

I. AGENTES Y MECANISMOS DE DETERIORO DE LOS ALIMENTOS

TEMA 1 INTRODUCCIÓN

Generalidades. Estudio analítico. Requisitos de calidad e higiene.

Introducción

–Conservación

–Qué es lo que me interesa conservar.

–Cualidades de la conservación.

La conservación surge con la necesidad que tiene el hombre de alimentarse.

Esta necesidad de tener alimentos disponibles sigue actualmente. En países industrializados exigimos:

–diversidad de alimentos, incluso el obtenerlos fuera de temporada.

–necesidad de alimentos de fácil preparación.

–el consumidor cada vez exige más calidad.

Los métodos de conservación son muy diferentes, se usan desde muy antiguo, hoy día se usan técnicas mejoradas, obviamente. Ejemplos de métodos de conservación son ahumado, salazón, salmueras, secado, frío, uso de SO₂ (desinfectante)...

El objetivo de toda conservación es lograr la seguridad alimentaria, tanto desde un punto de vista cuantitativo – obtener buen aprovisionamiento – como cualitativo – obtener alimentos de calidad –.

Tanto la materias primas como los productos frescos (ej. frutas) desde su recolección hasta su consumo pasa un tiempo, con lo que hay una fase de almacenamiento más o menos larga cuyas condiciones son muy importantes para mantener el alimento.

En los productos elaborados también hay un período de almacenamiento hasta que se consumen; es decir, todos los alimentos pasan por una etapa de almacenamiento, y nuestro objetivo es evitar alteraciones, tanto por razones higiénicas (obtener alimentos salubres) como por motivos económicos (no perder la producción).

La conservación pues es una lucha contra la degradación de los alimentos: evitar enranciamientos, lipolisis, alteraciones de la textura, pérdida de color...

Condiciones para una buena conservación

Una buena conservación no es eterna, ni es gratis. Para aplicar una correcta técnica de conservación hay que saber:

- duración de la conservación: debemos saber qué tiempo queremos mantener el alimento saludable.
- coste que eso nos conlleva
- ¿Nos interesa mantener las cualidades del alimento? esto depende de las exigencias del consumidor y

- de la imagen que la empresa quiera dar del producto.
- Imperativos legales: uso o no de aditivos, etc.

Conservar un alimento

Es mantener el mayor tiempo posible el grado más alto de calidad de un alimento tratando de disminuir los efectos de los diversos mecanismos de alteración. Esta es una posible definición, ya que no es fácil definir conservación. Se puede referir tanto a un producto fresco, materia prima o a un producto elaborado, ya que todos requieren una conservación.

Producto elaborado: a veces en ellos las operaciones de conservación se confunden con las operaciones de elaboración del producto (formulaciones). Ej: productos de confitería, charcutería.. en ellos el tipo de formulación va en relación del tiempo que queremos que dure. Esto ha generado hoy día la aparición de nuevos productos: mermeladas, almíbares, que-sos, yogures, purés... surgieron primero como métodos de conservación de frutas, leche... Además estos nuevos productos también hace falta conservarlos.

Ejemplo de producto evolucionado: el ahumado. Su objetivo inicial era alargar la vida útil del alimento. La generación de humo y ahumado se hacía en la misma cámara. Pero actualmente importa más buscar el sabor a ahumado, no tanto como usarlo como método de conservación. Por esto la técnica actual de ahumado es muy distinta a la antigua. Hoy se aplican aromas de humo, los cuales se condensan en soportes (aceites, agua, vinagre..) y esto se aplica en el alimento. Después se conserva precintándolo al vacío.

Condiciones básicas que debe tener un método de conservación

1-eficacia.

2-ausencia de toxicidad.

3-no modificación de las características organolépticas o sensoriales (esto depende de cada técnica de conservación). Hay técnicas químicas, como la fermentación o las usadas en embutidos que modifican las caract. organolépticas.

Qué se quiere conservar

¿Qué propiedades definen la calidad de un alimento? La calidad se puede enfocar desde varios aspectos:

-calidad sensorial es subjetiva. Es la que satisface a la mayoría. Se ve muy afectada por las técnicas de conservación (modificaciones en aroma, sabor, color..)

-calidad tecnológica es la que satisface al fabricante.

-calidad alimentaria el alimento debe tener calidad nutricional -debe aportarnos nutrientes adecuados- y calidad higiénica -debe ser salubre-

Mecanismos implicados en la pérdida de calidad

Los alimentos al tener origen biológico se componen de proteínas, CH, lípidos, vitaminas, enzimas, etc. Todos ellos a lo largo del procesamiento, conservación, elaboración pueden sufrir múltiples reacciones que originan el deterioro del alimento. Estas reacciones pueden ser por causas biológicas, enzimáticas y fisicoquímicas: pH, T^a, actividad de agua...

En muchos casos las alteraciones no las vemos, al ser microscópicas, pero éstas pueden originar alteraciones

macroscópicas que sí podré ver. Las consecuencias de las reacciones de alteración son:

- modifican la higiene del alimento.
- su valor nutritivo.
- su aroma,sabor.olor,textura y/o sabor.

Objetivo de la conservación

Es mantener al máximo la calidad del alimento. Las técnicas de conservación pueden ser:

1. tratamientos físicos: T, deshidratación, empleo de radiaciones ionizantes.

2. tratamientos qcos: introducimos sustancias qcas para conservar el alimento:

- sal –vinagre –fermentaciones
- azúcar –ahumados –aditivos (*)

Todos los tratamientos físicos y químicos modifican las características organolépticas, salvo el uso de aditivos, ya que para poder añadir un aditivo como condición necesaria es que no deben modificar las características organolépticas del alimento en que se añadan.

El método de conservación elegido nos debe asegurar la higiene del producto, es decir, las alteraciones han de ser mínimas.

TEMA 2 ALTERACIONES DE ORIGEN MICROBIOLÓGICO

Introducción. Higiene y medios de lucha. Principios generales de la alteración microbiológica de alimentos: factores que determinan el número y clase de microorganismos en los alimentos. Factores que influyen en la evolución del crecimiento microbiano. Cambios físico-químicos producidos por microorganismos en alimentos. Intoxicaciones e infecciones de origen alimentario.

Introducción

Las alteraciones microbiológicas aparecen desde que el hombre tiene el alimento cocinado. Hay pues datos desde los 6000 años a.d.c., con la invención de las vasijas para la cocción, cestería y la invención de la cerveza.

Interacciones: Microorganismos plantas

Animales

Los ciclos biogeoquímicos del C, N, S son muy importantes. Por tanto los microorganismos tienen una relación directa con los alimentos.

El resultado de las interacciones son:

1.– el alimento va a ser fuente de nutrientes para la multiplicación de los microorganismos, al tener CH, lípidos, proteínas. Como resultado se produce un aumento en el número de microorganismos.

2.– los nutrientes que posee el alimento son consumidos por los microorganismos.

3.– el alimento sufre modificaciones enzimáticas.

Todo esto produce un deterioro en el alimento. La función de los microorganismos es pasar las formas reducidas de la naturaleza a formas oxidadas; estas serán las que tomen los vegetales.

Debemos pues evitar que no se deterioren los alimentos; cómo:

– intentando que exista el mínimo contacto alimento–microorganismos.

– eliminando los microorganismos mediante métodos de conservación; los patógenos debemos eliminarlos totalmente.

No siempre la función del microorganismo es deteriorar el alimento; p.ej. en productos fermentados los org actúan de forma beneficiosa. La microbiología alimentaria se puede ver desde varios aspectos:

1. desde el concepto microbiológico identificación de los org causantes de la alteración.

2. desde el punto de vista sanitario estudio de las especies patógenas y ver qué toxinas produce.

3. bioquímico estudio de las modificaciones fco–qcas resultado de la alteración por org.

4. tecnológico búsqueda de métodos y procedimientos para luchar contra los org. en determinados procesos.

Higiene y medios de lucha

Aquel conjunto de precauciones que conducen a evitar contaminaciones. Este concepto es fundamental y es la primera regla a seguir en todas las fases de manipulación y tratamiento de los alimentos. La higiene de alimentos incluye todas aquellas medidas necesarias para garantizar la inocuidad para la salud y aseguren el buen estado de las sustancias alimenticias, comenzando por la producción ganadera/agrícola y concluyendo en su aprovechamiento para el consumidor.

Ejemplos de puntos clave (ejemplos):

– inspección de la carne y reconocimiento de los animales de abasto. Inspección de aves, conejos y caza.

– control higiénico de la producción y tratamiento de la leche.

– control higiénico de la recolección de vegetales, elección de semillas, fertilizantes, plaguicidas...

– vigilancia del funcionamiento de almacenes y depósitos.

– vigilancia de los procesos de transformación de los más diversos productos animales y vegetales en alimentos.

– control de las instalaciones comerciales.

– inspección de los alimentos importados y exportados

– disposición de instalaciones y laboratorios para el análisis y control higiénico de los alimentos.

La higiene de los alimentos nos sirve para :

- preservar la salud del hombre.
- protección del público frente a fraudes.
- Evitar la descomposición de los alimentos.

Para ello,necesitaremos un profundo conocimiento de:

–1. Composición y propiedades fco–qcas del alimento.

*Carga microbiana:*la carga microbiana es muy importante tanto desde un punto de vista cuantitativo como cualitativo.

El número de gérmenes presentes en un alimento es un parámetro importante,ya que indica el riesgo de alteración,y por tanto su conservación será muy difícil.Además,al aumentar el nº de gérmenes,aumenta la probabilidad de tener gérmenes patógenos.La función del microbiólogo será reconocer especies indiferentes de las peligrosas y las favorables;también hay que conocer qué patógenos podemos tener y así saber el origen de la posible contaminación.

Protección mecánica natural: debemos saber qué tipo de protección natural tiene el alimento e intentar no dañarla o si lo hacemos,lo menos posible.Cáscara en huevos,frutos secos,frutas,piel,tegumento en frutas,vainas de legumbres..

*Protección mecánica artificial:*envolturas que tienen los alimentos de tipo plástico,aluminio,envases herméticos,capas de parafina..

*Evitar la exposición a contaminantes:*mantener la sanidad de locales,maquinaria y manipuladores.

*Impedir la multiplicación de los microorganismos:*se hace evitando tiempos prolongados a T^a favorables para el crecimiento de microorganismos.La T^a favorable para su desarrollo va de 30 a 55°C,luego he de evitar estas temperaturas. Como ejemplo,1 germen tras 7 horas en un medio a 30–55°C pasa a ser 221 gérmenes.

*Reducción de la carga microbiana:*hay dos formas:

a)eliminación mecánica,mediante

lavados:se debe hacer con aguas limpias (potable)

filtración:se usa para filtrar agua,cerveza,vino..pero tiene el inconveniente que al filtrado pasan enzimas que pueden deteriorar al alimento con el tiempo.

Centrifugación

b)sistemas de conservación:refrigeración,uso de antisépticos,irradiación,congelación,deshidratación,tratamientos térmicos(pasteurización)...

–El texto en cursiva son los medios de lucha–

–2. Valor nutricional del alimento

–3. Características organolépticas:olor,color,sabor,textura,aspecto.

–4. Procesos de fabricación–diagrama de flujo.

Origen de los microorganismos en alimentos

Suelo plantas

Animales del tracto intestinal

Agua *alimentos* polvo

Aire

Utillaje manipuladores piensos mal elaborados

Plantas: en ellas tenemos dos tipos de flora microbiana:

1. flora microbiana típica: es la superficial de vegetales, es variable en función de la planta y del medio en que se encuentren. Aquí tenemos org del tipo *Pseudomonas*, alcalígenos y *flavobacterium*. El nº de org que encontramos es muy variado, desde unos pocos cientos hasta millones; en un tomate lavado hay 400–700 org/cm². En uno sin lavar hay varios millones org/cm². En una col sin lavar hay 1–2 millones org/cm²; lavada tiene 200.000–500.000 org/cm², debido a su gran superficie. En algunos casos los org pueden entrar en los tejidos internos.

2. flora procedente de la contaminación del vegetal: son org procedentes del agua, suelo, material cloacal, aire y animales

Animales: tienen org en su superficie, en su gastro intestinal, como flora del aparato respiratorio, y como enfermedades parasitarias.

Materia cloacal: procedente de desagües, etc. Se usa para fertilizantes, hace falta un tratamiento microbiológico de la materia antes de añadirla como fertilizante. Si no, van a llegar al suelo bacterias para el hombre, como especies gastrointestinales.

Suelo: en él hay un alto nº y variedad de org

Aire: respecto al origen de los org del aire no hay ningún origen, ya que el aire no hay una microflora propia. Los org están sobre partículas sólidas, como pequeñas gotas, partículas de polvo, tierra, salpicaduras... Los org del aire no se desarrollan, no aumentan de nº, sino que su nº se mantiene. Se mantienen los más resistentes, como las esporas de los hongos. En suspensión hay bacterias y algunas levaduras. La carga microbiana del aire depende de 4 factores:

–viento: a > viento, < carga microbiana. –situación geográfica: > altitud, < carga microbiana

–humedad –cantidad de polvo

Cómo evito la carga microbiana:

–sedimentación –luz solar –lluvia, nieve. –filtración (en sistemas de aire acondicionado) con C activo, luz UV, algodón...

Moho: es un hongo multicelular filamentosos y cuyo crecimiento en los alimentos se reconoce fácilmente por su aspecto aterciopelado o algodonoso. Estos filamentos se pueden ramificar y entrecruzar y dan lugar a las

hifas, las cuales forman el micelio. Hay 18 géneros de hongos distintos en alimentos.

Bacteria: microorganismo unicelular procariótico, sin núcleo diferenciado ni plastidios, pero con pared celular. Las bacterias producen toxo-infecciones alimentarias.

Levadura: microorganismos de gran tamaño celular; suelen ser de formas muy variadas, ovaladas, esféricas... se reproducen por gemación y hay 12 géneros relacionados con los alimentos. Se usan en fermentaciones industriales, como cerveza y panificación.

Factores que determinan el número y el tipo de org

Un alimento crudo tiene gran variedad de mohos, levaduras y bacterias. Sólo una pequeña cantidad se va a desarrollar, dependiendo de las condiciones ambientales. La clase y el nº de org que tiene un alimento depende de 3 factores:

a)– tipo y grado de contaminación: ej. coliflor congelada, su contaminación puede provenir del local, del lavado que ha sufrido, etc.

b)– oportunidades de crecimiento: si se favorece la T^a de desarrollo de los org.

c)– tratamientos previos del alimento: modificación de las características fco-qcas, como el pH, actividad de agua, reacciones químicas, tratamiento térmico (escaldado); los tratamientos previos eliminan ciertos tipos de org pero también podemos adicionar ciertos gérmenes, sobre todo si hacemos lavados.

Con estos tres pasos hacemos una modificación selectiva de los org, tendremos así diferente nº, tipo y vitalidad de los org iniciales.

Dentro de las interacciones org–alimento siempre nos preguntaremos

¿qué factores controlan esta interacción?

¿Por qué en ocasiones estas interacciones son beneficiosas y en otras no?

¿Por qué los org proliferan más fácilmente en unos alimentos que en otros?

¿Por qué algunos alimentos son muy resistentes a la alteración microbiana?

Estas preguntas nos llevan a conocer los factores que condicionan el crecimiento de la flora microbiana que altera los alimentos y su evolución:

1. factores intrínsecos son todas aquellas características fco-qcas que presenta el alimento: composición química, estado físico y biológico del alimento...

2. factores extrínsecos condiciones medio ambientales: T^a , humedad relativa, ambiente del almacén...

3. tratamientos previos que haya sufrido el alimento.

4. factores implícitos naturaleza y características de las especies de org presentes.

Del conjunto de org que inicialmente aparecen en el alimento al final sólo tendré unas pocas especies, ya que hay una selección de los org en las distintas etapas. –fotocopia tema2–

Factores intrínsecos

Son las características propias del alimento:

1.pH del alimento

Frutas:se ven atacadas por mohos y levaduras

Legumbres,carnes y pescados: por bacterias.

PH mínimos y máximos de crecimiento de org

Bacterias mohos levaduras

pH minimo 4,3 1,5–2 2,5

pH máximo 9 11 8 – 8,5

Luego los mohos interaccionan en todo el rango de pH.

Las frutas tienen un pH de 2.9–4.5, por eso se ven más atacadas por los mohos

Las hortalizas: pH 5.5–6

Las carnes:pH " 6–6.4

Pescado: " 6

Los alimentos tienen una acidez inherente, y en ocasiones puede ser provocada por microorganismos, como en las leches fermentadas, etc. Algunos alimentos tienen capacidad tampón, como las carnes y pescados, ya que son ricos en proteínas. Las frutas son muy susceptibles a los cambios de pH y susceptibles al ataque de org.

2.potencial de oxido–reducción

Los org tienen distinto grado de sensibilidad al potencial redox; especies anaerobias (como el Clostridium) necesitan potencial redox (–), y otras ", como las especies aerobias (como los Bacilos)

Las bacterias pueden ser aerobias o anaerobias. El potencial redox en alimentos depende de:

- potencial redox del propio alimento
- de la capacidad de resistir a cambiar de potencial redox (potencial de equilibrio)
- de la concentración de O₂ de la atmósfera circundante.
- si el O₂ puede acceder o no al alimento.

3.actividad de agua

Si desecamos el alimento se conserva más tiempo. Los alimentos frescos tienen una actividad de agua (aw) cercana a 1. (mayor de 0.99).

Actividad de agua en la que los org pueden actuar:

Bacterias: actúan cuando la aw en alimento es > 0.91

Levaduras : > 0.98

Mohos: > 0.80

Bacterias halófitas: > 0.75

Mohos xerofílicos: > 0.65

Levaduras osmofílicas: > 0.60

A menor actividad de agua, el alimento es más seco.

Cómo reducir la aw en un alimento: aw: 0.995 0.15M de NaCl

0.99

0.94

0.86 3.81M de NaCl he de añadir mucha sal para rebajar la aw

NaCl cumple la función de:

– conservar carnes, pescados

– coadyuvante de pH en queso: estabiliza las proteínas del queso.

También puedo conservar los alimentos añadiendo azúcares: en miel, jarabes, frutas confitadas.

Hay que saber la aw del interior del alimento; un alimento de aw 0.68 (caso de sazonados) se debe almacenar en condiciones que no pueda recuperar la humedad.

Relación aw con la T^a y la nutrición

– a $<$ aw en un alimento menor capacidad de crecimiento de los org.

– los límites de aw del alimento son mayores a las T^a s óptimas de multiplicación de los org.

– los límites de aw del alimento se hacen mayores cuando los org tengan presencia de nutrientes para alimentarse.

4. nutrientes

Los org necesitan agua, energía, N, vitaminas y elementos minerales. El nutriente preferido por los org debido a esto son los azúcares y los aa; algunos extraen Energía de péptidos, del almidón, celulosa y de lípidos. El N lo toman de los aa, directamente de las proteínas o de los nucleótidos, ya que éstos tienen enzimas peptolíticas que hidrolizan las proteínas a sus aa. Sobre las vitaminas, toman especialmente las del grupo B, las cuales son especialmente requeridas por las bacterias gram +. Los mohos son menos exigentes en nutrientes que las bacterias, los mohos crecen pues en cualquier sitio.

5.compuestos antimicrobianos naturales

Son sustancias que poseen ciertos alimentos para darle estabilidad, las cuales presentan actividad microbiana. El *ácido benzoico* de los arándanos protege a las mermeladas de arándano. También la *lisozima* de la clara de huevo, el *eugenol* del clavo, el *aldehído cinámico* de la canela, y estructuras biológicas, e.d., la cubierta natural de alimentos, tales como los tegumentos de semillas, cáscaras, vainas..

Los factores intrínsecos constituyen el modo natural de conservación del alimento. Nos ayudan a pronosticar el tipo de org que se pueden desarrollar y a conocer la estabilidad del alimento.

Factores extrínsecos

Son las propiedades del medio ambiente que afectan a los alimentos y a los org

1.Temperatura de almacenamiento

Toda especie de org tiene una T óptima de crecimiento (intervalo óptimo de) Los org se clasifican en tres grupos dependiendo de la T^a:

mínima óptima máxima

micrófilos -15°C +10°C +20°C

mesófilos +5,+10 30-40°C +50°C

termófilos 40°C 50-55°C 65°C

Ejemplos de termófilos son Clostridium y Bacillus. Son los más peligrosos, ya que aunque aplique tratamiento térmico y no llegue a la ebullición sobreviven y producen intoxicaciones. Los mohos tienen unos límites de actuación más amplios que las bacterias. Los mohos pueden crecer a T^a de refrigeración; luego es muy importante saber la T^a de almacenamiento para saber qué tipo de org pueden actuar en el alimento.

2.Humedad relativa

La HR está relacionada con la T^a, a mayor T menor HR. Aquellos alimentos con tendencia a alterarse superficialmente se deben conservar a HR bajas. El problema es que se produce desecación.

3.Atmósfera circundante

-[O₂] no influye en el potencial redox del alimento.

-[CO₂] se usa en almacenamiento en condiciones controladas; las [CO₂] deben ser menores o iguales al 10%. Su misión es retrasar el crecimiento de mohos.

Factores implícitos

Modifican la naturaleza y características de los org:

-velocidad de crecimiento.

-posibles casos de simbiosis y antagonismos que existan entre los org (reacciones entre ellos).

–sinergismo entre ellos: al crecer juntos el efecto es mayor que si actuaran por separado.

–factores metabióticos: crean las condiciones favorables para el desarrollo de otros org que se multiplican a continua–ción.

Cambios físico–qcos producidos por los org en alimentos

El alimento es fuente de nutriente para la multiplicación de los org. Sobre el alimento se producen una serie de reacciones enzimáticas que provocan el cambio del sabor del alimento; además sobre el alimento también puede desarro–llar patógenos. Todo esto hace que el alimento se deteriore. Este deterioro pues es debido a:

–la variedad de nutrientes que posee.

–el tipo de org presentes. Ambos factores provocan una gran variedad de reacciones y variedad de productos finales.

Cambios que se producen:

1. Compuestos nitrogenados sufren

–hidrólisis, la cual produce cambios de sabor.

–degradación anaerobia: se originan aminas, amoníaco y compuestos azufrados. Esto produce putrefacción de carnes.

2. Carbohidratos

–hidrólisis: se forman di y trisacáridos.

–degradación aerobia (oxidación aerobia): se produce CO₂ y H₂O

–descomposición anaerobia: fermentaciones.

–síntesis de ácidos y de aldehídos.

3. Ácidos orgánicos

–se pueden oxidar dando CO₂ y H₂O

–degradarse dando ácidos más sencillos (más volátiles)

4. Lípidos

–hidrólisis: se forman ácidos grasos más sencillos y ácido acético.

5. Alcoholes

–se oxidan a ácidos

6. Glucósidos

–se oxidan a azúcares + aglucona.

Alteraciones y cambios químicos:

Cambio químico Alteración

Polimerización aparición de turbidez, ocurre en bebidas. Se debe a la acción de bacterias lácticas y levaduras.

Despolimerización sucede en la maceración de frutas. se debe a mohos.

Fermentación

Acidificación sucede en la leche, se debe a la acción de bacterias lácticas.

Oxidación acetificación de vinos (acetobacter) y cambios de color: manchas verdes en carnes es debida a lactobacillus

Reducción cambios de color (pepinillos) Lo hacen los desulfovibrios.

Todo esto produce cambios de textura, sabor, apariencia, aroma y color del alimento.

Infecciones e intoxicaciones alimentarias

Infección alimentaria bacteriana: es aquella enfermedad causada por la entrada de bacterias en nuestro organismo a través de la ingestión de alimentos contaminados; es consecuencia de la reacción orgánica de nuestro cuerpo debida a la presencia de bacterias o a sus metabolitos. Aquí el alimento es el *vehículo* de la infección, como el tifus o cólera.

Existen infecciones en las que el alimento sí actúa como medio de cultivo, al multiplicarse los org aumentan las posibilidades de infección: caso de salmonella y e.colli

Intoxicación alimentaria bacteriana: es aquella enfermedad causada por la toxina bacteriana formada en el alimento. Ej: botulismo, se debe a la toxina producida por el clostridium botulinum.

TEMA 3 PARDEAMIENTO ENZIMATICO

Introducción. Sustratos fenólicos. Sistemas enzimáticos. Mecanismos de reacción. Prevención del pardeamiento enzimático.

Introducción

Las alteraciones de origen enzimático son muy variadas, y muchas de ellas influyen negativamente en la calidad del alimento, aunque otras veces estas alteraciones pueden ser positivas (caso del cacao, te..). Las modificaciones causadas por enzimas son:

a) – procesos bioquímicos normales en la vida del alimento.

b) – cambios bioquímicos durante el deterioro

a) – respiración: este proceso es importante en hortalizas.

– maduración: importante en frutas. La respiración y la maduración son procesos *post-recolección*. Se dan durante el desarrollo del alimento o del vegetal.

–germinación de cereales:cerveza,pan.

–procesos de transformación del músculo en carne:son procesos *post-mortem*.

b)–pardeamiento enzimático.

–formación de olores y sabores indeseables.

Las consecuencias de estas alteraciones son cambios en:

–la calidad sensorial:modificaciones del olor,sabor,aroma,textura,color.

–el valor nutritivo.

Los cambios pueden ser favorecidos o no dependiendo del tipo de producto y del grado de alteración que presente.

Tipos de enzimas

Oxidoreductasas: polifenol oxidasas peroxidadas lipoxigenasas ascorbicoxidasas,etc.

Estas son importantes en frutas y hortalizas.

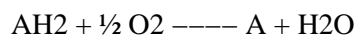
Hidrolasas: proteasas lipasas amilasas enzimas pécticas clorofilasas ,etc

Estas son importantes en cereales (durante la germinación);las enzimas pécticas y clorofilasas son importantes en frutas y hortalizas.

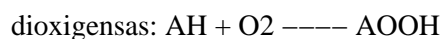
oxidoreductasas

Estas enzimas dependen del O₂ presentes en el alimento.

a)oxidadas:oxidan el sustrato sin necesidad de tener que añadir O₂ al sustrato.



b)oxigenasas: en ellas se adiciona uno o dos átomos de O₂ al sustrato y así tendré dos grupos:



Pardeamiento enzimático

Aquí estudiaremos:

–importancia –descripción general –sustratos –enzimas –mecanismos

–función biológica –prevención del pardeamiento.

Pardeamiento:es el proceso que le sucede a un alimento de origen vegetal cuando se le somete a un proceso

mecánico (pelado, golpes...), como consecuencia la superficie del fruto u hortaliza expuesto al aire se oscurece por el contacto con O₂. El principal aspecto de calidad que se altera es el color, pero también repercute en otros, como la modificación del sabor (caso de la oxidación de taninos disminuye el carácter astringente).

El pardeamiento enzimático se diferencia del no enzimático en :

- el enzimático es muy rápido.
- el enzimático requiere enzima
- el enzimático requiere contacto con oxígeno
- es muy característico (pero no exclusivo) de alimentos de origen vegetal; en alimentos de origen animal ocurre la melanosis o moteado negro, aparece en crustáceos y este proceso es muy similar al pardeamiento vegetal, ya que en ambos hay los mismos enzimas implicados, etc.

El pardeamiento es favorable en algunos procesos, como en cacao, té, sidra... luego no siempre el pardeamiento es desfavorable.

Origen

1895: se descubre que el pardeamiento es de naturaleza enzimática.

1920: hay derivados fenólicos implicados.

Mecanismo global del pardeamiento

Polímeros coloreados

Las etapas 1 y 2 son de naturaleza enzimática; a partir de la quinona comienzan etapas no enzimáticas, ocurren reacciones de polimerización que dan polímeros coloreados.

Factores imprescindibles para que suceda el pardeamiento

- deben existir compuestos fenólicos que actúen como sustratos.
- debe existir cierto nivel de actividad enzimática.
- debe existir destrucción de tejido: se produce descompartmentalización de los enzimas.
- debe existir oxígeno.

Factores que influyen en el grado de pardeamiento

Distintas especies vegetales incluso diferentes variedades dentro de una misma especie presentan más o menos grado de pardeamiento (ej. caso de distintas variedades de manzanas, una pardean más rápidamente que otras). En esto influye:

- la concentración y el tipo de compuestos fenólicos (sustratos) que existan.
- actividad enzimática y su especificidad por los sustratos.
- presencia o ausencia de compuestos antioxidantes en los alimentos.

a) Características de los sustratos:

–fenoles sencillos:catecol y derivados

3–4–dihidroxifeniletilamina (dopamina) pardeamiento de plátanos.

3–4–dihidroxifenilalanina (dopa) pardeamiento de la patata.Se forma a partir de la tirosina.

–derivados del ácido cinámico: ácido clorogénico pardeamiento de peras,manzanas,melocotón.

ácido caftárico pardeamiento de uvas.

–derivados de compuestos flavonoides:catequina y epicatequina

formas polimerizadas de flavonoides:procianidina

b)Características de las enzimas: ver fotocopia

Las enzimas catalizan dos reacciones interdependientes y secuenciales.

–hidroxilación de monofenoles.

–oxidación de ortodifenoles

Su nomenclatura es muy diversa,para las reacciones de hidroxilación se usan actividades de:

–cresolasas

–monofenolasas

–tirosinasa

–monofenol–monoxigenasa

–polifenol oxidasa (PPO):este nombre define de forma general todas la s enzimas que están involucradas en reaciones enzimáticas de pardeamiento.

PPO

Todas las polifenol oxidasas son capaces de catalizar la reacción de oxidación;esta reacción pues es general para todas las PPO conocidas,independientemente de su origen.

Las reacciones de hidroxilación sólo las llevan a cabo algunas PPO de patata,champiñón.. e.d,no todas las PPO llevan a cabohidroxilaciones.

Algunas PPOs son muy específicas,ya que sólo pueden usar de sustrato ortodifenoles;algunos casos aislados pueden actuar en para;a éstas se las conoce como *lacasas* ,oxidan para–difenoles (lacol).En alimentos no sonsignificativas,sólo hay lacasas en melocotón.

Las PPOs requieren grupo prostético de Cu^{2+} , el cual tiene papel rédox;son pues metaloenzimas.El intervalo de pH de actuación óptimo es de 5–8,aunque varía dependiendo del tipo de PPO y del sustrato.Se hecen curvas de pH–actividad para poder controlar el pardeamiento.

Especificidad de las PPO:

– Animales son muy específicas para sustratos como tirosina y DOPA.

- Las PPO vegetales actúan sobre muchos sustratos, pero su actividad depende según el sustrato y el tipo de enzima (ver tabla 9.1). Ej: las PPO de alcachofas actúan mejor sobre los ortodifenoles que sobre los monofenoles.

Influencia del origen de la enzima: dependiendo de dónde proviene la enzima, la PPO puede actuar más o menos rápido sobre el mismo sustrato. (Ver tabla pág 2, izq.) El albrichigo es un tipo de albaricoque: la actividad de la PPO de la alcachofa es menos reactiva frente al catecol que en el albrichigo.

Distribución de las PPO: muy extendidas en plantas, animales y microorganismos.

Función de las PPO en las plantas:

La actividad PPO aumenta cuando el fruto o alimento ha sufrido daños, senescencia de tejidos... hay distintas teorías que explican la función de las PPOs en las plantas:

– tienen función defensiva, ya que se forman quinonas y melaninas (pigmentos que se obtienen al final de la reacción), los cuales inhiben enzimas de determinados microorganismos, inactivan virus..

– otra teoría dice que las melaninas son polímeros insolubles y su formación sirve de barrera para el avance de una posible infección.

– durante la senescencia aumenta la actividad PPO debido a la desintegración del tejido; esto sucede en aceitunas negras.

Mecanismos del pardeamiento enzimático

- etapas enzimáticas:
- etapas no enzimáticas: las quinonas polimerizan y forman las melaninas (polímeros coloreados)

etapas enzimáticas

oxidación

Hidroxilación

Las monoxigenasas requieren reductor:

Etapas no enzimáticas

.Hidroxilación secundaria de las quinonas o de un exceso de difenoles para formar trihidroxidobenceno, el cual reacciona con ortoquinonas, formándose hidroxiquinonas; éstas polimerizan. (fotopia p.3, centro)

En las reacciones de polimerización intervienen a veces compuestos nitrogenados, los cuales contribuyen a la coloración que se forma. El Oxígeno no hace falta en las etapas no enzimáticas, pero sí en las enzimáticas.

Esquema general del pardeamiento

Para el caso del aa tirosina. (Ver fotoc.3 abajo)

Fermentación del Té

Sucedan cambios fermentativos muy importantes para el desarrollo del color y del sabor del té (disminución de la astrin

gencia y del amargor). *Indirectamente* (ya no forma parte del pardeamiento enzimático) se va a desarrollar también el aroma del té.

El té se hace con hojas jóvenes, tallos y yemas del arbusto del té. Estas hojas son muy ricas en compuestos fenólicos (25–30% de comp. fen. en materia seca). De ellos, la mayoría son flavanoles (flavan-3-oles) del grupo de las catequinas. Estos comp. fenólicos experimentan cambios de mayor o menor grado, y según esto se van a obtener los diferentes tipos de té:

–té negro, el de mayor grado de pardeamiento enzimático.

–té verde, el de menor.

–tés intermedios: té rojo, amarillo..

etapas de la elaboración del té negro

–deshicado suave

–aplastamiento suave de las hojas: se hace para que los PPO se distribuyan uniformemente.

–aplastamiento fuerte: destrucción de tejidos y permite entrada de O₂.

–proceso de fermentación: no es una fermentación en sentido estricto, se apilan las hojas 7cm y se mantiene T^a de 35–40°

durante un tiempo (depende del grado de pardeamiento que queramos), días, semanas...

–etapa de tostación: su fin es reducir la humedad al mínimo y transformar las clorofilas en feofitinas; esto hace que el color cobrizo de las hojas obtenido en la ferm. pase a negro y además se fije el aroma.

Qué sucede durante la fermentación del té negro:

Todo esto es la etapa de pardeamiento enzimático:

–cambios de color: por la oxidación de comp. fenólicos.

–cambios en sabor: como consecuencia de la oxidación de los taninos

*Parte de las quinonas reaccionan con carotenoides, ácidos grasos insat, aa y dan compuestos aromáticos. Esta etapa NO es de pardeamiento enzimático.

Oxidaciones acopladas

Las quinonas (que son oxidantes no enzimáticos) pueden oxidar a toda una serie de moléculas (reductores):

–ácido ascórbico: esta oxidación es muy importante ya que es la base de un sistema de prevención del pardeamiento

–glutathione, NADPH...son oxidados por las quinonas (ver fotoc.p4)

El ácido ascórbico actúa como un antioxidante natural:

Cuando el reductor del alimento (el ácido ascórbico) se agota, las quinonas se acumulan y se producirá la oxidación de las quinonas y el consiguiente pardeamiento enzimático.

Métodos de prevención del pardeamiento

1. selección de variedades:

Se deben elegir las variedades menos propensas al pardeamiento, ya sea por tener menor concentración de sustratos

susceptibles al pardeamiento, o por tener menor actividad PPO

2. eliminación de O₂:

–desoxigenación: es quitar el O₂ del medio donde esté el producto (aplicando vacío, nitrificando, etc). Si el fruto tiene actividad fisiológica (e.d, aún respira) no se debe quitar el O₂, ya que supondría aparición de fermentaciones, e.d, se debe parar la actividad fisiológica y luego aplicar desoxigenación. Aplicamos pues primero congelación, des–

hidratación y después aplicar anaerobiosis.

– aplicando altas concentraciones de azúcares y sales no dejamos que el O₂ penetre en el fruto, además esto inhibe la actividad enzimática ya que la alta conc. de sales desnaturaliza proteínas.

3. inactivación de las enzimas: por inactivación térmica y pH

Aplico alta T^a para desnaturalizar las proteínas enzimáticas; esto es el escaldado. Los tratamientos térmicos también pueden alterar la textura, sabor, aroma, con lo que no todos los productos se pueden tratar térmicamente. El escaldado debe ser completo: se deben inactivar completamente todas las enzimas; si esto no ocurre, se favorece el pardeamiento ya que hemos destruido tejido. La T^a y el t que se aplica no es la misma siempre, ya que los distintos PPO tienen diferentes T y t de inactivación.

pH del escaldado: acidificar disminuye la resistencia de las PPO frente al calor, esto nos permite aplicar menores temperaturas y menores tiempos en medios ácidos, con lo que conseguimos mejorar o mantener las características en mejores condiciones.

4. empleo de acidulantes: usando ácido cítrico, hasta rebajar a pHs inferiores a 3, conseguimos quelar al Cu de la PPO. También se usa ácido málico y ascórbico.

5. aplicación de reductores: ácido ascórbico: reduce las quinonas a los fenoles de partida; también reduce al Cu de la PPO y también puede reaccionar con la enzima y bloquearla.

6. SO₂ y bisulfitos:

Se usan desde antiguo para conservar el color de las frutas (además es antiséptico). Actúan mediante varios mecanismos:

–inhibición: interacciona con los puentes disulfuro de la enzima y la inactiva.

–reductor

–se añade a las quinonas,y esto produce compuestos de adición y las quinonas no podrán polimerizar.

Pero el SO₂ tiene inconvenientes:

–tóxico a dosis altas.

–repercute en características organolépticas.

–destruye la vitamina B1 y decolora los pigmentos antocianos.

Nuevas técnicas de prevención del pardeamiento

Se basan en el empleo de inhibidores enzimáticos,los cuales son de distinta naturaleza:

- de naturaleza fenólica
 - ácido cinámico.
 - compuestos relacionados con o–difenoles,como el guayacol
 - meta–difenoel,como el resocinol.
- compuestos que no tienen nada que ver con los fenoles,como
 - cisteína:actúa de inhibidor y reductor
 - algunos péptidos de la miel inhiben el pardeamiento enzimático,al inhibir la PPO.

TEMA 4 OTRAS REACCIONES ENZIMÁTICAS

Enzimas lipolíticos.Lipoxigenasas.Enzimas pectolíticos.Enzimas amilolíticos.Otros sistemas enzimáticos.

Oxidorreductasas lipoxigenasas,peroxidadasas.

Enzimas hidrolíticas enzimas que afectan a sustancias pécticas,a lípidos,etc.Ej:amilasas.

a.enzimas oxidorreductasas

1. –LIPOXIGENASAS

Son muy importantes ya que tienen muchos efectos sobre la calidad (directa e indirectamente).Sobre su distribución,

están en productos vegetales como cereales,leguminosas,frutas,hortalizas, y en animales.Su acción afecta al aroma,sa– bor,color y valor nutritivo de los alimentos.

Características

–Las lipoxigenasas son *dioxigenasas*:en la oxidación incorporan dos átomos de O₂;se oxidan los ácidos grasos,lo cual produce *hidroperóxidos* estereoespecíficos,los cuales se forman a partir de una determinada posición del AG.Esta oxida–ción enzimática no hay que confundirla con otro proceso de oxidación (autoxidación),el cual es no enzimático.

–Las lipoxigenasas son *metaloenzimas* con Fe no hemo.

Tipo de sustratos sobre los que actúan

Sólo actúan sobre unos determinados AG insaturados, pero no todos, sólo aquellos con estructura cis,cis-1,4 pentadieno:

Esto indica que deben tener al menos dos insaturaciones, como el ácido linoléico y linoleico en vegetales o el ácido araquidónico en animales.

–

Especificidad

–Su especificidad depende del tipo de sustrato sobre el que actúan y sobre los productos que forman; así, hay lipoxigenasas que actúan sobre AG libres y

AG esterificados (que forman parte de fosfoglicéridos y triglicéridos)

–estereoespecificidad: respecto al producto que forman: forman el 9-hidroperóxido o el 13-hidroperóxido.

Esta variabilidad en su especificidad indica la existencia de isoenzimas.

–

Función biológica

–En vegetales las lipoxigenasas aumentan su actividad durante la maduración; esto se debe a que están involucradas en la síntesis de etileno durante la maduración.

–Están implicadas en el desarrollo de aromas característicos de algunos vegetales.

–En animales están implicadas en la oxidación de AG de membrana, como el araquidónico; esto produce la formación de compuestos de actividad biológica, como las prostaglandinas.

Mecanismos de acción de las lipoxigenasas

<1> extracción estereoespecífica de un H; aquí en el enzima el Fe²⁺ pasa a Fe³⁺:

La forma activa del enzima es Enzima-Fe³⁺

<2> el enzima ahora forma un complejo con el O₂

El enzima unido al Fe²⁺ activa el O₂, se forma un complejo

metal-oxígeno activado el cual se une a las posiciones 9 y 13

activadas y después se une un protón, el H⁺ que se liberaba

en la etapa anterior.

Se forman al final los hidroperóxidos 9 y 13.

Tipos de lipoxigenasas

Hay dos tipos, ambas se diferencian en los requisitos del *sustrato* sobre el que actúan y según el *producto* que se forme.

a) Lipoxigenasas tipo I fotoc.3.26

–actúan sobre AG libres (sólo libres), se necesita pues la actuación de una lipasa previa.

–se forma un producto estereoespecífico: forman o bien el 9–hidroperóxido o bien el 13, pero nunca ambos.

b) Lipoxigenasas tipo II

–actúan sobre AG libres y AG esterificados.

–menos estereoespecíficos, pueden formar tanto el 9 como el 13, incluso en proporciones similares

–capacidad de cooxidación: capacidad de oxidar a través de radicales libres otros sustratos; afecta a AG, carotenoides, clorofilas...

cooxidación:

LH:ác.linolénico o

ác linoléico

RH:conjunto de

ácidos grasos insat.

En la cooxidación lo que ocurre es que los radicales libres pueden provocar la aparición de radicales libres de otros compuestos, como ácidos grasos (RH) o en los carotenos (Car–H). El $\text{LOO}\cdot$ provoca la aparición de radicales libres en AG *insaturados*, los cuales por acción de oxígeno desencadenan una serie de reacciones (autooxidación). Como consecuencia se forman multitud de compuestos, muchos compuestos carbonilos volátiles que contribuyen al enranciamiento del alimento. También se pueden oxidar carotenoides y clorofilas: el radical libre $\text{LOO}\cdot$ provoca la aparición de radicales libres en carotenos y clorofilas, los cuales reaccionan con O_2 que conduce a una degradación de carot. y clorof. y pérdida de color.

Hidroperóxidos

Son muy inestables y muy rápidamente degradables, por lo que no se detectan rápidamente. Las vías por las que se degradan o transforman son:

–vías enzimáticas

–reacciones no enzimáticas

• vías enzimáticas

Hay muchas enzimas que intervienen en la degradación enzimática de hidroperóxidos, pero sólo veremos dos:

- enzimas que transforman los hidroperóxidos isomerasas

- enzimas que degradan el hidropéroxido liasas

a) isomerización Fot.p. 6.–9.6

Interviene una enzima: hidropéroxido isomerasa, la cual está en vegetales. Su acción es:

De los dos ceto ácidos, se forma más el . No se sabe la función de los cetoles. La % de cetoles producidos depende de:

- del tipo de AG de partida: los hidropéroxidos formados dependen del ag inicial
- del grado de especificidad del hidropéroxido: que sea 9 o el 13 hidrop.
- del grado de especificidad de la isomerasa: puede actuar sobre sólo la 13, sólo la 9 o en ambas.

b) degradación de los hp por liasas fotoc.9.7

La liasa rompe la estructura de los 13 hp o de los 9 hp:

13 hidropéroxido:

9 hidropéroxido:

Se forman entonces compuestos carbonilos (hexanal y nonenal) volátiles, los cuales pueden sufrir transformaciones hasta llegar a alcoholes. La % de c6 y c9 formados depende de:

- del tipo de AG de partida (linolénico o linoleico)
- especificidad de la lipoxigenasa para formar uno, otro o ambos.
- especificidad de la liasa para actuar sobre el 9, 13 o en ambos.

Los carbonilos c6 y c9 contribuyen a:

- mantener el olor característico a hierba de ciertas plantas de hoja.
- Aroma característico de determinadas frutas y hortalizas.
- Influyen en el deterioro y defectos de aromas (aromas extraños).

• degradación no enzimática

Se conocen como reacciones inespecíficas, y son catalizadas por metales, proteínas con grupo hemo y otras proteínas. Se forman muchos compuestos, como ácidos grasos, ácidos epoxigrasos, oxograsos e hidroxigrasos, los cuales originan sabores amargos en cereales, leguminosas y pescados.

Consecuencias de la acción de las lipoxigenasas

Resumen:

Todo esto tiene muchas consecuencias:

1. efectos desfavorables

- sabor–aroma: se altera como consecuencia de la degradación de LOOH a carbonilos que generan aromas extraños.
- Aparición de sabores amargos
- Mediante la cooxidación de lípidos se produce enranciamiento de los ag insaturados
- Color: se altera por cooxidación de pigmentos, el color se pierde. También por cooxidación de lípidos, ya que los carbonilo son muy reactivos, reaccionan con grupos amino, con aa libre, proteínas. Esto conforma las reacciones de Maillard, que al final acaba en una serie de polimerizaciones, formándose polímeros oscuros. Esto es una forma resumida del pardeamiento no enzimático.
- Consistencia: se altera la textura, se debe a la formación de radicales libres en proteínas. Al polimerizar esto afecta a la estructura, ya que se produce endurecimiento; esta es la causa de las alteraciones de la textura en pescado congelado
- Valor nutritivo: ácidos grasos esenciales disminuyen con la acción de las lipoxigenasas, también disminuyen las proteínas y el caroteno(provitamina A).

2. Efectos favorables:

- blanqueo de harinas
- aparición de aromas característicos en determinadas plantas.
- afecta a la reología (elasticidad, viscosidad del gluten)

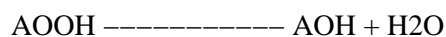
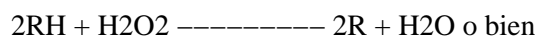
Inactivación de las lipoxigenasas

Se hace

- Vía térmica: escaldado
- Antioxidantes que disminuyen la concentración de O₂
- Modificaciones en el pH

2. –PEROXIDASAS

Tipo de reacciones que catalizan:



H₂O₂: peróxido de hidrógeno

AOOH: peróxido orgánico

El RH se oxida.

Características

- Es una enzima hemo: tiene grupo Fe protoporfirínico.
- El agente oxidante debe ser siempre un peróxido.

- La molécula a la que oxidan pueden ser todas aquellas que donen H: fenoles, aminas, glutation... con lo que van a actuar sobre muchos tipos de moléculas–sustratos–.
- Son pues muy importantes porque pueden actuar sobre un alto rango de compuestos. Están presentes en animales y vegetales.
- Alta estabilidad térmica: resisten altas temperaturas; esto hace que midiendo la actividad peroxidasa nos indica la eficacia de los tratamientos térmicos que apliquemos. Si conseguimos destruir las peroxidasa también habremos destruido muchas enzimas menos resistentes al calor. La eficacia la mediremos con métodos colorimétricos, ya que en su acción produce productos coloreados.

Efectos

Muy variado al tener muchos sustratos:

–Valor nutritivo.

–Color

–Sabor –aroma

Función biológica

Está implicada en la lignificación de la pared celular.

La actividad peroxidasa aumenta durante la maduración, senescencia o cuando está dañado el tejido.

b. enzimas hidrolíticas

Son el grupo de las hidrolasas. Incluye:

–enzimas lipolíticas: lipasas, fosfolipasas.

–enzimas pectolíticas

–amilasas

–tiamilasas, fitasas.

1. LIPASAS

Sustrato: glicéridos (lípidos, ácidos grasos)

Reacción: hidrólisis del enlace éster de glicéridos

Distribución: endógena (dentro del producto vegetal/animal)

exógena (de microorganismos)

Especificidad

- Especificidad de glicérido: hay determinadas lipasas específicas para un determinado tipo de glicérido, como aquellas que sólo hidrolizan los de bajo peso molecular.
- Especificidad de ácido graso: lipasas que sólo hidrolizan un tipo de ácido graso, independientemente del

glicérido de que forme parte.

- Especificidad de posición: en lipasas que separan el ácido graso del glicérido pero sólo en determinadas posiciones; suelen hidrolizar en la posición ester primario (posición 1 y 3 del glicérido). Un ejemplo de este tipo de lipasas son las pancreáticas. La hidrólisis del glicérido sucede en pasos sucesivos.

Efectos

–sabor aroma: debido a lipasas endógenas y exógenas. Caso de cereales: en su almacenamiento se produce un aumento del número de ag libres, esto sucede en la *avena* al tener muchos lípidos y muchas lipasas. Se liberan ácidos grasos libres, lo cual da acidez al producto y éstos son muy susceptibles a oxidarse por lipoxigenasas a hidroperóxidos, los cuales se van a degradar. Al final tenemos sabores y olores extraños. Todo esto se evita aplicando tratamientos térmicos (hidrotérmicos) a la avena.

–Durante la obtención de aceites de frutos y semillas de oleaginosas las lipoxigenasas crean problemas. Se desencadena la acción de las lipasas durante el almacenamiento: aumentan los ag libres al hidrolizarse los triglicéridos, el produc

to se acidifica. Para evitar esto lo que se hace es eliminar los ag libres en el refinado del aceite. El índice de acidez es una medida de calidad de los aceites vírgenes (ya que éstos no sufren refinado).

–En productos lácteos son muy importantes, tanto por la acción negativa como por su acción positiva. En leche, mantequilla y nata su acción es negativa ya que libera ag libres que contribuyen al olor, y además se oxidan una serie de compuestos volátiles responsables del enranciamiento hidrolítico (que no por oxidación) del producto lácteo. En otros productos, como quesos curados por mohos la acción hidrolítica es favorable, sobre todo por acción de lipasas exógenas de microorganismos: se forman compuestos aromáticos que dan sabor y olor característico al queso.

2.ENZIMAS PÉCTICOS

fot.p8

Sustratos: sustancias pécticas que están en la lámina media y en la pared celular.

Dos tipos de enzimas pécticas:

- enzimas desesterificantes: rompen el enlace éster

ej: pectinesterasas (PE): convierten las pectinas de alto metoxilo en pectinas de bajo metoxilo más ácidos pécticos.

- enzimas despolimerizantes: rompen el enlace glicosídico para así romper el polímero.

ej: poligalacturonasa (PG): rompe el polímero en moléculas de menor tamaño, con lo que aunque luego actúen las PE los ácidos pécticos formados no precipitan; se forman pectatos solubles y así se mantiene la turbidez deseable de la suspensión.

Efectos

Sus efectos pueden ser favorables o desfavorables:

–maduración: intervienen enzimas pécticas endógenas, los cuales transforman las pectinas insolubles (protopectinas) en pectinas solubles. El grado de maduración depende del tipo de fruto.

–almacenamiento: de frutas y hortalizas;intervienen las enzimas pécticas endo y exógenas .Se produce ablandamiento del fruto.

–zumos de cítricos:en ellos la actividad pectin esterasa es muy alta.En este caso los acidos pécticos formados reaccionan con le calcio presente en el fruto y se forman pectatos cálcicos,los cuales precipitan y hace que sedimenten las pectinas,con lo que se pierde la turbidez deseada del zumo.Este defecto se elimina aplicando tratamiento térmico, pero la PE es muy resistente al calor,con lo que podemos estropear el aroma y sabor al aplicar altas temperaturas.

Aprovechamiento de las enzimas pécticas

Las enzimas pécticas se obtienen a partir de microorganismos,como mohos del género *Aspergillus*.Las PE obtenidas a partir de microorganismos se usa en:

- clarificación de zumos:zumos de manzana y de uva,ya que se precipitan los pectatos por acción de la PE.
- dar firmeza a tejidos:de frutas y hortalizas que van a sufrir un tratamiento térmico;al añadir PE se forman pectatos cálcicos en el interior del tejido,los cuales confieren dureza y firmeza al tejido.
- formación de geles dependientes de Ca^{2+} :al añadir la PE se forman ác.pécticos,los cuales forman geles que dependen de la presencia de Ca^{2+} ;Este hecho se usa en la formación de alimentos dietéticos para rebajar la tasa calórica.–Los geles de pectinas dependían de la concentración de azúcar–.

3.AMILASAS

Son hidrolasas que catalizan la degradación del almidón;rompen el enlace glicosídico con ayuda de agua.



HOA·H₂O hidrolasas

HOA·H₃PO₄ fosforilasas (es otra forma de degradación del almidón)

Acción de las amilasas:efectos

La acción de las amilasas es muy importante en alimentos que tengan mucho almidón,como cereales y tubérculos;de ahí que sea importante conocer el grado óptimo de actividad amilasas en panificación y en la cerveza.Dos casos:

- si hay *exceso* de actividad amilasa:esto sucede cuando el trigo germina,se activa la actividad amilasa,lo que conduce a que el almidón de la harina se degrade excesivamente.Esto provoca defectos en el pan,ya que el almidón estabiliza la estructura de la miga.Si se degrada el almidón,se debilitan las membranas,el CO₂ producto de la fermentación escapa y el pan no estará esponjoso.
- si hay *déficit* de actividad amilasa ocurre lo mismo pero con otras causas:si hay poca actividad amilasa (lo que es muy frecuente)va a haber pocos azúcares fermentables,poca maltosa,poca glucosa,con lo que las levaduras tendrán pocos sustratos para nutrirse.La fermentación será pobre y el CO₂ desprendido sera muy bajo:poca esponjosidad del pan.Además a esto se le une la falta de color del pan,ya que los azúcares anteriores participan junto a los aa en las reacciones de pardeamiento no enzimático (Maillard);si hay pocos azúcares hay escaso pardeamiento,poca formación de polímeros oscuros,y otros que dan aroma y sabor.Todo esto se evita añadiendo amilasas a la harina.

Importancia de la transformación almidón azúcares

–Frutas: en ellas el almidón pasa a azúcar durante la maduración, lo cual contribuye al sabor dulce de las frutas.

–En otros productos esta transformación no es beneficiosa: caso de tubérculos, raíces (zanahorias) y semillas. En ellos se acumula el almidón cuando están completamente desarrollados (son amiláceas).

–En el maíz dulce y guisante fresco debe haber cierto grado de dulzor, no deben estar repletos de almidón, por esto se recolectan inmaduros.

–En la patata, si la almacenamos a temperaturas menores de 5° no predomina la síntesis de almidón, sino que se activa la fosforilasa. Parte del almidón pasa a azúcares, esto trae problemas en el sabor de la patata (endulzamiento) y en el color (Maillard). Los azúcares se pueden eliminar mediante el reacondicionamiento de las patatas: almacenarlas a temperaturas más elevadas (10–20°) durante 2–3 semanas, tiene lugar la reconversión de los azúcares y formados a almidón.

4. FITASAS

Actúan sobre el ácido fítico (éster hexafosfato del mioinositol), separando los grupos fosfato.

El problema del ácido fítico es que:

- su propiedad de acomplejar elementos divalentes (Ca, Mg, Zn, Fe) se acomplejan a través de grupos fosfato, formando complejos insolubles, con lo que disminuye la disponibilidad de estos elementos.
- las fitasas al liberar el fosfato, esto tiene aspectos positivos: aumenta la biodisponibilidad de elementos minerales, ya que no quedan retenidos en los complejos.

Efectos de las fitasas

–aumenta la biodisponibilidad de minerales.

–modifican la textura de leguminosas (en condiciones de alta T y humedad): al actuar el ácido fítico se libera Ca y Mg de los complejos; éstos migran hacia las sustancias pécticas, y se forman pectatos cálcicos, lo que contribuye al endurecimiento de las leguminosas (endurecimiento en la cocción hard to cook).

5. TIAMINASAS

Actúan sobre la tiamina (vitamina B1). Hay dos grupos de tiaminasas: unas actúan como hidrolasas, y otras no.

Tiaminasa I

Es una transferasa. Necesita R–NH₂ para actuar.

Tiaminasa II

Es una hidrolasa.

Las tiaminasas están en pescados y mariscos, en productos vegetales y en determinados microorganismos. Se evita la degradación de la vitamina B1 por calor. Se cree que hay tiaminasas en la cavidad bucal y en el tracto intestinal, con lo que aunque inactivemos las tiaminasas siempre se producirá déficit de vitamina B1.

TEMA 5 REACCIONES DE PARDEAMIENTO NO ENZIMÁTICO

Introducción. Mecanismos de reacción. Reacción de Maillard: etapas y condiciones de las reacciones. Caramelización de azúcares. Pardeamiento del ácido ascórbico. Factores influyentes. Prevención del pardeamiento no enzimático.

Introducción

El pardeamiento no enzimático se produce en la mayoría de productos vegetales durante su almacenamiento y procesamiento. Va a implicar la aparición de pigmentos coloreados oscuros, y esto tiene consecuencias positivas o negativas:

positivas! –fabricación de jarabes de repostería

–caramelo

–café tostado, cereales, patatas fritas, extractos de carne.

negativas! –Leche: aparición de color marrón en la leche.

–Jugos de frutas, se oscurecen especialmente los de naranja y melocotón

–Alimentos deshidratados y que hayan sufrido procesos de pasteurización y cocción.

efectos

Los pigmentos oscuros producen cambios en

–color y apariencia del producto.

–sabor y aroma.

–valor nutritivo.

mecanismos responsables del pardeamiento no enzimático

1. reacción de Maillard

2. Caramelización de los azúcares.

3. degradación del ácido ascórbico.

Los compuestos que sufren pardeamiento son:

–*glúcidos* de bajo PM y reductores: azúcares, azúcares alcohol o azúcares ácido.

–*aminoácidos*: grupos amino –NH₂ de aa

grupos C=O de aa

Los aminoácidos pueden reaccionar bien libres o formando parte de proteínas.

Esquema de las reacciones de degradación en los alimentos

O₂ R-NH₂ pH de actuación

PPO Si No <7

Caramelización de azúcares no no <>7

Pardeamiento del ácido ascórbico si/no no <7

Maillard no si neutro/ligeramente alcalino

1. -REACCIÓN DE MAILLARD

1912. Maillard hacía mezclas de azúcares pequeños +aa, al aplicar calor obtenía sustancias marrones.

La condensación del azúcar con aa se le llamó condensación de Maillard. Las etapas de esta condensación son largas y se dividen en cinco pasos:

- **condensación del azúcar con un grupo amino**

condensación de Maillard.

- **reestructuración de los productos de condensación**

-reestructuración de Amadori

-reestructuración de Heyns

- **deshidratación de los productos de reestructuración**

-esto da lugar a ciclaciones y deshidrataciones.

- **etapa de fisión y degradación**

-puede ser primero fisión y luego degradación o que ambas se den a la vez.

- **polimerización en pigmentos**

-formación de pigmentos oscuros

Estas cinco etapas las podemos dividir en tres: -etapa inicial: etapas a,b.

-intermedia: c,d.

-final: e

inicial: a,b. los compuestos formados son incoloros.

Intermedia:c,d -los compuestos formados son coloreados: amarillos claros y se forman olores desagradables

-se produce alto contenido de formación de compuestos reductores (con grupos carbonilos)

–formación de muchos enlaces insaturados.

–se forman moléculas de agua.

–se desprende CO₂

–se obtienen sustancias de Peso molecular muy reactivas y compuestos volátiles.

Final: e suceden reacciones de polimerización con formación de pigmentos oscuros (melanoidinas)

Etapas iniciales

a) condensación azúcar–aa

–adición del grupo amino al carbonilo

–deshidratación y formación de imina

–isomerización y ciclación para dar glicosilamina

1°)

aldosa aminoácido glicosilamina o más

cetosa proteína generalmente carbonilamina

2°)

3°)

Las tres reacciones son reversibles,y se dan bien en medios deshidratados.

pH–velocidad de reacción: en la primera reacción si tengo pHs ácidos tendre la amina protonada y la velocidad de la reacción será baja;en cambio la segunda reacción a pHs básicos no se dará fácilmente ya que en esta etapa la deshidrata– ción hacen falta protones.Si dibujamos la curva obtenemos:

Luego el pH adecuado es la suma de 1 y 2,será alrededor de la neutralidad.A pHs muy ácidos los productos se descon–

densan (la aldosa pasa a azúcar).

b) reestructuración

1.de Amadori:

2.de Heyns:

Resumen de las reestructuraciones:

–todos son procesos reversibles

–se obtienen productos incoloros

–La aldosamina y la cetosilamina son glicosilaminas; si proceden de aa, sucede una reestructuración rápida debido al grupo COOH del aa (tiene acción catalítica); en cambio las glicosilaminas procedentes de proteínas son más estables.

–Los intermediarios son muy reactivos, ya que obtenemos productos insaturados con mucha presencia de grupos carbonilo

–Se elimina el grupo amina, aunque esto no es imprescindible.

Etapa intermedia: descomposición de cetosaminas fotocop. Pág 2

c–deshidratación de los productos de reestructuración

d–etapa de fisión y degradación

La etapa intermedia tiene cuatro rutas:

1) ruta en medio ácido

–cetosamina (proveniente de Amadori) pasa a HMF

–hay deshidratación y ciclación.

El HMF (hidroximetil furfural) sirve para medir la intensidad del pardeamiento no enzimático (se mide por colorímetro). Conclusiones:

–liberación del grupo amino.

–deshidrataciones: se pierden tres moléculas de agua

–a mayor número de carbonilos, la molécula más tiende a ciclarse y a formar HMF; sucede pues en dicarbonilos insaturados.

–hay etapas irreversibles.

2) ruta en medio alcalino

–Se forman dos enodios.

<1>El isomaltol tiene aroma a caramelo; si desaparece el hidroxilo del C4 desaparece el aroma

<2>Hay más tipos de furanonas (fotoc.4). Da aroma a caramelo, y está en fresas, almendras, palomitas..

3) degradación de Strecker

–es la tercera ruta de degradación de las cetosaminas.

–No se forman pigmentos coloreados, pero sí compuestos reductores.

–Su función es descarboxilar aminoácidos.

El aldehído de Strecker tiene

un carbono menos que el aa inicial

Hay muchos tipos de pirazinas según los sustituyentes que tenga (fotocop P.6),con lo que va a haber muchos tipos de aromas.

Según el tipo de aminoácido que tenga,obtendremos aldehídos diferentes:

Glicina obtengo como aldehido de Strecker metanal

Alanina obtengo como aldehido de Strecker etanal

Examen:hay que saber cuándo se producen las enolizaciones,1-2 , 3-4,etc,medio alcalino,ácido.

4)degradación térmica directa

Sucede en las cetosaminas y aldosaminas y forman compuestos de 3 y 4 carbonos con funciones aldehido,cetona y alcohol (acetal,pirualdehido,diacetilo).

Hay una teoría sobre la descomposición térmica de aldosaminas y cetosaminas producidas en Maillard,la cual dice que esas moléculas se unen a azúcares dando dicetosaminas (menos estables),las cuales al aplicar temperatura se degradan a moléculas más pequeñas.Los azúcares tienen función catalizador en esta reacción,tienen pues actividad catalítica.

Etapas final

e) formación de pigmentos

Esta es una etapa de polimerización compleja.Los compuestos carbonilos reactivos pueden:

- 1.-degradarse a compuestos de bajo peso molecular y volátiles
- 2.-dar reacciones de polimerización (condensaciones) ,formando moléculas de alto peso molecular,sin olores.Hay dos tipos de condensaciones:
 - condensación aldólica
 - condensación aldosa + imina

Los polímeros de gan peso molecular son

–insolubles –pardos –reductores –insaturados

–tienen cierto % de N –pueden condensarse con proteínas,reduciendo así la digestibilidad de las proteínas.

Resumen de la reacción Maillard

1. Formación y acumulación de compuestos carbonilos muy reactivos a partir de azúcares reductores.

Orden de reactividad:

2. Compuestos que catalizan la reacción de Maillard:

– medios ácidos

- compuestos con función amino libre.
- Presencia de O₂
- algunos compuestos básicos.
- Altas temperaturas.

3. cinética del pardeamiento no enzimático fotoc.P 9

Un ejemplo de carbonilo muy reactivo es el ácido ascórbico.

2. CAMELIZACIÓN DE AZÚCARES

Su principales características son:

.-ausencia de grupos amino .-necesidad de calor –se lleva a cabo tanto a pH ácidos como alcalinos

–Se usan como catalizadores fosfatos y sales de ácidos carboxílicos y el pH.

Mecanismos implicados en la caramelización

–enolización

–deshidrataciones

–fragmentaciones

mecanismo en:

a) condiciones ácidas

–enolizaciones 1–2.

–deshidratación,dando lugar a sustancias furánicas que polimerizan y dan lugar a pigmentos oscuros.Se forman mayor número de s.f. que en condiciones básicas.

–proceso lento

–productos con más color y menos sabor–aroma que en cond.básicas.

b) condiciones básicas

–enolizaciones 2–3. (y también 1–2):mayor número de enolizaciones.

–proceso muy rápido

–deshidratación y fragmentaciones,dando lugar a sustancias de bajo pm:tendré aroma–sabor pero no color.

Ejemplos de tipos de caramelo:

Caramelo ácido rápido: se hace con bisulfito amónico y se hace en condiciones básicas.

Caramelo de confitería: se hace por pirólisis directa de sacarosa

Caramelo del malteado de la cerveza: se hace mediante disolución de sacarosa + amonio, en condiciones básicas.

3. -DEGRADACIÓN DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Vamos a estudiar la degradación del ác. ascórbico por vía no enzimática, en condiciones aerobias y anaerobias.

La degradación del AA es muy importante en jugos y zumos de cítricos, especialmente de pomelo y limón. Es muy dependiente de pH: en el intervalo 2–3,5 la degradación es inversamente proporcional al pH. Zumos de pH mayor, como

el de naranja (3–4) es menos susceptible a la degradación de AA que los anteriores. La degradación del AA produce hasta 17 productos diferentes, por lo que las vías que existen en su degradación son múltiples.

Condiciones aerobias fotoc. Pág 8

* El ácido dehidroascórbico tiene un 80% de actividad vitamina C, y se oxida por la luz y en presencia de metales como Fe³⁺ y Cu²⁺. A partir del DKA se puede obtener HF o ácido furoico, según la vía que estudiemos.

Condiciones anaerobias

En condiciones anaerobias el AA está en equilibrio con la segunda molécula que aparece.

Ocurre en zumos

ya envasados

El CO₂ desprendido es el responsable del abombamiento de los envases de zumos.

La degradación del AA primero se hace en condiciones aerobias, es decir, primero se gasta todo el O₂ que lleve el zumo disuelto y luego se degrada por la vía anaerobia pero más lentamente. Se gasta primero el O₂ de cabeza de bote y luego el del zumo. La estabilidad de los zumos es mayor en latas de hojalata que en las laquedas; se debe a que el O₂ reacciona con la hojalata (la cual tiene Sn y compite con el ácido ascórbico).
 $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$

En zumos también puede haber pardeamiento debido a Maillard ya que pueden tener bajas dosis de aa (pero esto casi nunca ocurre ya que su concentración es muy baja). Se puede aumentar la estabilidad de los zumos si los hacemos pasar por resinas que retengan los grupos amina libres. En zumos siempre tenemos que evitar la presencia de –NH₂.

Factores que influyen en el pardeamiento no enzimático

–naturaleza de los sustratos –Temperatura –actividad de agua.

–pH –O₂ –existencia de catalizadores e inhibidores

1. naturaleza de los sustratos

El pardeamiento no enzimático depende de la naturaleza de los azúcares reductores que haya en el zumo. Las pentosas son más reactivas que las hexosas debido a que son más móviles al ser más pequeñas.

Ribosa > Glucosa,Fructosa > Disacáridos reductores:Lactosa,maltosa.

La sacarosa no es un disacárido reductor,pero sus productos de hidrólisis ácida sí lo son (glucosa + fructosa) y sí dan pardeamiento.

2.temperatura

Al aumentar la T,aumenta la velocidad del pardeamiento,ya que nos acercamos más a las energías de activación necesarias para que se inicien las reacciones de pardeamiento:

Condensación de Maillard: 26 Kcal /mol

Formación de glicosilamina: 3–9 Kcal /mol

Descomposición de cetosaminas: 24 Kcal /mol

Formación de pigmentos: 20–46 Kcal /mol

Un incremento de temperatura de 70°C hace que se incremente el pardeamiento 20.000 veces.Alimentos que sufren T elevadas durante su procesado pardean durante el almacenamiento con más facilidad que los tratados a T moderadas.

3.Actividad de agua

La velocidad de pardeamiento se favorece con a_w entre 5,5 y 7,5.

–Si añado glicerol al alimento deshidratado produzco difusión de las sustancias reactivas presentes en el alimento y que estaban inmovilizadas;la curva comienza a crecer,la velocidad de pardeamiento llega a un máximo.A partir de aquí la curva disminuye debido a que hay un efecto de dilución.Se ve que el a_w es menor al añadir glicerol al alimento deshidratado que en el alimento deshidratado solamente.A menor a_w más compuestos reactivos tengo retenidos (inactivos).

4.pH

Su efecto es complejo porque cada una de las reacciones que intervienen en el pardeamiento tienen lugar a un pH óptimo:

Condensación de Maillard : 6–8

Reestructuración de Amadori: 7

Degradación del ác.ascórbico: <5

Degradación de cetosaminas: 5,5

Caramelización: 8–10

- huevos–leche ;pH normal = 6–8

A ese pH es normal que ocurran la condensación de Maillard;debemos rebajar el pH de estos alimentos para atenuar el

pardeamiento no enzimático, pero esto causa alteraciones en las características organolépticas del alimento.

- zumos de cítricos de frutas ácidas; pH normal = 2,5–3,5

Ocurre en limón y toronja (naranja ácida). Se debe evitar la presencia de aa y de ácido cítrico, los cuales aceleran el pardeamiento.

miento.

- zumos de naranja; pH normal = 4

Ocurre la degradación del ácido ascórbico

5. Presencia de O₂

Influye en la degradación del ácido ascórbico. En la reacción de Maillard no se precisa O₂, no es esencial en Maillard. En

ocasiones la presencia de O₂ acelera y en otros casos inhibe el pardeamiento no enzimático. En unos casos el efecto del O₂

sí depende del contenido de humedad y de la temperatura; esto implica que ambas no sólo afectan a la velocidad de

pardeamiento, sino también al mecanismo dominante.

6. Presencia de aceleradores/inhibidores de pardeamiento

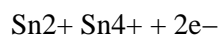
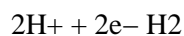
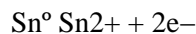
aceleradores: fosfatos, ácidos carboxílicos—como el cítrico—, sales de ácidos carboxílicos y metales (Cu y Sn)

La presencia de metales, en especial el Cu: el Cu no tiene un comportamiento uniforme: en la degradación del AA

el Cu favorece su degradación, mientras que en las reacciones de Maillard su función es contradictoria.

Sn: parece que retarda el pardeamiento no enzimático, tanto en alimentos como en sistemas modelo; actúa de

inhibidor cuando tengamos condiciones reductoras y pHs ácidos. El Sn es muy importante en zumos envasados:



Inhibidores: el mejor inhibidor del p.n.e. es el SO₂ y ácido sulfuroso SO₂ + H₂O → H₂SO₃. Funciones:

1. bloqueo del grupo carbonilo:

así impido la condensación aldosa + imina ya que bloqueo el carbonilo. Esto ocurre en las etapas intermedias de las

reacciones de Maillard y en la degradación de Strecker.

2. antioxidante:

evita el pardeamiento causado por la degradación del ácido ascórbico. En vez de oxidarse el AA se oxida el SO₂. Esto

hace que se retarde la aparición de pigmentos. Se usa mucho en la elaboración de zumos.

3. efecto blanqueante:

los pigmentos pardos pasan a incoloros; esto está en estudio y sólo aparece en los sistemas modelo.

Cómo evitar el pardeamiento no enzimático

No hay métodos generales, pero sí algunos métodos:

- rebajando el pH: en algunos casos se retarda el pardeamiento. Esto es útil cuando la causa del pardeamiento es la formación

de melanoidinas. Este método presupone que es posible acidificar el producto. Un ejemplo es la acidificación usada en

la fabricación de huevos en polvo.

- control de la T y humedad: intentar aplicar tratamientos térmicos moderados, nunca enérgicos. Tendremos problemas en

los procesos de deshidratación, aquí habrá riesgo de pardeamiento muy alto, sobre todo cuando el contenido en agua sea

menor del 20% y se usen temperaturas altas. En este caso debemos rebajar la T con el inconveniente de alargar el proceso de deshidratación, con lo que tendremos durante más tiempo un contenido crítico de agua. Los productos deshidratados se deben almacenar a T menor de 25°C y en envases impermeables al vapor de agua.

c) eliminación de sustratos susceptibles al pardeamiento:

- en huevos tengo alta concentración de glucosa; mediante la glucosa oxidasa lo paso a ácido glucónico más H₂O₂; el

glucónico es menos reactivo al pardeamiento no enzimático que la glucosa.

- en patatas se debe hacer reacondicionamiento: almacenarlas a 20°C durante dos semanas; esto hace que se produzca la

resíntesis del almidón a partir de azúcares reductores que pudiera haber en la patata.

- se debe evitar el uso de glucosa, pero sí puedo añadir sacarosa (disacárido no reductor).
- mediante la fermentación las levaduras degradan los azúcares reductores, con lo que disminuye su

presencia en el

alimento. Se usa en la fabricación de carne picada.

- adición de SO₂:

- reacciona con C=O y forma ROH y SO₃-Na
- también puede reaccionar con las bases de Schiff dando:

a

- también puede reaccionar con:

Los tres productos formados son

muy estables y dan lugar a un

alargamiento del periodo de inducción. Fijan o bloquean los compuestos más reactivos del pardeamiento no enzimático y

retardan la aparición de pigmentos. SO₂ se usa en mostos y vinos, como antiséptico y en cantidades muy altas. También se

usa como fijador de color en frutas escarchadas. La adición de SO₂ también causa efectos desfavorables:

– modifica el aroma

– modifica pigmentos, especialmente antocianinas (son polifenoles responsables del color de frutos); se bloquea el OH de la antocianina y no aparece color.

– destrucción de la vitamina B1 (tiamina)

– es incompatible con los envases de hojalata, ya que en esas condiciones el SO₂ pasa a sulfídrico SH₂ tóxico.

Aspectos nutricionales

- Existe una unión irreversible de los aa con los pigmentos complejos. Estos pigmentos no son hidrolizados en el tracto

digestivo, con lo que se reduce el valor biológico de estos alimentos. Esto es importante cuando los aa son los que forman

el péptido limitante o aquel formado por aa limitantes, como la lisina.

- Durante el pardeamiento no enzimático se degradan aa (caso de la degradación de Strecker); de todos ellos, el que más

interesa que no se degrade es la lisina. Para saber el grado de degradación de la lisina, se hace una prueba para saber cuántas

lisinas tienen el grupo NH₂ bloqueado con los C=O. (la estructura normal de la lisina tiene –NH₂ sin

acomplejar). Se hace

reaccionar con FDNB, el cual reacciona con con el N terminal formando DN Fenil-lisina, la cual la medimos por

espectrofotometría: a mayor absorbancia, > concentración de lisina libre tenemos.

Formación de aromas

El pardeamiento no enzimático forma sustancias volátiles, a veces deseables y en otras no. La formación del aroma se debe

a la degradación de Strecker. En los sistemas modelo de laboratorio obtenemos olores reales de alimentos; ej:

Leucina + glucosa ----- Q----obtenemos olor a pan recién horneado.

aa azufrados + azúcar ----- Q---obtenemos olor a carne. Se usa en snacks.

Con HPLC se han detectado hasta 40 aromas distintos que van de lo dulce a lo picante .

TEMA 6 AUTO-OXIDACIÓN DE LÍPIDOS

Introducción. Secuencia de reacciones. Mecanismos. Ejemplos de formación de radicales libres e hidroperóxidos. Des-

composición de hidroperóxidos. Productos de la oxidación. Factores influyentes. Prevención de la auto-oxidación.

Introducción

La autooxidación de lípidos se da en alimentos grasos y en lípidos en general. Se alteran por la acción del O₂, sobre todo los ácidos grasos insaturados. La oxidación de las grasas se denomina autooxidación debido a que el grado de oxidación aumenta a medida que progresa la reacción. Lo difícil es iniciar la reacción.

Autooxidación o enranciamiento oxidativo. Los principales **sustratos** son:

- *ácidos grasos insaturados*, que pueden estar libres (se autooxidan con mayor facilidad que los esterificados) o esterificados (como triglicéridos, fosfolípidos..)

- los sustratos se autooxidan más cuanto más insaturaciones tengan:

velocidad de autooxidación

C18:0 esteárico 1

C18:1 oleico 100

C18:2 linoleico 1000-1500

C18:3 linolénico 2000-3500

Los *ácidos grasos saturados* se oxidan a T > de 60°C; los insat se oxidan a T más bajas, incluso durante la

congelación.

–otros sustratos son:

Hidrocarburos, como el escualeno (C₃₀H₅₀)

Vitamina E o –tocoferol: su función es antioxidante natural retarda la oxidación de lípidos e impide la formación de compuestos volátiles indeseables.

Coadyuvantes

Ayudan a la oxidación de lípidos: –tratamiento térmico –enzimas y presencia de metales.

–luz –radiaciones

Alteraciones producidas por autooxidación

–olor se forman compuestos volátiles de olor desagradable que limitan el tiempo de conservación de los alimentos. Incluso en alimentos cuyo contenido en lípidos es <1% se produce autooxidación. Los fosfolípidos insaturados como las lecitinas son sustratos muy susceptibles a la oxidación.

–color destrucción de los carotenoides. Las reacciones de autooxidación dan lugar a radicales y C=O que inician reacciones de pardeamiento mo enzimático.

–disminución del valor nutritivo debido a la oxidación de ácidos grasos esenciales.

–disminución del valor vitamínico disminución de la vitamina A y E debido a que se oxidan.

El enranciamiento siempre es el síntoma que detectamos primero.

Secuencia de reacciones:mecanismos

Tres etapas:

–Iniciación –Propagación –Terminación.

Iniciación: formación de radicales libres, entre ellos destacan los

–peroxi: ROO·

–alcoxi: RO·

–alcoilo: R·

Propagación: son reacciones con radicales y formación de radicales.

Terminación: asociación de radicales dando compuestos no radicales.

Las reacciones de propagación y terminación son simultáneas, pero no las de iniciación. En la autooxidación de lípidos veremos que aparecen y desaparecen muchos compuestos.

esquema general:

• **Iniciación**

Su mecanismo no se conoce bien. Pueden ocurrir dos reacciones, llamadas reacciones de iniciación primarias:

Tienen una Eactivación muy alta, esto indica que para que se den hace falta condiciones muy especiales, son difíciles de iniciar; pero se ven favorecidas por luz, alta T y presencia de trazas de metales. El metal lo que hace es:

$RH + Mn + R \cdot + H^+ + M(n-1)^+$ se obtiene el metal con una valencia menos. Además el metal en presencia de luz o alta T hace que el O_2 pase a $\cdot O-O \cdot$ y se compleje con los RH dando ROOH. Estos metales pueden estar en el alimento como grupos hemo de proteínas, de clorofilas, de hemoglobina...

Una vez que las reacciones de iniciación comienzan se acumulan los radicales peroxi y surgen las reacciones de iniciación secundarias:

Son motivadas por la descomposición de los peróxidos, lo cual puede ser monomolecular o bimolecular:

–monomolecular:

–bimolecular: O

En la etapa de iniciación es muy importante la hidratación del metal, ya que esto impide que el metal oxide al lípido.

La baja velocidad de estas reacciones es un factor limitante para la autooxidación.

Conclusión: RH he de meter O_2 dentro de la molécula, para ello necesito energía como luz, metales o T. Obtengo así peróxidos ROOH, que se descomponen en reacciones mono y bimoleculares para dar una alta concentración de radicales

2. propagación

En esta etapa se dan dos reacciones simultáneas:

Estas dos reacciones son muy rápidas debido a que los radicales libres tienen un e- libre y por tanto son muy reactivos.

Reacción global: $RH + O_2 \rightarrow R-OOH$ (hidroperóxido lipídico)

Como término medio, un solo $R_1 \cdot$ es capaz de formar 10–100 moléculas de $R-OOH$

Otras reacciones de propagación son:

Una vez tenga alta concentración de ROOH aparecen las reacciones de paralización (terminación)

3. Terminación

Se da simultáneamente a las reacciones de iniciación y propagación. El objetivo de esta etapa es rebajar el número de radicales libres. Reacciones de terminación son:

En las reacciones de terminación se obtienen compuestos no radicales, como aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, hidrocarburos no polimerizados. Se obtienen unos u otros dependiendo de

la naturaleza del ácido graso inicial.

Energía necesaria para disociar un átomo de H

Depende de la presencia de C=C:

debido a la resonancia la E disoc es muy baja

Se ve que a mayor número de dobles enlaces menos energía hace falta para romper la molécula, más fácil se oxida. La velocidad de oxidación depende pues del nº de dobles enlaces. Si la estructura es de 1-4 pentadieno se oxidará muy fácilmente.

Formación de radicales libres e hidroperóxidos en ácidos grasos

Veremos para los casos de tener

–ácidos grasos monoinsaturados : ej. Oleico

–ácidos poliinsaturados : ej. Linoléico.

Para ambos hemos de saber en qué Carbono se extrae el H.

monoinsaturados

Ácido oleico: C18:1 (9-10)

Los cuatro se obtienen en las mismas cantidades, ya que tienen las mismas probabilidades de obtenerse.

poliinsaturados

En este caso hay dos vías de formación de hidroperóxidos:

Vía a: se forman 2 hidroperóxidos

Vía b: se forman 4 hidroperóxidos.

Vía a:

Vía b:

Descomposición de hidroperóxidos

Las reacciones de descomposición tienen como objetivo la formación de nuevos radicales que aceleran las reacciones de auto-oxidación y también las de paralización.

- reacciones de descomposición
- reacciones de paralización

las dos primeras

son las más importantes:

Productos de la auto-oxidación

- Productos primarios: Hidroperóxidos (insípidos e incoloros)
- Productos secundarios: surgen de la descomposición de los hidroperóxidos por escisión beta y por reacciones entre radicales. Productos secundarios son:

carbonilos

aldehidos

HC insaturados

alcoholes

Los productos secundarios son muy volátiles , de gran intensidad aromática.Sobre ellos se producen más oxidaciones.

Ejemplo: ácido linoleico

Linoleico 13 hidroperóxido (13 LOOH)

Factores que influyen en la velocidad de auto-oxidación

- presencia de O₂.

En un lípido puro hay un tiempo de inducción donde no hay consumo de O₂.

En un alimento el tiempo de inducción no existe o es muy pequeño;esto se debe a que en el alimento hay metales y cierto contenido inicial de peróxidos.Además en ellos hay una velocidad constante de autooxidación.La oxidación se produce en tiempos más prolongados:esto se debe a que el lípido está incluido en una matriz muy compleja que lo protege frente a la oxidación y retrasa su degradación.

2. Presencia de agentes antioxidantes:

- antioxidantes: ·tocoferoles y .

·aa

·complejantes de metales,como proteínas.

- prooxidantes: ·metales

·grupos hemo (mioglobinas)

·presencia de lipoxigenasas (lipoxidasas)

·lipasas

Las *lipoxigenasas* están especialmente en tejidos de leguminosas y patatas;catalizan el enlace cis-cis 1,4 pentadieno,extrayendo el H en posición L (el que está entre los dos C=C).Actúan a bajas temperaturas

y se caracterizan por verse inhibidas por el antioxidante tipo I(fenoles).Las *lipasas* aceleran la oxidación de

lípidos, especialmente de ácidos libres.

3. Actividad de agua

Importante ya que de ella depende la acción catalítica de metales.

4. Naturaleza y grado de dispersión de los lípidos:

Cómo se encuentran los lípidos en el alimento, si los lípidos están inmersos en glúcidos o en proteínas:

–en glúcidos: los glúcidos tienen efecto dispersante, exponen a los lípidos a mayor contacto con aire y aceleran la oxidación del lípido. Forman superficies secas.

–las proteínas emulsionan lípidos y retardan la oxidación del lípido.

5. Efecto de oxidación competitiva:

Sinergismos o antagonismos entre antioxidantes presentes en el alimento:

Premisas: a es más oxidable que b. En el alimento hay sustancias con actividad antioxidante a y b.

Cómo evitar la auto-oxidación

- Exclusión del O₂ mediante envasado a vacío y con envases impermeables al O₂
- Aplicar bajas temperaturas: ya que la Eactivación de las reacciones de iniciación se favorecían con temperaturas altas.
- Oscuridad: la luz catalizaba la autoxidación.
- En algunos alimentos (frutas) hay que evitar presencia de lipoxigenasas mediante escaldado.
- Adición de antioxidantes.

Qué es un antioxidante

Lo ideal de un antioxidante es que sea:

- atóxico
- activo a bajas concentraciones, entre 0,01% y 0,02% respecto al alimento.
- Liposoluble
- No modifique las características organolépticas del alimento
- El antioxidante debe ser estable durante los procesos tecnológicos que tengan lugar.
- Debe ser de fácil obtención y barato.

Mecanismos de acción de un antioxidante

Debe secuestrar los radicales R·, RO· y ROO·. Los antioxidantes se clasifican en tres tipos:

- tipo I

Son sustancias que secuestran radicales mediante estas reacciones:

El antioxidante

cede un radical H a

los peróxidos; los radicales A·

son muy estables y **no** reaccionan con lípidos, es decir, no puede extraer otro H de los lípidos. Dan reacciones del tipo: A· + A· compuestos no radicales

A· + X· compuestos no radicales

Luego los tipo I –forman radicales estables y reducen el número de radicales

–forman compuestos no radicales

–permiten aumentar el período de inducción.

Factores que influyen en la efectividad de los antiox. tipo I

1. [AH]! debemos saber su concentración adecuada; esto se ve mediante la adición de aa, como la histidina. Luego hemos de saber la concentración de AH a añadir ya que no por aumentar la concentración de AH aumenta el tiempo de inhibición.

2. Cuándo debemos añadir el AH! no se añaden cuando la autooxidación ha comenzado, no sirven de nada cuando la concentración de HP es alta. Se añaden cuando la [HP] sea baja.

3. Presencia de catalizadores metálicos! los AH disminuyen su efecto en presencia de metales de Fe; si hay alta concentración de metal su efectividad disminuye.

Estructura de los AH tipo I

Son compuestos fenólicos, de fórmula general:

Los sustituidos en orto y para respecto al OH son

más estables debido a la resonancia:

{ }

Los AH tipo I son más estables (menos reactivos) cuanto más voluminosos sean: su acción antioxidante disminuye. En ocasiones se ha visto que existe un sinergismo entre un antioxidante y una sustancia que en principio no tenía propiedades antioxidantes:

Ejemplos de AH tipo I

De síntesis

–Galato de propilo: poco soluble en lípidos

poco resistente frente al calor

con el Fe da sales de color oscuro

–BHA: butil hidroxil anisol

–BHT : butil hidroxil tolueno

BHA es más eficaz

que el BHT

El BHA y el BHT tienen efectos sinérgicos. Ambos son solubles en lípidos. Pero tienen como inconveniente que se evaporan rápidamente y huelen muy mal. No se pueden añadir en alimentos deshidratados, ya que no penetran en él.

Ejemplo de sinergismo:

Estabilidad diferencia

Manteca control 11 –

Añado BHT (0,01%) 53 42

Añado BHA 46 35

BHT + BHA 102 91

Naturales: tocoferoles: se usan en purés de patatas deshidratados.

Tocoferol (vitamina E)

Tocoferol :resistente al calor.

- tipo II

A este grupo pertenecen los compuestos que actúan rebajando o impidiendo la formación de radicales libres. Se suelen usar agentes quelantes de metales como

EDTA: no se usa, no es legal pero es muy eficaz

Cítrico: fuerte ligando de Fe; se añade en aceites para extraer trazas pequeñas de metales

Ascórbico

Cambiadores de iones

Fosfatos, aminas terciarias y ácidos fuertes

Compuestos que por acción de la luz forman radicales estables no reactivos: $HU + luz \rightarrow U\cdot + H\cdot$

La acción de todos ellos depende del pH y de la T^a ; esto se debe a que el pH determina la forma en que el metal estará presente, así como su valencia y su estado de hidratación.

- tipo III

No son sustancias sino procedimientos que protegen la oxidación de lípidos; establecen las condiciones físicas (O_2 , con

centración de lípido, humedad relativa y T^a) óptimas para que se lleve a cabo la oxidación de lípidos.

tomado de Teconología de alimentos

aa limitante es aquel que no puede ser sintetizado por nuestro organismo y que debemos ingerirlo en la dieta.

1