

**PROGRAMA INTEGRADO
DOCTORADO EN NUTRICION Y ALIMENTOS**

CURSO

NUTRICION Y BIOQUIMICA DE ALIMENTOS I

**UNIDAD: MECANISMOS DE DETERIORO DE
MATERIAS GRASAS, ANTIOXIDANTES,
SUSTITUTOS GRASOS**

Prof. Lilia Masson Salaue

*Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas ,
Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química,
Laboratorio de Química de Alimentos y Materias Grasas*

INTRODUCCIÓN

La autoxidación de los aceites y las grasas es un gran problema para la industria alimenticia actual y ha crecido una creciente atención en estos últimos años. Produce un cambios desagradables en el sabor y olor de los alimentos y el consumo de productos rancios tiene un efecto adverso sobre la salud.

ESTABILIDAD DE MATERIAS GRASAS



HIDROLITICO

A.G. LIBRE

DETERIORO



OXIDATIVO

PEROXIDOS
COMPO. SEC.

VOLATILES

ALD. CET.

COMP. OXIDAD.



TERMICO

DIMEROS

POLIMEROS

CAMBIOS FISC.

180°C FRITURA

EN PROFUNDIDAD

MATERIA GRASA



LIPOPEROXIDOS, ALDEHIDOS
ACIDOS, COMPUESTOS CETO,
HIDROXY Y EPOXI, POLIMEROS



PRODUCE



OLORES Y SABORES
DESAGRADABLES,
DESTRUCCIÓN DE ACIDOS
GRASOS ESENCIALES,
REACCIONES DE
PARDEAMIENTO CON
PROTEINAS, ETC. POSIBLE
TOXICIDAD.

+

OXIGENO



OXIDACIONES ACOPLADAS



PRODUCE

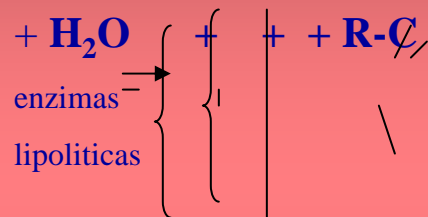


DESTRUCCIÓN DE
CONSTITUYENTES DEL AROMA
Y SABOR PIGMENTOS,
VITAMINAS

DETERIORO DE LAS MATERIAS GRASAS

HIDROLITICO

AFECTA LA ESTRUCTURA DEL TRIGLICERIDO



AUMENTA LA ACIDEZ LIMITE
MÁXIMO R.S.A. 0.25%
EXPRESADO COMO ACIDO OLEICO

OXIDATIVO

AFECTA A LOS ACIDOS GRASOS INSATURADOS



HIDROPEROXIDOS

ruptura

COMPUESTOS VOLATILES
CARBONILICOS OLOR Y SABOR DESAGRADABLE
MAXIMO R.S.A.
10 meq O₂/kg materia grasa

TERMICO

AFECTA A LOS ACIDOS GRASOS DEL T.G.



POR ALTA TEMPRATURA
FRITURA 180°C

POLIMEROS Y DIMEROS

R.S.A. MAXIMO 25% CP
MAXIMO 2.5% ACIDEZ
MAXIMO 170°C PUNTO DE HUMO
ACEITE NO MÁS DE 2% DE ACIDO LINOLENICO

CAMBIOS QUE SE PRODUCEN EN LA ESTRUCTURA DEL TRIGLICERIDO O MATERIA GRASA NEUTRA POR AGENTES EXTERNOS Y QUE PRODUCEN DETERIORO AFECTANDO SU CALIDAD

1. HIDRÓLISIS DEL TG
- 2.- OXIDACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS CONSTITUYENTES DEL TG
- 3.- ALTERACIÓN TÉRMICA. DETERIORO POR ALTAS TEMPERATURAS. PROCESO DE FRITURA Y DESORIZACIÓN.

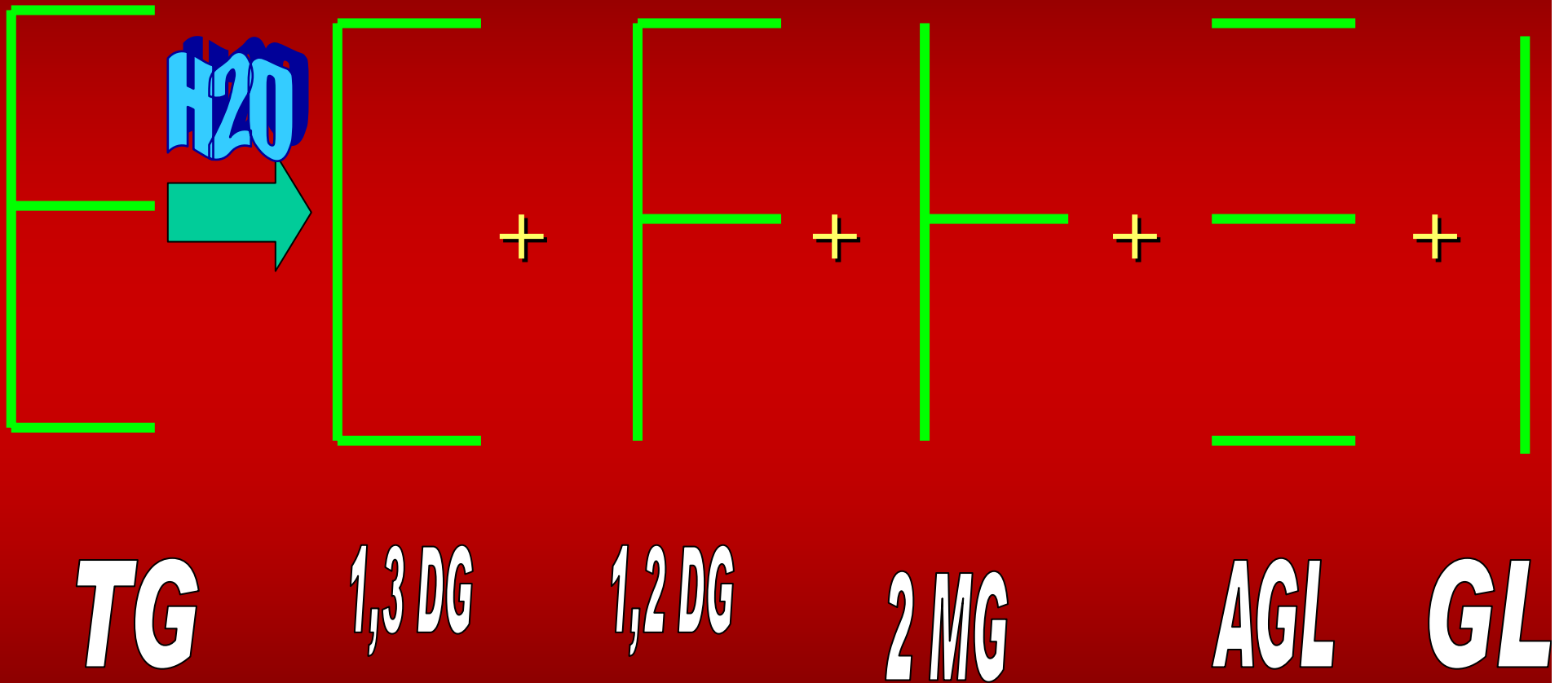
EN EL PROCESO DE FRITURA EN PROFUNDIDAD SE PRODUCEN ESTOS TRES TIPOS DE DETERIORO.

HIDRÓLISIS DEL TG (RANCIDEZ HIDROLITICA)

SE FAVORECE POR:

- PRESENCIA DE ÁCIDOS GRASOS DE CADENA CORTA O MEDIAN EN EL TG
- PRESENCIA DE HUMEDAD
- PRESENCIA DE LIPASAS
- TEMPERATURA
- RUPTURA DE TEJIDO
- CONDICIONES AMBIENTALES FAVORABLES

DETERIORO HIDROLITICO



RESULTADO

- DISMINUYE EL % DE TG NEUTRO (96-98% VALOR HABITUAL PARA UNA MATERIA GRASA COMESTIBLE)
- AUMENTA EL % DE DG, MG. AG. LIBRES Y GLICEROL

CONCLUSIÓN

- CONTROL DEL VALOR DE ACIDEZ LIBRE

PARA QUE UNA MATERIA GRASA SEA CONSIDERADA APTA PARA EL CONSUMO HUMANO NO DEBE SOBREPASAR LOS LIMITES ESTABLECIDOS EN LA LEGISLACIÓN CORRESPONDIENTE.

OXIDACIÓN DE LOS ACIDOS GRASOS INSATURADOS CONSTITUYENTES DEL TG.

SE CONOCE ESTE FENOMENO COMO RANCIDEZ OXIDATIVA
SE FAVORECE POR:

- PRESENCIA DE OXIGENO EN SUPERFICIE O INCORPORADO AL MEDIO.
- PRESENCIA DE ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS EN EL TG, MIENTRAS MÁS INSATURADO SEA EL ÁCIDO GRASO (MAYOR N° DE DOBLES ENLACES EN LA CADENA) MAYOR SUSCEPTIBILIDAD PRESENTA A LA OXIDACIÓN
- PRESENCIA EN METALES PESADOS, Fe, Cu, Mn, Cr, Ni, ETC.
- TEMPERATURA
- PRESENCIA DE PIGMENTOS VEGETALES O ANIMALES; CLORIFILA, MIOGLOBINA
- LUZ SOLAR (RAYOS U_v)
- RADIACIONES IONIZANTES
- PRESENCIA DE ENZIMAS ESPECIFICAS: LIPOOXIGENASAS.

LAS GRASAS SE ALTERAN POR LA ACCIÓN DEL OXÍGENO ATMOSFÉRICO, DANDO COMO RESULTADO LA RANCIDEZ OXIDATIVA O AUTOXIDACIÓN (1). ESTE PROCESO ES ACELERADO POR LA LUZ, CALOR, METALES, PRESENCIA DE PERÓXIDOS Y GRASAS OXIDADAS.

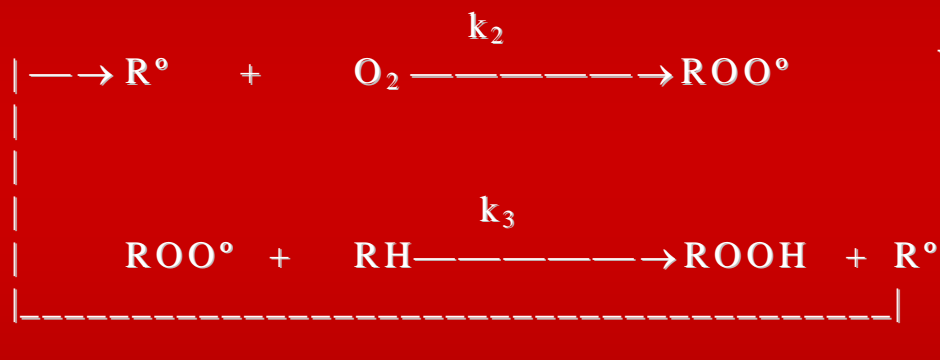
EL DETERIORO DE GRASAS O ACEITES PUEDE DEBERSE ADEMÁS A OTRAS CAUSAS TALES COMO LA ACCIÓN DE ENZÍMAS O MICROORGANISMOS, RADIACIONES IONIZANTES, PIGMENTOS, ETC.

EL MECANISMO UNIVERSALMENTE MÁS ACEPTADO ESTÁ BASADO EN REACCIONES EN CADENA CON LA PARTICIPACIÓN DE RADICALES LIBRES. ESTA REACCIÓN DE AUTOXOXIDACIÓN OCURRE RÁPIDAMENTE EN COMPUESTOS POLIINSATURADOS COMO SISTEMAS NO CONJUGADOS DEL TIPO 1,4-PENTADIENO O METILENO INTERRUMPIDO, DONDE HAY UNA ACTIVACIÓN DEL GRUPO METILENO POR LOS DOBLES ENLACES ADYACENTES A ÉL:

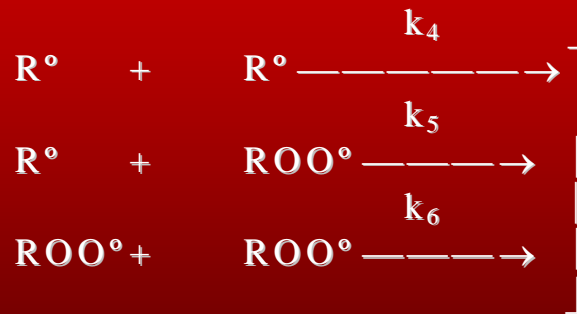
MECANISMO DE OXIDACIÓN



INICIACION



PROPAGACION



Productos no radicales TERMINACION

- PRESENCIA DE ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS EN EL TG, MIENTRAS MÁS INSATURADO SEA EL ÁCIDO GRASO (MAYOR N° DE DOBLES ENLACES EN LA CADENA) MAYOR SUSCEPTIBILIDAD PRESENTA A LA OXIDACIÓN
- PRESENCIA DE METALES PESADOS Fe, Cu, Mr, Cr, Ni, ETC
- TEMPERATURA
- PRESENCIA DE PIGMENTOS VEGETALES O ANIMALES: CLAORIFILA, MIOGLOBINA
- LUZ SOLAR (RAYOS U_v)
- RADIACIONES IONIZANTES
- PRESENCIA DE ENZIMAS ESPECIFICAS: LIPOOXIGENASAS.

FORMACIÓN DE HIDROPEROXIDOS

CONCLUSIÓN:

ES UN FENÓMENO QUE SE VA A PRODUCIR FATALMENTE EL EL TIEMPO. SE PUDE RETRASAR CON EL EMPLEO DE ANTIOXIDANTES.

LOS HIDROPEROXIDOS ACUMULADOS ES EL PRIMER INDICIO DE RANCIDEZ OXIDATIVA Y SE MIDE CUANTITATIVAMENTE POR METODOS OFICIALES (I.N.N.; AOCS Y AOAC). SE EXPRESA COMO meq DE OXIGENO/kg DE MATERIA GRASA. ES OTRO PARÁMETRO DE CALIDAD DE LA MATERIA GRASA IMPRESCINDIBLE DE CONOCER.

ETAPA 2.- COMPUESTOS SECUNDARIOS

**DESCOMPOSICIÓN DE HIDROPEROXIDOS
RUPTURA DE CADENA**

**COMPUESTOS VOLATILES
PRINCIPALMENTE DE TIPO CARBONILO**

**MONOMEROS OXIDADOS
DIMEROS OXIDADOS**

**CONTROL: ETAPA 1 Y 2
MEDICIÓN OXIDACIÓN TOTAL
TOTOX (2 I.P. + V.A.)**

REVERSION

ES UN FENOMENO OXIDATIVO QUE GENERA OLORES Y SABORES A CRUDOS EN ACEITES REFINADOS MANTENIENDOSE BAJO NIVEL DE HIDROPEROXIDOS Y DENTRO DEL PERIODO DE INDUCCION

ES UN PROBLEMA DE CALIDAD QUE AFECTA A ACEITES QUE TIENEN ACIDOS GRASOS OMEGA 3 COMO EL ACIDO LINOLENICO, EPA Y DHA.

LA ESTRUCTURA OMEGA 3 ES MAS LABIL A OXIDARSE Y A PRODUCIR ALDEHIDOS VOLATILES INSATURADOS DE CADENA CORTA, COMO EL CIS-HEXENAL CUYA FORMACION SE HA ASOCIADO AL OLORES Y SABOR CON REVERSION

POR LO TANTO ACEITES DE SOJA, COLZA, LUPINO, ACEITES MARINOS PRESENTAN REVERSION

ANTIOXIDANTES

- ☐ Inhiben o retrasan la oxidación
- ☐ No la previenen completamente

Dos categorías:

Sintéticos. Estructura fenólica con diferentes grados de sustituciones alquílicas

Naturales. Compuestos fenólicos, quinonas, lactonas polifenoles

MECANISMO DE ANTIOXIDACION

- TRES:

- 1.- Romper la reacción en cadena de los Radicales libres (CB)

- a) Donador de electrones (CB-D)

- b) Aceptor de electrones (CB-A)

- 2.- Quelante de Metales

- 3.- Atrapamiento de Oxígeno singulete

ESTRUCTURA Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

- Ubicación de los OH en el anillo B Posición orto mejora la potencia antioxidante
- En sistemas acuosos epigalocatequina > epigalocatequingalato > ácido gálico > catequina
- Quercetina flavonol con igual número de OH que la catequina tiene una mayor actividad antioxidante, tiene 2-3 dobles enlaces en el anillo C

FACTORES

COMO FACTORES MAS PREPONDERANTES QUE AFECTAN LA OXIDACIÓN LIPIDICA EN SISTEMAS COMPLEJOS COMO LOS ALIMENTOS SE PUEDE SEÑALAR.

1.- COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS GRASOS

- NÚMERO, POSICIÓN Y GEOMETRÍA DE LOS DOBLES ENLACES.

- VELOCIDADES DE OXIDACIÓN RELATIVAS

- ARAQUIDONICO: LINOLENICO: LINOLEICO: OLEICO:

40

20

10

1

- CIS SE OXIDAN MAS FACILMENTE QUE ISOMERO TRANS

- PRESENCIA DE DOBLES ENLACES CONJUGADOS SON MAS REACTIVO QUE LOS NO CONJUGADOS.

2.- ACIDOS GRASOS LIBRES VERSUS ACIDOS GRASOS ESTERIFICADOS.

LOS ACIDOS GRASOS LIBRES SE OXIDAN A UNA VELOCIDAD ALGO MAYOR QUE CUANDO ESTAN ESTERIFICADOS AL GLICEROL.

UN EXCESO DE ACIDEZ PUEDE TENER UN EFECTO ACELERADOR EN EL SENTIDO DE FORMAR JABONES METALICOS POR EL ATAQUE A TANQUES DE ALMACENAMIENTO O PARTES DEL EQUIPO. ES PRINCIPALMENTE IMPORTANTE LA ACCIÓN CATALÍTICA DEL HIERRO.

3.- CONCENTRACIÓN DE OXIGENO

- SIN LIMITACIÓN DE OXIGENO, LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN ES INDEPENDIENTE DE LA PRESIÓN DE OXIGENO.

- A MUY BAJAS PRESIONES DE OXIGENO, LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN ES APROXIMADAMENTE PROPORCIONAL A LA PRESIÓN DE OXIGENO.

- AFECTA LA TEMPERATURA Y EL AREA SUPERFICIAL

4.- **TEMPERATURA**

- LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN AUMENTA CON LA TEMPERATURA

5.- **SUPERFICIE**

- LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN AUMENTA EN PROPORCIÓN A LA SUPERFICIE DEL LIPIDIO EXPUESTO AL AIRE
- EN EMULSIONES ACEITE EN AGUA, LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN ESTA COMANDADA POR LA VELOCIDAD A LA CUAL EL OXIGENO DIFUNDE EN FASE OLEOSA
-

6.- HUMEDAD

EN SISTEMAS MODELOS Y ALIMENTOS QUE CONTIENEN LIPIDOS SE HA OBSERVADO QUE LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DEPENDE FUERTEMENTE DE LA ACTIVIDAD DE AGUA.

- EN ALIMENTOS DESHIDRATADOS CON CONTENIDOS DE HUMEDAD MUY BAJOS (a_w MENOS DE 0.1) LA OXIDACIÓN PROCEDE MUY RAPIDAMENTE.
- A VALORES DE a_w DE ALREDEDOR DE 0.3 SE RETARDA LA OXIDACIÓN DEL LIPIDO. SE CREE QUE ESTE EFECTO PROTECTOR SE DEBE PROBABLEMENTE A UNA REDUCCIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS METALES.
- A VALORES DE a_w 0.55-0.85 LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN AUMENTA OTRA VEZ, COMO RESULTADO DE UNA MAYOR MOVILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PRESENTES.

7.- PRO-OXIDANTES

- METALES DE TRANSICIÓN CON DOS O MAS ESTADOS DE VALENCIA: COBALTO, COBRE, HIERRO, MANGANESO, NIQUEL, SON LOS PRINCIPALES PRO-OXIDANTES.
- SON ACTIVOS AUN A CONCENTRACIONES INFERIORES A 0.1 p.p.m.
- SU PRESENCIA PROVIENE DE COMPONENTES DE TEJIDOS (PIGMENTO HEMATINA) Y FLUIDOS QUE FORMAN LOS ALIMENTOS:
 - * SUELO DE CULTIVO
 - * EQUIPO DE ALMACENAMIENTO O PROCESAMIENTO
- ACELERAN LA DESCOMPOSICIÓN DE LOS HIDROPEROXIDOS, ORIGINANDO UN RADICAL ALCOXI Y UN HIDROXI.
- REREACCIONAN DIRECTAMENTE CON EL ACIDO GRASO NO OXIDADO PARA FORMAR UN R”
- ACTIVAR EL OXIGENO MOLECULAR

8.- ENERGIA RADIANTE

LUZ VISIBLE Y NO VISIBLE, RADIACIÓN GAMA SON EFECTIVOS PROMOTORES DE LA OXIDACIÓN

9.- CATALIZADORES BIOLÓGICOS

Lipooxigenasas, pigmentos HEME

FOTOOXIDACION

EN EL ESTADO FUNDAMENTAL LA MOLECULA DE OXIGENO ES UN TRIPLE $^3\text{O}_2$

- ESTA CONFIGURACIÓN INTERVIENE EN REACCIONES MONO ELECTRONICAS CON RADICALES PERO NO CON UNA MOLECULA DE ÁCIDO GRASO
- LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA OXIDACIÓN DIRECTA DE UN ÁCIDO GRASO ES ALTA.



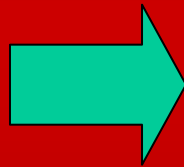
- POR LO TANTO ESTA REACCIÓN NO TIENE LUGAR FACILMENTE. ES NECESARIO QUE EL OXIGENO TRIPLETE $^3\text{O}_2$ SE ACTIVE A OXIGENO SINGULETE $^1\text{O}_2$
- SE HA SEÑALADO A LA CLORIFILA COMO UN AGENTE SENSIBILIZANTE QUE ACTIVA LA FORMACIÓN DE OXÍGENO SINGULE A TRAVÉS DE EXPERIENCIAS CON DIVERSOS ACEITES VEGETALES COMO GIRASAL, SOJA, OLIVA.

ORBITALES DE LA MOLECULA DE OXÍGENO

I.- OXÍGENO TRIPLETE: $^3\text{O}_2$

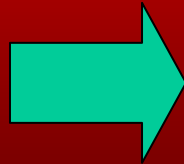
II.- OXÍGENO SINGULETE $^1\text{O}_2$ (MAYOR ENERGÍA)

ESTADO 1



Mayor Electrofelicidad
reacciona 1500 veces
más rápido que el $^3\text{O}_2$

ESTADO 2



Se sensibiliza por
fotosensibilización

- SE HAN SEÑALADO DOS TIPOS DE SENSIBILIZACIÓN POR LA LUZ

- TIPO 1. EL SENSIBILIZADOR ACTIVADO POR LA LUZ PUEDE REACCIONAR CON EL ÁCIDO GRASO FORMANDO RADICALES LIBRES QUE ENTRAN EN EL PROCESO AUTOOXIDATIVO

- TIPO 2. EL SENSIBILIZADOR SE ACTIVA POR LA LUZ Y A SU VEZ ACTIVA EL OXIGENO TRIPLETE A SINGULETE, ESTE ÚLTIMO REACCINA DIRECTAMENTE CON EL DOBLE ENLACE DEL ÁCIDO GRASO.

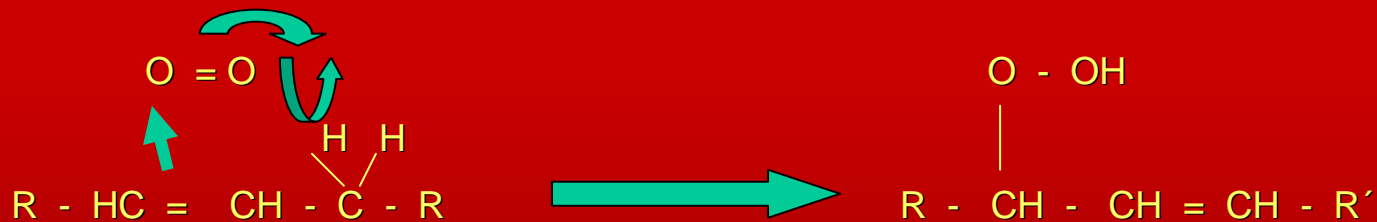
EN ESTE CASO TIPO 2 SE ENCUENTRA LA ACCIÓN DE LA CLOROFILA.

- POR SUPUESTO AMBOS TIPOS DE FOTOOXIDACIÓN COMPITEN ENTRE SI EL PREDOMINIO DE UNA U OTRA DEPENDERA DE LAS CONDICIONES DEL MEDIO, LOS REACCIONANTES, LOS SENSIBILIZADORES PRESENTES, ETC.

LA REACCIÓN SERÍA LA SIGUIENTE:



EL OXÍGENO SINGULETE $^1\text{O}_2$ PUEDE AHORA REACCIONAR DIRECTAMENTE CON EL ÁCIDO GRASO INSATURADO, MEDIANTE CICLO ADICIÓN.



EL OXÍGENO SINGULETE REACCIONA DIRECTAMENTE CON EL DOBLE ENLACE EN EL CASO DEL AC. LINOLEICO SU VELOCIDAD DE REACCIÓN ES DEL ORDEN DE 1450 VECES MAYOR QUE LA DEL OXÍGENO TRIPLETE.

POR LO TANTO LA FOTOOXIDACIÓN ES UN FENÓMENO ALGO DISTINTO A LA CLASICA AUTOOXIDACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS POR FORMACIÓN DE RADICAL LIBRE INTERMEDIARIO QUE SE CARACTERIZA POR LA SALIDA DE UN ATOMO DE H DEL GRUPO METILENO DEL ÁCIDO GRASO.

- **INTERVENCIÓN DE LOS PIGMENTOS CAROTENOIDES EN EL PROCESO DE FOTOOXIDACIÓN**

EL BETACAROTENO PRESENTE EN LOS ACEITES VEGETALES INHIBIRÍA LA FOTOOXIDACIÓN AL ACTUAR COMO FILTRO

ABSORBE LUZ ENTRE 400 Y 500 nm QUE CORRESPONDE AL 21% DE TODA LA ENERGÍA EMITIDA DESDE UNA FUENTE DE LUZ.

AL FILTRAR LA ENERGÍA LUMINOSA MINIMIZA LA ABSORCIÓN DE LA LUZ POR LA CLOROFILA.

- **RESULTADO**

EVITA QUE LA CLOROFILA SE SENSIBLICE Y ACTIVE EL OXÍGENO TRIPLETE A SINGULETE, FRENANDO EL FENÓMENO FOTOOXIDATIVO, PERO SOLO EN PRESENCIA DE LUZ. EN LA OSCURIDAD NO ACTUA.

SI EL CAROTENOIDE ATRAPA $^1\text{O}_2$ O SENSIBILIZADOR
DEPENDE DE:

Nº DOBLES ENLACES CONJUGADOS DEL
CAROTENOIDE

- 9 O MÁS DOBLES ENLACES CONJUGADOS ATRAPA $^1\text{O}_2$

- 7 DOBLES ENLACES CONJUGADOS ATRAPA EL
SENSIBILIZADOR

EJ. 1 MOLÉCULA DE BETACAROTENO ATRAPA 200-1000
MOLÉCULAS DE $^1\text{O}_2$.

ATRAPADORES DE OXÍGENO SINGULETE

DOS MECANISMOS EN LA OXIDACIÓN DE LOS ACEITES.

1. ATRAPADOR DEL OXÍGENO SINGULETE
2. ATRAPADOR DEL SENSIBILIZADOR TRIPLETE (EJ. CLOROFILA).

CASO 1. EL ATRAPADOR DESACTIVA AL

OXÍGENO SINGULETE

OXÍGENO TRIPLETE

CASO 2. SE DESACTIVA EL SENSIBILIZADOR

CAROTENOIDES SON ATRAPADORES

- OXÍGENO SINGULETE

- SENSIBILIZADOR TRIPLETE

LOS ATRAPADORES MÁS EFICIENTES ACTÚAN A
CONCENTRACIÓN DE 0.01% EN PESO.

ANTIOXIDANTES

SON SUSTANCIAS QUE PUEDEN RETRASAR EL INICIO O HACER MAS LENTA LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DE MATERIALES AUTOXIDABLES.

CIENTOS DE COMPUESTOS, TANTO NATURALES COMO SINTÉTICOS PUEDEN ACTUAR COMO ANTIOXIDANTES.

SU USO EN ALIMENTOS ESTA REGULADO POR NORMAS DE SEGURIDAD DE ACUERDO A LAS LEGISLACIONES DE CADA PAÍS.

LOS PRINCIPALES PERMITIDOS EN ALIMENTOS SON FENOLES MONO O POLIHIDRICOS CON DIVERSAS SUSTITUCIONES EN EL ANILLO.

PARA UNA MAXIMA EFICIENCIA, LOS ANTIOXIDANTES PRIMARIOS SE USAN EN COMBINACIÓN CON OTROS ANITOXIDANTES O CON AGENTES SECUESTRANTES DE METALES.

MECANISMO DE ACCIÓN

EL MÁS ACEPTADO ES LA INHIBICIÓN DE LA REACCIÓN EN CADENA AL ACTUAR COMO DADORES DE HIDROGENO O ACEPTORES DE RADICALES LIBRES EN LA ETAPA DE PROPAGACIÓN.



EN COMPETENCIA CON LA REACCIÓN DE PROPAGACIÓN



LOS FENOLES MONOHIDRICOS NO PUEDEN FORMAR SEMI QUINONAS O QUINONA, PERO ORIGINAN RADICALES INTERMEDIARIOS CON MODERADA RESONANCIA DE DELOCALIZACIÓN.

LA SOLUBILIDAD AFECTA SU ACCESO AL SITIO DEL RADICAL PEROXIDO Y SU VOLATILIDAD AFECTA SU PERMANENCIA DURANTE EL ALMACENAMIENTO. EN LOS ÚLTIMOS AÑOS SE HA PUESTO ÉNFASIS EN EL ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTES EN SISTEMAS TALES COMO MEMBRANAS, MICELAS Y EMULSIONES.

SINERGISMO

EL SINERGISMO SE PRODUCE CUANDO UN EFECTO MÁS PRONUCIADO QUE LA SUMA DE LOS EFECTOS DE LOS ANTIOXIDANTES INDIVIDUALES USADOS SEPARADAMENTE.

SE RECONOCEN DOS CATEGORIAS DE SINERGISMO

- 1.- LA MEZCLA DE ACEPTORES DE RADICALES LIBRES
- 2.- LA ACCIÓN COMBINADA DE UN ACEPTOR DE RADICALES LIBRES Y UN AGENTE QUELANTE.

EN ALGUNOS CASOS EL SINERGISTA PUEDE JUGAR MAS DE UN ROL.

EL ÁCIDO ASCORBICO, PUEDE FUNCIONAR COMO UN DADOR DE ELECTRONES, UN QUELANTE DE METALES, UN ATRAPADOR DE OXIGENO Y CONTRIBUIR A LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE PARDEAMIENTO CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE.

1.- DOS ANTIOXIDANTES MEZCLADOS, ACEPTORES DE RADICALES LIBRES FUNCIONAN SINERGICAMENTE ASÍ:

A-H Y B-H

LA ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DEL ENLACE B-H ES MENOR QUE A-H POR LO QUE B-H REACCIONA MÁS LENTAMENTE CON ROO⁰



LA PRESENCIA DE B-H REGENERA EL ANTIOXIDANTE PRIMARIO A-H-

EJEMPLO DE ESTE CASO ES:

UN ANTIOXIDANTE FENOLICO + ÁCIDO ASCORBICO

DOS ANTIOXIDANTES FENOLICOS: GALATOS + BHA

BHA + BHT

2.- AGENTES COMPLEJANTES DE METALES

DESACTIVAN PARCIALMENTE LOS METALES TRAZAS PRESENTES COMO SALES DE ÁCIDOS GRASOS. LAS PROPIEDADES DEL ANTIOXIDANTE PRIMARIO SE ESTIMULA POR LA ACCIÓN DEL SINERGISTA, AL RETIRAR MEDIO UN PODEROSO CATALIZADOR DE LA OXIDACIÓN COMO SON LOS METALES TRAZAS.

UNA PARTE DE LOS TOCOFEROLES NATURALES SE MANTIENEN EN LOS ACEITES VEGETALES A TRAVES DEL PROCESO DE ELABORACIÓN, A VECES EN CANTIDAD SUFICIENTE PARA PROTEGER EL ACEITE RESPECTIVO, ACTUAN EN NIVELES BAJOS, EN NIVELES ALTOS PUEDEN ACTUAR COMO PROOXIDANTES.

2.- BHA Y BHT

EL BHA COMERCIALMENTE SE PRESENTA COMO MEZCLA DE LOS ISOMEROS. AMBOS SON SOLUBLES EN ACEITE Y DE GRAN EFECTIVIDAD CUANDO SE USAN JUNTO A OTRO ANTIOXIDANTE PRIMARIO. BHA TIENE UN TIPICO OLOR A FENOL QUE PUEDE LLEGAR A NOTARSE SI EL ACEITE SE CALIENTA A ALTA TEMPERATURA.

3.- **ACIDO GALICO Y GALATOS**

EL ACIDO GALICO NO ES SOLUBLE EN ACEITE, POR ESO SU ESTERIFICACIÓN CON ALCOHOLES DE DIFERENTES LARGOS DE CADENA MEJORA SU SOLUBILIDAD.

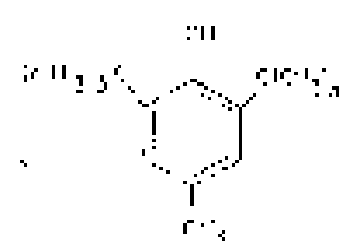
PROPIL GALATO ES UNO DE LOS MAS USADOS. EN PRESENCIA DE HIERRO PUEDEN ORIGINAR COLORES AZULADOS EN MEDIO ALCALINO. SE PIERDEN RAPIDAMENTE DURANTE EL HORNEO Y LA FRITURA.

- **TBHQ**

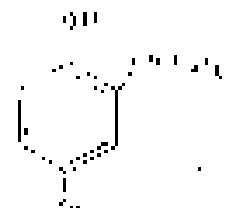
ES UNO DE LOS ANTIOXIDANTES MAS NUEVOS INTRODUCIDO EN 1972. ES MODERADAMENTE SOLUBLE EN ACEITES Y LIGERAMENTE SOLUBLE EN AGUA. ES MUY EFECTIVO PARA PROTEGER ACEITES POLIINSATURADOS CRUDOS O REFINADOS, SIN PROBLEMAS ADICIONALES DE COLOR O ESTABILIDAD DEL SABOR. TIENE BUENAS CARACTERÍSTICAS “CARRY-THROUGH” EN EL CASO DE HOJUELAS DE PAPA. LAS PRUEBAS BIOLÓGICAS LO HAN DECLARADO SEGURO CON MARGENES DE SEGURIDAD DE 1000-10.000 VECES EL NIVEL NORMAL DE USO.



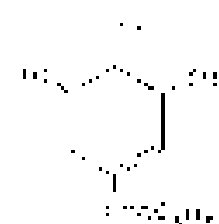
2,4-DCPA
[2,4-dichlorophenoxyacetic acid]



2,4,6-TCPA
[2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid]



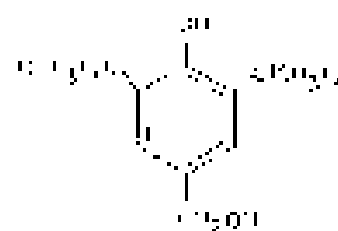
2,4,6-TCPA
[2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid]



2,4,6-TCPA
[2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid]



2,4,6-TCPA
[2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid]



2,4,6-TCPA
[2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid]

Figure 22. All the r^2 values are 1.0 (2 in total)

COMO RECOMENDACIONES GENERALES SE SUGIERE:

- EN EL CASO DE ACEITE EN VOLUMENES IMPORTANTES LA PRINCIPAL INTERACCIÓN VA A ESTAR EN LA INTERFASE LIPIDOGAS. EN ESTE CASO SE SUGIERE ANTIOXIDANTES CON ALTOS VALORES PARA EL BALANCE HIDROFILICO-LIPOFILICO COMO PROPIL GALATO O TBHQ. SE CONCENTRAN EN LA SUPERFICIE DEL ACEITE DONDE LA REACCIÓN DE LA MATERIA GRASA CON EL OXIGENO MOLECULAR ES EL MECANISMO MAS RELEVANTE.
- GRAN RELACIÓN VOLUMEN-SUPERFICIE. ES EL CASO DE TEJIDOS CON MEMBRANAS DE LIPIDOS POLARES, MICELAS INTERCELULARES DE LIPIDOS NEUTROS O CON MICELAS DE ACEITES EMULSIFICADOS (ADEREZOS PARA ENSALADAS). EN ESTOS SISTEMAS DE VARIASFASES EN LOS CUALES LA CONCENTRACIÓN DE AGUA ES GRANDE, SE RECOMIENDAN ANTIOXIDANTES MAS LIPOFILICOS COMO BHA, BHT, OCTIL O DODECIL GALATO Y TOXOFEROL.

ARTICULO 142.- SE PERMITE USAR COMO SUSTANCIAS ANTIESPUMANTES Y ESPUMANTES SON AQUELLAS QUE SE INDICAN EN ESTE ARTÍCULO Y EN CONCENTRACIONES NO MAYORES, EN PRODUCTO TERMINADO LISTO PARA EL CONSUMO, QUE LAS QUE SE SEÑALAN EN FORMA ESPECÍFICA PARA CADA ADITIVO:

	LIMITES
A) ANTIESPUMANTES	
DIMETILPOLIXILOXANO	10 mg/kg
DIOXIDO DE SILICO AMORFO	10 mg/kg
B) ESPUMANES	
EXTRACTO DE OBLON O LUPULO	P.C.F.
GLICIRRICINA	P.C.F.
PROTEÍNAS HIDROLIZADAS	P.C.F.
REGALIZ U OROZUZ	P.C.F.

ARTICULO 143.- SE PERMITE USAR COMO SUSTANCIA ANTIOXIDANTES, SÓLO AQUELLAS QUE SE INDICAN EN ESTE ARTÍCULO Y EN CONCENTRACIONES NO MAYOR, A LAS QUE SE SEÑALAN EN FORMA ESPECÍFICA PARA CADA ADITIVO, EXPERISADAS EN BASE A MATERIA GRASA PURA:

	Limites
Acido L-ascorbico y su sal sódica	P.C.F.
Acido iso-ascórbico (eritórbico) y su sal sódica	P.C.F.
Ter-Butilhidroquinonn(T.B.H.Q.)	200 mg/kg
Butil-hidroxianisol (B.H.A.)	200 mg/kg
Butil-hidroxitolueno (B.H.T.)	100 mg/kg
L-Cisteina	P.C.F.
Estearato de ascorbilo	200 mg/kg
Galatos de dodecili, de propilo, de octilo	100 mg/kg
Palmitato de ascorbilo	500 mg/kg
Tocoferoles	P.C.F.

ARTICULO 144.- SE PERMITE USAR COMO SUSTANCIAS SECUESTRANTES Y SINERGISTAS DE ANTIOXIDANTES SÓLO AQUELLAS QUE SE INDICAN EN ESTE ARTÍCULO Y EN CONCENTRACIONES NO MAYORES, A LAS QUE SE SEÑALAN EN FORMA ESPECIFICA PARA CADA ADITIVO.

	Limites
Acido cítrico y sus sales de calcio potasio y sodio	P.C.F.
Acido ortofosfórico y sus sales de calcio, potasio y sodio	P.C.F.
Citrato de monoisopropilo	100 mg/kg
Cloruro eslannosc	25 mg/kg
Etilendiaminoetracetato (E.D.T.A.) disódico cálcico	
- En bebidas alcohólicas y analcohólicas	25 mg/kg
- En salsas y aderezos	80 mg/kg
- En materias grasas	100 mg/kg
- En hongos comestibles y encurtidos	200 mg/kg
- En legumbres en conserva	250 mg/kg
- En crustáceos, moluscos y gastrópodos en conserva	250 mg/kg

TABLE 6.- ANTIOXIDANTS PERMITTED IN FOODS IN THE UNITED STATE

PRIMARY ANTIOXIDANTS

SYNERGISTS

Tocopherols

Citric acid and isopropyl citrate

Gum guaiac

citrate

Propyl gallate

Phosphoric acid

Butylated hydroxyanisole (BHA)

Thiodipropionic acid and

Butylated hydroxytoluene (BHT)

its didodecyl, dilauryl,

2,4,5 -Trihydroxybutyrophenone (THBP)

and dioctadecyl esters

4-Hydroxymethyl -2,6-di-tert-butylphenol

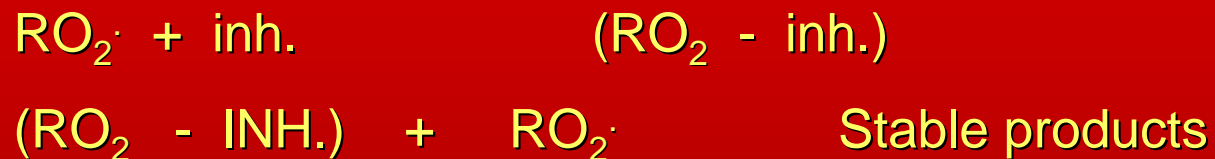
Ascorbic acid and ascorbyl palmitate

tert-Butylhydroquinone (TBHQ)

Tartaric acid Lecithin



Different versions of antioxidation mechanisms were suggested by various other workers. It was proposed, for example, that the free radical intermediate $\text{AH}\cdot$ forms stable products by reacting with an RO_2 radical, or that a complex between the $\text{RO}_2\cdot$ radical and the inhibitor is formed followed by reaction of the complex with another $\text{RO}_2\cdot$ radical to yield stable products.



Although all these reactions may be taking place, the original concept of Bolland and ten Have is considered to be the most important, and the basic mechanism can thus be visualized as a competition between the "inhibitor reaction".



And the chain propagation reaction



The effectiveness of an antioxidant is related to many factors, including activation energy, rate constants, oxidation reduction potential, ease of antioxidant loss or destruction, and solubility properties. For the two competing reactions discussed above (i.e., the chain propagation and the inhibitor reactions), both of which are exothermic, the activation energy increases with increasing A-H and R-H bond dissociation energies and, therefore, the efficiency of the antioxidant (AH) increases with decreasing A-H bond strength. Ideally, however, the resulting antioxidant free radical must not itself initiate new free radicals or be subject to rapid oxidation by a chain reaction. In this regard phenolic antioxidants occupy a favored status. They are excellent hydrogen or electron donors and, in addition, their radical intermediates are relatively stable due to.

TOCOFEROLES

LOS ACEITES VEGETALES CONTIENEN ALFA, GAMA Y DELTA TOCOFEROLES.

ACTUAN COMO ANTIOXIDANES EN EL PROCESO AUTOOXIDATIVO.

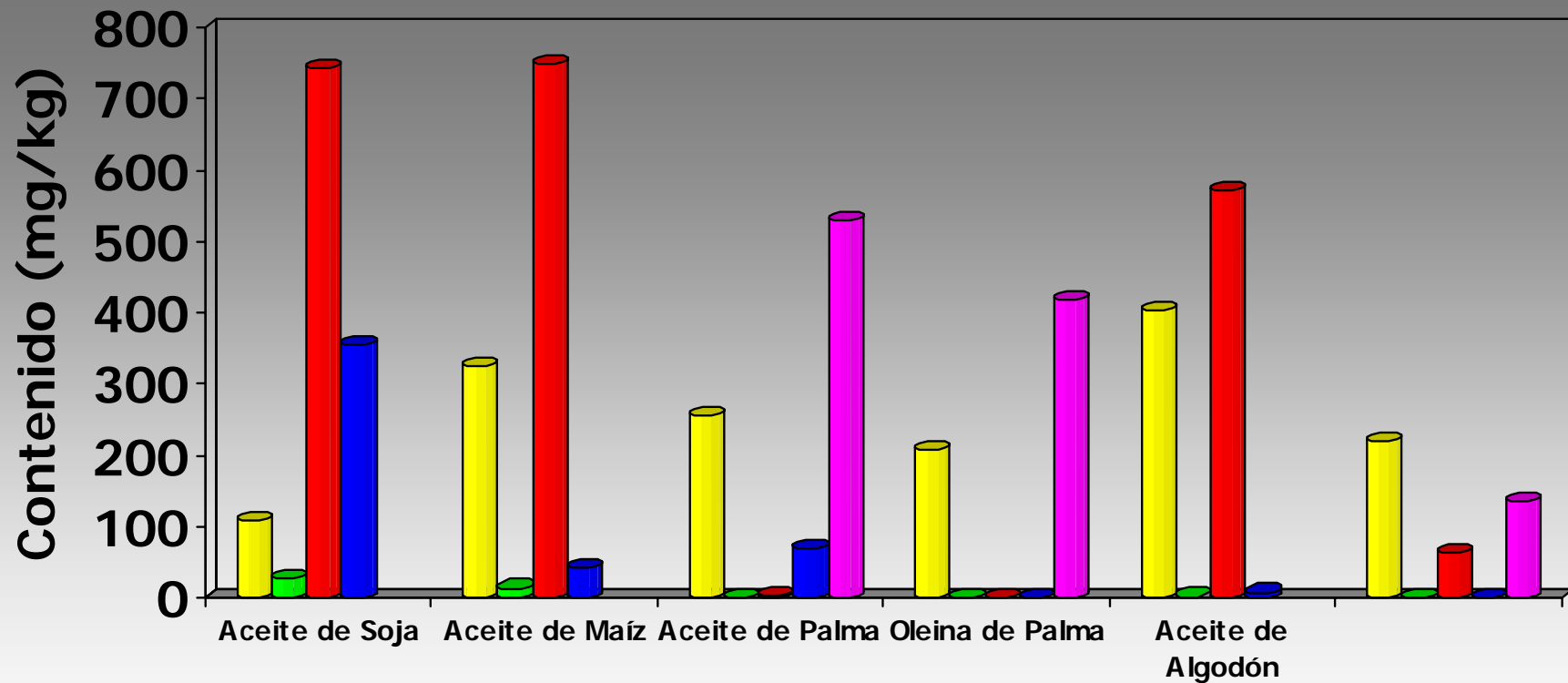
NO SON CAPACES DE INHIBIR COMPLETAMENTE EL DETERIORO FOTOOXIDATIVO EN LOS ACEITES VEGETALES.

RESPECTO AL ROL QUE CUMPLEN LOS TOCOFEROLES EN EL PROCESO ANTIOXIDATIVO SE POSTULAN DIVERSAS TEORÍAS.

ALGUNOS AUTORES SUGIEREN QUE LOS TOCOFEROLES SON ATRAPADORES DE OXIGENO SINGULETE FORMANDOSE TOCOFEROL HIDROPEROXIDO DIENONA. EL ALFA APARECE MAS SUSCEPTIBLE A LA OXIDACIÓN QUE EL GAMA Y EL DELTA.

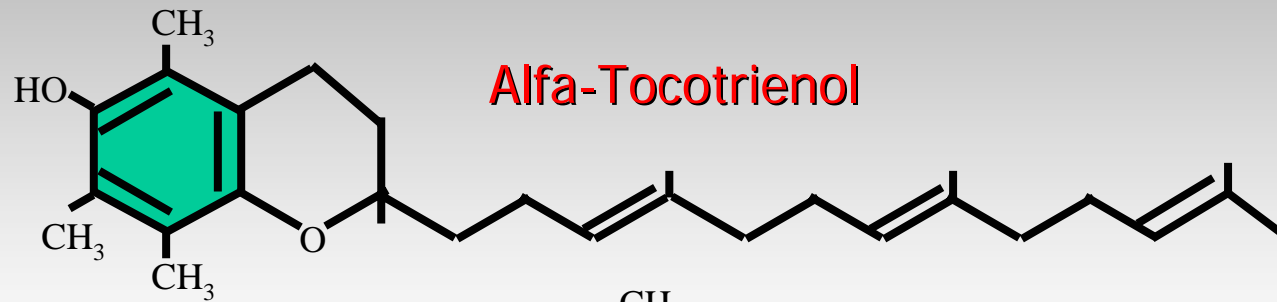
OTROS PROPONEN QUE LOS TOCOFEROLES, ESPECIALMENTE EL DELTA ALARGAN LA VIDA MEDIA DEL β CAROTENO, POR EL EFECTO PROTECTOR QUE EJERCEN SOBRE ESTE RETRASAN SU OXIDACIÓN A EPOXICAROTENOIDES.

CONTENIDO DE TOCOLES DE ACEITES VEGETALES

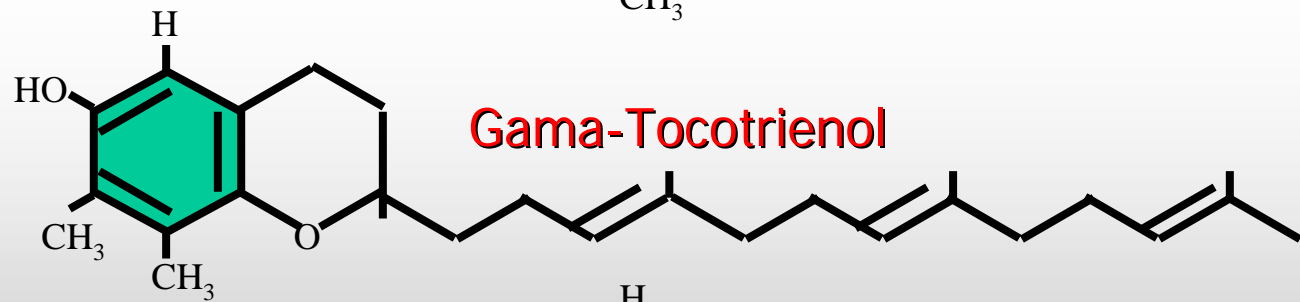
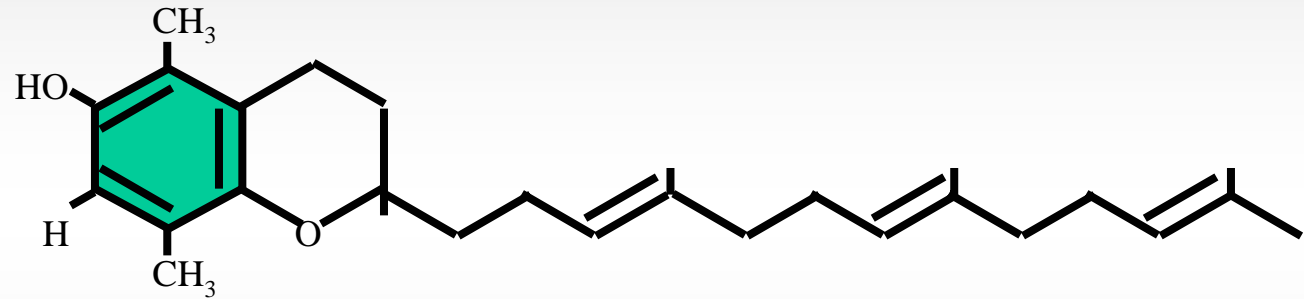


■ Alfa-Tocoferol ■ Beta-Tocoferol ■ Gama-Tocoferol
■ Delta-Tocoferol ■ Tocotrienoles

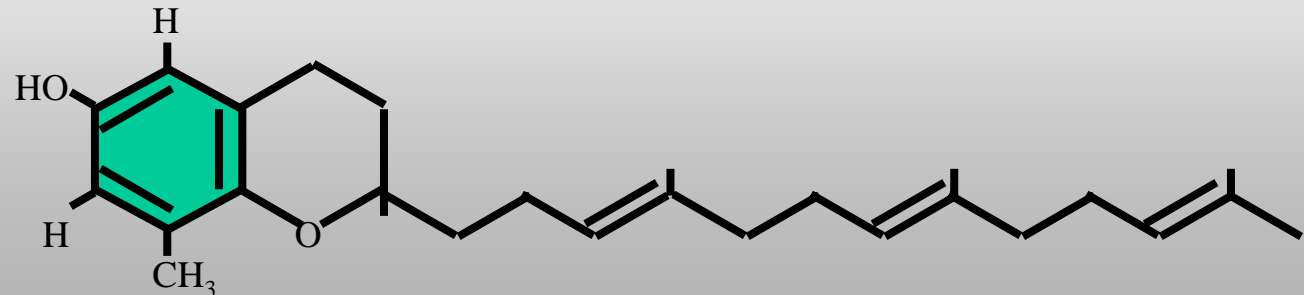
TOCOTRIENOLES



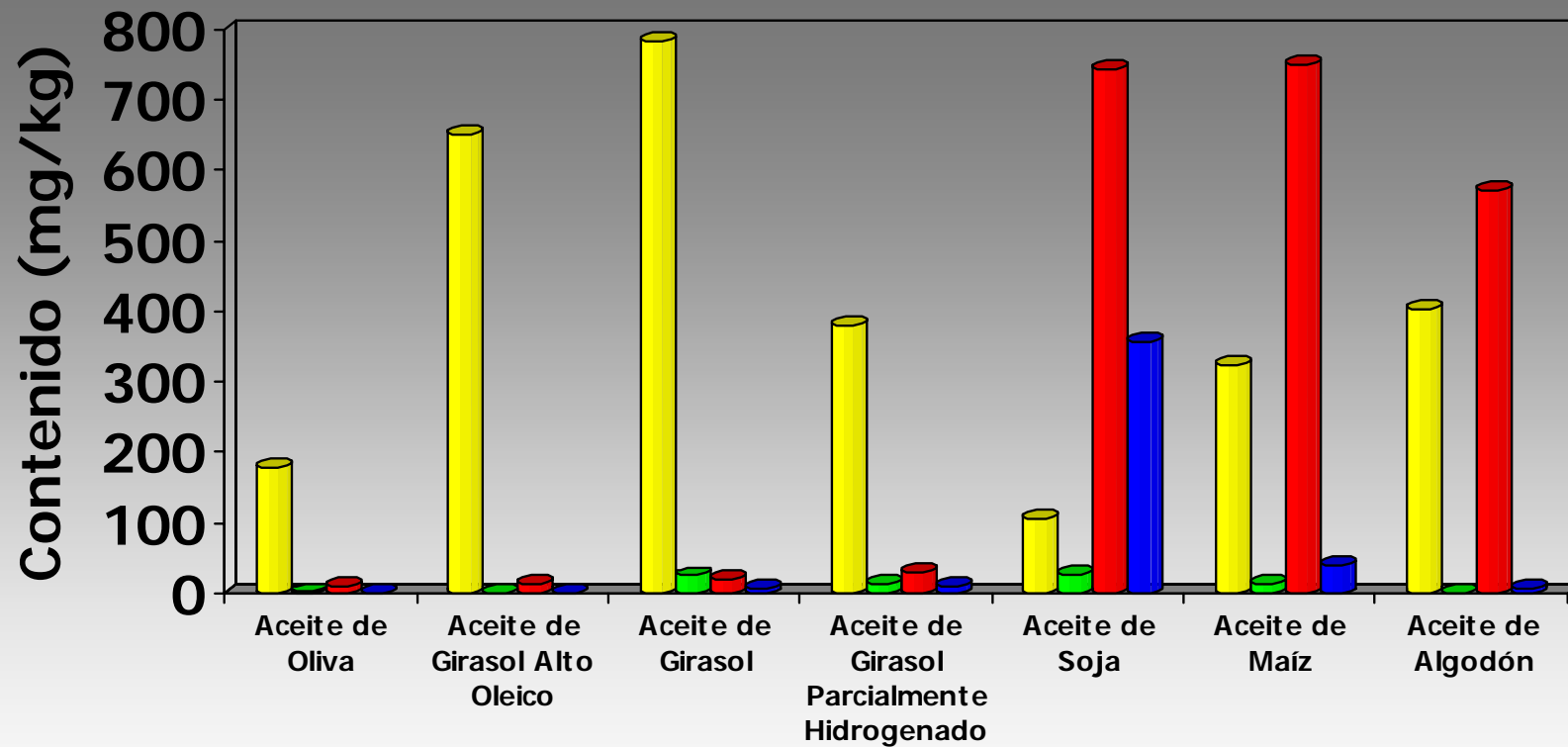
Beta-Tocotrienol



Delta-Tocotrienol



CONTENIDO DE TOCOFEROLES DE ACEITES VEGETALES



■ Alfa-Tocopherol ■ Beta-Tocopherol
■ Gama-Tocopherol ■ Delta-Tocopherol