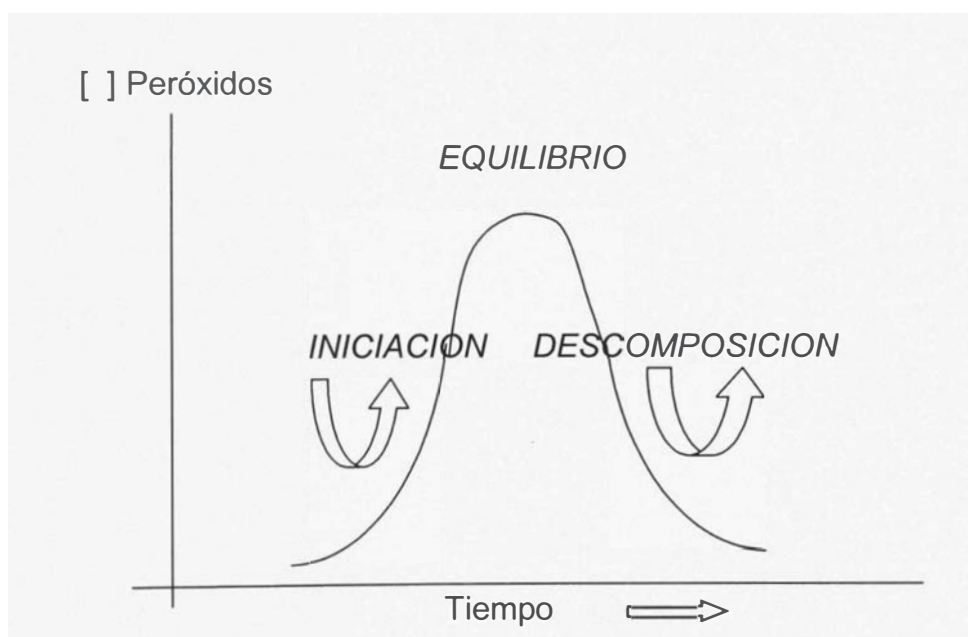


Figura 7.1 Cambios en los valores de peróxido con el tiempo

7.3 Índice del Acido Tiobarbitúrico (TBA, Tiobarbituric Acid)

Junto con el índice de peróxidos, el índice del ácido tiobarbitúrico (TBA) es uno de los más usados que mide la

concentración de malonaldehído (MDA), uno de los productos secundarios de la oxidación química de grasas y aceites y se expresa en mg de MDA por kg de grasa o aceite.

El método se basa en la reacción de condensación de 2 moléculas de TBA con una de MDA, obtenido por destilación en medio ácido, en la que se produce un compuesto cromógeno de color rojo (Figura 7.2), cuya concentración se determina por espectrofotometría a 530nm (1).

El método es bastante usado para estudiar la estabilidad de los alimentos ya que los resultados obtenidos a menudo tienen alta correlación con los resultados de paneles sensoriales.

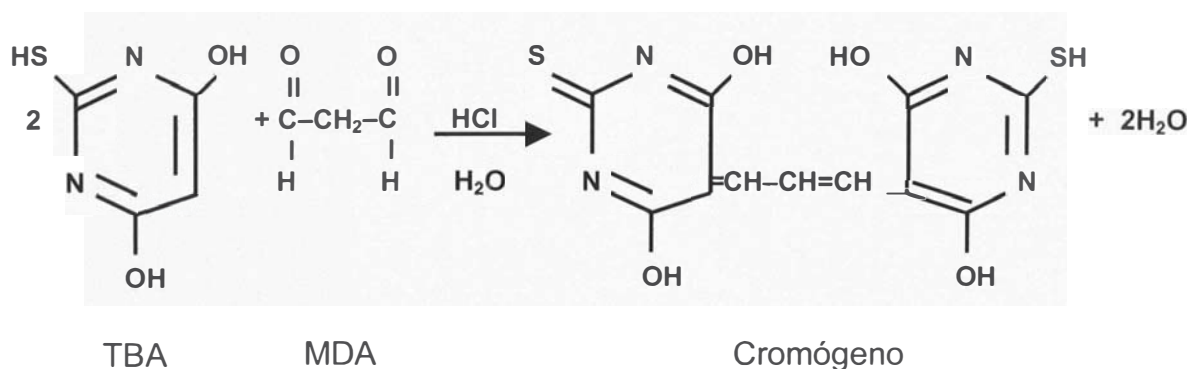


Figura 7.2 Esquema de reacción de condensación entre el TBA y el MDA

Desde que la cantidad de malonaldehído depende del tipo de fuente de grasa o aceite, ya que generalmente solo proviene de las fuentes que contienen los ácidos linolénico y araquídico (1), no es

posible utilizar estándares generales de calidad. Por ejemplo, en muestras de grasa hidrogenada de pescado (GHP) se estudio la correlación entre el TBA y el IPV para establecer el estándar de calidad de este tipo de muestras, teniendo como referencia valores menores y mayores al estándar de IPV (10 meq/Kg). Los resultados estadísticos mostraron un alto coeficiente de correlación lineal entre el IPV y el TBA de 0.99 ($p < 0.01$), estableciendo la equivalencia entre ambos parámetros: 10 meq de peróxidos = 1.7 mg MDA en un kg de GHP (trabajo personal, no publicado).

La determinación del índice de TBA complementa a la del índice de peróxidos. Un valor bajo de ambos parámetros indica un óptimo estado de conservación desde el punto de vista oxidativo. Un valor alto de IPV y relativamente bajo de TBA, indica una rancidez incipiente. Un valor alto para ambos significa un estado de oxidación avanzado, y un valor bajo de IPV y alto de TBA, es un indicador de un estado de oxidación muy avanzado y el riesgo de que en el producto se encuentren sustancias potencialmente tóxicas.

7.4 El Número de Iodo (IN, Iodine Number)

Es un método que mide el número de dobles enlaces presentes en la cadena de ácidos grasos. Al igual que el IPV, es una medida de la estabilidad de las grasas y aceites en un tiempo determinado.

El número de yodo se determina calculando la cantidad de miligramos de I_2 absorbido por cada gramo de muestra. Cada tipo de fuente de grasa, debido a su composición en ácidos grasos, tiene un típico rango de número de yodo esperado. Por ejemplo, en el aceite crudo de pescado la norma ITINTEC N° 312.010 establece que el número de yodo se encuentre en el rango de 165 a 200 mgI_2/g de aceite (8).

7.5 Otros métodos

Existen otros procedimientos químicos para determinar la intensidad de la oxidación, como es el de carbonilos totales y el de índice de anisidina; el primero se basa en la reacción de los productos de la oxidación con la 2, 4-fenilhidrazina, y en el segundo se usa la p-anisidina que reacciona con los aldehídos y genera un color amarillo.

Entre los métodos físicos, los más importantes son los de fluorescencia, espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases; algunos de estos son muy elaborados y costosos, por lo que se emplean poco en la industria de alimentos para el control rutinario de la calidad de las grasas. Sin embargo, la cromatografía de gases va adquiriendo cada día más importancia, ya que la cantidad de hexanal y de pentano es una indicación del grado de oxidación; éstos compuestos se identifican y cuantifican con esta técnica analítica a partir de los compuestos volátiles del alimento (1, 22).

VIII ANTIOXIDANTES

8.1 Concepto de Antioxidantes

Los antioxidantes son conceptualmente sustancias naturales presentes en la naturaleza o productos de síntesis química que tienen la propiedad, como consecuencia de sus características estructurales, de atrapar químicamente a los radicales libres. Por lo anterior y considerando el mecanismo de oxidación química, los antioxidantes pueden actuar en la etapa de iniciación y/o de propagación de la oxidación de lípidos (26).

8.2 Mecanismo de Acción de los Antioxidantes

Como se indicó, los antioxidantes son "atrapadores" o inhibidores de radicales libres en la etapa de iniciación y son interruptores en la cadena de formación de más radicales libres en la etapa de propagación. Esto lo realizan debido a la capacidad que ellos tienen para donar hidrógenos a un radical libre y así poder neutralizarlo. Sin embargo cuando ocurre esto, es el propio antioxidante el que se convierte en un radical libre. Este efecto "atrapador" puede ocurrir con muchas sustancias, pero la particularidad de las sustancias identificadas

como antioxidantes es que éstos pueden “estabilizar” estructuralmente el radical libre en el interior de la molécula, evitando así el efecto propagador de los radicales libres localizados en estructuras que no permiten su estabilización, como el caso de los radicales libres formados en los ácidos grasos (24, 25).

Cuando una molécula antioxidante atrapa o neutraliza un radical libre, pierde su capacidad de atrapar más radicales libres. Dicho de otra manera se agota su acción antioxidante. Para aumentar o prolongar la acción de un antioxidante, habitualmente estos se usan en mezclas de dos o más componentes, obteniendo así una participación de sinergismo en el efecto antioxidante total de la mezcla. La Figura 8.1 muestra el esquema del mecanismo de acción de los antioxidantes.

8.3 Sinergismo de los Antioxidantes

El efecto del sinergismo se produce cuando una mezcla de dos a más antioxidantes tiene una actividad más pronunciada que la suma de las actividades de los antioxidantes utilizados separadamente. Se conocen dos clases de sinergismo, uno que implica la acción de aceptores de radicales libres y otro que implica la acción combinada de un aceptor de radicales libres y un quelatante de metales (8).

El sinergismo funciona de la siguiente manera: cuando un antioxidante (identificado como primario), atrapa o neutraliza un radical libre que se convierte a su vez en un radical libre, un segundo antioxidante (identificado como secundario) neutralizará el radical libre

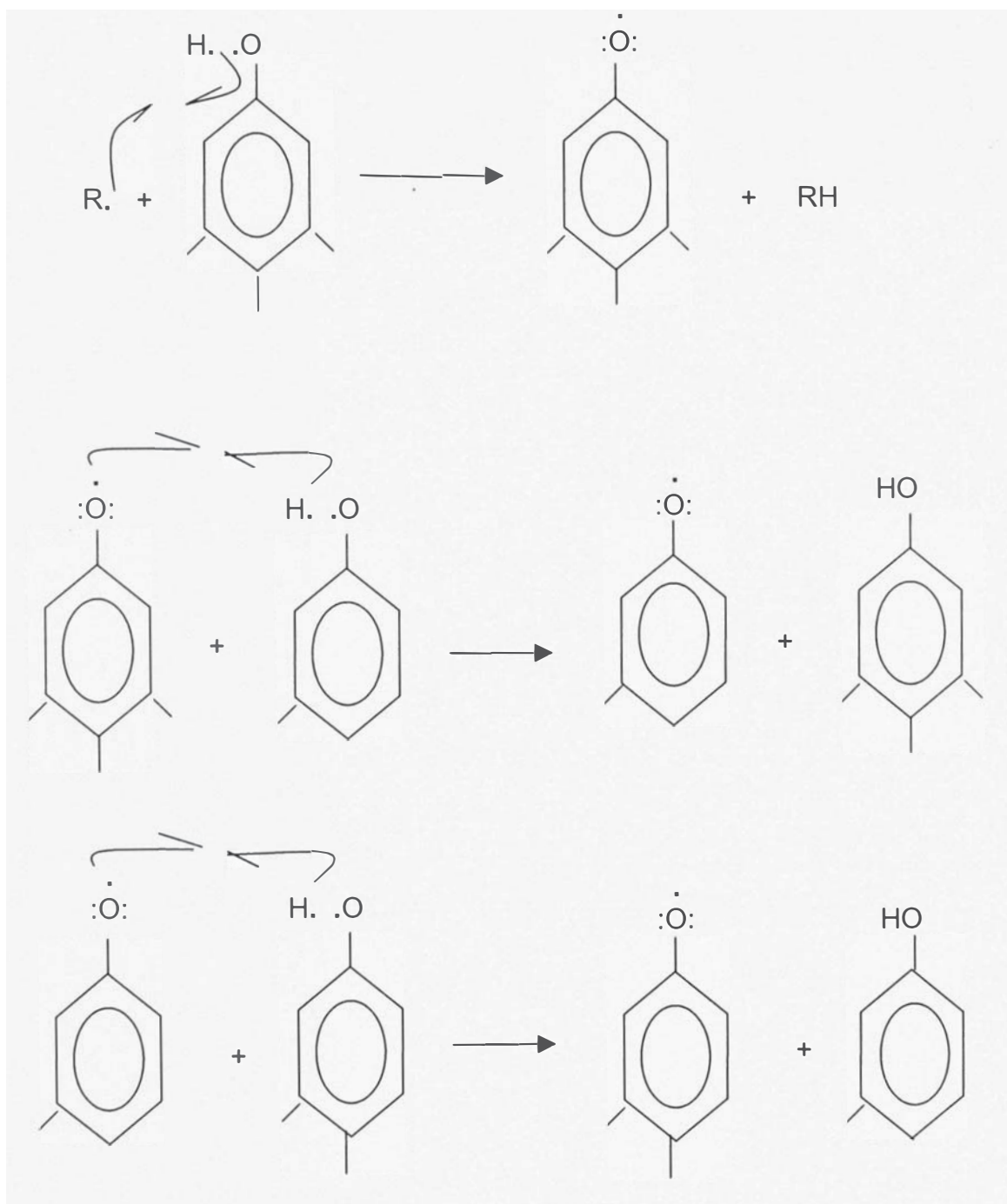


Figura 8.1 Esquema del mecanismo de acción de los antioxidantes y el concepto de sinergismo

formado en el primero. Un tercer antioxidante (terciario) puede recuperar el estado de oxidación del antioxidante secundario, permitiendo que él actúe nuevamente sobre el primario (Figura 8.1).

De esta forma, se establece una cadena de transferencia de hidrógenos y de neutralización de los perjudiciales radicales libres, que asegura una mayor efectividad de la mezcla en su actividad antioxidante, como también en el tiempo de duración del efecto que el antioxidante tendrá (26).

8.4 Clasificación de Antioxidantes

Para un mejor entendimiento es habitual dividirlos en dos grandes grupos: los antioxidantes de origen natural y los antioxidantes de origen sintético.

8.4.1 Antioxidantes naturales

Los antioxidantes naturales están ampliamente presentes y distribuidos en la naturaleza. Se les encuentra mayoritariamente en el reino vegetal, formando parte de las semillas, frutos, hojas, raíces; de una amplia variedad de plantas, árboles, arbustos, hongos, etc. Casi todos corresponden a estructuras fenólicas o polifenólicas con diferentes grados de insaturación y con diversos tipos de sustituyentes. Los antioxidantes naturales más utilizados en la industria de alimentos son los siguientes: la vitamina E (todos los tocoferoles), la vitamina C (ácido ascórbico y dehidroascórbico), los carotenoides, y los extractos de rosemary (carnosol, rosmanol y rosmaryfenol). Con potenciales

posibilidades de aplicación se encuentran algunos flavonoides, el licopeno, extracto de derivados de alcaloides como la boldina, y otros exponentes extraídos de semillas, hojas y frutos (del té, arroz, orégano, paprika, etc.) menos caracterizados desde el punto de vista de sus propiedades antioxidantes.

a. VITAMINA E

La vitamina E es el principal y más efectivo antioxidante natural encontrado en los alimentos a la fecha (23), como lo demuestra una serie de trabajos (2, 5, 16, 32).

En los alimentos se encuentran en la forma de cuatro tocoferoles y cuatro tocotrienoles (Figura 8.2). La actividad biológica de la vitamina E en las membranas es principalmente debido a el α -tocoferol, pero en los alimentos, la principal forma de vitamina E es el γ -tocoferol.

La mayor fuente de vitamina E en las dietas, se encuentra en los aceites y los vegetales (trigo, soya, girasol y maíz) y algunas otras plantas. La dosis de ingesta recomendada por la Food Nutrition Board of the Institute de Medicine – USA es de 15 mg de vitamina E para adultos (23), aunque una recomendación más específica indica una ingesta diaria en mujeres de 8 a 15mg y en hombres 10mg (12). La vitamina E no es considerada tóxica para humanos y una dosis diaria de 100-300 mg es considerada inocuo desde una perspectiva toxicológica. La dosis terapéutica empieza con varios cientos de mg/día y finaliza con aproximadamente 1600 mg/día (15).

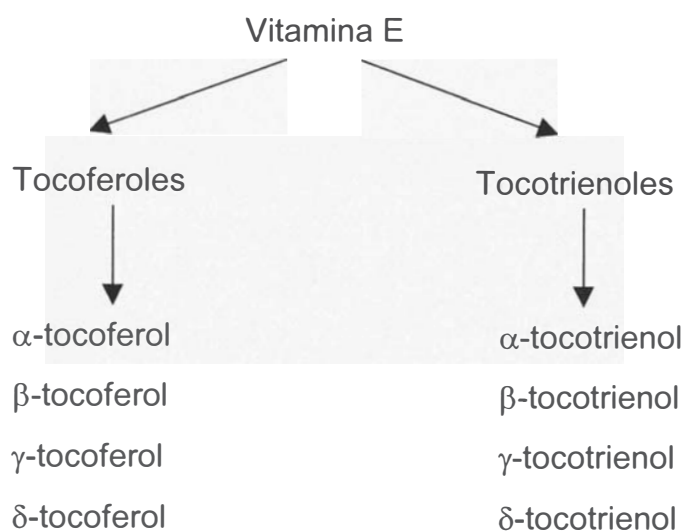


Figura 8.2 Formas principales de la vitamina E en los alimentos

b. CAROTENOIDES

Los carotenoides comprenden una familia de más de 600 compuestos responsables de la coloración de hojas, flores (marigold), frutas (frutas cítricas, paprika), vegetales (zanahorias, tomates), insectos (mariquita), plumaje de pájaros (flamenco, gallitos de la rocas, canarios), animales marinos (crustáceos, salmón) (21). Estos pigmentos dan colores desde amarillos claros hasta rojos oscuros y cuando forman complejos con las proteínas, ellos pueden producir coloraciones verdes y azules. (19). Frutas y vegetales de color amarillo, naranja y verde proporcionan un rango de carotenoides. De los cuales el α -caroteno, β -caroteno y criptoxantina son las principales provitaminas A en los

humanos; y la luteína, zeaxantina y licopeno no son convertidos a vitamina A (Figura 8.3) (23).

Las funciones biológicas de estos pigmentos naturales en animales y humanos no son bien conocidos, pero sus propiedades antioxidantes parecen ser de mayor importancia.

Los β -carotenos son precursores de la vitamina A y se hallan presentes sólo en los alimentos de origen vegetal. Los β -carotenos tienen efectos protectores de las células, neutralizando los radicales libres y el oxígeno reactivo y aumentando la resistencia inmunológica. La recomendación diaria admisible es en adultos de 3mg (4, 12).

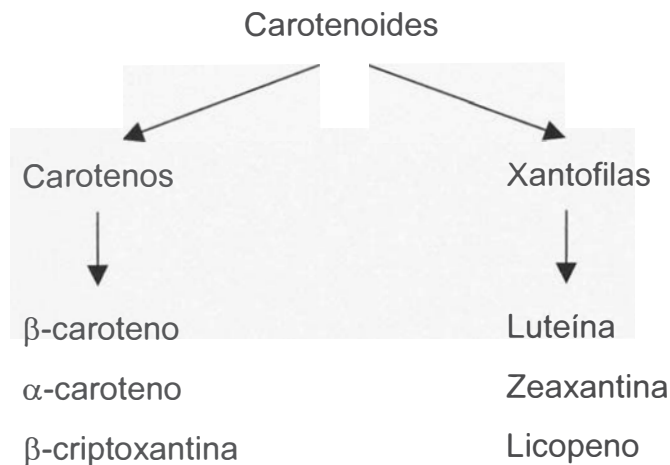


Figura 8.3 Principales carotenoides en alimentos

En general, la ingesta diaria recomendada de carotenoides puede lograrse solamente consumiendo de 100-200 g/día de vegetales y frutas con alto contenido de carotenoides (23).

C. LACTONAS DEL EXTRACTO DE ROSEMARY

La resina oleosa del rosemary es un extracto de las hojas de la planta *Rosmarinus officinalis* L. El extracto contiene cuatro antioxidantes efectivos: carnosol, rosmanol, isorosmanol y rosmaridifenol (27). (Figura 8.4).

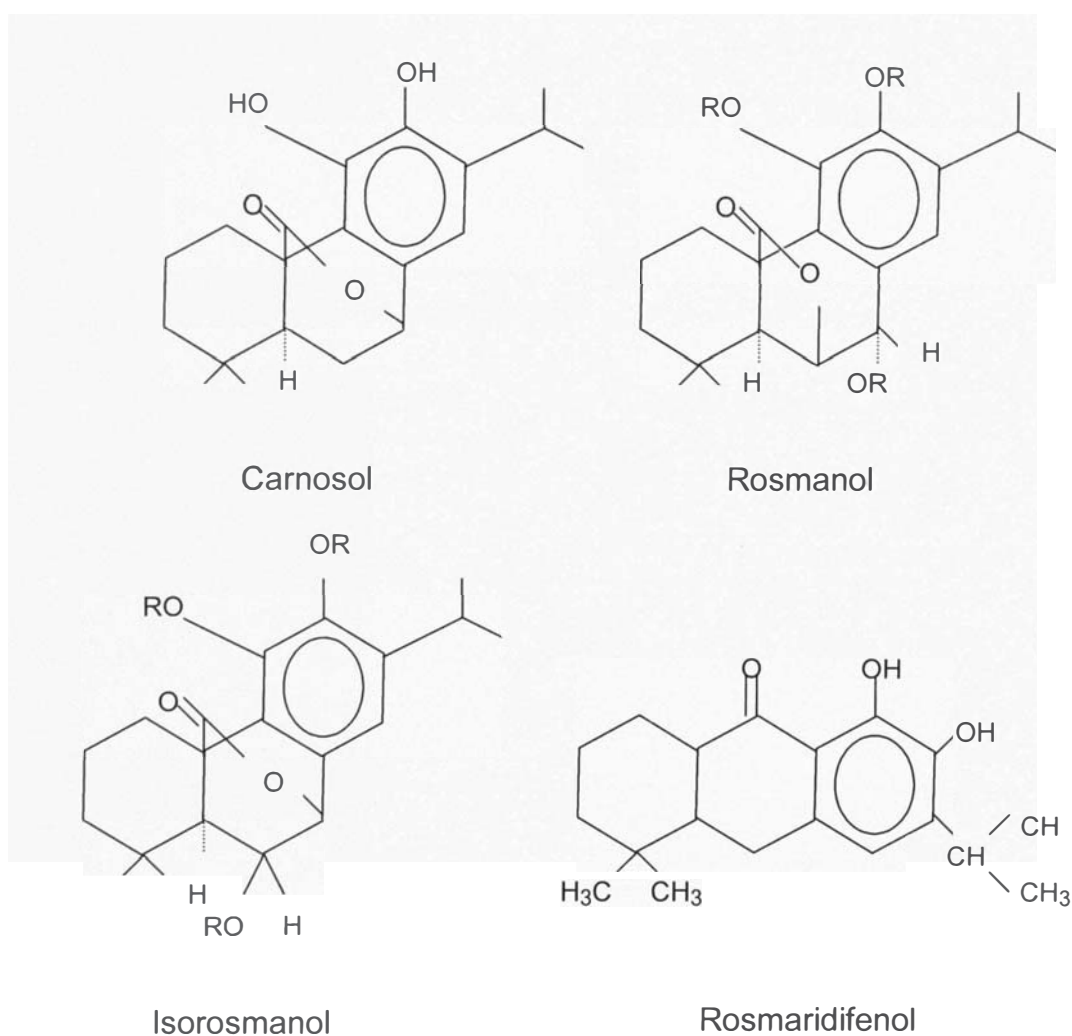


Figura 8.4 Antioxidantes presentes en la resina de Rosmary.

d. FLAVONOIDES

Los flavonoides son compuestos polifenólicos de bajo peso molecular. Ellos se encuentran ampliamente en la naturaleza, en cantidades considerables en frutas, vegetales, granos, cola, té, café, cocoa, cerveza y vino tinto. La lista de flavonoides es muy grande, en 1996 se registraron más de 4000 y a la fecha (2003) sobrepasa los 8000 compuestos (23).

Las clases importantes de flavonoides son los flavonoles, flavonas, flavononas, flavanoles, antocianinas, isoflavonas, dehidroflavonoles y chalconas. Estos grupos de flavonoides están caracterizados por tener propiedades antioxidantes (23). Todos ellos contiene quince átomos de carbono en su núcleo básico (figura 8.5) (17).

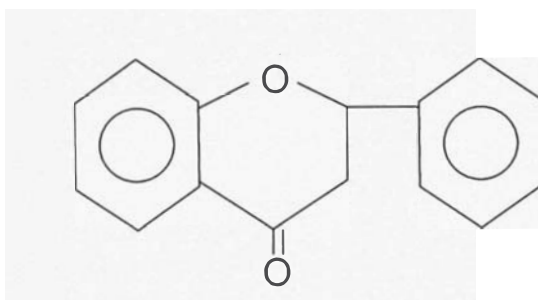


Figura 8.5 Núcleo básico de un flavonoide

e. ACIDO ASCORBICO

La vitamina C esta referido al ácido ascórbico y a su forma reducida ácido dehidroascórbico. Muchas especies pueden sintetizarlo, pero los seres humanos no lo podemos hacer. Por ello el ácido ascórbico es un

d. FLAVONOIDES

Los flavonoides son compuestos polifenólicos de bajo peso molecular. Ellos se encuentran ampliamente en la naturaleza, en cantidades considerables en frutas, vegetales, granos, cola, té, café, cocoa, cerveza y vino tinto. La lista de flavonoides es muy grande, en 1996 se registraron más de 4000 y a la fecha (2003) sobrepasa los 8000 compuestos (23).

Las clases importantes de flavonoides son los flavonoles, flavonas, flavononas, flavanoles, antocianinas, isoflavonas, dehidroflavonoles y chalconas. Estos grupos de flavonoides están caracterizados por tener propiedades antioxidantes (23). Todos ellos contiene quince átomos de carbono en su núcleo básico (figura 8.5) (17).

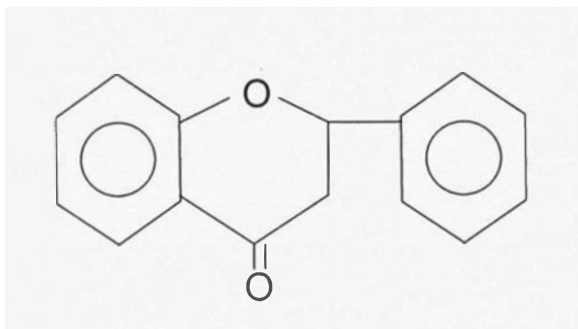


Figura 8.5 Núcleo básico de un flavonoide

e. ACIDO ASCORBICO

La vitamina C esta referido al ácido ascórbico y a su forma reducida ácido dehidroascórbico. Muchas especies pueden sintetizarlo, pero los seres humanos no lo podemos hacer. Por ello el ácido ascórbico es un

componente esencial en la dieta que juega un rol importante en los procesos biológicos (23). La vitamina C es hidrosoluble y constituye uno de los agentes antioxidantes más poderosos que desarrolla su acción principalmente en los compartimentos acuosos celulares.

Las frutas y vegetales frescas son una buena fuente de vitamina C, pero durante su almacenamiento y/o procesamiento son fácilmente oxidados. Como resultado la concentración en los alimentos disminuye. Los alimentos ricos en vitamina C son las frutas del tipo de los cítricos: naranja, mandarina, pomelo, melón, kiwi y vegetales como el tomate, brócoli, pimientos, espinaca, berro.(4)

La ingesta recomendada para un adulto es de 60 mg por día (12, 23) y los efectos de una elevada ingesta (> 2g/día) son síntomas gastrointestinales tales como náusea, calambres estomacales y náuseas. Los síntomas desaparecen luego de una o dos semanas después de detener el consumo de vitamina C sin consecuencias posteriores.(23)

8.4.2 Antioxidantes sintéticos

Los antioxidantes sintéticos tienen un amplio rango de aplicaciones no sólo en la industria de alimentos, también en la farmacéutica, cosmética, de aditivos, plásticos, de pinturas, etc. Sin embargo en la industria de alimentos su aplicación se constituye una norma y muchos países se encuentra reglamentada.

Los antioxidantes sintéticos más usados en la industria de alimentos son: el butilhidroxianisol (2-BHA, 3-BHA), el butilhidroxitolueno (BHT), los galatos (de propilo PG, octilo), la terbutilhidroxiquinona (TBHQ) y la etoxiquina (ETOX) (figura 8.6) (1, 26). Los 4 primeros están aprobados para el consumo humano, aunque con restricciones. La etoxiquina es solamente aceptada para alimentación animal, pero también con recientes restricciones de aplicación en la industria de alimentos para mascotas (27).

8.4.3 Antioxidantes sintéticos vs naturales

Si bien, existe una creciente presión para aumentar el uso de antioxidantes de origen natural y sustituir a los sintéticos, este reemplazo no ocurre con la dinámica deseada. Son varios los problemas. Cuando se compara la efectividad de los antioxidantes naturales con los sintéticos en igualdad de condiciones, ninguno de los naturales puede equiparar en efectividad en los sintéticos. El costo de los antioxidantes naturales es mayor (a veces hasta en un factor de 10) al costo de los sintéticos, ya que estos últimos son productos obtenidos a partir de derivados del petróleo de muy bajo costo y con rendimientos muy altos. Quizás el único argumento que se puede esgrimir a favor de los antioxidantes naturales es justamente su condición natural, habitualmente asociada a sustancias inocuas o de más baja toxicidad cuando se les compara con sus símiles sintéticos (27).

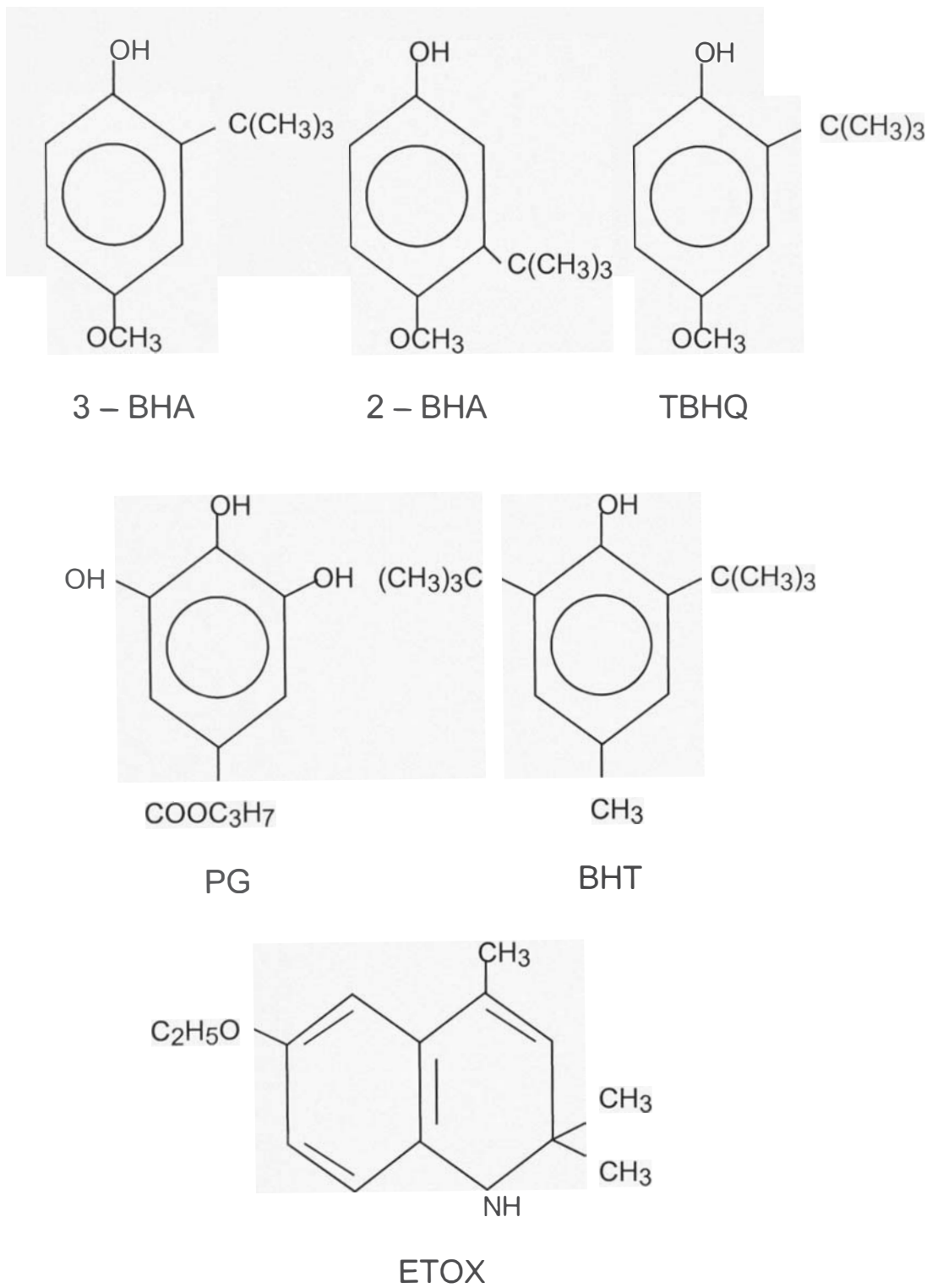


Figura 8.6 Estructura química de antioxidantes sintéticos

Un reciente trabajo de investigación (27) se comparó la potenciabilidad de antioxidantes naturales frente a sintéticos. Los tocoferoles de la planta de rosmery mostraron una fuerte propiedad antioxidante, pero menor cuando es comparado con antioxidantes sintéticos como el BHA, BHT, o TBHQ. Sin embargo, como los antioxidantes sintéticos, los antioxidantes naturales pueden mostrar un fuerte sinergismo cuando son combinados en proporciones adecuadas (24). El objetivo de este fue el de comparar la efectividad como antioxidante de un producto comercial conteniendo rosemary con altas proporciones de rosmanol y rosmarydifenol y los tocoferoles α y γ -tocoferol.

Los resultados demostraron que la mezcla de rosemary y los tocoferoles producen un fuerte sinergismo de dos antioxidante naturales, proporcionando una alta eficiencia y estabilidad al calentamiento. Este puede representar una ventaja en el uso de antioxidantes naturales.

IX CONCLUSIONES

Finalmente, el presente informe de suficiencia profesional nos lleva a las conclusiones siguientes:

- En los alimentos con contenido en grasas y aceites, especialmente con ácidos grasos polinsaturados en su composición, la reacción de oxidación es inevitable.
- El proceso de oxidación de lípidos involucra diferentes y variadas rutas de reacciones químicas, así como la formación de innumerables productos de dichas reacciones. Por ello, podemos decir que la oxidación química de lípidos es de naturaleza compleja.
- La oxidación química al presentarse como la principal causa de deterioro de los alimentos es de interés el estudio e investigación de adecuados procedimientos de conservación del alimento y de evaluación del nivel de deterioro.
- Los efectos que la oxidación química de lípidos tiene sobre los alimentos y nuestra salud, ampliamente justifica el estudio de los aspectos que involucran tal fenómeno indeseable, así como también, el necesario uso y consumo de antioxidantes.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Aw	:	Actividad de agua
BHA	:	Butilhidroxianisol
BHT	:	Butilhidroxitolueno
DHA	:	Acido de Docosaheptaenoico
HDL	:	Lipoproteína de Alta Densidad
EM	:	Espectrometría de Masas
ETOX	:	Etoxiquina
FAO	:	Organismo para la Agricultura y la Alimentación
GHP	:	Grasa Hidrogenada de Pescado
HPLC	:	Cromatografía Líquida de Alta Presión
IDL	:	Lipoproteína de Densidad Intermedia
IN	:	Número de Iodo
IPV	:	Índice de Peróxidos
IR	:	Infrarrojo
LDL	:	Lipoproteína de Baja Densidad
MDA	:	Malonaldehído
NTP	:	Norma Técnica Peruana
OMS	:	Organismo Mundial de la Salud
PG	:	Galato de Propilo
PPM	:	Partes por Millón
PUFAs	:	Ácidos Grasos Polinsaturados
RMN	:	Resonancia Magnética Nuclear
ROS	:	Especies Reactivas del Oxígeno
TBHQ	:	Terbutilhidroquinona
UV	:	Ultravioleta
VLDL	:	Lipoproteína de Muy Baja Densidad

GLOSARIO DE TERMINOS

- Aceite crudo** : Es el aceite obtenido de su fuente natural por extracción mecánica o química. Contiene gran cantidad de impurezas.
- Aceite refinado:** : Es el aceite crudo que ha sufrido diferentes procesos de purificación como por ejemplo desgomado, decoloración, deodorización, etc. Presenta diferente composición que el aceite crudo.
- Arteria** : Cada uno de los vasos que llevan la sangre desde el corazón a las demás parte del cuerpo.
- Ateroesclerosis** : Forma de arteriosclerosis caracterizada por el depósito de lípidos en la capa interna de las arterias.
- Ateroma** : Es una enfermedad que se desarrolla a partir de una acumulación de secreción de las glándulas sebáceas cuando el canal de salida de la misma se ha obstruido.
- Cáncer** : Es una enfermedad de los tejidos que consiste en una división excesiva y desordenada de las células del tejido
- Carcinogénicos** : Elementos, sustancias, compuestos capaces de producir cáncer.
- Cardiopatías** : Nombre genérico de las enfermedades del corazón.
- Condensación** : La reacción de condensación, en el sentidos más general, es la combinación de dos moléculas con la liberación de una molécula más pequeña y sencilla, por ejemplo H₂O, ROH, etc.

Degeneración macular	: Es una enfermedad degenerativa que afecta al centro de la retina. La porción central de la retina se llama mácula y es la parte responsable de la función visual fina
Dimerización	: Es un tipo de reacción, donde los productos contienen precisamente dos veces el contenido de los átomos del compuesto inicial.
Electrófilo	: Reactivo que atrae un electrón.
Emulsión	: Se refiere a un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, dispersas una en otra, en forma de pequeñas gotas.
Emfisema	: Tumefacción producida por aire o gas en el tejido pulmonar, en el celular o la piel.
Provitamina	: Cualquier tipo de compuesto que, incorporado en un organismo sufre un cambio químico y se transforma en una vitamina.
Eritrosina	: Es un colorante artificial de color rosa
Feofitina	: Se denomina a la clorofila sin el átomo de magnesio
Hemoglobina	: Pigmento sanguíneo cuya estructura contiene cuatro cadenas polipeptídicas y cuatro grupos hemo, los cuales son agregaciones planares de átomos con un átomo de hierro en el centro. Tiene la propiedad de formar un complejo con el oxígeno necesario para la actividad metabólica.

Hidrofílico	: Molécula o parte de ella con característica polar que es soluble en agua
Hidrófobo	: Molécula o parte de ella con característica no polar que repele el agua.
Hidrólisis	: Reacción que ocurre en agua como disolvente.
Lipasas	: Son enzimas que hidrolizan los enlaces éster de los triglicéridos en una interfase aceite agua.
Lipólisis	: Se llama a la reacción de hidrólisis de los enlaces éster de los triglicéridos por acción acción enzimática y/o por calentamiento en presencia de agua, con liberación de los ácidos grasos.
Palatabilidad	: Cualidad que tienen los alimentos de ser grato al paladar.
Subcutánea	: Que está inmediatamente debajo de la piel
Umbral	: Intensidad mínima que debe tener un estímulo para producir una respuesta determinada por parte de un receptor.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 **BADUI**, Salvador. 1995. Química de los Alimentos. Editorial Alhambra Mexicana, S.A. Tercera Edición, Segunda Reimpresión. México, DF.
- 2 **CAVA, R.**, Ventanas, J., Tejeda, J.F., Ruiz, Jorge., Antequera, T. 2000. Effect of free-range rearing and α -tocopherol and copper supplementation on fatty acid profiles and susceptibility to lipid oxidation of fresh meat from Iberian pigs. Food Chemistry 68, pp. 51-59.
- 3 **COULATE**, R.P. 1984. Alimento, Química de sus Componentes. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España
- 4 **CHEFTEL**, Jean-Claude, Cheftel, Henn. 1988. Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España. Volumen I, primera reimpresión.
- 5 **DECKER**, Eric; Faustman, Cameron; Lopez-Bote, Clemente. 1999. Antioxidants in Muscle Foods, Nutricional Strategies to Improve Quality. A John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- 6 **DU**, M., Ahn D.U. 2000. Effects of antioxidants and Packaging on Lipids and Cholesterol Oxidation and Color Changes of Irradiates Egg Yolk Powder. Journal of Food Science. Vol 65, N°4, 625-629.

- 7 **FAO – OMS.** 1993. Grasas y Aceites en la nutrición Humana, Consulta FAO – OMS de expertos. Estudios FAO alimentación y nutrición. Roma – Italia.
- 8 **FENNEMA,** Owen. 1993. Química de los Alimentos. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España
- 9 **FRIEDMAN,** M, Fitch, T.E, Levin C.E, Yokoyama W.H. 2000. Feeding Tomatoes to Hamsters Reduces their Plasma Low – Density Lipoprotein Cholesterol and Triglycerides. Journal of Food Science. Vol 65, N° 5, 897-900.
- 10 **GILL,** Clayton. 2002. Higher risk of rancidity?, With changing of dietary fat sources. Deed Internacional.
- 11 http://www.ivfg.nl/One_pagers_Spanish/M-003_oxidation.htm
- 12 <http://www.diariomedico.com/cardi/n160500.html>
- 13 <http://www.fao.org/docrep/003/t0700s/T0700S03.htm>
- 14 <http://www.eurocarne.com/articulos/fichas/536.html>
- 15 **KAPPUS,** H ; Diplock, A.T. 1991. Tolerance and safety of vitamin E. A Toxicological position report. VERIS, the Vitamin E Research & Information Service.
- 16 **LAURIDSEN,** Charlotte, Nielsen, J.H, Henckel, Poul and Sorensen M.T. 1999. Antioxidative and Oxidative Status in Muscles of Pigs Fed Rapeseed Oil, Vitamin E, and Copper. Journal Animal Science, 77, pp. 105-115.

- 17 **LOOK DE UGAZ**, Olga. 1988. Investigación Fitoquímica, Métodos en el estudio de productos naturales. Pontificia Universidad Católica del Perú, Fondo Editorial. Lima Perú.
- 18 **NELSON**, Christopher. 1992. Kemin Industries, Información General Sobre Antioxidantes. Iowa E.U.A
- 19 **ONG**. A.S.H and Tee, E.S. 1992. Natural Sources of Carotenoids From Plants and Oils. In: Methods in Enzymology. Vol.213, Carotenoids: Part A. Chemistry Separation, Quantitation and Antioxidation (L. Packer, ed), pp. 142-167.
- 20 **PERKINS**, Edward. 1995. Composition of Soybeans and Soybean Products. Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. American Oil Chemist's Society (AOCS). Edited by Erickson. Chapter 2, pp 9-28.
- 21 **PFANDER**, H. 1992. Carotenoids: An overview. In: Methods in Enzymology. Vol.213, Carotenoids: Part A. Chemistry Separation, Quantitation and Antioxidation (L. Packer, ed), pp. 3-13.
- 22 **SHERMER**, William; Glesen, Andrew. 1997. What do fat tests tell you?. Quality Control Methods to Monitor Oxidate Status of Fats. Feed Management. Vol.48 N°5, pp. 55-58.
- 23 **SURAI**, Peter. 2002. Nutritional Biotechnology in the Feed and Food Industries, Antioxidants protection in the intestine: a good beginning is half the battle. Proceedings of Alltech's Eighteenth Annual Symposium, Editado por Lyons, T.P, Jacques, K.A.

- 24 **VALENZUELA**, Alfonso y Nieto, Susana. 1994. Innovación tecnológica aplicables a los aceites marinos ricos en ácidos grasos N-3 para permitir su uso nutricional y farmacológico: Un desafío para la presente década. Archivos Latinoamericanos de Nutrición. Vol.44 N°4, pp. 223-229
- 25 **VALENZUELA**, A., Sanhuesa. Julio y Argelia Garrido. 1999,. Ácidos Grasos Polinsaturados de Cadena Larga n-3: cuándo y por qué es necesaria la suplementación con estos ácidos grasos. Aceites y Grasas. 294-299.
- 26 **VALENZUELA**, Alfonso, Sanhuesa, Julio y Susana Nieto. 2000. Rancidez oxidativa en la industria animal: El uso racional de los antioxidante. Aceites y Grasas. 201-216.
- 27 **VALENZUELA**, Alfonso. 2002. Nutritional Biotechnology in the Feed and Food Industries, Natural Antioxidants: from food safety to health benefits. Proceedings of Alltech's Eighteenth Annual Symposium, Editado por Lyons, T.P, Jacques, K.A.
- 28 **VALENZUELA**, Alfonso; Nieto, Susana and Juan Gómez-Basauri. 2003. Nutritional Biotechnology in the Feed and Food Industries, Chemical and physical properties of a new food-grade natural antioxidant: Preventox. Proceedings of Alltech's Eighteenth Annual Symposium, Editado por Lyons, T.P, Jacques, K.A.
- 29 **WADE** L.G, Jr. 1993. Química Orgánica. Prentice – hall Hispanoamérica S.A (edición en español), Segunda Edición. México.



**ACTA DE SUSTENTACIÓN DEL INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO
EN QUÍMICA**

Nombre: RICARDO YUPANQUI GÓMEZ

Título:

OXIDACIÓN QUÍMICA DE LÍPIDOS PRINCIPAL
CAUSA DEL DETERIORO DE ALIMENTOS

Miembros del Jurado:

Decano o su representante:

Dr. Jorge R. Angulo Cornejo

[Firma]
(firma)

Profesor Asesor:

Mg. Otilia Acha

[Firma]
(firma)

Profesor Especialista:

Mg. Virginia Torpoco

[Firma]
(firma)

Luego de sustentado el Informe de Suficiencia y absueltas las preguntas, el Jurado otorgó el calificativo de:

Aprobado con excelencia

tal como consta en el Libro de Actas N° 208-408, Folio N° 355

Dado en la ciudad de Lima en la fecha: 07/11/2003 a horas: 18.00



[Firma]

Decano

[Firma]

Director de la Escuela Profesional