

# Química de los alimentos





# Química de los alimentos

Salvador Badui Dergal

Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
con la colaboración de

**Héctor Bourges Rodríguez**  
Instituto Nacional de la Nutrición Salvador Zubirán  
como autor del capítulo 11  
y de

**Antonio Anzaldúa Morales**  
Universidad Autónoma de Chihuahua  
como coautor del capítulo 10



**PRIMERA EDICIÓN, 1981**  
**Primera reimpresión, 1982**  
**Segunda reimpresión, 1984**  
**Tercera reimpresión, 1986**  
**Cuarta reimpresión, 1988**  
**Quinta reimpresión, 1989**  
**SEGUNDA EDICIÓN, 1990**

© EDITORIAL ALHAMBRA MEXICANA, S.A. DE C.V.  
Amores 2027, Col. del Valle  
03100 México, D.F.

CNEM 1031

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de esta publicación pueden reproducirse, registrarse o transmitirse, por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, sea electrónico, mecánico, fotoquímico, magnético o electroóptico, por fotocopia, grabación o cualquier otro, sin permiso previo por escrito del editor.

El préstamo, alquiler o cualquier otra forma de cesión de uso de este ejemplar requerirá también la autorización del editor o de sus representantes.

**ISBN 968 444 095 2**

Composición, formación y negativos: Fotodiseño, S.A. de C.V.  
Cubierta: Alhambra Mexicana  
Edición al cuidado de Angelines Torre  
y A. Martínez Romero

**Impreso en México — Printed in Mexico**

*A María Elena,  
Salvador y  
Mariana*

Editorial Alhambra Mexicana, S.A. de C.V. agradece a las siguientes instituciones y casas editoriales el haber permitido amablemente la reproducción de los cuadros y figuras que se mencionan:

American Chemical Society, Washington, D. C.

*Journal of Agricultural and Food Chemistry*

Cuadros 4.17 y 8.6

Figuras 2.15 y 4.14

American Oil Chemists Society, Champaign, Ill.

*Journal of the American Oil Chemists Society*

Cuadros 4.6, 4.19, 4.20, 5.6, 8.3, 9.10 y 13.8

Figuras 2.9, 2.10, 3.11, 4.8, 4.16, 13.3

The AVI Publishing Company, Westport, Conn.

J.L. Heid y M.A. Jostyn (Eds.), *Food Processing Operations*

Cuadros 4.10 y 4.13

J.W. Harper y C.H. Hall (Eds.), *Dairy Technology and Engineering*

Figura 12.13

H.B. Heath y G. Reineccius, *Flavor Chemistry and Technology*

Figuras 8.5, 8.7 y 8.15

The Institute of Food Technologists, Chicago, Ill.

*Journal of Food Science*

Cuadro 13.9

Figuras 1.7, 5.9, 5.16 y 6.5

*Food Technology*

Cuadros 6.15 y 9.1

Figuras 2.27 y 6.11

Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.

O. Fennema (Ed.), *Principles of Food Chemistry*. Part I. *Food Chemistry*

Figura 1.1

J. Whitaker, *Principles of Enzymology for the Food Sciences*

Cuadros 3.1 y 5.4

Figuras 3.14 y 3.15

Worth Publishers, Inc., New York, N.Y.

A. Lehninger, *Biochemistry*

Figuras 2.21, 3.1, 3.6, 3.16 y 3.20

## CONTENIDO

Introducción .....	11
1. Agua .....	13
2. Hidratos de carbono .....	43
3. Proteínas .....	123
4. Lípidos .....	211
5. Enzimas .....	279
6. Vitaminas .....	327
7. Color .....	377
8. Aroma y sabor .....	407
9. Aditivos .....	453
10. Estado de dispersión .....	503
11. Elementos de nutriología .....	521
12. Leche .....	579
13. Soya .....	615
Índice de materias .....	639

100

100

100

100

100

100

100

100

100

## INTRODUCCIÓN

Desde sus inicios, la humanidad ha sustentado una lucha continua contra el hambre, que es y seguirá siendo uno de sus principales enemigos. Sin embargo, la importancia de la tecnología de los alimentos fue reconocida muy recientemente, y apenas hace unos 20 años se manifiesta en todo el mundo una verdadera preocupación por la implantación de nuevas metodologías para la producción, el procesamiento y la conservación de productos alimenticios. La ciencia y la tecnología de los alimentos surgen como una necesidad imperiosa de formar individuos calificados, capaces de entender y resolver los diferentes problemas que se presentan en esta área tan prioritaria de desarrollo; una característica común a todos ellos es su conocimiento de la química de los alimentos, que está de alguna manera relacionada con todos los productos que ingerimos.

Los orígenes de la química de los alimentos se pierden en la historia de la humanidad. No se podría definir con exactitud una fecha de sus comienzos debido a que están íntimamente ligados a los descubrimientos científicos y tecnológicos que se efectuaron en otras áreas.

Muchas de las técnicas de obtención y procesamiento de alimentos que actualmente se emplean provienen de civilizaciones como la egipcia, la griega, la romana, la azteca u otras más antiguas. El fuego y el humo, el aceite y el vinagre, la fermentación, la sal, la cera y la miel eran utilizados por estos pueblos para la preparación y la conservación de sus alimentos, y su uso fue transmitido de generación en generación hasta llegar a nuestros días. Aunque es probable que muchos de esos procesos hayan sido descubiertos por casualidad, o bien a través de continuas pruebas de ensayo y error, el hecho es que cada civilización ha contribuido en algo al desarrollo de nuestra actual tecnología alimentaria.

Mucho más recientemente, en el siglo XIX, se produjo una serie de cambios científicos muy importantes: la química se consolidó como ciencia y se hicieron distinciones entre los materiales inorgánicos y los orgánicos. La biología dio un paso decisivo al establecer los principios celulares que ayudarían a entender mejor los mecanismos de sobrevivencia de las células. En las últimas décadas han aumentado en forma muy considerable nuestros conocimientos sobre bioquímica; el descubrimiento de las rutas metabólicas utilizadas por las células, tanto de animales como de vegetales, ha hecho que con base en la bioquímica hayan nacido otras ciencias, como la enzimología, que tiene una gran importancia en alimentos.

Los conocimientos científicos y tecnológicos con los que actualmente contamos son extraordinariamente amplios y profundos comparados con los que tenían los técnicos en alimentos de hace tan sólo 20 o 30 años. Cada uno de los diferentes componentes de los alimentos ha creado toda una área especializada de estudio; así por ejemplo existe personal altamente calificado que trabaja sobre ciertos aspectos de las proteínas, de los hidratos de carbono, de los lípidos, o de los sabores de los alimentos. Cada vez la especialización es más necesaria, ya que el cúmulo de conocimientos aumenta diariamente.

La química de los alimentos está directamente relacionada con todas las transformaciones que sufren éstos a lo largo de las manipulaciones a las que están sujetos. Es una ciencia que cada día va adquiriendo mayor importancia puesto que representa la estructura básica del conocimiento en el que se apoyan todas las tecnologías relacionadas con los alimentos.



# 1 AGUA

- 1.1 INTRODUCCIÓN, 15
  - 1.2 FUENTES DE AGUA PARA EL SER HUMANO, 16
  - 1.3 PROPIEDADES DEL AGUA, 17
  - 1.4 ESTADOS FÍSICOS DEL AGUA, 21
  - 1.5 EFECTO DE LOS SOLUTOS EN EL AGUA, 24
  - 1.6 DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LOS ALIMENTOS, 26
  - 1.7 ACTIVIDAD ACUOSA, 28
  - 1.8 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE ADSORCIÓN Y DE DESORCIÓN, 32
  - 1.9 ACTIVIDAD ACUOSA Y ESTABILIDAD DE LOS ALIMENTOS, 34
  - 1.10 ALIMENTOS DE HUMEDAD INTERMEDIA, 36
  - 1.11 CONGELAMIENTO DE LOS ALIMENTOS, 38
  - 1.12 EL AGUA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA, 39
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 40

100

100

100

100

100

# 1.1 AGUA

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Debido a que no tiene un valor energético, ya que no sufre cambios químicos durante su utilización biológica, el agua en muchas ocasiones no se considera como nutrimento; sin embargo, sin ella no podrían llevarse a cabo las reacciones bioquímicas; tanto es así que existen muchas teorías que consideran que la vida en nuestro planeta se originó precisamente gracias a la presencia de este compuesto.

Las principales funciones biológicas del agua estriban fundamentalmente en su capacidad para transportar diferentes sustancias a través del cuerpo, disolver otras y mantenerlas tanto en solución como en suspensión coloidal; esto se logra porque puede permanecer líquida en un intervalo de temperatura relativamente amplio y porque tiene propiedades como disolvente. Cabe indicar que en el universo hay temperaturas que van desde casi el cero absoluto hasta millones de grados; sin embargo, la vida, como nosotros la conocemos, está restringida a un intervalo muy reducido de temperatura en el cual el agua es líquida a una atmósfera de presión, aproximadamente.

Muchas de las macromoléculas con interés bioquímico, como son las proteínas, las enzimas y los ácidos nucleicos, se vuelven activas cuando adquieren sus correspondientes estructuras secundaria, terciaria, etc., gracias a la interacción que establecen con el agua. Es decir, las células de los tejidos animal y vegetal, así como los microorganismos, sólo se pueden desarrollar si encuentran un medio adecuado en el que el contenido de agua sea decisivo; por esta razón, algunos sistemas de conservación de alimentos se basan precisamente en la deshidratación o en la reducción del agua disponible (actividad acuosa) que se requiere para el crecimiento de los microorganismos y para que se lleven a cabo las reacciones químicas.

Todos los alimentos, incluyendo los deshidratados, contienen cierta cantidad de agua; en consecuencia, para el tecnólogo es de suma importancia conocer sus propiedades físicas y químicas, ya que muchas transformaciones negativas y positivas están relacionadas con ella. En la elaboración de alimentos deshidratados es necesario considerar su influencia para obtener un producto con buena aceptación; igualmente, en la rehidratación y el congelamiento es preciso conocer la forma en que se comporta para evitar posibles daños. El agua es un factor determinante en la inhibición o la propagación de las diferentes reacciones que pueden aumentar o disminuir la calidad nutritiva y sensorial de los alimentos.

## 1.2 FUENTES DE AGUA PARA EL SER HUMANO

La mayoría de los organismos y, en general, los sistemas biológicamente activos, contienen una gran proporción de agua, que en algunos casos llega a representar hasta 97% del peso total. Cerca de 70% del cuerpo humano es agua, aun cuando hay ciertos tejidos como huesos, cabellos y dientes que la contienen escasamente; su distribución en el músculo, por ejemplo, es de 70% en las miofibrillas, 20% en el sarcoplasma y 10% en el tejido conectivo. El organismo pierde agua continuamente por diferentes vías, tales como el sudor, la orina, la respiración y las heces, y requiere un mínimo aproximado de 1500 ml diarios para efectuar todas sus funciones adecuadamente; el cuadro 1.1 muestra un balance aproximado de agua consumida y eliminada por el hombre durante un día.

CUADRO 1.1 Balance de agua en el ser humano

Fuente	Agua ingerida (ml/día)	Fuente	Agua perdida (ml/día)
Alimentos	850	Orina	1 500
Bebidas	1 300	Pulmones	400
Oxidación de nutrimentos	350	Piel	500
		Heces	100
<i>Total</i>	<i>2 500</i>		<i>2 500</i>

Para el ser humano, la fuente más importante de agua está en todos los líquidos que ingiere, pero también la adquiere de diferentes alimentos, como son ciertos vegetales que contienen hasta 95% de este líquido; de la leche, que tiene 87%, de los huevos 75% y del pan, que es uno de los alimentos más comunes y con menor cantidad de agua, 40% (véase el cuadro 1.2).

CUADRO 1.2 Contenido aproximado de agua de algunos alimentos (%)

Lechuga, espárrago, coliflor	95	Carne de res	70
Brócoli, zanahoria	90	Carne de cerdo	60
Manzana, durazno (melocotón), naranja	88	Pan	40
Leche	87	Queso	35
Papa (patata), pera	80	Mantequilla	16
Huevo, pollo	74	Galletas	5

Otra fuente, pero de menor importancia, es la que se origina en el propio cuerpo debido a las reacciones metabólicas de utilización y combustión de los nutrimentos: la oxidación de una molécula de glucosa por las vías correspondientes origina seis moléculas de H<sub>2</sub>O, que equivalen a 0.6 g por gramo de este monosacárido: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 6O<sub>2</sub> → 6CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Además de los hidratos de carbono, también se obtienen 1.1 g y 0.4 g de agua por gramo de lípido y de proteína, respectivamente; una dieta cuya oxidación de glucosa y lípidos produzca 2000 kcal por día generará 300 ml de agua, aproximadamente.

1.3 PROPIEDADES DEL AGUA

La molécula de agua esta constituida por dos átomos de hidrógeno unidos en forma covalente a uno de oxígeno, es altamente polar, no es lineal y crea estructuras tridimensionales debido a la hibridación de las órbitas moleculares *s* y *p* del oxígeno; las *1s* del hidrógeno comparten dos electrones con las híbridas *sp*<sup>3</sup> del oxígeno. A su vez, este

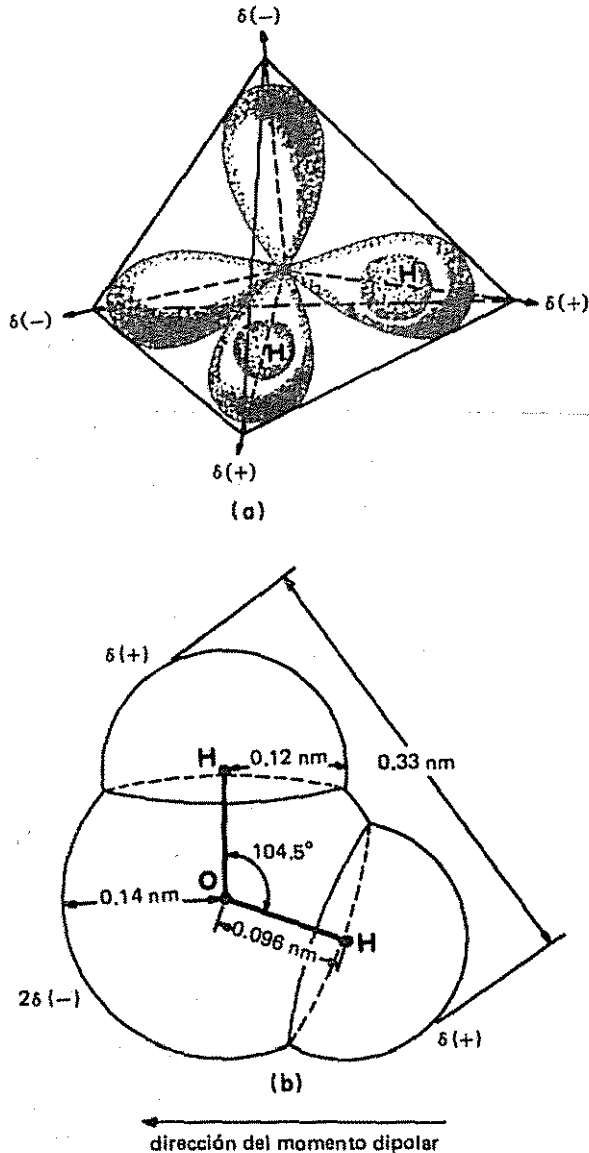


Figura 1.1 Representación esquemática de la molécula de agua: (a) estructura tetraédrica formada por las órbitas *sp*<sup>3</sup> del oxígeno, y (b) dimensiones de la molécula de agua.<sup>9</sup>

elemento tiene un par de electrones libres considerados como dos fuerzas separadas, que junto con los dos enlaces covalentes, establece una molécula con forma de tetraedro (Fig. 1.1).

Mediante diversos estudios de espectroscopia, de difracción de rayos X, de resonancia magnética nuclear, de difracción de neutrones, de infrarrojo y de radiactividad, se han determinado las dimensiones, así como algunas características de la molécula de agua; por ejemplo, en la figura 1.1 se observa que los radios de Van der Waals del hidrógeno y del oxígeno son de 0.12 nm (1.2 Å) y 0.14 nm, respectivamente, que la longitud del enlace covalente es de 0.096 y que el ángulo formado es de  $104.15^\circ$ .

En el agua existe una diferencia de electronegatividades que se deben precisamente a que el oxígeno tiene un gran poder de atracción por los electrones de los dos hidrógenos, lo que ocasiona que éstos desarrollen una carga parcial positiva  $\delta(+)$ , y el átomo de oxígeno una carga parcial doble negativa  $2\delta(-)$ ; esto hace que se produzca un momento dipolar muy fuerte cuya dirección se observa en la figura 1.1. Es decir, esta molécula no tiene una carga determinada, pero sí un dipolo eléctrico potente que le permite crear puentes de hidrógeno estables con otras iguales o diferentes, pero de naturaleza polar.

El puente de hidrógeno es el resultado de una atracción electrostática y se produce cuando dos átomos cargados negativamente se unen mediante uno de hidrógeno, de tal manera que solamente pueden participar los elementos más electronegativos, como es el caso del nitrógeno, el flúor y el oxígeno (Fig. 1.2). No es propiamente un enlace químico, sino solamente una fuerza de unión electrostática entre átomos provenientes de compuestos polares. Es muy débil (20 kJ/mol o 4.7 kcal/mol, aproximadamente), comparado con el enlace covalente (420 kJ/mol o 100 kcal/mol); sin embargo, como todas las moléculas de agua tienen la capacidad de establecerlo en un determinado momento, en conjunto representan una gran fuerza.

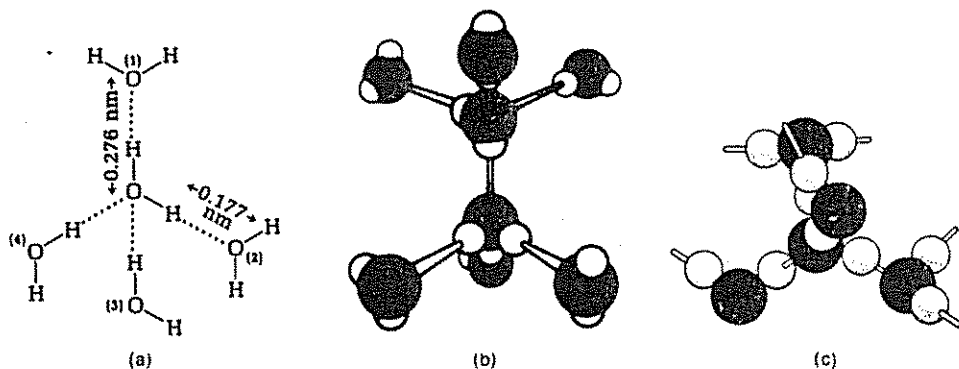


Figura 1.2 Puentes de hidrógeno entre moléculas de agua: (a) las moléculas 1 y 2 y la molécula central se hallan en el plano del papel; la molécula 3 se encuentra por encima de él, y la molécula 4 detrás del plano;<sup>29</sup> (b) interacción de moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno, y (c) los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua producen una estructura tetraédrica.

Debido a sus cargas parciales, cada molécula de agua tiene dos sitios que actúan como receptores y dos como donadores de electrones, por lo que la interacción de ellas puede crear estructuras tridimensionales estables, responsables de sus propiedades físicas tan peculiares que más adelante veremos.

Cabe indicar que los puentes de hidrógeno no sólo se inducen en el agua, sino con

cualquier sustancia que tenga características polares, como son las proteínas y los hidratos de carbono, con sus diversos grupos hidrófilos (Fig. 1.3). Mediante este mecanismo, como revisaremos en otros capítulos, los polímeros y algunos compuestos de bajo peso molecular retienen agua y le confieren a los alimentos propiedades reológicas muy particulares. Las temperaturas bajas los favorecen mientras que las altas los inhiben; se considera que en el hielo 100% de las moléculas establecen puentes de hidrógeno, y que en el vapor este porcentaje es de cero.

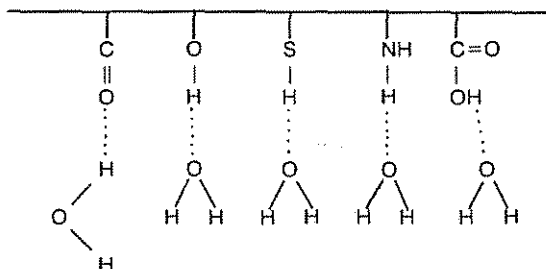


Figura 1.3 Formación de puentes de hidrógeno con diversos grupos funcionales de los hidratos de carbono y de las proteínas.

Las funciones biológicas del hombre se efectúan normalmente en un intervalo muy corto de temperatura, alrededor de  $37^{\circ}\text{C}$ , que es la del cuerpo humano; debe existir, pues, alguna relación entre la estructura del agua en estas condiciones y la facilidad para que se lleven a cabo las reacciones que sustentan la vida. Cabe mencionar que a  $37^{\circ}\text{C}$ , el agua establece de 35 a 47% de puentes de hidrógeno.

Resulta muy interesante comparar algunas propiedades físicas del agua con las de los hidruros de los elementos del mismo grupo de la tabla periódica a la que pertenece el oxígeno (véase el cuadro 1.3). Se sabe que a medida que se reduce el peso molecular del hidruro, las temperaturas de fusión y de ebullición disminuyen proporcionalmente; esta situación no se da en el agua, que aun teniendo el menor peso molecular, presenta valores de estas dos constantes muy superiores a los del resto del grupo. Si se siguiera una relación matemática de acuerdo con los pesos moleculares, el agua tendría que fundir a  $-150^{\circ}\text{C}$  y hervir a  $-80^{\circ}\text{C}$ , por lo que en las condiciones ambientales normales debería ser un gas.

CUADRO 1.3 Propiedades de los hidruros de los elementos del grupo del oxígeno

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
Peso molecular	18	34	81	130
Temp. de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	0	- 86	- 64	- 57
Temp. de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	- 61	- 42	- 2
Intervalo en estado líquido ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	25	22	55

Por otra parte, de los cuatro hidruros, el de oxígeno es el único que se encuentra en estado líquido a las temperaturas más comunes en nuestra vida ( $15$  a  $40^{\circ}\text{C}$ ) y en un intervalo mucho más amplio que el del resto de ellos.

Estas propiedades anómalas del agua se deben a la gran fuerza de atracción que se establece entre sus moléculas por medio de los puentes de hidrógeno que producen una cohesión interna muy importante; por esta razón permanece líquida en condiciones en que debería existir como gas.

Además, tiene otras características peculiares como es el alto valor de su calor específico (4.184 kJ/kg °K o 1.0 cal/g °C, a 20 °C), que es uno de los más elevados entre un gran número de sustancias; cuando se suministra energía térmica a los líquidos en los que no existen puentes de hidrógeno, la cinética de las moléculas aumenta, y por tanto, la temperatura; en el caso del agua, parte de esta energía se usa principalmente para romper dichas uniones, de allí que se requiera una mayor cantidad de calor para incrementar la temperatura. Esto es importante en la regulación de la temperatura del cuerpo humano, ya que el alto calor específico provoca que el agua absorba el calor cuando hay cambios bruscos en la temperatura externa sin afectar la interna. En forma semejante, también hace que los mares y los océanos actúen como reguladores térmicos de nuestro planeta.

Otra propiedad interesante es el calor de vaporización, que es una medida directa de la cantidad de energía requerida para romper las fuerzas atractivas en el seno de un líquido, de tal manera que las moléculas, en forma individual, puedan escapar de la fase líquida y pasar a la gaseosa. Para el agua el calor de vaporización a 100 °C es de 538.7 cal/g (40.63 kJ/mol o 9.70 kcal/mol), muy superior al de muchos compuestos similares, y que indica el alto grado de interacción de sus moléculas; a manera de comparación y para entender mejor este valor, cabe señalar que el metanol, el etanol, la acetona y el cloroformo (todos disolventes orgánicos comunes), presentan calores de vaporización de 263, 205, 125 y 59 cal/g, respectivamente.

En otras palabras, lo que esto indica es que se necesita mucha energía para vaporizar poca agua o que la vaporización de pequeñas cantidades de agua es suficiente para sustraer mucho calor. Esto explica por qué la vaporización del sudor es responsable de la mayor parte del calor perdido por un organismo.

Por otra parte, debido a su elevado momento eléctrico dipolar, el agua es el disolvente universal, con una infinidad de aplicaciones y usos. En la naturaleza existe un gran número de disoluciones, como son los océanos, los mares, los lagos, los ríos, etc., al igual que los alimentos, el plasma sanguíneo y la orina, que desempeñan un papel muy importante en la vida de este planeta. Muchas sales, e infinidad de compuestos iónicos, no iónicos, etc., sólo se solubilizan en agua y nunca en disolventes apolares (cloroformo, benceno, etc.) o en grasas.

Los cristales de algunas sales, como el cloruro de sodio, permanecen estables por las fuertes atracciones electrostáticas entre sus iones cargados positiva y negativamente; mientras más estable sea la sal, más energía se requiere para separarlos. Las moléculas de agua son capaces de disolver el NaCl debido a la intensa fuerza que se crea entre su dipolo y los iones sodio y cloro, que provoca que se produzcan  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  altamente hidratados; dicha interrelación es más intensa que la tendencia a la unión de los dos iones para restablecer la sal.

En general, al disolver una sal se crean iones positivos y negativos rodeados de moléculas de agua, e integran especies muy estables cuyo grado de hidratación depende de la intensidad de carga del ion; a ésta también se la conoce con el nombre de poder polarizante, y es igual a la carga total del ion, dividida entre el radio iónico. Para una misma carga, la retención de agua es mayor en los iones pequeños que en los grandes; se puede comprobar que la hidratación del  $\text{K}^+$  es menor que la del  $\text{Na}^+$ , ya que el radio del primero es mayor y consecuentemente su densidad de carga es menor.

El agua es un buen disolvente debido a su alta constante dieléctrica, D, que por



definición es una medida de la tendencia del disolvente a oponerse a las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones con carga opuesta:

$$F = \frac{e_1 e_2}{Dr^2}$$

donde  $F$  es la fuerza de atracción entre dos iones de carga opuesta  $e_1$  y  $e_2$ , y  $r$  es la distancia entre ellos. El cuadro 1.4 muestra que la constante dieléctrica del agua es muy alta comparada con la de otros disolventes e indica que por ejemplo la fuerza de atracción entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en este disolvente es aproximadamente 1/40 de la fuerza entre esos mismos iones en benceno; por lo tanto, el agua favorece la disolución de la sal pues evita que sus componentes se unan nuevamente, y el benceno facilita su asociación.

CUADRO 1.4 Constante dieléctrica ( $D$ ) de algunos líquidos a  $20^\circ\text{C}$

Agua	80.0
Metanol	33.0
Etanol	24.0
Acetona	21.4
Benceno	2.3
Hexano	1.9

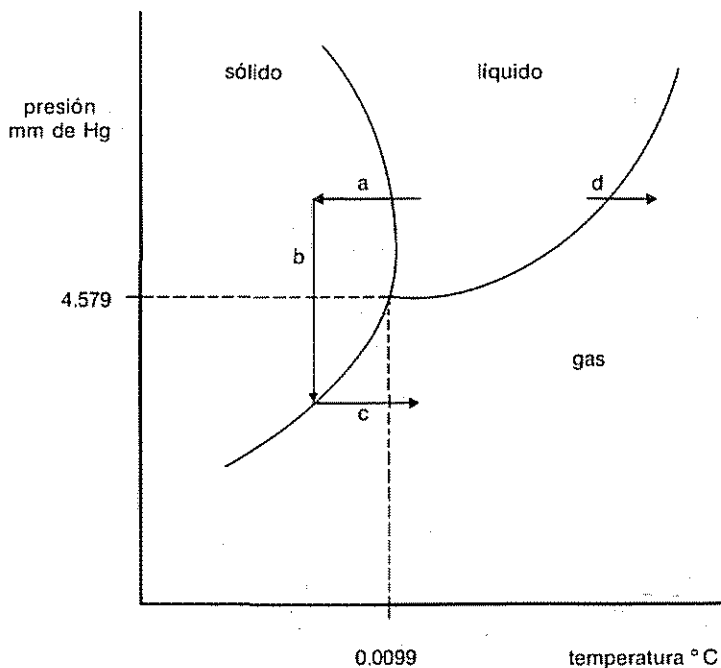
El agua también disuelve diversas sustancias no iónicas pero con carácter polar, como azúcares, alcoholes, aldehídos, cetonas, aminoácidos y otros; muchos compuestos polares tienen grupos carbonilos, aminos, hidroxilos o carboxilos que pueden fácilmente interactuar con ella por medio de puentes de hidrógeno. Este mecanismo es el mismo que opera cuando se establecen dispersiones acuosas de polisacáridos, proteínas y otros polímeros, los cuales no producen soluciones verdaderas, sino suspensiones coloidales estabilizadas en el agua con dichas uniones (Fig. 1.3).

Cabe indicar que la disolución se efectúa cuando la concentración del agua es muy superior a la del soluto; sin embargo, cuando ésta es baja, las sustancias no se disuelven, solamente se hidratan, y forman fluidos muy viscosos o incluso geles, en los que el agua queda retenida también por puentes de hidrógeno.

#### 1.4 ESTADOS FÍSICOS DEL AGUA

Como se indicó más arriba, de acuerdo con la cantidad y la duración de los puentes de hidrógeno que contenga, el agua puede presentar los tres estados físicos conocidos: gas, líquido y sólido. A una atmósfera de presión, estas formas están en función exclusivamente de la temperatura, por lo que  $\leq 0^\circ\text{C}$  se presenta como hielo y a  $\geq 100^\circ\text{C}$ , como vapor; sin embargo, a una presión de 610.4 kPa o 4.579 mm de mercurio y a  $0.0099^\circ\text{C}$  (el llamado punto triple), se considera que dichos estados físicos se encuentran conjuntamente en equilibrio, como lo muestra la figura 1.4.

Las conversiones de un estado a otro se pueden llevar a cabo modificando la presión y la temperatura, aunque en la mayoría de los casos se produce a presión atmosférica constante. Por ejemplo, la evaporación sucede por la ruta d de la figura 1.4 y ocurre en la deshidratación por métodos convencionales, como son el secado con charolas, por aspersión, en tambor rotatorio, etc.; debido al alto valor del calor de vaporización del agua



**Figura 1.4** Diagrama de fases del agua: la ruta a-b-c muestra el proceso de liofilización, y la línea d es la evaporación en la deshidratación tradicional.

en estos sistemas se requiere de una gran cantidad de energía, lo que ocasiona que algunos grupos hidrófilos hidratados de las proteínas y de los hidratos de carbono se deterioren térmicamente y pierdan su capacidad de rehidratación. Por esta razón, muchos de los productos secados con estos procedimientos no son muy solubles y requieren de agua caliente o de una agitación violenta para disolverlos.

Otro método de deshidratación es el de la liofilización, en el que el agua se elimina por sublimación (conversión de sólido a gas sin pasar por líquido) y no por evaporación, como en el caso anterior; este sistema se representa en la figura 1.4 por medio de la ruta a-b-c; el primer paso consiste en la congelación (a) del producto, seguido de una reducción de la presión por debajo del punto triple (b) y, finalmente, la aplicación de una pequeña cantidad de calor, pero suficiente para llevar a cabo la sublimación (c). Debido a que se emplean temperaturas muy bajas (generalmente  $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ), el alimento no sufre daños térmicos y consecuentemente los grupos hidrófilos que retienen agua no se ven afectados; la rehidratación de los liofilizados es muy fácil, y con ella se obtienen alimentos con propiedades sensoriales (aroma, textura, sabor, etc.) muy semejantes a las de las materias primas. Debido al elevado costo del equipo y a la operación, este sistema se emplea poco en la industria alimentaria, pero en la farmacéutica sí está difundido.

Todas las moléculas de agua líquida a  $0^{\circ}\text{C}$  están formando puentes de hidrógeno con un promedio de otras 3.6 moléculas de su misma especie, creando así una estructura

muy dinámica en la que estas uniones tienen una vida media de  $10^{-11}$  segundos. La figura 1.2 muestra estas interacciones y la consecuente integración de la estructura tridimensional.

Actualmente existen varios modelos para explicar dicha estructura, pero en todos ellos se incluyen los puentes de hidrógeno como requerimiento básico; éstos se han dividido en: *a) continuo*, también llamado uniforme y *b) de agregación*.<sup>7,11,12</sup> El primero considera que estas uniones están uniformemente distribuidas en todas las moléculas de agua formando una red continua. El segundo modelo supone que hay agua agregada no cristalina dispersa en un sistema de agua monomérica cuyas moléculas no están unidas; existen cuatro tipos de agregados a base de agua, con uno, dos, tres y cuatro puentes de hidrógeno, que están en equilibrio con el agua monomérica; como la concentración de cada una de estas fracciones está en función de la temperatura, conforme ésta se incrementa desaparece la organización molecular. Continuamente se forman y se destruyen los agregados mediante un fenómeno de intercambio de los monómeros y los polímeros; con este modelo se explica el hecho de que el agua se puede sobreenfriar antes de su congelamiento y cristalización.

Por su parte, el hielo es una estructura simétrica de moléculas de agua unidas integralmente por medio de puentes de hidrógeno; cada átomo de oxígeno y de hidrógeno se encuentra rodeado por otros similares a una distancia de 2.76 Å, con un ángulo de  $109.5^\circ$ , que es muy cercano al del dipolo de la molécula de agua ( $104.5^\circ$ ), y que evitan las tensiones en la estructura. Los oxígenos interaccionan de tal manera que generan planos paralelos de agua como los que se muestran en la figura 1.5 y que hacen que el hielo adquiera un arreglo hexagonal simétrico en donde cada vértice está representado por un átomo de oxígeno.

En términos generales se puede considerar que el congelamiento se produce por un mayor ordenamiento de las moléculas y trae consigo una reducción de la entropía del sistema líquido. Por otra parte, el descongelamiento se lleva a cabo por la destrucción de los cristales para producir una estructura más densa y una pequeña cantidad de agua libre. La mayor densidad se logra a  $3.98^\circ\text{C}$  y a medida que aumenta la temperatura la cantidad

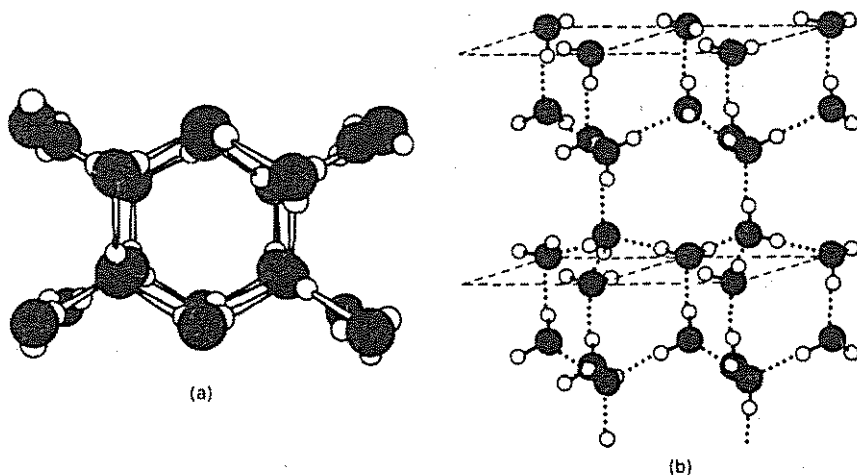


Figura 1.5 (a) estructura hexagonal de los cristales de hielo formados mediante puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, y (b) planos paralelos de las moléculas de hielo.

de la fase líquida se incrementa. Por medio de los valores de su calor de fusión se ha estimado que, cuando el hielo se derrite y produce agua líquida a 0°C, sólo se rompen 10% de los puentes de hidrógeno.

Una diferencia muy importante entre el agua y el hielo es su conductividad térmica: el hielo es más conductor ya que tiene un valor de 2240 J/m seg °K (5.3 cal/cm seg °C), que es cuatro veces el del agua.

## 1.5 EFECTO DE LOS SOLUTOS EN EL AGUA

La presencia de solutos de los tipos iónico, no iónico polar y apolar causa cambios muy importantes en la estructura del agua que se reflejan en sus propiedades físicas; estos efectos se aprecian en las llamadas propiedades coligativas como son la depresión de la temperatura de congelamiento y el aumento de la de ebullición, la reducción de la presión de vapor, y la modificación de la presión osmótica, que dependen de las sustancias de bajo peso molecular que se encuentran en solución.

El estudio de las disoluciones acuosas se ha basado en las ecuaciones de los modelos termodinámicos para soluciones ideales, como la ley de Raoult; sin embargo, los sistemas reales sólo se asemejan a los ideales en concentraciones muy bajas. Por esta razón, para corregir esta desviación es común emplear un coeficiente de actividad.

En el caso de una solución ideal, la depresión de la temperatura de congelamiento del agua es proporcional a la concentración del soluto:

$$\Delta t = \frac{K n}{p}$$

donde:

$\Delta t$  = depresión de la temperatura de congelamiento;

$K$  = constante que depende del disolvente =  $\frac{RT}{L}$  ( $K = 1\ 858$  para el agua)

$n$  = número de moles de soluto

$p$  = peso del disolvente

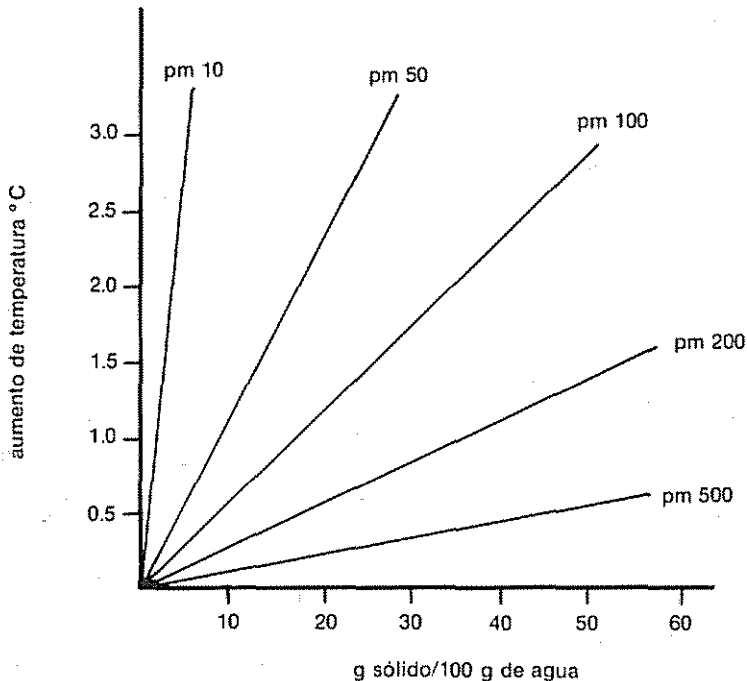
$R$  = constante universal de los gases

$T$  = temperatura absoluta de congelación del disolvente

$L$  = calor latente de fusión del disolvente.

De esta fórmula se deduce que para una misma cantidad de una sustancia, la de menor peso molecular provocará una mayor reducción puesto que moles es igual a gramos dividido entre el peso molecular. En la literatura existe información sobre el abatimiento en la leche descremada (pm 333 a 356), el jugo de uva (pm 164 a 167) y el jugo de jitomate (pm 196 a 203);<sup>5</sup> al revisar la composición de estos productos, se puede deducir que, en el caso de la leche, la lactosa (pm 342.30) es la que más influye, y en los otros dos jugos son la glucosa (pm 180.16) y otras moléculas pequeñas.

En términos generales, una mol de una sustancia disuelta en 1000 g de agua produce una reducción de 1.86°C en la temperatura de congelamiento y un incremento de 0.4°C en la de ebullición; el aumento de la temperatura a la que normalmente hierve un líquido es directamente proporcional a la concentración del soluto añadido e inversamente proporcional al peso molecular del mismo (Fig. 1.6).



**Figura 1.6** Influencia del peso molecular del soluto en el aumento de la temperatura de ebullición del agua.

La medición de la depresión de la temperatura de congelamiento se usa como control de calidad en la industria de la leche, ya que ésta lleva disueltas diversas sustancias de bajo peso molecular, como lactosa y algunas sales, en una concentración constante que hace que este producto congele en un intervalo muy cerrado y a alrededor de  $-0.54^{\circ}\text{C}$ ; la determinación se efectúa en el crioscopio y se hace rutinariamente para cuantificar posibles adulteraciones, como se explica con más detalle en el capítulo 12.

Además de reducir la temperatura de congelamiento, los solutos producen también un efecto en la presión de vapor y por lo tanto en la actividad acuosa; este hecho se ha aprovechado para relacionar ambos parámetros en soluciones acuosas binarias, de tal forma que dicho punto de congelamiento proporciona el valor de la actividad acuosa con mucha exactitud.<sup>4,10</sup>

Las propiedades coligativas se deben a que cada tipo de soluto, al interferir en los puentes de hidrógeno, interrumpe y altera la estructura tridimensional del agua, como ocurre con los iones sodio y cloro cuando se hidratan; esta acción es una función de la densidad de carga de los compuestos añadidos. Además, los grupos no iónicos polares como hidroxilos, carbonilos, enlaces peptídicos y otros similares, pueden participar en la creación de estas uniones, modificando las interrelaciones de las moléculas del disolvente; las que tienen un momento dipolar muy grande, como la tirosina y la fenilalanina, inhiben la formación y la estabilización de dichas estructuras acuosas.

Por lo contrario, los solutos no polares, como hidrocarburos, ácidos grasos, algunos aminoácidos, proteínas, etc., favorecen las organizaciones estables del tipo de los clatratos; los solutos se localizan en los espacios vacíos, obligando a las moléculas de agua a interactuar más fuertemente y a ordenarse.

Las macromoléculas de todos los sistemas biológicos tienen la capacidad de relacionarse con este disolvente de distinta manera, induciéndole una serie de modificaciones en su estructura y en sus propiedades físicas; el grado y el tipo de alteración dependen del balance y de la intensidad de las fuerzas polares y no polares que se encuentran en los polímeros. Debido a la gran importancia que tienen las interacciones de los hidratos de carbono, las proteínas y el agua, éstas se estudian con más detalle en capítulos posteriores.

## 1.6 DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LOS ALIMENTOS

En los tejidos animal y vegetal el agua no está uniformemente distribuida debido a los complejos hidratados que se establecen con proteínas, hidratos de carbono, lípidos y otros constituyentes. En general, el contenido de humedad de un alimento se refiere a toda el agua en forma global, sin considerar que en la mayoría de los productos existen zonas o regiones microscópicas que debido a una alta acumulación de lípidos no permiten su presencia y la obligan a distribuirse en forma heterogénea. El citoplasma de las células presenta un alto porcentaje de proteínas capaces de retener más agua que los organelos que carecen de macromoléculas hidrófilas semejantes; para tener un sistema estable, los diferentes componentes de los alimentos deben encontrarse en equilibrio entre sí respecto al potencial químico, la presión osmótica y la presión de vapor de agua que desarrollen.

Esta situación hace que existan diferentes estados energéticos y de comportamiento fisicoquímico de las moléculas de este disolvente. Es decir, no toda el agua de un producto tiene las mismas propiedades, y esto se puede comprobar fácilmente por las diversas temperaturas de congelamiento que se llegan a observar; generalmente un alimento se congela a  $-20^{\circ}\text{C}$ , pero aun en estas condiciones una fracción del agua permanece líquida y requiere de temperaturas más bajas, por ejemplo  $-40^{\circ}\text{C}$ , para que solidifique. En el cuadro 1.5 se observa claramente que para el caso de las leches descremadas y concentradas, una porción de su agua no congela a  $-24^{\circ}\text{C}$  por la presencia de algunos sólidos en solución que contienen en estas condiciones.

Este tipo de consideraciones ha llevado a que tradicionalmente se empleen términos como "agua ligada" y "agua libre", para referirse a la forma y el estado energético que dicho líquido guarda en un alimento. Aunque en realidad no hay una definición precisa para cada una de estas fracciones, se considera que el agua ligada es aquella porción que no congela en las condiciones normales de congelamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$ ; su determinación se puede efectuar mediante el análisis térmico-diferencial, por resonancia magnética nuclear, etc., pero cada método da una cantidad diferente. Por otra parte, el agua libre es la que se volatiliza fácilmente, se pierde en el calentamiento, se congela primero y es la principal responsable de la actividad acuosa.

En la actualidad muchos autores prefieren usar los términos "agua congelable", en lugar de libre, y "agua no congelable" para la ligada. La relación de concentraciones entre la primera y la segunda se incrementa en la medida en que el producto tenga más agua; en los deshidratados, dicha relación se reduce considerablemente. Debido a que la cantidad de cada una de ellas varía con el tipo de alimentos, no se puede generalizar.

Para entender mejor estos conceptos, considérese una molécula de almidón completamente seca con un gran número de hidroxilos libres capaces de retener agua por medio de puentes de hidrógeno; si se cubriera con una sola capa del disolvente, se necesitaría 0.11 g

CUADRO 1.5 Agua no congelable y su contenido de sólidos

( $^{\circ}\text{C}$ )	Leche descremada (9.3% sólidos)		Leche descremada concentrada (26% sólidos)	
	Agua no congelable (%)	Sólidos en solución (%)	Agua no congelable (%)	Sólidos en solución (%)
- 24	4.0	72.0	12.0	74.5
- 20	4.5	69.5	14.0	71.5
- 16	5.0	67.1	15.5	69.4
- 12	5.5	65.2	19.0	64.8
- 8	7.5	57.8	26.0	57.5
- 4	12.5	45.1	47.0	42.8
- 2	25.0	29.0	80.0	30.5

de  $\text{H}_2\text{O}$  por gramo de sólido, cantidad que corresponde a la llamada capa monomolecular BET (Brunawer, Emmett y Teller) y que es diferente para cada alimento: para la gelatina, la lactosa amorfa y la leche en polvo es de 0.11, 0.06 y 0.03 g/g de sólido, respectivamente. Dicha cantidad está fuertemente unida al sólido y su fugacidad es baja; en consecuencia, su presión de vapor es reducida, al igual que la actividad acuosa que generan (0.2 a 0.4).

Si a esta molécula de almidón parcialmente hidratada se le siguiera añadiendo agua, se formarían otras capas de este líquido, pero ya no directamente sobre la superficie del sólido sino encima de la capa monomolecular BET; dentro de este esquema, el agua más interna se considera como ligada (que corresponde de 0.3 a 0.5 g/g de sólido), mientras que la más externa es la libre.

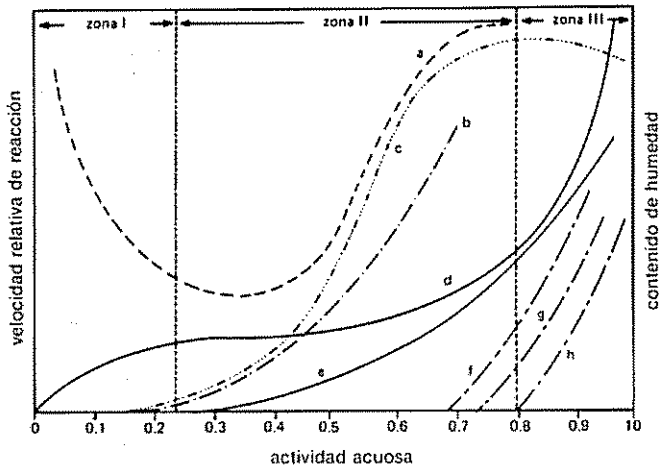
Estrictamente hablando, no existe ninguno de estos tipos de agua, ya que aun la más fuertemente ligada, que incluye a la capa BET, tiene cierta movilidad puesto que ejerce una presión de vapor mensurable; de igual forma, no hay agua completamente libre debido a que también está unida a otras moléculas de su misma especie o con otros constituyentes que la estabilizan y retienen en la estructura tridimensional del alimento; no es libre puesto que no se libera del alimento (vg. frutas y hortalizas) cuando se somete a esfuerzos mecánicos ligeros.

Por esta razón, aunque dichos términos deben aplicarse con ciertas precauciones, se siguen empleando debido a que simplifican considerablemente la situación real.

Para efectos estrictamente didácticos se ha elaborado la figura 1.7, en la que se delinean tres zonas hipotéticas que ubican el agua en un producto; la que integra la zona III se considera libre; se encuentra en macrocapilares; forma parte de las soluciones que disuelven las sustancias de bajo peso molecular; es la más abundante y fácil de congelar y evaporar, y su eliminación reduce la actividad acuosa,  $a_w$ , a 0.8.

En la zona II el agua se localiza en diferentes capas más estructuradas y en microcapilares; es más difícil de quitar que la anterior, pero al lograrlo se obtienen valores de  $a_w$  de aproximadamente 0.3.

Finalmente, el agua en la zona I representa la capa monomolecular BET, y es la más difícil de eliminar en los procesos térmicos comerciales de secado; en algunos casos se puede reducir parcialmente en la deshidratación, pero esto no es recomendable, ya que, además de que se requeriría mucha energía para ello y se podría dañar el alimento,



**Figura 1.7** Cambios que ocurren en los alimentos en función de la actividad acuosa a 20 °C: a, oxidación de lípidos; b reacciones hidrolíticas; c, oscurecimiento no enzimático; d, isoterma del contenido de humedad; e, actividad enzimática; f, crecimiento de hongos; g, crecimiento de levaduras, y h, crecimiento de bacterias.

su presencia ejerce un efecto protector, sobre todo contra las reacciones de oxidación de lípidos porque actúa como barrera del oxígeno.

## 1.7 ACTIVIDAD ACUOSA

Del agua contenida en un alimento dependen las propiedades reológicas y de textura de éste, pero también es responsable en gran medida de las reacciones químicas, enzimáticas y microbiológicas, que son las tres principales causas del deterioro de un producto. Como se describió más arriba para efectos de simplificación, el agua se dividió en libre y en ligada; la primera sería la única disponible para el crecimiento de los microorganismos o para intervenir en las transformaciones hidrolíticas, químicas, enzimáticas, etc., puesto que la segunda está unida a la superficie sólida y no puede intervenir en estos procesos. Es decir, bajo este esquema sólo una parte del agua es capaz de propiciar estos cambios.

Para medir dicha fracción se acuñó el término "actividad acuosa", que se viene empleando desde 1953<sup>17,28</sup> y que representa el grado de interacción del agua con los demás constituyentes, o la porción que está disponible en un producto para sustentar las reacciones ya mencionadas. Con base en este valor se puede predecir la estabilidad de un alimento.

Este término puede expresarse de la siguiente manera:

$$a_w = \frac{f}{f^o} = \frac{P}{P_o} = \frac{HR}{100} = \frac{Ma}{Ma + Ms} \quad (1)$$



donde:

- $f$  = fugacidad en un determinado estado a temperatura  $T$   
 $f^\circ$  = fugacidad en un estado estándar a  $T$   
 $HR$  = humedad relativa  
 $P$  = presión de vapor del agua del alimento a  $T$   
 $P_o$  = presión de vapor del agua pura a  $T$   
 $M_s$  = moles de soluto (g/pm)  
 $M_a$  = moles de agua (g/18)

La fugacidad es una medida de la tendencia de una sustancia a escaparse; en virtud de que el vapor de agua se comporta aproximadamente como un gas ideal, se puede emplear la presión de vapor en lugar de la fugacidad. La escala de medición de este parámetro es de cero (un producto absolutamente seco) a uno (agua pura), mientras que para la humedad relativa es de 0 a 100%.

La actividad acuosa es una propiedad intrínseca y se relaciona con el contenido de humedad por medio de las curvas o isotermas de adsorción y desorción (Fig. 1.8); por esta razón, es muy importante no confundir la actividad acuosa con el contenido de agua ya que la relación no es lineal. Para entender mejor esto, considérese un material orgánico hidratado y almacenado a una temperatura constante en una cámara cerrada; al cabo de algún tiempo, su presión de vapor correspondiente provocará que haya transferencia de moléculas de agua y la cámara adquirirá una humedad relativa constante que estará en equilibrio con el contenido de agua del material; es decir, no hay movimiento de humedad en ningún sentido.

Dicha humedad estará en función del grado de interacción de los solutos con el agua y se refleja en la facilidad de ésta para escapar del alimento. En este experimento se tendría un par de valores, de humedad relativa vs. contenido de agua, a una temperatura determinada; si esto se repite muchas veces con diferentes contenidos de humedad, y los resultados se grafican, se obtendría la isoterma de desorción (deshidratación del sólido).<sup>41</sup>

Por lo contrario, si ahora se parte de un producto seco y se somete a atmósferas de humedad relativa elevadas, se observará una transferencia de masa del gas al sólido hasta

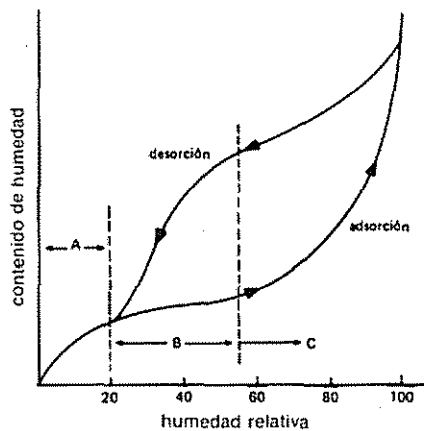
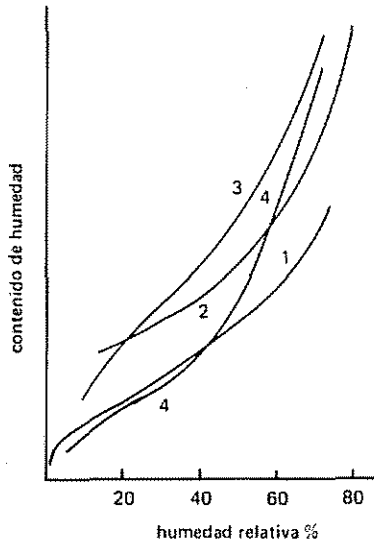


Figura 1.8 Curvas típicas de las isotermas de adsorción y de desorción de los alimentos.



1. Sólidos del huevo, 10 °C      3. Pescado, 30 °C  
2. Carne de res, 10 °C      4. Café, 10 °C

Figura 1.9 Isotermas de adsorción para diferentes alimentos.

llegar a un equilibrio; al repetir este experimento con diferentes humedades, se tendrán nuevamente pares de valores que al graficarse crean la isoterma de adsorción (hidratación del sólido, Fig. 1.9); ambas curvas se representan en la figura 1.8.

Al analizar esta figura, se puede apreciar que para un contenido de humedad constante

CUADRO 1.6 Humedad de equilibrio de algunos alimentos

	Humedad relativa (%)				
	10	30	50	70	90
Pan blanco	0.5	3.1	6.2	11.1	19.0
Galletas	2.1	3.3	5.0	8.3	14.9
Pastas	5.1	8.8	11.7	16.2	22.1
Harinas	2.6	5.3	8.0	12.4	19.1
Almidón	2.2	5.2	7.4	9.2	12.7
Gelatina	0.7	2.8	4.9	7.6	11.4

la actividad acuosa es menor durante la desorción que en la adsorción o que para una  $a_w$  determinada, la humedad es mayor en el secado que en la hidratación. Se observa también que estos procesos opuestos no son reversibles por un camino común, fenómeno que recibe el nombre genérico de histéresis.

Para entender mejor la histéresis, considérese como ejemplo una proteína hidratada que se seca en una atmósfera de humedad relativa de 34% y alcanza el equilibrio a un

contenido de 10% de agua (curva de desorción); por otra parte, si la misma proteína completamente deshidratada se coloca en dicha atmósfera, adsorbe humedad y llega al equilibrio con un contenido de sólo 7% de agua. Esto se debe a que en el secado se propician daños térmicos que alteran los grupos polares (hidroxilos, aminos, carbonilos, etc.) y como dichos grupos ya no están disponibles la capacidad de rehidratación se reduce.

En el cuadro 1.6 se muestra la variación del contenido de humedad de equilibrio de diversos productos al someterlos a distintas atmósferas de humedad relativa; es claro que a medida que aumenta *HR*, lo hace el contenido de agua pero según una relación no lineal.

Las isotermas de adsorción tienen una forma de S alargada que para efectos de estudio se ha dividido en las zonas A, B y C (Fig. 1.8); se observa que los cambios de contenido de humedad tienen una gran influencia en B y menos en A y C. Existen muchos modelos físicos que describen termodinámicamente el fenómeno de adsorción-desorción que se basan en los cambios de entalpía y entropía, que a su vez se relacionan con la humedad de equilibrio, la actividad acuosa y la temperatura.<sup>1</sup>

El valor de  $a_w$  se incrementa cuando se eleva la temperatura puesto que igualmente lo hace la presión de vapor; esto se observa en la figura 1.10 que muestra la tendencia de la mayoría de los alimentos. Pero en el caso de algunas soluciones de sales puras, el efecto de la temperatura es inverso ya que la  $a_w$  disminuye con el aumento de la temperatura.<sup>26</sup> La dependencia de la  $a_w$  en esta variable ha sido motivo de muchos modelos matemáticos; por ejemplo, para la capa monomolecular BET se ha establecido con la ecuación:

$$\ln X_m = \beta + \alpha T.$$

donde:  $X_m$  es el contenido de agua de dicha capa en gramos por 100 gramos de sólido seco,

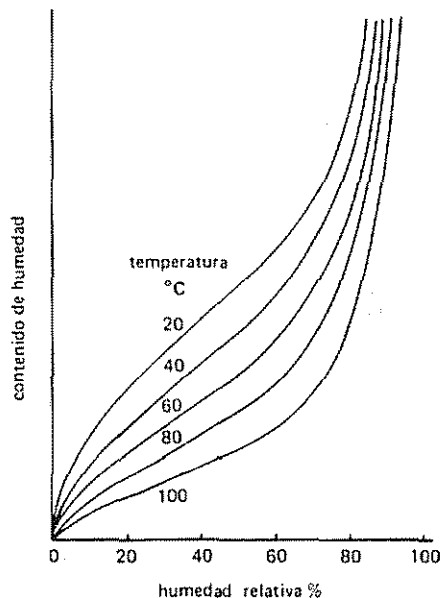


Figura 1.10. Influencia de la temperatura en las isotermas de adsorción.

$T$  la temperatura y a  $\alpha$  y  $\beta$ , constantes.<sup>19,20</sup>

Por otra parte, la  $a_w$  también está en función de los sólidos que contenga un alimento; para tal efecto se han desarrollado diversas relaciones lineales matemáticas; éste es el caso del suero de la leche cuya concentración  $C$  (gramos de sólido por 100 g de agua) es proporcional a la actividad acuosa mediante la ecuación  $a_w = 0.999 - 0.000558 C$ . Para este producto en particular, la lactosa y las sales, y en menor grado las proteínas, son los que determinan los valores de  $a_w$ .<sup>22</sup>

Debido a que las propiedades coligativas (abatimiento de la temperatura de congelamiento y de la presión de vapor) se relacionan con la actividad acuosa, también se han establecido expresiones matemáticas como:

$$a_w = \frac{1}{1 + 0.0097\Delta t}$$

en la que  $\Delta t$  es la reducción de dicha temperatura; esta ecuación se puede aplicar en alimentos congelados en un intervalo de temperatura de 0 a  $-40^\circ\text{C}$ .<sup>6</sup> De hecho, en soluciones acuosas binarias sencillas como leche descremada, bebidas y jugos, se ha calculado la  $a_w$  por medio de dicha depresión del punto de congelamiento.<sup>30</sup>

En la literatura se tiene mucha información sobre la actividad acuosa de un gran número de alimentos en general (cuadro 1.7); las frutas en fresco tienen un valor promedio de 0.983, las hortalizas de 0.985 y la carne de 0.990. Contrariamente a éstos, los productos deshidratados van de aproximadamente 0.4 a 0.6, mientras que los llamados alimentos de humedad intermedia se ubican entre estos dos grupos extremos. Los enlatados también presentan valores elevados, normalmente en el intervalo de 0.950 a 0.984.

## 1.8 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE ADSORCIÓN Y DE DESORCIÓN

Prácticamente la isoterma de adsorción de un producto representa la cinética con la que adsorbe la humedad del medio que la rodea y con la que se hidrata; es muy importante conocer esto ya que, por ejemplo, refleja el comportamiento de la leche deshidratada almacenada en atmósferas húmedas; de manera semejante, la isoterma de desorción equivale al proceso de deshidratación.<sup>25,45</sup> Por estas razones, es muy importante conocer estas curvas, ya que con base en ellas se pueden estructurar sistemas de almacenamiento, secado, rehidratación, etc., y determinar la estabilidad de un gran número de alimentos, tales como granos, frutas, hortalizas, cárnicos, etcétera.

CUADRO 1.7 Actividad acuosa de algunos alimentos

	$a_w$		$a_w$
Frutas	0.97	Pan	0.96
Verduras	0.97	Mermeladas	0.86
Jugos	0.97	Frutas secas	0.80
Huevos	0.97	Miel	0.75
Carne	0.97	Galletas, cereales,	
Queso	0.96	azúcar	0.10

Para su elaboración es preciso calcular el contenido de humedad y la actividad acuosa; para lo primero se utilizan los métodos tradicionales ya conocidos y para la  $a_w$  se pueden emplear diferentes sistemas<sup>35,42</sup> basados en las mediciones manométricas de la presión de vapor, de la temperatura de rocío, el abatimiento del punto de congelamiento, las temperaturas de bulbo húmedo y bulbo seco etc., o con los higrómetros (de cabello o electrónico) equipos que últimamente se han usado mucho.

El empleo de dichos higrómetros resulta muy simple; el alimento se coloca en una cámara cerrada y la determinación se hace en el espacio de cabeza mediante diversos tipos de potenciómetros en los cuales se utilizan compuestos químicos higroscópicos como cloruro de litio, o una resina de intercambio iónico como poliestireno sulfonatado, cuyas conductividades eléctricas cambian con la humedad relativa generada por la muestra. En realidad no hay un método ideal y cada uno tiene sus limitaciones; los higrómetros con sales se ven afectados por polioles, glicerol, aminas, ácido acético, etc., mientras que el del punto de rocío se altera por los gases cuya temperatura de condensación sea mayor que la del agua.

Continuamente se están haciendo modificaciones basadas en los higrómetros comerciales para lograr una mayor exactitud y rapidez en las determinaciones de la actividad acuosa.

En los laboratorios que no cuentan con estos instrumentos, las isotermas de adsorción y de desorción se determinan gravimétricamente; para esto, se colocan muestras del alimento en distintas cámaras cerradas en cuyo interior se generan atmósferas con una humedad relativa conocida y estable.

De esta forma, al alcanzar el equilibrio con la humedad del aire, se determina el contenido de agua del alimento con lo que se obtiene un par de valores que se pueden graficar; la operación se repite con tantas humedades como se considere necesario.

Dichas atmósferas de humedad constante se logran con el empleo de soluciones saturadas de algunas sales que generan *HR* conocidas; por ejemplo, la del NaCl produce *HR* = 75% en el espacio de cabeza del recipiente en que se encuentre; de igual manera, las disoluciones de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, KCl y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, generan *HR* de 43%, 65%, 85% y 97%, respectivamente; es decir, cada compuesto tiene la capacidad de reducir la  $a_w$  de manera diferente.

En la literatura existe mucha información sobre los valores de la *HR* para distintas sales, pero existen discrepancias en algunos de los compuestos.<sup>36</sup>

Con estas consideraciones, cuando se desea obtener la curva de adsorción se utiliza el alimento seco con soluciones salinas de *HR* altas, y cuando se quiere determinar la de desorción, se usa el alimento húmedo con *HR* bajas.

También hay diversos métodos teóricos para llevar a cabo el cálculo de la  $a_w$  para cada solución salina.

Igualmente los valores de las isotermas pueden determinarse con base en ecuaciones matemáticas, como lo es la relación de Clausius Clapeyron con la que se predice la  $a_w$  a cualquier temperatura ( $T$ , °K) cuando se conoce el calor de adsorción-desorción ( $Q_s$ ) a una humedad constante.

$$\ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}} = \frac{Q_s}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

De hecho, se han propuesto más de 75 modelos matemáticos para representar las isotermas de diversos alimentos que se han dividido en cuatro grandes categorías; entre

ellos destacan los representados por las ecuaciones de Langmuir, de BET, de Anderson-Guggenheim, de Chung y de Pfost, de Iglesias y Chirife, de Bradley, de Smith, de Henderson, etcétera.<sup>46</sup>

La cinética de adsorción de los polvos es muy importante, ya que con base en ella se tiene que diseñar el empaque y determinar las condiciones de almacenamiento; aunque cada producto se hidrata de manera diferente, esto se puede modificar con la ayuda de aditivos o manipulando las condiciones de procesamiento que se usan en su elaboración. En un mismo alimento se observan diferentes patrones de adsorción; por ejemplo, la albúmina del huevo se hidrata más rápidamente cuando no contiene la yema, posiblemente porque en ésta existen lípidos que rechazan el agua;<sup>18</sup> la influencia de los hidratos de carbono también desempeña un papel muy importante en este comportamiento.<sup>32</sup>

## 1.9 ACTIVIDAD ACUOSA Y ESTABILIDAD DE LOS ALIMENTOS

Como ya se indicó, la  $a_w$  es la porción de agua disponible de un alimento, que propicia diversos procesos químicos, físicos y microbiológicos, tanto favorables como indeseables. La actividad acuosa, junto con la temperatura, el pH y el oxígeno son los factores que más influyen en la estabilidad de los productos alimenticios; como estudiar la acción de todos ellos en forma conjunta resulta muy complejo, sólo se revisará la  $a_w$  de manera aislada.

En forma resumida, la figura 1.7 muestra la relación que existe entre la actividad acuosa y varias de las reacciones químicas y enzimáticas que ocurren en los alimentos (oscurecimiento, rancidez, etc.), así como el crecimiento de hongos, levaduras y bacterias. Se observa que algunas de estas transformaciones se propician o se inhiben a partir del valor de  $a_w$ . Sin embargo, como los valores allí indicados no se pueden aplicar a todos los alimentos, la figura sólo muestra la tendencia general.

La influencia de la  $a_w$  se ha demostrado en un gran número de trabajos de investigación: en la pérdida de la lisina disponible,<sup>21</sup> en el oscurecimiento no enzimático,<sup>3</sup> en la degradación de vitaminas,<sup>13</sup> en la inactivación del inhibidor de tripsina,<sup>34</sup> en la destrucción de pigmentos,<sup>24</sup> en la producción del aroma de productos cocidos,<sup>17</sup> en las estabilidades de pastas y harinas,<sup>31</sup> y en la de las frutas.<sup>39</sup>

Muchas de las reacciones químicas y enzimáticas se favorecen con el aumento de la  $a_w$ , puesto que el agua propicia la movilidad del sustrato y de los productos y participa en las transformaciones hidrolíticas; además, las enzimas adquieren su actividad catalítica cuando establecen una estructura terciaria gracias a la influencia de este disolvente.

Por ejemplo, la velocidad del oscurecimiento enzimático se incrementa de tres a seis veces al cambiar el valor de la actividad acuosa de 0.33 a 0.65 y hasta tres veces por cada 10° C que suba la temperatura. En general, por cada 0.1 unidades de aumento de  $a_w$  las reacciones y el crecimiento microbiano lo hacen con un incremento que varía de 50 a 100%.<sup>26</sup>

La  $a_w$  tiene una gran influencia en el crecimiento de los microorganismos: los que más agua requieren son las bacterias (>0.91), después las levaduras (>0.88), y finalmente los hongos (>0.80); de todos, las bacterias patógenas son las que necesitan actividades acuosas mayores para su crecimiento, mientras que las levaduras osmófilas se pueden desarrollar en  $a_w$  muy reducidas (cuadro 1.8). Hay que aclarar que, aunque se inhibe su crecimiento, la resistencia térmica de los microorganismos se incrementa cuando se elimina el agua, lo que quiere decir que para destruirlos es mejor el calor húmedo que el calor seco.<sup>29,47</sup>

Según esto, muchos métodos de conservación de alimentos se basan precisamente en la reducción y el control de la actividad acuosa, como es el caso de los productos deshidrata-

CUADRO 1.8 Valores de actividad acuosa mínima para el crecimiento de microorganismos de importancia en alimentos

Organismo	Mínima	Organismo	Mínima
Mayoría de bacterias dañinas	0.91	<i>Salmonella</i>	0.95
Mayoría de levaduras dañinas	0.88	<i>Clostridium botulinum</i>	0.95
Mayoría de hongos dañinos	0.80	<i>Escherichia coli</i>	0.96
Bacteria halófila	0.75	<i>Staphylococcus aureus</i>	0.86
Levadura osmófila	0.60	<i>Bacillus subtilis</i>	0.95

dos y concentrados; además, también se pueden utilizar compuestos altamente hidratables que reducen la actividad acuosa de los productos.

Para entender mejor la acción de los compuestos en la actividad acuosa, considérese la ecuación 1; se observa que el efecto de los moles de soluto es definitivo para reducir la  $a_w$  y que a su vez los compuestos de menor peso molecular son más efectivos para este fin. Si se contará con agua pura,  $M_s = 0$  y por tanto  $a_w = 1.0$ ; si a ésta se le añaden 2 moles o 684 g de sacarosa ( $p_m = 342$ ), la  $a_w = 0.96$  puesto que  $M_a = 55.5$  ( $1000/18$ ). Si fuera almidón, con un peso molecular superior a un millón, se requeriría mucha más cantidad para lograr la misma actividad acuosa. Ahora supóngase que se quiere 1000 g de un producto con  $a_w = 0.90$  y un contenido de agua de 30%; con base en esto se necesitaría 300 g de agua (16.67 moles), y de acuerdo con la ecuación 1 se utilizarían 1.86 moles de soluto para alcanzar la actividad acuosa deseada; si el soluto es sacarosa, se requiere 636 g o 63.6% del producto.

CUADRO 1.9 Molalidad de algunos solutos para diferentes valores de  $a_w$  a 25°C

$a_w$	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Sacarosa	Glicerol	Soluto ideal
0.995	0.150	0.101	0.272	0.277	0.281
0.980	0.607	0.418	1.030	1.110	1.132
0.920	2.310	1.340	3.480	4.440	4.826
0.850	4.030	2.120	5.980	5.570	9.794
0.800	5.150	2.580	9.850	8.470	13.875

Esta relación matemática de la Ley de Raoult sólo se aplica a sistemas muy sencillos de soluciones diluidas y no se puede extrapolar a un alimento con toda la complejidad fisicoquímica que implica; esto se debe, entre otras causas, a que los solutos tienen interacciones y forman complejos con ellos mismos o con otros polímeros, haciendo que no todo esté en solución verdadera; además también influye el estado de dispersión y la estructura capilar del producto. Sin embargo, dicha fórmula es de utilidad para tener una aproximación rápida de la posible actividad acuosa desarrollada con un determinado soluto.

En el cuadro 1.9 se muestra la concentración necesaria de diversos solutos para obtener un valor de  $a_w$ , así como la concentración ideal calculada con la relación de Raoult.

Debido a todo lo anterior y considerando la gran influencia que tiene la actividad

acuosa, en la estabilidad de muchos productos comestibles, en las últimas décadas se han desarrollado los llamados alimentos de humedad intermedia que a continuación se tratan.

## 1.10 ALIMENTOS DE HUMEDAD INTERMEDIA

Existen muchas definiciones de estos productos; por ejemplo,<sup>23</sup> se establece que son aquellos que pueden consumirse como tal sin necesidad de rehidratarlos para su consumo o refrigerarlos para su conservación; también se consideran materiales con un grado de humedad alto que no causan una sensación de sequedad, pero lo suficientemente bajo como para tener una vida de anaquel adecuada. Conforme a los valores de su actividad acuosa, existen algunas discrepancias entre los autores; algunos los ubican entre 0.65 y 0.90, otros entre 0.70 y 0.85 y algunos más entre 0.60 y 0.85, etc. En términos generales, se describen como alimentos con un contenido de agua de 25 a 50% (base húmeda) y con una  $a_w$  de 0.65 a 0.90, pero algunos autores sugieren que se definan como productos con un valor máximo de 0.86, que es suficiente para inhibir bacterias patógenas, como el *Staphylococcus aureus*.<sup>27</sup>

De acuerdo con estos valores de  $a_w$  y revisando el cuadro 1.8 y la figura 1.7, se puede deducir que son productos no aptos para el crecimiento de las bacterias pero sí para los hongos y las levaduras; por esta razón, en su elaboración se añaden aditivos (vg. sorbatos y benzoatos) que controlan e inhiben estos dos grupos de microorganismos.

Además de los alimentos, se conoce que muchos productos y preparaciones comerciales de pigmentos y vitaminas alcanzan su mayor estabilidad cuando se les ajusta su actividad acuosa en el intervalo de los de humedad intermedia.

Existen varios métodos para su elaboración que se basan en procesos de desorción o de adsorción. En el primer caso se encuentran todos los sistemas que implican un mecanismo de eliminación de agua, como ocurre en la concentración; por ejemplo, la leche tiene una  $a_w = 0.97$  que puede reducirse cuando se somete a evaporación, para lograr un derivado concentrado con un contenido mayor de sólidos y una actividad acuosa menor de 0.80 a 0.82; éste lácteo tiene una vida de anaquel mucho mayor que la materia prima de la que se obtuvo. Con este sistema se fabrican mermeladas, dulces, jaleas, sopas y varios productos más.

En el segundo caso se puede acudir a la adición de diversos solutos de bajo peso molecular que tienen la propiedad de reducir la  $a_w$ ; su selección debe hacerse tomando en cuenta varios aspectos como son: solubilidad en agua, vida de anaquel, eficiencia, sabor, compatibilidad con el alimento, pH desarrollado, costo, regulaciones, etc. En realidad no hay muchas sustancias adecuadas para este fin; sin embargo, las más importantes son azúcares (sacarosa, glucosa, fructosa, maltosa y lactosa), sales (cloruros de sodio y de potasio y varios fosfatos), polialcoholes (sorbitol, glicerina, manitol y propilenglicol) y ácidos (fosfórico, cítrico, ascórbico y fumárico). Cada uno de estos grupos se emplea para un cierto tipo de alimentos (vg. los azúcares en productos dulces, etc.) y esto hace que el número de compuestos esté realmente restringido. Además de éstos, hay algunos otros, como los hidrolizados de proteínas de soya, que se han usado últimamente; se ha visto que su adición en una concentración de 3.3 a 4.6% a la carne, tiene un efecto semejante al que produciría 1% de cloruro de sodio; tiene el inconveniente (o la ventaja en algunos casos) de conferir un sabor amargo a los alimentos.<sup>44, 16</sup>

De todos los aminoácidos, la glicina y la alanina son los más efectivos para esta finalidad, pero la segunda no se considera viable por su baja solubilidad; la glicina y el ácido láctico reducen adecuadamente la actividad acuosa, pero tienen el inconveniente de que son muy caros.

En teoría, la reducción de  $a_w$  se puede llevar a cabo con la adición de estos solutos; sin



embargo, hay que considerar que generalmente la cantidad requerida para llegar al valor deseado es muy elevada y esto va en detrimento de la calidad sensorial del alimento; se ha comprobado que para bajar la  $a_w$  de 0.90 a 0.86 se necesita una concentración tal de cloruro de sodio o de sacarosa que el producto se vuelve impalatable.

El tipo de soluto empleado llega incluso a modificar la estabilidad de algunas vitaminas, como se ha comprobado con las diferentes velocidades de destrucción de la tiamina de acuerdo con el compuesto usado para reducir la actividad acuosa.<sup>10</sup>

Cabe indicar que algunas sustancias también tienen paralelamente una acción antimicrobiana y por lo tanto su función es doble en el control de los microorganismos; éste es el caso de varios polietilenglicoles que, al menos en sistemas modelo, inhiben el crecimiento del *Staphylococcus aureus*.<sup>43</sup>

Otro método de fabricar los alimentos de humedad intermedia es mezclando los diferentes constituyentes secos y añadiéndoles agua en la proporción adecuada para que el producto final tenga la actividad acuosa deseada.

Con base en estos conocimientos se han desarrollado muchos productos no tradicionales con buena estabilidad, adecuados para zonas en donde no hay sistemas propios de refrigeración y de conservación; éste es el caso de un sustituto de leche condensada que se fabrica a base de soya, maíz y azúcares.<sup>15</sup>

En resumen, para la elaboración de alimentos de humedad intermedia, hay que seguir tres pasos: a) disminuir la actividad acuosa, b) añadir agentes antimicrobianos de acuerdo con las características del producto y c) adicionar otros agentes químicos para proporcionarle la estabilidad y la calidad sensorial deseadas.

Como ya se mencionó la  $a_w$  es sólo una variable que influye en la vida de anaquel de los alimentos, y como es lógico pensar, si éstos son muy ácidos, la actividad acuosa no tiene tanta importancia; estas mismas consideraciones se pueden aplicar a la temperatura, la fuerza iónica, el potencial de oxidación-reducción, etc. Muchos productos altamente perecederos, como el suero de la leche ( $a_w > 0.96$ ) se pueden conservar durante varios meses gracias al efecto combinado de ajustar la  $a_w$  a 0.92-0.94 y el pH a 5.2-5.4 y a la adición de 0.2% de sorbato de potasio; en estas condiciones se observó una reducción de sólo 20 a 30% de la lisina disponible después de tres meses a 30°C.<sup>22</sup>

El ácido sórbico y el benzoico, y sus correspondientes sorbatos y benzoatos, son los principales agentes antimicóticos para estos productos; sin embargo, se tiene que considerar que el ácido se puede degradar por efecto de las altas temperaturas con una cinética de primer orden, y que se pierde cuando suceden reacciones como las del oscurecimiento no enzimático causado por la lisina.<sup>14</sup> Esto provoca que su efecto protector se reduzca y, por consiguiente, se facilite el crecimiento microbiano.

Actualmente se han desarrollado sistemas analíticos por computadora que simulan la estabilidad de los alimentos de humedad intermedia en diferentes condiciones de temperatura, humedad, etc., en los que se provocan reacciones químicas y diferentes crecimientos microbianos en los alimentos, para después observar el comportamiento del producto.<sup>40</sup>

Finalmente, hay que considerar que al igual que cualquier otro alimento, los de humedad intermedia están sujetos a un intercambio o transferencia de agua con el medio que los rodea. Por esta razón, es muy importante considerar el tipo y el material del envase, así como el embalaje; si el envase es permeable y el producto se almacena en una atmósfera de  $HR$  mayor que la de equilibrio, habrá una migración de agua hacia el interior y la  $a_w$  se incrementará; por lo contrario, si es impermeable no existirá dicha absorción, aunque su actividad acuosa puede aumentar si se incrementa la temperatura (Fig. 1.10). En cualquier caso, el alimento tendrá una  $a_w$  mayor, que probablemente favorecerá el crecimiento de microorganismos que no sean inhibidos por los sorbatos o los benzoatos.

## 1.11 CONGELAMIENTO DE LOS ALIMENTOS

En términos generales, y de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, la reducción de la temperatura de un alimento provoca la inhibición de un gran número de reacciones químicas y enzimáticas, así como la reducción del desarrollo microbiano; sin embargo, en muchos casos aun a temperaturas de refrigeración (0°-15° C) o de congelación (< 0° C), se presentan algunas de estas transformaciones que provocan una alteración indeseable. Esto se debe en gran medida a que los alimentos, por tener disueltas muchas sustancias de bajo peso molecular, como sales y azúcares, presentan zonas ricas en solutos cuya temperatura de congelación se abate considerablemente, de acuerdo con la Ley de Raoult; esto es, cuando un alimento se congela comercialmente, no toda el agua se convierte en hielo, sino que quedan secciones líquidas ricas en solutos.

En el cuadro 1.5 se muestra una relación de la cantidad de agua no congelada en dos productos lácteos en diferentes condiciones de temperatura, así como la cantidad de sólidos disueltos en esa fracción; se observa que a medida que disminuye la temperatura también se reduce la proporción de agua no congelada, aunque aumenta la concentración de dichos sólidos disueltos.

En estos microambientes, la fase no congelable se vuelve diferente al resto de alimento, ya que se modifican diversos parámetros, como el pH, la concentración de reactivos, la fuerza iónica, la viscosidad, el potencial de oxidación-reducción, la solubilidad del oxígeno, la tensión superficial, etc., consecuentemente, en estas condiciones, a pesar de la baja temperatura, pueden ocurrir muchas reacciones químicas tales como la desnaturalización de las proteínas, la oxidación de los lípidos, la hidrólisis de la sacarosa, el oscurecimiento no enzimático, etcétera.

Por otra parte, el hecho de congelar un producto también provoca fuertes modificaciones causadas por el cambio físico del agua. Dependiendo de la temperatura final, el aumento de volumen que ocurre por la conversión de agua líquida en hielo es de 8 a 10%, lo que ocasiona esfuerzos que producen daños mecánicos en las celdas de los tejidos vegetales y animales.

La estabilidad y las propiedades químicas de las macromoléculas dentro de las células de los alimentos dependen de la interacción de sus grupos reactivos con la fase acuosa que los rodea; el congelamiento induce cambios estructurales en el agua haciendo que dichas interacciones se alteren, lo cual puede traer consigo la pérdida de la textura de frutas y hortalizas. La rigidez de los tejidos frescos está determinada por la presión hidrostática dentro de la célula, y es la membrana la que retiene el agua y por lo tanto la que mantiene la frescura de estos productos; los componentes de las membranas son complejos lipoproteínicos formados por enlaces relativamente débiles, como puentes de hidrógeno y uniones hidrófobas, que se alteran con facilidad. Los cambios de temperatura del medio en que se encuentran estas macromoléculas llegan a afectar básicamente las uniones no covalentes, lo que lleva consigo una disociación de dichas lipoproteínas y la pérdida del agua retenida en las células, sobre todo durante el descongelamiento; esto ocasiona que los alimentos pierdan su rigidez y frescura, y que su tejido se vuelva muy suelto y suave.

La velocidad de congelamiento es un factor determinante en la formación y localización de los cristales de hielo; por ejemplo, cuando el congelamiento se hace en menos de 24 horas se producen muchos cristales pequeños en forma de aguja a lo largo de las fibras musculares; por lo contrario, si se efectúa en forma lenta (más de 24 horas) se induce un menor número de cristales, pero de menor tamaño, de tal manera que se puede considerar que cada célula del tejido contiene una sola masa central de hielo. El congelamiento lento es más dañino que el rápido ya que afecta más la membrana celular y además establece

crisales intercelulares que tienen la capacidad de unir las células e integrar grandes agregados.

Cabe indicar que los cristales de hielo en los alimentos no mantienen un tamaño constante durante el almacenamiento a bajas temperaturas, sino que continúan creciendo a expensas de los de menor tamaño, debido a que éstos tienen un área mayor que los grandes, lo cual hace aumentar su presión de vapor, y por lo tanto, las moléculas de agua migran más fácilmente.

## 1.12 EL AGUA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

El agua tiene infinidad de usos y aplicaciones en la industria alimentaria y su consumo aumenta cada día más, de tal manera que las reservas acuíferas están disminuyendo continuamente. Muchos países, preocupados por este problema, así como por la aplicación de técnicas para las aguas residuales, están desarrollando nuevas tecnologías para ayudar a reducir el uso de este líquido.<sup>33</sup>

En muchas ocasiones el agua utilizada en la industria alimentaria puede ser la causa de algunas de las reacciones dañinas que reducen las propiedades sensoriales y el valor nutritivo, por lo que es muy importante tener un control adecuado de su calidad, sobre todo de la que está en contacto directo con los alimentos: debe tener una cuenta microbiana baja y un número reducido de microorganismos lipolíticos y proteolíticos, ya que de otra manera pueden actuar en alimentos ricos en lípidos y proteínas, como son los lácteos.

Los minerales que contiene también ocasionan problemas, como es el caso del hierro que cataliza las reacciones de oxidación de moléculas insaturadas, produciendo una decoloración de los diferentes pigmentos. Asimismo, el cobre también propicia reacciones semejantes y de destrucción de vitaminas, como la C. La reactivación de las enzimas de los alimentos tratados térmicamente se puede acelerar con la presencia de cationes como calcio y magnesio provenientes del agua empleada (ver capítulo 5).

Uno de los problemas técnicos que puede causar el agua dura es la dificultad para el lavado de los equipos con detergentes, ya que el carbonato y el sulfato de calcio que se depositan en las paredes de los intercambiadores de calor, los pasteurizadores, las calderas, etc., ocasionan una reducción en la transferencia de calor.

El empleo de agua con alta dureza (proveniente del carbonato de calcio) en el escaldado de vegetales reduce la absorción de agua y modifica sus características de textura; por otra parte, y en ciertos casos, el agua totalmente carente de cationes también ejerce efectos negativos en estos productos. En el caso de las frutas que contienen pectinas, los iones divalentes producen una mayor rigidez.

Las aguas de pozos profundos contienen muchos bicarbonatos de hierro y manganeso que son solubles e incoloros, pero que al oxidarse en presencia de aire producen precipitados de color amarillo-rojo y gris-negro por la formación de sus respectivos hidróxidos. El betabel tiene una gran cantidad de oxalatos que forman precipitados blancos cuando interaccionan con los iones calcio o magnesio, lo que trae consigo la reducción de la calidad sensorial del producto. Algunas industrias usan diversos fosfatos y otras sales para suavizar el agua antes de utilizarla en el enlatado de frutas y hortalizas.

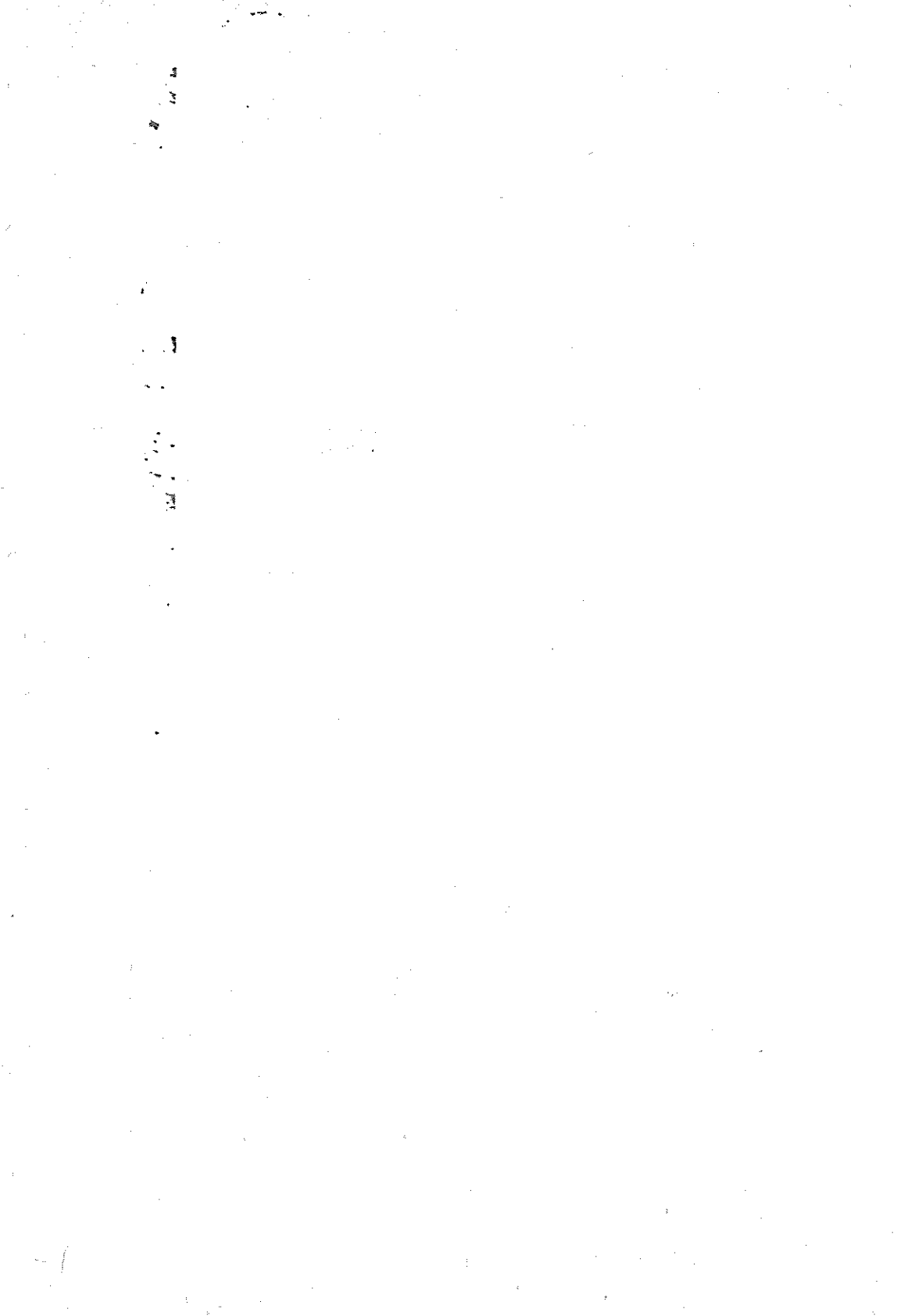
El agua también puede impartir diferentes olores y sabores a los alimentos, algunos de ellos totalmente indeseables. Con la actual contaminación de los mantos acuíferos, muchos agentes químicos de los desechos de las diferentes industrias llegan hasta los alimentos; se puede percibir el hierro en el agua en concentraciones desde 0.04 ppm; el cloro es apreciable a 0.1 ppm; los fenoles en concentraciones de 5 ppm ocasionan un olor

característico que se incrementa considerablemente cuando hay cloro presente, pues se forman clorofenoles de olor muy desagradable que se percibe desde 0.002 ppm.<sup>2</sup> Algunos productos marinos tienen propiedades sensoriales muy peculiares que se deben a diferentes compuestos fenólicos absorbidos por los peces.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. 1986. "Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms", *J. Food Sci.*, 51: 1547.
2. Borgstrom, G. 1976 *Principles of Food Science*. vol. II, Food and Nutrition Press, Westport, Conn.
3. Cerrutti, P., Resnik, S.L., Seldes, A. y Ferro Fontán, C. 1985. "Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: glucose loss, 5-hydroxymethylfurfural accumulation and fluorescence development due to nonenzymatic browning", *J. Food Sci.*, 50: 627.
4. Chen, A.C. y Karmas, E. 1980. "Solute activity effect on water activity", *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 14: 101.
5. Chen, C.S. 1986. "Effective molecular weight of aqueous solutions and liquid foods calculated from the freezing point depression", *J. Food Sci.*, 51: 1537.
6. Chen, C.S. 1987. "Relationship between water activity and freezing point depression of food systems", *J. Food Sci.*, 52: 433.
7. Eisenberg, D. y Kauzmann, W. 1969. *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, Nueva York.
8. Erickson, L.E. 1982. "Recent developments in intermediate moisture foods", *J. Food Prot.*, 45: 484.
9. Fennema, O.R. 1976. "Water and ice", en *Food Chemistry*. Ed. O.R. Fennema, Marcel Dekker, Nueva York.
10. Fernández, B., Mauri, L.M., Resnik, S.L. y Tomio, J.M. 1986. "Effect of adjusting the water activity to 0.95 with different solutes on the kinetics of thiamin loss in a model system", *J. Food Sci.*, 51: 1100.
11. Frank, H.S. y Quist, A.S. 1961. "Pauling's model and the thermodynamic properties of water", *J. Chem. Phys.*, 34: 604.
12. Frank, H.S. 1970. "The structure of ordinary water", *Science*, 169: 635.
13. Furuya, E.M., Warthesen, J.J. y Labuza, T.P. 1984. "Effects of water activity, light intensity and physical structure of food on the kinetics of riboflavin photodegradation", *J. Food Sci.*, 49: 525.
14. Gerschenson, L.N., Almazora, S.M. y Chirife, J. 1986. "Stability of sorbic acid in model food systems of reduced water activity: sugar solutions", *J. Food Sci.*, 51: 1028.
15. Gómez, M.H. y Aguilera, J.M. 1986. "Sweetened extruded corn/soy product as intermediate moisture food", *J. Food Sci.*, 51: 979.
16. Guilbert, S., Clement, O. y Cheftel, J.C. 1981. "Relative efficiency of various  $a_w$ -lowering agents in aqueous solutions and in intermediate moisture foods", *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 14: 245.
17. Hartman, G.J., Scheide, J.D. y Ho, C.T. 1984. "Effect of water activity on the major volatiles produced in a model system approximating cooked meat", *J. Food Sci.*, 49: 607.
18. Iglesias, H.A. y Chirife, J. 1982. *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press, Nueva York.
19. Iglesias, H.A. y Chirife, J. 1984. "Correlation of BET monolayer moisture content in foods with temperature", *J. Food Technol.*, 19: 503.
20. Iglesias, H.A., Chirife, J. y Ferro Fontán, C. 1986. "Temperature dependence of water sorption isotherms of some foods", *J. Food Sci.*, 51: 551.

21. Kaanane, A. y Labuza, T.P. 1985. "Change in available lysine loss reaction rate in fish flour due to an  $a_w$  change induced by a temperature shift", *J. Food Sci.*, 50: 582.
22. Kanterewicz, R.J. y Chirife, J. 1986. "Color changes and available lysine during storage of shelf-stable concentrated cheese whey", *J. Food Sci.*, 51: 826.
23. Kaplow, M. 1970. "Commercial development of intermediate moisture foods", *Food Technol.*, 24: 889.
24. Kearsley, M.W. y Rodriguez, N. 1981. "The stability and use of natural colours in foods: anthocyanin,  $\beta$ -carotene and riboflavin", *J. Food Technol.*, 16: 421.
25. Keey, R.B. 1980. "Theoretical foundations of drying technology", en *Proc. Int. Symp. on Drying*, Ed. A.S. Mujumdar, Hemisphere Publishing Co., Nueva York.
26. Labuza, T.P., Kaanane, A. y Chen, J.Y. 1985. "Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods", *J. Food Sci.*, 50: 385.
27. Ledward, D.A. 1982. "Intermediate Moisture Meats", en *Developments in Meat Science*, Ed. por R. Laurie, Applied Science Pub., Ltd., Inglaterra.
28. Lehninger, A.L. 1975. "Water", en *Biochemistry*, Worth Publishers, Inc., Nueva York.
29. Leistner, L. y Rodel, W. 1976. "The stability of intermediate moisture foods with respect to micro-organisms", en *Intermediate Moisture Foods*, Ed. R. Davis, G.G. Birch y K.J. Parker, Applied Science Publishers Ltd., Londres.
30. Lerici, C.R., Piva, M. y Rosa, D. 1983. "Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods", *J. Food Sci.*, 48: 1667.
31. Leung, H.K., Matlock, J.P., Meyer, R.S. y Morad, M.M. 1984. "Storage stability of a puff pastry dough with reduced water activity", *J. Food Sci.*, 49: 1405.
32. Lo, Y.C., Froning, G.W. y Arnold, R.G. 1983. "The water activity lowering properties of selected humectants in eggs", *Poultry Sci.*, 62: 971.
33. Matz, S.A. 1965. *Water in Foods*, The Avi Publishing Company, Inc. Westport, Conn.
34. Phillips, R.D., Chihinnan, M.S. y Mendoza, L.G. 1983. "Effect of temperature and moisture content on the kinetics of trypsin inhibitor activity, protein in vitro digestibility and nitrogen solubility of cowpea flour", *J. Food Sci.*, 48: 1863.
35. Prior, B.A. 1979. "Measurement of water activity in foods: A review", *J. Food Protection*, 42: 668.
36. Resnik, S.L., Favetto, G., Chirife, J. y Ferro Fontán, C. 1984. "A world survey of water activity of selected saturated salt solutions used as standards at 25° C", *J. Food Sci.*, 49: 510.
37. Scott, W.J. 1953. "Water relations of *Staphylococcus aureus* at 30° C", *Aust. J. Biol. Sci.*, 6: 549.
38. Scott, W.J. 1957. "Water relation of food spoilage microorganisms", *Adv. Food Res.*, 7: 83.
39. Singh, R.K., Lund, D.B. y Buelow, F.H. 1983. "Storage stability of intermediate moisture apples: kinetics of quality change", *J. Food Sci.*, 48: 939.
40. Singh, R.K., Lund, D.B. y Buelow, F.H. 1984. "Computer simulation of storage stability in intermediate moisture apples", *J. Food Sci.*, 49: 759.
41. Troller, J.A. y Christian, J.H.B. 1978. *Water Activity and Food*, Academic Press, Nueva York.
42. Troller, J.A. 1983a. "Methods to measure water activity", *J. Food Protection*, 46(2): 129.
43. Vaamonde, G., Chirife, J. y Scarmato, G. 1984. "Inhibition of *Staphylococcus aureus* growth in laboratory media of water activity adjusted with polyethylene glycols", *J. Food Sci.*, 49: 296.
44. Vallejo-Córdoba, B., Nakai, S., Powrie, W.D. y Beveridge, T. 1986. "Protein hydrolysates for reducing water activity in meat products", *J. Food Sci.*, 51: 1156.
45. Van Arsdel, W.B. 1963. "Drying phenomena", en *Food Dehydration*, Ed. W.B. Van Arsdel y M.J. Copley, The Avi Publishing Company, Inc., Westport, Conn.
46. Van den Berg, C. y Bruin, S. 1981. "Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects", en *Water Activity: Influences on Food Quality*, Ed. por L.B. Rockland y G.F. Stewart, Academic Press, Nueva York.
47. Verrips, C.T. y Van Rhee, R. 1981. "Heat inactivation of *Staphylococcus epidermis* at various water activities", *Appl. Environmental Microbiol.*, 41: 1128.



## 2 HIDRATOS DE CARBONO

- 2.1 INTRODUCCIÓN, 45
- 2.2 CLASIFICACIÓN Y NOMENCLATURA, 46
- 2.3 MONOSACÁRIDOS, 47
  - 2.3.1 *Distribución en la naturaleza*, 47
  - 2.3.2 *Estructura química*, 49
- 2.4 AMINOAZÚCARES, 52
- 2.5 DESOXIAZÚCARES, 54
- 2.6 AZÚCARES-ALCOHOLES O POLIOLES, 55
- 2.7 GLUCÓSIDOS, 55
- 2.8 OLIGOSACÁRIDOS, 62
  - 2.8.1 *Sacarosa*, 62
    - 2.8.1.1 *Azúcar invertido*, 65
  - 2.8.2 *Maltosa*, 65
  - 2.8.3 *Lactosa*, 66
  - 2.8.4 *Otros oligosacáridos*, 67
- 2.9 REACCIONES QUÍMICAS DE LOS MONOSACÁRIDOS, 69
  - 2.9.1 *Por álcalis*, 69
  - 2.9.2 *Por ácidos*, 70
  - 2.9.3 *Por altas temperaturas*, 71
  - 2.9.4 *Otras reacciones*, 72
  - 2.9.5 *Reacciones de oscurecimiento o de pardeamiento*, 72
    - 2.9.5.1 *Caramelización*, 73
    - 2.9.5.2 *Reacción de Maillard*, 75
    - 2.9.5.3 *Control de la reacción de oscurecimiento*, 82
    - 2.9.5.4 *Efectos dañinos del oscurecimiento*, 84

- 2.10 **TECNOLOGÍA DE LOS AZÚCARES, 84**
  - 2.10.1 *Conservación, 85*
  - 2.10.2 *Cristalización, 86*
  - 2.10.3 *Hidratación, 86*
  - 2.10.4 *Poder edulcorante, 87*
  
- 2.11 **POLISACÁRIDOS, 89**
  - 2.11.1 *Celulosa, 91*
  - 2.11.2 *Hemicelulosa, 93*
  - 2.11.3 *Almidón, 94*
    - 2.11.3.1 *Obtención del almidón, 97*
    - 2.11.3.2 *Gelatinización, 97*
    - 2.11.3.3 *Retrogradación, 99*
    - 2.11.3.4 *Productos derivados del almidón, 101*
    - 2.11.3.5 *Interacción del almidón con otros constituyentes, 104*
  - 2.11.4 *Pectinas, 105*
  - 2.11.5 *Glucógeno, 109*
  - 2.11.6 *Gomas, 110*
  - 2.11.7 *Fructosanas, 116*
  - 2.11.8 *Otros polisacáridos, 117*
  
- 2.12 **FIBRA, 117**

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 119**



## 2 HIDRATOS DE CARBONO

### 2.1. INTRODUCCIÓN

Los hidratos de carbono o carbohidratos son compuestos con estructura de polihidroxialdehído o de polihidroxiacetona; son la fuente más abundante y barata de alimentos de la naturaleza y por lo tanto los más consumidos por los seres humanos (en muchos países constituyen de 50 a 80% de la dieta del pueblo); los provenientes de las especies del reino vegetal son más variados y abundantes que los del reino animal. Son los principales compuestos químicos almacenadores de la energía radiante del sol; de hecho, la glucosa sintetizada en las plantas por el proceso de fotosíntesis representa la materia prima fundamental para la fabricación de la gran mayoría de ellos; el bióxido de carbono reacciona con agua para formar glucosa, con el consecuente desprendimiento de oxígeno:  $6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . A su vez, mediante diversas rutas bioquímicas, este azúcar da origen a muchos otros como la sacarosa y la fructosa, o bien a polímeros como la celulosa y el almidón.

La mayoría de los compuestos orgánicos que se encuentran en las plantas y en los animales son derivados de hidratos de carbono; la misma síntesis de proteínas se lleva a cabo con los aminoácidos provenientes de la reacción entre hidratos de carbono y diversas sustancias nitrogenadas. Los azúcares simples no se suelen encontrar libres en la naturaleza, sino integrando polisacáridos, los que a su vez forman parte de la estructura firme del producto, en cuyo caso no son digeribles, o bien como reserva energética.

Existe un gran número de hidratos de carbono; los más conocidos son la sacarosa, la glucosa, el almidón y la celulosa; existen otros que, aunque se encuentran en menor concentración en los productos que consumimos diariamente, tienen mucha importancia debido a sus propiedades físicas, químicas y nutricionales.

La estructura química de los hidratos de carbono determina su funcionalidad y las características que repercuten de diferente manera en los alimentos, principalmente en el sabor, la viscosidad, la estructura y el color. Es decir, las propiedades de los alimentos, tanto naturales como procesados, dependen del tipo de hidrato de carbono que contengan y de las reacciones en que éstos intervienen.

La glucosa es la forma de hidrato de carbono más importante en el metabolismo de las células y su oxidación completa a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por medio de la glucólisis y el ciclo de Krebs genera ATP, base energética de los sistemas biológicos. La reserva de estos

compuestos en los animales y en las plantas son, respectivamente, el glucógeno y el almidón, polímeros de glucosas cuya combustión genera 4 kcal/g; sin embargo, en la mayoría de los vegetales siempre existe una fracción de polisacáridos no digerible, denominada fibra cruda (vg. celulosa, pectinas y hemicelulosa), que al no ser metabolizada por el organismo humano, se elimina en las heces y no produce energía.

## 2.2 CLASIFICACIÓN Y NOMENCLATURA

El término carbohidrato o hidrato de carbono se acuñó en principio para designar una familia de compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, estos dos últimos en la proporción del agua, e integran moléculas del tipo  $C_n(H_2O)_n$ , como es el caso de la glucosa:  $C_6(H_2O)_6$ ; sin embargo, posteriormente se descubrieron muchas otras sustancias que además de tener C, H y O, presentaban N, P, S, etc., con lo cual la fórmula empírica inicial se modificó considerablemente.

Su clasificación se hizo de acuerdo con diversos criterios: estructura química, abundancia en la naturaleza, uso en alimentos, poder edulcorante, etc. Normalmente se prefiere el criterio de la estructura química, que se basa en el tamaño de la molécula o en el número de átomos de carbono que contiene,<sup>46</sup> según la cual, los hidratos de carbono pueden ser monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos (véase el cuadro 2.1).

CUADRO 2.1 Clasificación de los hidratos de carbono más importantes en alimentos

a) <i>Monosacáridos</i>	b) <i>Oligosacáridos</i>
Pentosas: xilosa, arabinosa, ribosa, etc.	Disacáridos: lactosa, sacarosa, maltosa, etc.
Hexosas:	Trisacáridos: rafinosa, etc.
aldohexosas: glucosa, galactosa, manosa etc.	Tetra y pentasacáridos: estaquiosa, verbascosa, etc.
cetohexosas: fructosa, sorbosa etc.	
c) <i>Polisacáridos</i>	
Homopolisacáridos: almidón, glucógeno, celulosa, etc.	
Heteropolisacáridos: hemicelulosa, pectinas, etc.	

Los hidratos de carbono que no pueden ser hidrolizados en otros más simples se denominan monosacáridos, como los de tres átomos de carbono llamados triosas, o los de cuatro, cinco y seis que corresponden a las tetrasas, pentosas y hexosas, respectivamente. A su vez a los que contienen el grupo cetona se les asigna el sufijo "ulosa" para distinguirlos de los aldehídos que llevan la terminación "osa"; por ejemplo, la levulosa (fructosa) es una cetosa del grupo de las hexulosas, mientras que la glucosa es una aldosa que pertenece a las hexosas. A pesar de que en el reino vegetal se encuentran muchos azúcares de seis átomos de carbono, sólo cinco se han aislado en estado libre, tres de los cuales son aldosas (glucosa, galactosa y manosa) y dos cetosas (fructosa y sorbosa).

Los monosacáridos son los monómeros o unidades básicas de los hidratos de carbono más complejos; la unión química de pocos de ellos (de dos a 10, aproximadamente) da como resultado los oligosacáridos; cuando el número es muy grande, se forman los polisacáridos, que a su vez pueden estar constituidos por una o varias clases de monómeros. La palabra azúcar se emplea para designar generalmente a los hidratos de carbono clasificados como mono y oligosacáridos.

Por otra parte, su nomenclatura es algo confusa ya que, al igual que muchos otros compuestos químicos, originalmente se les designó con nombres triviales y raíces que indican el origen o procedencia, a la cual solo se le añade el sufijo "osa", como en el caso de la lactosa que es el azúcar de la leche, la fructosa de las frutas, la maltosa de la malta y así otros; estos nombres no ofrecen una idea de su estructura química, pero se siguen usando a pesar de que desde hace tiempo ya existe una nomenclatura científica.<sup>5</sup>

En el caso de los polímeros se emplea la terminación "ana"; por ejemplo, los constituidos por la unión de moléculas de glucosa se denominan glucanas, los que contienen sólo galactosa, galactanas, etc.; cuando están integrados por más de un tipo de monómero se les da un nombre compuesto, como la galactomanana que es un polímero de galactosa y manosa.

## 2.3 MONOSACÁRIDOS

Estos compuestos son insolubles en etanol y en éter; solubles en agua y sus soluciones tienen, en general, un sabor dulce aunque existen algunos que son amargos; comparativamente, la cantidad de monosacáridos en estado libre es muy inferior a la que se encuentra combinada integrando los diversos polisacáridos. La mayoría se han podido cristalizar, pero en ciertos casos este proceso es difícil si no se cuenta con cristales que lo inicien. Los cristales de los azúcares, al igual que otros cristales, pueden descomponerse a temperaturas cercanas a su punto de fusión e intervienen en un gran número de reacciones.

### 2.3.1 DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA

La glucosa es el monosacárido más abundante; se encuentra en diferentes frutas y hortalizas tales como cebollas, manzanas, fresas (véase el cuadro 2.2), etc., y su concentración depende básicamente del grado de madurez del producto; en las mieles se encuentra en aproximadamente 40%. Debido a que es dextrorrotatoria también se conoce con el nombre de dextrosa, y como es muy abundante en la uva (95% de los azúcares totales), se le dice azúcar de la uva. La glucosa que comercialmente se emplea en la elaboración de un gran número de alimentos se obtiene de la hidrólisis controlada del almidón (véase el capítulo 5).

CUADRO 2.2 *Contenido de azúcares de algunas frutas (%)*

	<i>Sacarosa</i>	<i>Glucosa</i>	<i>Fructosa</i>
Fresa	1.3	2.6	2.3
Pera	1.0	2.4	7.0
Manzana	3.6	1.7	6.0
Durazno	6.7	1.5	1.0
Chabacano	4.4	2.0	0.4
Cirucla	4.3	4.0	1.4

Por su parte, la fructosa se encuentra principalmente en los jugos de diversas frutas y en las mieles, y se produce en cantidades equimoleculares con la glucosa cuando se hidroliza la sacarosa. Al igual que la mayoría de los monosacáridos, es un azúcar reductor y dado

que es altamente levorrotatorio se le designa con el nombre de levulosa; forma parte de algunos polisacáridos, principalmente de la inulina, que se encuentra en plantas como el maguey.

El jugo de naranja fresco contiene sacarosa, glucosa y fructosa, que en conjunto constituyen 75% de los sólidos solubles totales; durante los tratamientos térmicos la concentración de los dos últimos se incrementa a expensas de la hidrólisis del primero. El contenido de los distintos azúcares en las frutas varía con el grado de maduración; por ejemplo, en la fase inicial del desarrollo del durazno y del chabacano, los monosacáridos son más abundantes que la sacarosa; sin embargo, cuando los frutos alcanzan su estado comestible, los primeros se reducen a costa de las síntesis del disacárido. En el cuadro 2.2 se muestra la concentración de estos hidratos de carbono en la parte comestible de algunos productos vegetales.

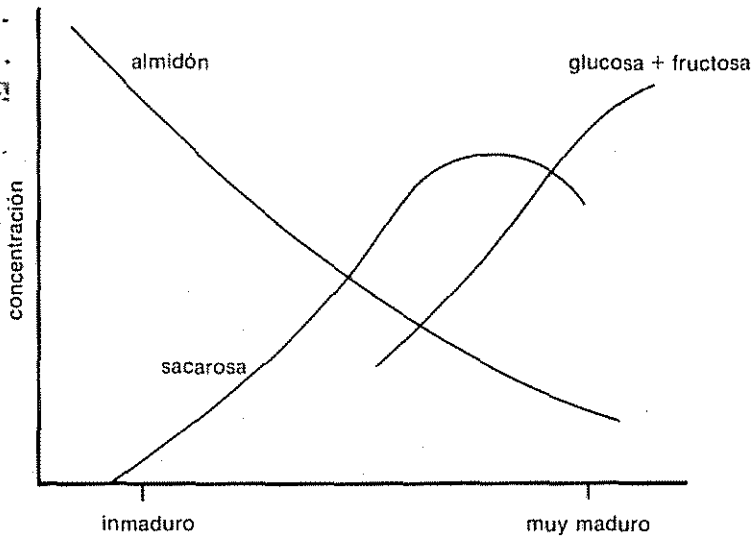


Figura 2.1 Conversión del almidón en azúcares durante la maduración del plátano.

En la maduración de las frutas climatéricas, como el plátano, el etileno provoca la activación de diversas enzimas que catalizan la síntesis de fructosa, glucosa y sacarosa a partir del almidón; por su importancia destacan la sacarasa sintetasa y la invertasa.<sup>81</sup> La figura 2.1 muestra estas transformaciones; se observa que el almidón da origen a la sacarosa, la que a su vez produce la mezcla de los respectivos monosacáridos que la constituyen.

Los granos de los cereales tienen una proporción baja de azúcares libres (de 1 a 3% en peso, aproximadamente), que se encuentran en el germen y en las capas de salvado, principalmente.

La galactosa es parte constitutiva de algunos compuestos químicos, como los cerebrósidos y los gangliósidos, indispensables en los tejidos nerviosos del cerebro; cabe indicar

que un metabolismo inadecuado de este azúcar puede acarrearle al ser humano problemas muy serios de salud. Al igual que muchos otros monosacáridos, éste se encuentra poco en estado libre, pero es muy abundante en forma combinada, principalmente con la glucosa, para integrar la lactosa de la leche; además, participa en muchos polímeros, como las galactomananas y algunas gomas.

Entre los azúcares ácidos más importantes está el ácido ascórbico o vitamina C, que se localiza sobre todo en las frutas; además de la relevancia que este compuesto tiene desde el punto de vista nutritivo, es de gran interés para el técnico ya que es el origen de varias reacciones químicas que inducen la producción de pigmentos amarillos en los alimentos que lo contienen. Los aspectos químicos del ácido ascórbico se revisan en el capítulo correspondiente a vitaminas.

La mayoría de las pentosas se encuentran como polímeros y muy poco en estado libre, pero también aparecen como parte integrante de diversos glucósidos. Por ejemplo, la arabinosa es constituyente de varios polisacáridos llamados arabanos, de gomas y de hemicelulosas, sustancias todas que se encuentran en el reino vegetal. La ribosa es un componente de los nucleótidos que integran los ácidos nucleicos. La ramnosa es una metilpentosa (desoxiazúcar) de varios glucósidos importantes como la solanina, la hesperidina, la naringina y otras antocianinas. La xilosa, también llamada azúcar de la madera, que se obtiene por hidrólisis de los polisacáridos estructurales de la madera (xilanas), de la mazorca del maíz y de la paja, se utiliza para la producción industrial del furfural.

### 2.3.2 ESTRUCTURA QUÍMICA

Los monosacáridos más comunes en la naturaleza, tales como las tetrosas, pentosas y hexosas, derivan del D-gliceraldehído con la adición de grupos CHOH a la cadena básica de carbonos (Fig. 2.2). El átomo número 2 del gliceraldehído es asimétrico y puede existir como los isómeros D y L; en los primeros el hidroxilo del carbono asimétrico más alejado del aldehído se encuentra a la derecha del plano lineal de la molécula (en las hexosas, las pentosas y las tetrosas, se localiza en el C-5, C-4 y C-3 respectivamente), y en los de la serie L dicho hidroxilo de referencia se ubica a la izquierda del plano central.

Es necesario hacer notar que las designaciones D y L no indican la dirección en la cual el azúcar hace rotar el plano de la luz polarizada, y si se desea hacer mención a su poder rotatorio, se deben incluir los signos (+) o (-) que corresponden a carbohidratos dextrorrotatorios o levorrotatorios, respectivamente.

Se llama epímero el azúcar cuya única diferencia en su molécula es la localización o posición de un solo hidroxilo que no sea el de referencia; así, la glucosa es epímero de la manosa en el hidroxilo del C-2; igualmente, la glucosa y la galactosa son epímeros por el hidroxilo del C-4.

Las representaciones químicas pueden hacerse con las proyecciones de Fischer y de Haworth, o bien con la fórmula conformacional (Figs. 2.3 y 2.4). En la primera, los carbonos están en una cadena lineal abierta y se numeran a partir del aldehído, pero en el caso de las cetosas se hace por el átomo de carbono más cercano a la cetona. Debido a su alta reactividad, el carbonilo interacciona con grupos alcohol de la misma molécula, produciendo enlaces hemiacetales intramoleculares que originan azúcares cíclicos, y que en agua se encuentran en equilibrio con la cadena abierta (Fig. 2.5). En las hexosas se producen generalmente compuestos de conformación de piranosa (anillos de seis átomos), excepto en el caso de la fructosa que es una furanosa (anillo de cinco átomos); de estos dos arreglos, el primero es el más estable y más común entre los distintos azúcares debido a que presenta menos tensiones en los enlaces. Por lo tanto, estos hidratos de carbono, se

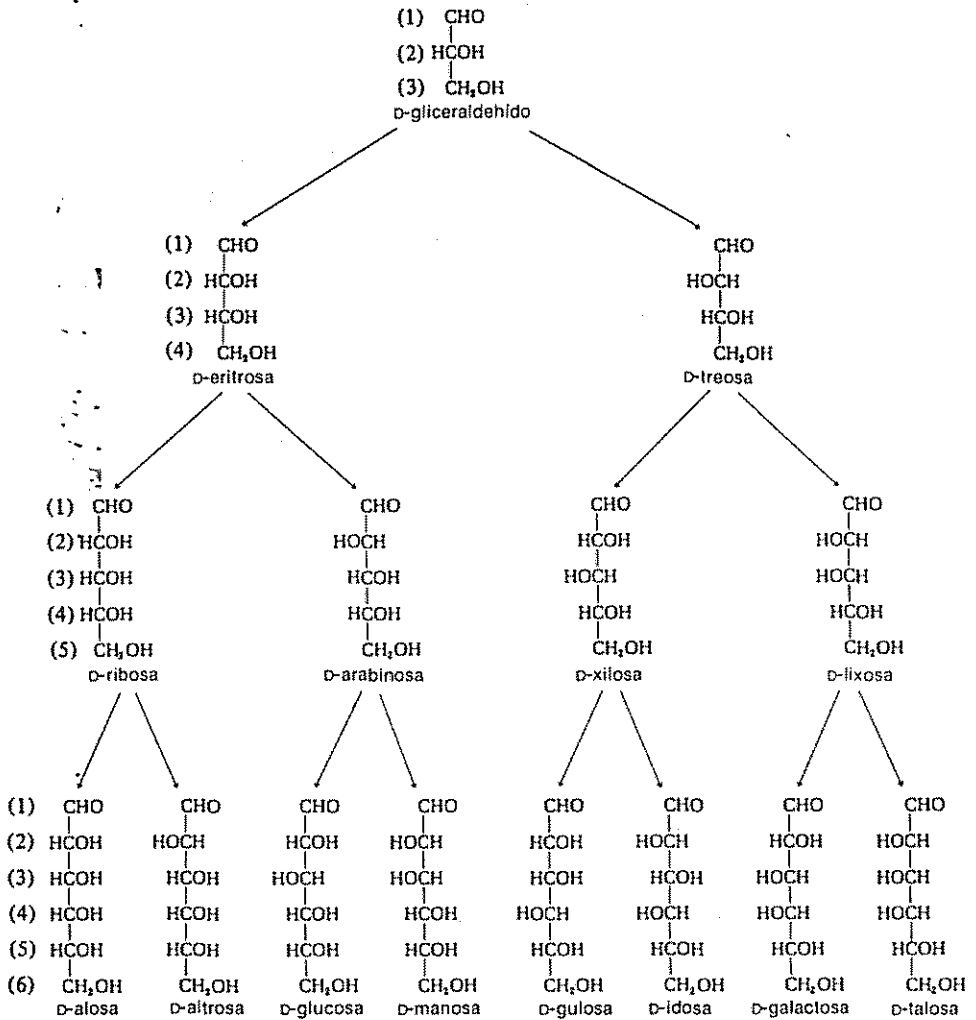


Figura 2.2 Proyección de Fischer de los azúcares derivados del D-gliceraldehído de 4, 5 y 6 átomos de carbono.

denominan con la terminación piranosa o furanosa, según del tipo de anillo que desarrollen.

La unión hemiacetal origina un nuevo centro asimétrico correspondiente al carbono anomérico en posición 1 de la representación de Haworth que da origen a dos posibles enantiómeros; cuando el OH está por debajo del plano formado por los carbonos, el enantiómero se denomina  $\alpha$ , y  $\beta$  cuando está por encima; es decir, los OH a la derecha de la representación de Fischer se localizan como  $\alpha$  en la de Haworth, y los de la izquierda, como  $\beta$ . Cabe indicar que los diferentes isómeros de un azúcar pueden presentar características físicas y químicas distintas, como ocurre con la  $\alpha$  y  $\beta$ -glucosa (véase el cuadro 2.3).

CUADRO 2.3 Propiedades de la glucosa

	$\alpha$ -D-glucosa	$\beta$ -D-glucosa
Rotación específica	+112.2°	+18.7°
Punto de fusión (°C)	146	150
Solubilidad en agua (%)	82.5	178
Velocidad relativa de oxidación con glucosa oxidasa	100	< 1.0

La representación cíclica de Haworth es más adecuada ya que las cadenas lineales no responden estequiométricamente al poder reductor de los grupos aldehído o cetona. Las soluciones acuosas de los monosacáridos sufren modificaciones en su actividad óptica durante el almacenamiento, lo que indica que existe un proceso dinámico de conformación química hasta alcanzar el equilibrio mediante el fenómeno que recibe el nombre de

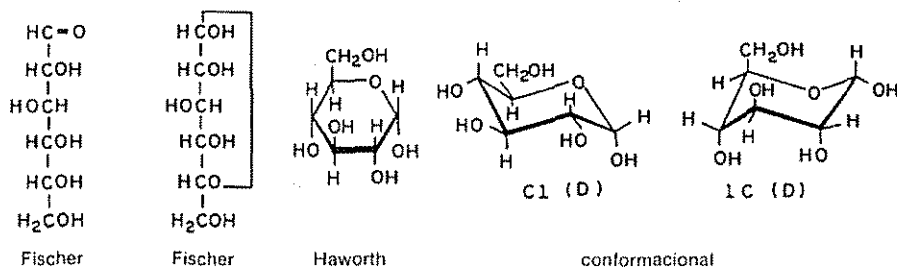


Figura 2.3 Diferentes representaciones de la D-glucosa (dextrosa).

mutarrotación; por ejemplo, la  $\alpha$ -D-glucosa disuelta en agua tiene una rotación óptica de aproximadamente (+)112°, que se reduce hasta (+)53° después de 4 horas, cuando se alcanza el equilibrio entre las formas cíclica y lineal; por su parte, la  $\beta$ -D-glucosa aumenta de (+)19° a (+)53° en un proceso similar al anterior. La mutarrotación es una manifestación del equilibrio que se establece entre las estructuras anomérica o de aldehído y la cíclica o hemiacetal de los azúcares reductores.

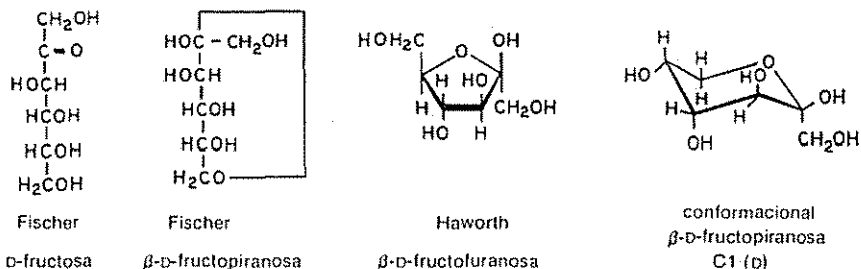


Figura 2.4 Diferentes representaciones de la D-fructosa (levulosa).

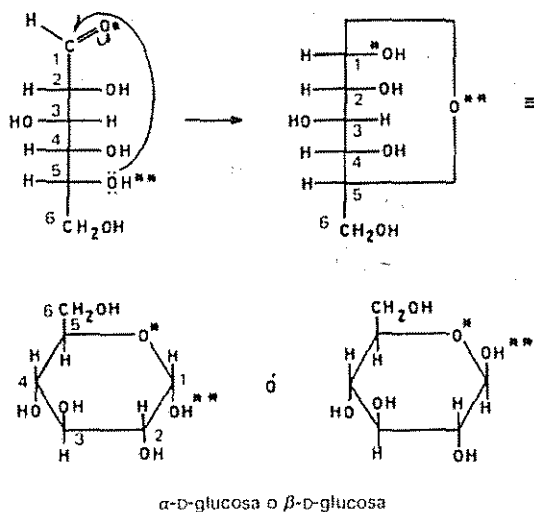
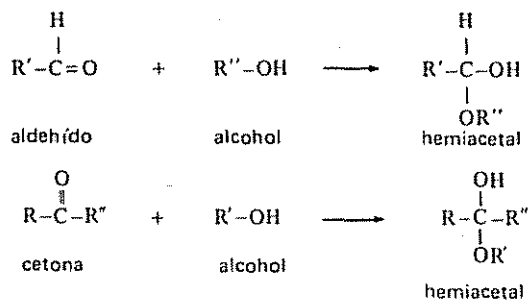


Figura 2.5 Enlaces hemiacetal de los monosacáridos.

Se sabe que la conformación más estable de los monosacáridos es aquella en que la cadena de átomos de carbono adopta un arreglo planar de zigzag con los grupos OH de manera antiparalela que hace que la molécula se encuentre en su estado mínimo de energía (Fig. 2.6). De acuerdo con esto, las piranosas adoptan la forma de silla en la que los OH son axiales cuando están perpendiculares al plano de átomos de carbono o ecuatoriales cuando se localizan paralelamente a dicho plano; esto se ha demostrado con análisis de difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, espectroscopia, etc. Exceptuando la α-D-arabinosa, que tiene estructura 1C, la mayor parte de los monosacáridos están como 1C<sub>1</sub>, puesto que en ésta hay más OH ecuatoriales y consecuentemente menos impedimentos (Fig. 2.7).

## 2.4 AMINOAZÚCARES

Estos compuestos son el resultado de la sustitución de un OH, normalmente el de C-2, por un grupo amino, como ocurre con la D-glucosamina y la D-galactosamina; la primera se



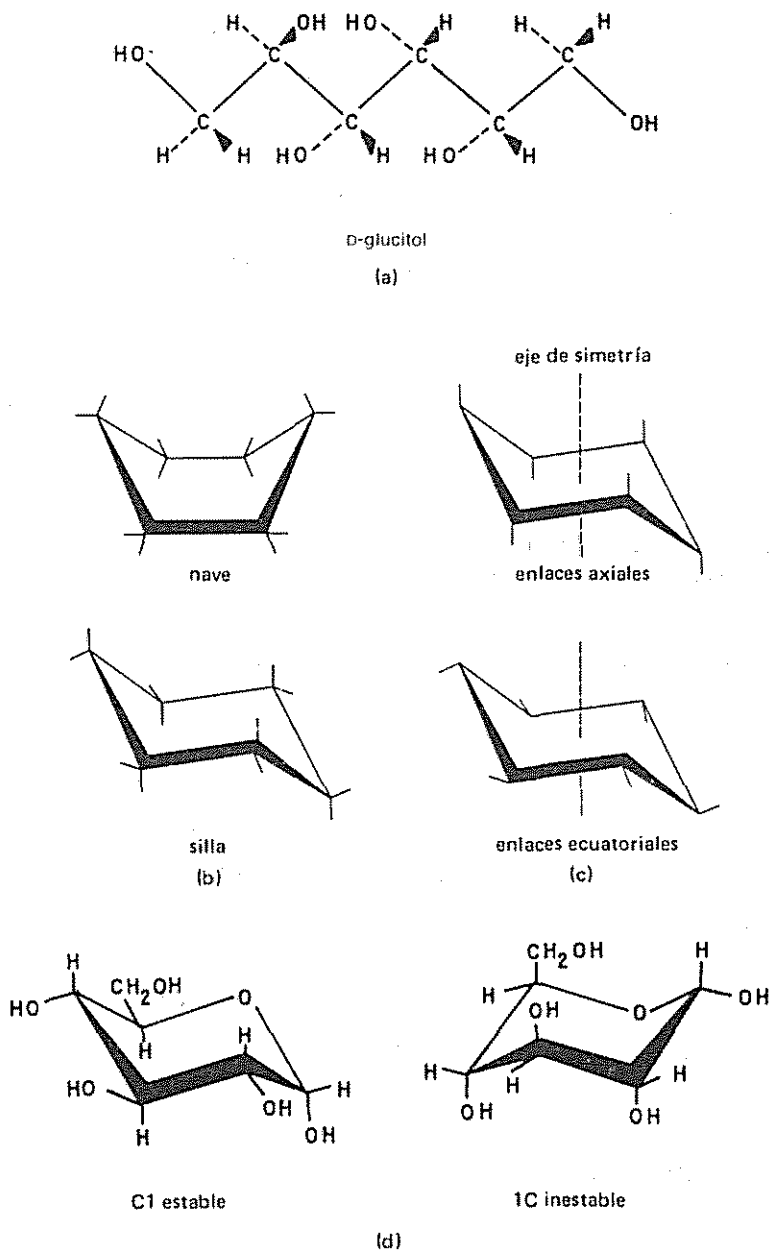


Figura 2.6 Estructuras conformacionales de los monosacáridos: (a) conformación planar en zig-zag de los átomos de carbono del glucitol; (b) estructuras de nave y silla; (c) posición axial y ecuatorial de los hidroxilos, y (d) formas conformacionales de silla de la  $\alpha$ -D-glucopiranososa.

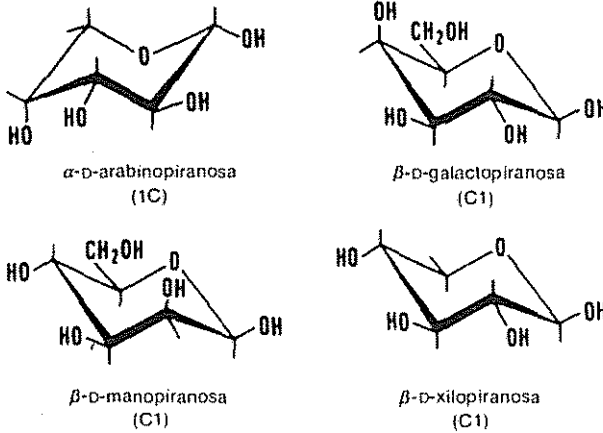
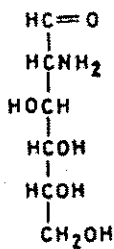
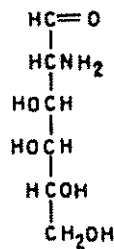


Figura 2.7 Estructuras conformacionales estables de algunos monosacáridos.

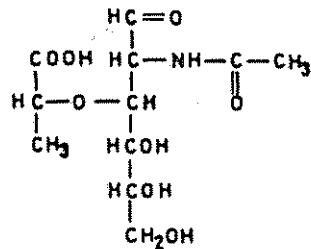
encuentra en las mucoproteínas y en los mucopolisacáridos constituyentes de las células de varios insectos y crustáceos, mientras que la segunda es parte integral del sulfato de condroitina. Un grupo importante de los aminoazúcares es el del ácido siálico y sus derivados, que además pueden contener una molécula de ácido pirúvico o de ácido láctico; los más representativos son el ácido *N*-acetilneuramínico y el ácido *N*-acetilmurámico, que forman parte de una glucoproteína de la leche, la caseína  $\kappa$ , a la cual se unen mediante un enlace éster.



D-glucosamina



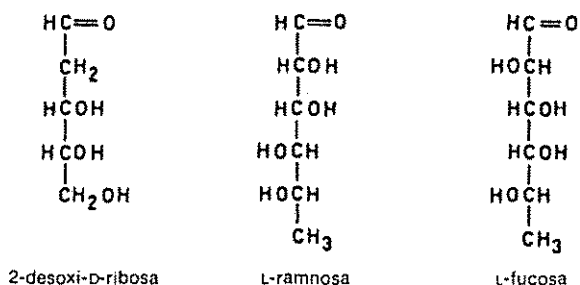
D-galactosamina



ác. *N*-acetilmurámico

## 2.5 DESOXIAZÚCARES

Estos derivados se producen cuando los azúcares pierden un átomo de oxígeno de un OH que es indicado en la nomenclatura por el número que antecede al prefijo desoxi. Los más importantes son el 2-desoxi-D-ribosa (componente de los ácidos desoxirribonucleicos), el 6-desoxi-L-manopiranososa (comúnmente llamado L-ramnosa) y el 6-desoxi-L-galactofuranosa (L-fucosa).



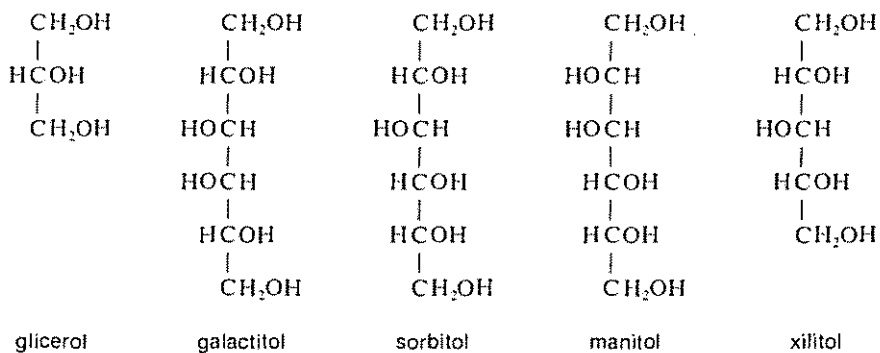
## 2.6 AZÚCARES-ALCOHOLES O POLIOLES

Estos compuestos se forman cuando los grupos aldehído o cetona de los azúcares se reducen y se produce el correspondiente hidroxilo. El poliol más conocido es el glicerol o glicerina, que es parte constitutiva de las grasas y los aceites; por tener tres átomos de carbono se le clasifica como triol. Entre los pentitales más comunes está el ribitol, que es el azúcar de la riboflavina, y el xilitol.

Algunos hexitales, como el sorbitol (D-glucitol) y el manitol, se han identificado en peras, manzanas, duraznos y otras frutas.

Tanto el sorbitol como el xilitol se sintetizan industrialmente a partir de sus correspondientes monosacáridos mediante una reducción catalítica en presencia de níquel; estos polioles se usan mucho en la elaboración de alimentos, tema que se discute con más detalle en el capítulo de aditivos.

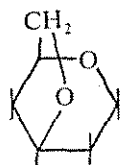
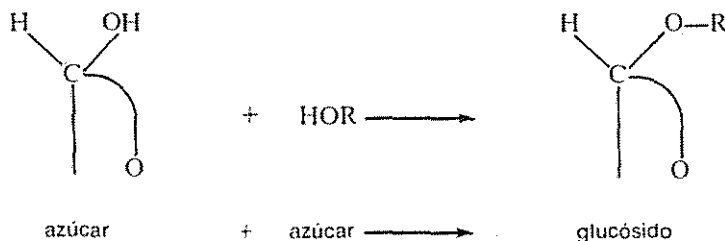
Existen otros azúcares-alcoholes en la naturaleza, como el inositol, cuyo estereoisómero, el mioinositol, es parte importante en la fitina.



## 2.7 GLUCÓSIDOS

Estos compuestos se sintetizan cuando un azúcar se une, mediante su carbono anomérico reductor, a un grupo alcohol propio o de otro compuesto que puede o no ser un azúcar. Cuando el OH pertenece a un monosacárido se producen oligosacáridos, que por estar enlazados por un átomo de oxígeno reciben el nombre genérico de *O*-glucósidos; a esta

unión se le llama enlace glucosídico. En ocasiones, el aldehído o la cetona reaccionan con un hidroxilo de la propia molécula para formar azúcares anhidros, como la 3,6-anhidro-D-galactosa, que se encuentra en las carragaeninas.



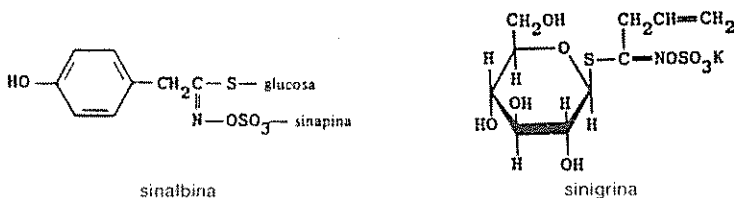
3,6-anhidro-D-galactosa

Entre todos los miembros de este grupo de compuestos, los *O*-glucósidos son los más abundantes puesto que en esta categoría se incluyen los oligosacáridos y los polisacáridos; debido a su gran importancia se estudian por separado en otras secciones de este capítulo.

Además de las anteriores, existen otras muchas sustancias que son el resultado del enlace de un azúcar reductor con una molécula que no tiene carácter de hidrato de carbono y que recibe el nombre genérico de aglucona. El azúcar y la aglucona tienen la capacidad de enlazarse mediante átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, y según esto se designan *O*-glucósidos, *N*-glucósidos o *S*-glucósidos, respectivamente. Con relación a los oligosacáridos y los polisacáridos, aunque los demás glucósidos sólo representan una fracción muy pequeña, en baja concentración desempeñan un papel muy importante: muchos de ellos son pigmentos, algunos confieren las características de sabor a distintos alimentos; otros son tóxicos, varios tienen funciones biológicas hormonales, etc. Generalmente la aglucona es la responsable de estas propiedades, mientras que el azúcar sirve para la estabilización y la solubilización del glucósido.

Al igual que sucede con los oligo y polisacáridos, la unión que existe en estos compuestos se ve afectada por el carácter químico de la aglucona, por el tipo de enlace (oxígeno, nitrógeno o azufre), por la clase de hidrato de carbono que contenga, etc.; en general, son más sensibles a los ácidos que a los álcalis y son hidrolizados por enzimas que reciben el nombre genérico de glucosidasas, entre las que se incluyen las amilasas, las pectinasas, las tioglucosidasas, etcétera.

Los *S*-glucósidos, también llamados glucosinolatos o tioglucósidos, tienen el azúcar (en muchos casos glucosa) enlazado a la aglucona mediante el átomo de azufre; de éstos se conocen aproximadamente 70, pero sólo unos pocos ejercen efectos importantes en los alimentos: algunos son los responsables del aroma y el olor de ciertos productos vegetales, mientras que otros actúan como promotores del bocio; a estos últimos se les llama bociogénicos. Se han identificado en diferentes plantas de la familia de las crucíferas siendo el género *Brassica* el más representativo y que incluye a la col, el brócoli, la mostaza, el nabo, la rutabaga, la berza, el rábano y otros.<sup>14,17</sup>



La sinalbina, la mirosina y la sinigrina son los *S*-glucósidos más estudiados, y cada uno se encuentra asociado a una tioglucosidasa (tioglucósido glucohidrolasa, EC 3.2.3.1), que también recibe los nombres populares de sinalbinasa, mirosinasa y sinigrinasa. Cuando el tejido sufre un daño mecánico que lo rompe (cortar, morder, golpear, etc.), la enzima se pone en contacto con el sustrato y libera moléculas de glucosa, de bisulfato y de la correspondiente aglucona; posteriormente, esta última sufre un acomodo intramolecular y genera isotiocianatos, nitrilos, metiltioisotiocianatos, metiltionitrilos y tiocianatos, todos de bajo peso molecular, que son los responsables del aroma y el olor típicos de estos productos (Fig. 2.8). En el caso de la mostaza, la sinigrina genera isotiocianato de alilo, también llamado "aceite de mostaza", que causa la pungencia característica de esta semilla. En los últimos años se ha asociado el cáncer que desarrollan las ratas de laboratorio con el consumo de isotiocianato de alilo.

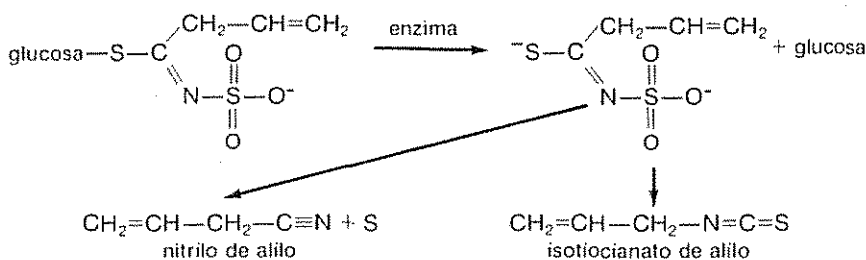


Figura 2.8 Formación de compuestos aromáticos a partir de los glucosinolatos de las crucíferas.

Existen otros *S*-glucósidos (llamados progoitrinas) que también se encuentran en las crucíferas; tienen la propiedad de contener una aglucona que genera compuestos (goitrinas) que evitan la fijación del yodo en la glándula tiroides, causando el crecimiento de la misma e hipertiroidismo en los animales de laboratorio. En la figura 2.9 se observa la generación de un isotiocianato que al ciclizarse produce el compuesto bociogénico. Los calentamientos llevan a cabo la inactivación de la enzima correspondiente, pero no destruyen el glucósido; sin embargo, esto no necesariamente indica que se ha eliminado el efecto dañino de las semillas, puesto que los microorganismos del tracto intestinal son hidrolíticos y producen las goitrinas respectivas.

Otro grupo de glucósidos muy importante es el de los cianogénicos; es decir, aquéllos cuya hidrólisis genera ácido cianhídrico, y que consumidos en concentraciones elevadas pueden ser muy peligrosos; los más conocidos son la durrina del sorgo, la amigdalina de las almendras amargas y la linamarina de la tapioca, entre muchos otros (cuadro 2.4). Se sabe que existen más de mil plantas que los contienen, pero en una concentración baja que las hace no tóxicas. En el cuadro 2.5 se muestran algunos alimentos conocidos que presentan esta clase de compuestos y la cantidad de HCN que llegan a sintetizar.

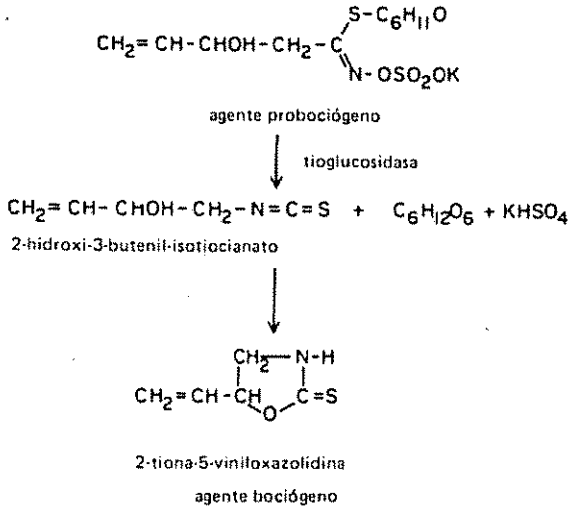
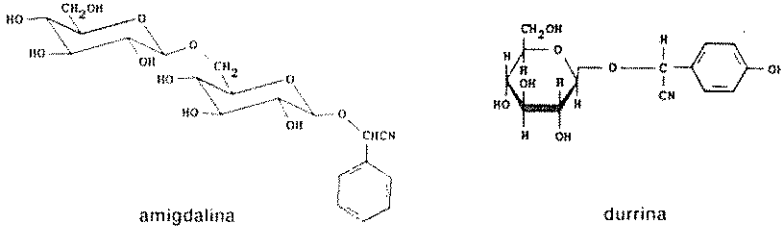


Figura 2.9 Reacciones enzimáticas conducentes a la producción de sustancias bociógenas.

Mediante un mecanismo semejante al descrito para los *S*-glucósidos, las enzimas  $\beta$ -glucosidasas extracelulares actúan sobre los compuestos cianogenéticos después de que se rompe la pared celular y se pone en contacto la enzima con el sustrato intracelular. Es decir, la reacción se efectúa cuando el tejido ha sufrido un daño mecánico que lo altera y que permite el paso de la enzima hacia el glucósido. Por ejemplo, en el caso de la linamarina, la  $\beta$ -glucosidasa produce la aglucona correspondiente, y ésta a su vez se descompone en HCN y acetona por acción de la enzima oxinitrilasa (Fig. 2.10).



Estos compuestos llegan a generar hasta 300 mg de HCN por cada 100 g de producto (cuadro 2.5); la dosis letal oral para el humano varía de 0.5 a 3.5 mg de HCN por kilogramo de peso, por lo que un individuo de 70 kg de peso podría tener serios problemas de salud al

CUADRO 2.4 Glucósidos cianogenéticos

Nombre	Azúcar	Aglucona	Producto final
Amigdalina	Gentiobiosa	Bencenacetónitrilo	HCN, benzaldehído
Durrina	$\beta$ -D-glucopiranososa	<i>p</i> -hidroximandelonitrilo	HCN
Linamarina	$\beta$ -D-glucopiranososa	2-metil-propanonitrilo	HCN, acetona

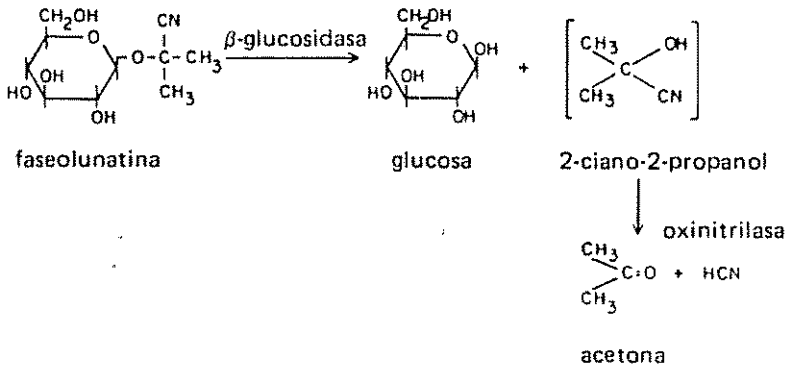


Figura 2.10 Producción de HCN a partir de faseolunatina del *Phaseolus lunatus*.

consumir 100 g de ciertos productos. La cantidad de HCN producido varía considerablemente aun para una misma especie que se cultiva en diferentes condiciones; por ejemplo, para *Phaseolus lunatus* se tienen informes desde 312 hasta 17 mg/100 g.<sup>3</sup>

Por tener una dieta variada, el hombre consume continuamente estos compuestos en cantidades bajas; sin embargo, el cianuro ingerido en estas condiciones se elimina por

CUADRO 2.5 Producción de HCN a partir de varios alimentos

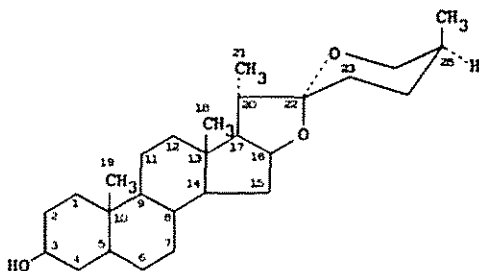
	HCN producido mg/100g
Frijol ( <i>Phaseolus lunatus</i> ), algunas variedades	210-312
Frijol ( <i>Phaseolus lunatus</i> ), mayoría de variedades	10-17
Sorgo, planta entera	250
Yuca	113
Linaza	53
Chicharo	2.3
Judías ( <i>Phaseolus vulgaris</i> )	2.0

conversión a tiocianato mediante el ion sulfito y la enzima rodanasa con actividad de transferasa. Los primeros síntomas de la toxicidad se presentan cuando esta capacidad de desintoxicación se satura; el ion cianuro actúa en la cadena respiratoria en el nivel de la enzima citocromo oxidasa e inhibe el proceso respiratorio; en un principio causa palpitaciones, dolores de cabeza y de garganta; posteriormente, confusión mental, cianosis, convulsiones, coma, hasta, finalmente, la muerte.

Los glucósidos cianogénéticos son solubles en agua y se pueden eliminar por lixiviación de las semillas que los contienen. Otra forma de reducir el HCN es provocando la reacción de su síntesis, seguida de un calentamiento que causa la volatilización de este

compuesto.<sup>3</sup> Cabe indicar que la  $\beta$ -glucosidasa es muy termolábil, pero no así el glucósido; en ocasiones se ha considerado que las intoxicaciones son provocadas al consumir sólo el glucósido, que es hidrolizado por las enzimas del tracto gastrointestinal.

Por otra parte, las saponinas también pertenecen al grupo de los glucósidos y se encuentran en una gran variedad de plantas, muchas de ellas comestibles. La parte de hidrato de carbono está constituida normalmente por diferentes hexosas, pentosas y ácidos urónicos; la aglucona o la sapogenina pueden ser de naturaleza esterooidal con 27 átomos de carbono, o de origen triterpenoide de 30C. Las más estudiadas han sido las de la soya por su supuesto efecto tóxico hemolítico sobre las células rojas o eritrocitos. Actualmente ya no se consideran dañinas y se usan en bebidas por su sabor amargo y su capacidad para formar espumas.

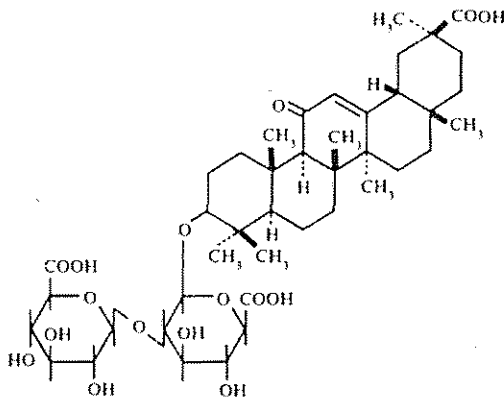


sarsasapogenina

Entre los *N*-glucósidos más importantes se encuentran los nucleótidos que forman parte de los ácidos nucleicos; algunos de ellos se fabrican actualmente en gran escala debido a que funcionan como potenciadores del sabor (ver el capítulo de aditivos).

En el capítulo 7 se revisan los aspectos más relevantes de las antocianinas, los flavonoides y las betalainas, todos ellos pigmentos con estructura de glucósidos.

Existen otros muchos, algunos en concentraciones muy reducidas, por lo que es difícil estudiarlos; por ejemplo, el ácido glicirricico, el esteviósido y la osladina se han aislado de la raíz de regaliz, en la hierba del Paraguay y en los rizomas del helecho, y todos ellos se caracterizan por ser muy dulces.

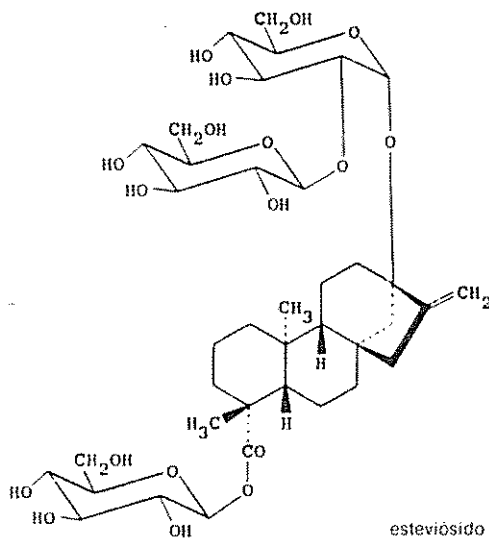


glicirricina

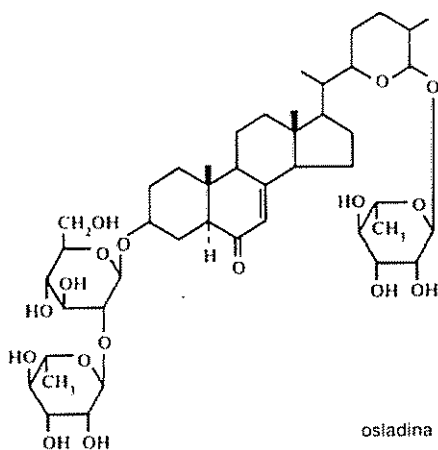


La glicirricina o ácido glicírrico tiene la estructura de saponina, se encuentra en la raíz del regaliz (*Glycyrrhiza glabra*), formada por el triterpeno ácido glicirretínico unido al ácido *O*- $\beta$ -D-glucuronosil-(1,2)- $\beta$ -D-glucurónico; su sal de amonio es un potente edulcorante hasta 100 veces más dulce que la sacarosa. Tanto la forma ácida como la sal consumidas en altas concentraciones incrementan la presión sanguínea y favorecen la retención de agua y de cloruro de sodio.

Por su parte, el esteviósido es un glucósido integrado por una molécula de esteviol al cual se le une la soforosa mediante un grupo hidroxilo del carbono número 13; se encuentra en las hojas de la planta *Stevia rebaudiana*, originaria del Paraguay; llega a ser hasta 300 veces más dulce que la sacarosa.



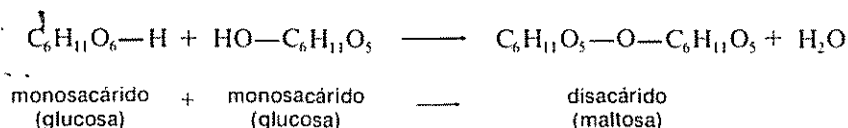
Finalmente, la osladina es un glucósido formado por la unión de la neohesperidosa con la polipodosaponina, a la cual a su vez se le une un residuo de L-ramnosa; se encuentra hasta en 0.03% de la materia seca de los rizomas del helecho *Polypodium vulgare*; tiene un poder edulcorante 300 veces mayor que el de la sacarosa.



## 2.8 OLIGOSACÁRIDOS

Este grupo de sustancias se considera tradicionalmente como el producto de la condensación de dos a 10 monosacáridos mediante un enlace glucosídico: cuando el número de monómeros es mayor, la molécula resultante se llama polisacárido.

En el área de los alimentos, los más importantes son los disacáridos y algunos tri y tetrasacáridos. Un disacárido se sintetiza por la unión de dos monosacáridos, con la consecuente pérdida de una molécula de agua, pero también se pueden obtener por la hidrólisis de los polisacáridos:



Durante la formación de oligosacáridos, uno de los azúcares elimina su OH anomérico para poder establecer el enlace glucosídico; al monómero que lo cede se le agrega el sufijo "sil", que va inmediatamente después de su nombre. Por ejemplo, la lactosa es la *O*- $\beta$ -D-galactopiranosil-(1,4)- $\alpha$ -D-glucopiranososa, o de otra manera 4-*O*- $\beta$ -D-galactopiranosil-D-glucopiranososa. En caso de que los dos monosacáridos estén unidos por medio de sus respectivos carbonos anoméricos, se producen azúcares no reductores, como la sacarosa.

En general, los disacáridos se han dividido de acuerdo con su poder reductor, y así tenemos aquellos que son capaces de reducir las soluciones de Fehling, como la lactosa, la celobiosa, la isomaltosa y la maltosa, y los que no la reducen, como la sacarosa.

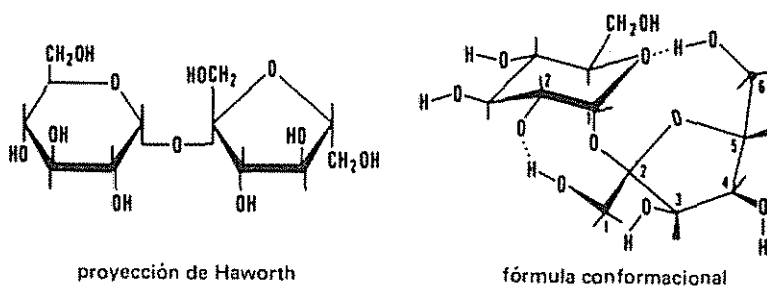
Al igual que sucede con los polisacáridos, el organismo humano sólo utiliza los oligosacáridos después de que han sido hidrolizados enzimáticamente en el intestino delgado y convertidos en sus correspondientes monosacáridos; en esta forma se absorben a través de la pared intestinal para llegar a los sitios donde finalmente son aprovechados.

La hidrólisis química de los enlaces glucosídicos de los oligosacáridos depende de factores como el pH, la temperatura, la configuración anomérica y el tamaño del anillo glucosídico; en general, estas uniones son más lábiles en los ácidos que en los álcalis y las de configuración  $\beta$  resisten más que las de configuración  $\alpha$ .

### 2.8.1 SACAROSA

La sacarosa ( $\beta$ -D-fructofuranosil- $\alpha$ -D-glucopiranosido) está integrada por una glucosa cuyo carbono aldehídico se une al cetónico de la fructosa, estableciendo un enlace glucosídico  $\beta$ (1,2) que impide que este disacárido sea reductor por carecer de grupos aldehído o cetona libres. La fructosa que contiene está como furanosa tensionada, lo que hace que el enlace glucosídico sea muy lábil al calor y a los ácidos y se pueda hidrolizar fácilmente, produciendo una mezcla altamente reductora de los correspondientes monosacáridos; de hecho, entre todos los disacáridos, esta unión es de las más sensibles.<sup>41</sup>

La sacarosa tiene un grado de solubilidad muy alto (véase el cuadro 2.6), una gran capacidad de hidratación (cuadro 2.7) y es menos higroscópica que la fructosa (Fig. 2.11); todas estas características hacen que se emplee en la elaboración de diversos alimentos.



Estructuras de la sacarosa

Comercialmente se obtiene de la caña de azúcar y de la remolacha; abunda en forma natural en la mayoría de las frutas, de las raíces y de los granos, en concentraciones que varían de manera considerable según el grado de madurez de estos productos. Por ejemplo, los chícharos (guisantes), antes del óptimo para su cosecha, tienen un porcentaje

CUADRO 2.6 *Máxima solubilidad de disacáridos*

°C	g/100 g agua	
	Lactosa	Sacarosa
0	11.9	179.2
15	16.9	197.0
25	21.6	211.4
40	32.4	238.1
80	99.6	362.1
100	157.6	487.2

de sacarosa que representa el 95% del total de los azúcares (9.5% del peso del grano), y algunos monosacáridos como glucosa, fructosa y galactosa en baja cantidad; además, como la proporción de sacarosa es mayor que la del almidón, un chícharo inmaduro tiene un sabor dulce y una textura delicada.

CUADRO 2.7 *Hidratación de algunos azúcares (azúcar 2M, 5° C)*

	Moles H <sub>2</sub> O/mol azúcar
Glucosa	3.7 ± 0.2
Manosa	3.9 ± 0.4
Ribosa	2.5 ± 0.4
Maltosa	5.0 ± 0.5
Sacarosa	6.6 ± 0.7

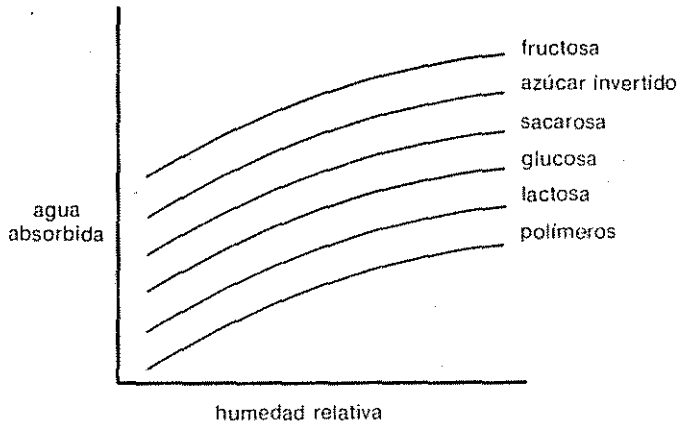


Figura 2.11 Absorción de agua de algunos azúcares con respecto a la humedad relativa.

Al continuar el proceso natural de maduración, la sacarosa se convierte en almidón mediante una transformación bioquímica conocida y que continúa aun después de que el grano se cosecha y almacena (Fig. 2.12). En el producto maduro, la cantidad del polisacárido se incrementa de 2 a 16%, aproximadamente, debido a un proceso que es contrario al del plátano (Fig. 2.1), que hace la textura más rígida, y el sabor menos dulce. El rendimiento máximo por hectárea se logra cuando la proporción de almidón es mayor, a pesar de que las características sensoriales más adecuadas estén en un punto anterior a éste.

También en otros alimentos se observan cambios como el anterior, por ejemplo

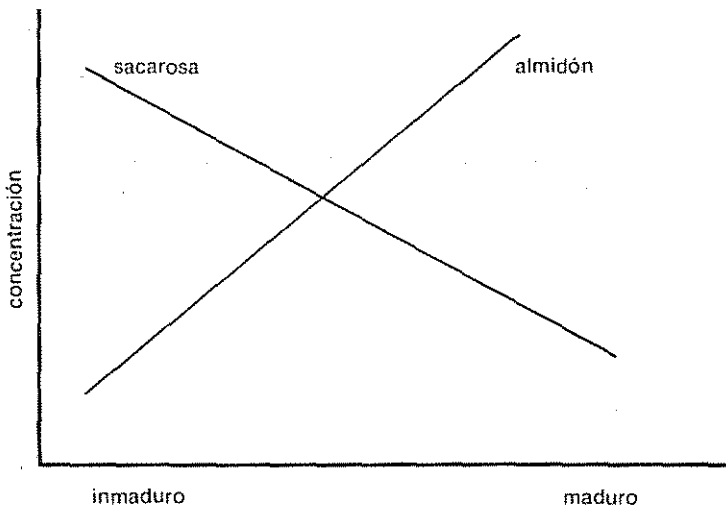


Figura 2.12 Conversión de sacarosa en almidón durante la maduración de chícharos.

garbanzos, ejotes, habas y maíz. En el caso de la papa (patata), la sacarosa (y algo de glucosa y de fructosa) se sintetiza a partir del almidón por acción enzimática amilolítica que se favorece a temperaturas inferiores a 12°C, y que sucede cuando se almacena en cuartos fríos para inhibir su germinación; en estas condiciones el tubérculo no es adecuado para la industrialización, ya que los azúcares intervienen en reacciones de oscurecimiento durante el freído, o se pierden por lixiviación en el lavado. El disacárido se convierte en almidón cuando la papa se almacena a 25°C durante algunos días; en este estado ya puede someterse a tratamientos térmicos sin que se presenten problemas.<sup>19</sup>

Desde hace tiempo se conoce la relación directa que existe entre el consumo de azúcares, principalmente sacarosa, y la caries dental; esta enfermedad es el resultado del crecimiento de bacterias tales como *Streptococcus mutans* y *S. sanguis* que utilizan el disacárido y lo transforman en los ácidos pirúvico, acético y láctico, agentes que disuelven el esmalte de los dientes. Estos microorganismos sintetizan, además, dextranas (polímeros de glucosa) que les sirven de soporte, y crean un microambiente adecuado para su desarrollo.

Por otra parte, la sacarosa es un azúcar que se utiliza fácilmente en el intestino y se convierte en sus correspondientes monosacáridos; la glucosa se absorbe rápidamente e incrementa de manera violenta su concentración en la sangre, lo cual puede provocar problemas en el sistema hormonal que la regula.

### 2.8.1.1. Azúcar invertido

Se conoce con este nombre a la mezcla de azúcares producida cuando la sacarosa se hidroliza, química o enzimáticamente. El nombre de inversión se refiere al cambio del poder rotatorio que se observa durante dicha hidrólisis: la sacarosa es dextrorrotatoria (+66°), pero al transformarse en glucosa (+52°) y en fructosa (-92°), la mezcla resultante desarrolla un poder levorrotatorio (-20°) por la fuerte influencia de la fructosa. Es precisamente a este giro de +66° a -20° a lo que se llama inversión.

El azúcar invertido se produce en la miel de abeja en forma natural, razón por la cual es tan dulce; igualmente en los jugos de frutas con pH ácido y que sufren algún tratamiento térmico se percibe un ligero aumento de la dulzura debido a la hidrólisis de la sacarosa.

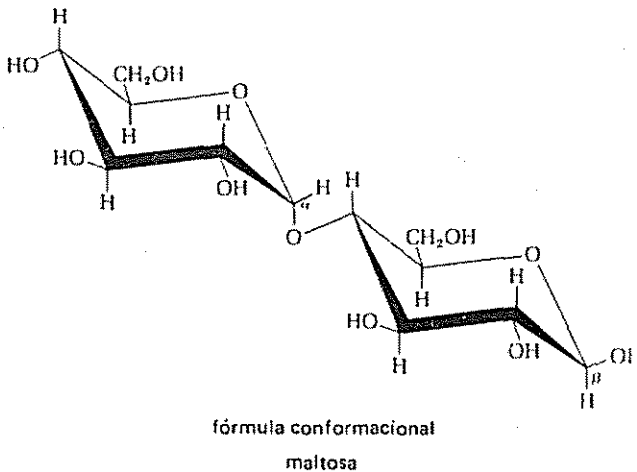
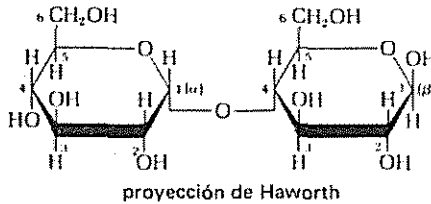
Comercialmente es fácil de producir, ya que el enlace glucosídico es muy lábil debido a la influencia de la fructosa; en el cuadro 5.2 se observa que la energía de activación necesaria para lograr esta transformación es baja, por lo que se pueden emplear ácidos diluidos o enzimas de las llamadas invertasas. No es recomendable usar ácidos fuertes ni temperaturas elevadas, pues en estas condiciones, por procesos químicos que se estudiarán más adelante, no sólo se provoca la hidrólisis del disacárido, sino también la deshidratación de los monosacáridos y la formación de colores y olores indeseables.

Debido a la presencia de la fructosa, el azúcar invertido es un poco más dulce que la sacarosa. Si consideramos un valor arbitrario de 100 para el poder edulcorante del disacárido, el de la fructosa es de 180 y el de la glucosa de 74; consecuentemente, el del azúcar invertido será el promedio:  $(180 + 74)/2 = 127$ ; es decir, es 27% más dulce que la sacarosa. Otra característica es que no cristaliza, por lo que se emplea en algunos derivados de la confitería; además es higroscópico, lo cual puede ser una desventaja en algunos casos (Fig. 2.11). En el comercio se han desarrollado muchos jarabes de sacarosa con distintos grados de hidrólisis que reciben el nombre genérico de azúcar líquido.

### 2.8.2 MALTOSA

La maltosa (4-O-β-D-glucopiranosil-α-D-glucopiranososa), integrada por dos moléculas de

glucosa, es un azúcar reductor que es hidrolizado por la enzima maltasa y por ácidos; presenta el fenómeno de la mutarrotación pues existe en los isómeros  $\alpha$  o  $\beta$ ; se encuentra comúnmente en la cebada y en los hidrolizados de maíz y de almidones; de todos los maltosacáridos, la maltosa es el menos higroscópico, no es tan dulce como la glucosa pero tiene una dulzura aceptable, es fermentable, soluble en agua y no cristaliza fácilmente. Actualmente existen jarabes comerciales altos en contenido de este disacárido que se fabrican enzimáticamente a partir de almidón y que tienen aceptación en la industria alimentaria para la elaboración de diversos productos.

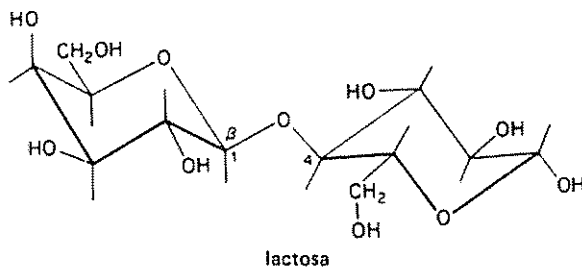


### 2.8.3 LACTOSA

La lactosa (4- $O$ - $\beta$ -D-galactopiranosil-D-glucopiranososa) se encuentra exclusivamente en la leche de los mamíferos y está constituida por una molécula de galactosa y otra de glucosa, unidas mediante un enlace glucosídico  $\beta$ (1,4). Debido a que el carbono anomérico de la glucosa está libre, este disacárido presenta las características de los azúcares reductores; existe en los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  y, por lo tanto, presenta el fenómeno de mutarrotación. De los disacáridos de importancia en alimentos, la lactosa es el menos soluble (véase el cuadro 2.6) y dulce, ya que sólo representa 25% del poder edulcorante de la sacarosa.

Algunos grupos étnicos no la toleran, fundamentalmente porque carecen de la enzima  $\beta$ -D-galactosidasa, llamada lactasa, en el jugo intestinal del sistema digestivo.

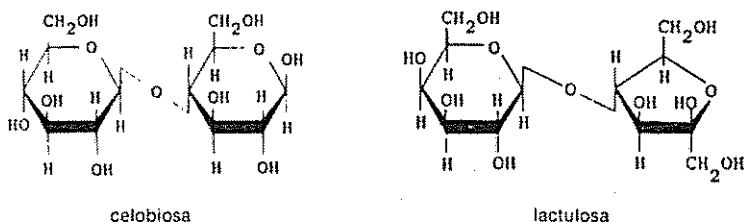
Por su poder adsorbente, la lactosa se utiliza en la industria para retener compuestos que imparten sabores, aromas y colores y, al igual que la maltosa, se emplea en la panificación, pues interacciona fácilmente con proteínas y produce pigmentos mediante las reacciones de Maillard.



Por el importante papel que desempeña este azúcar en la leche, en el capítulo 12 se revisan más a fondo sus aspectos físicos y químicos más importantes.

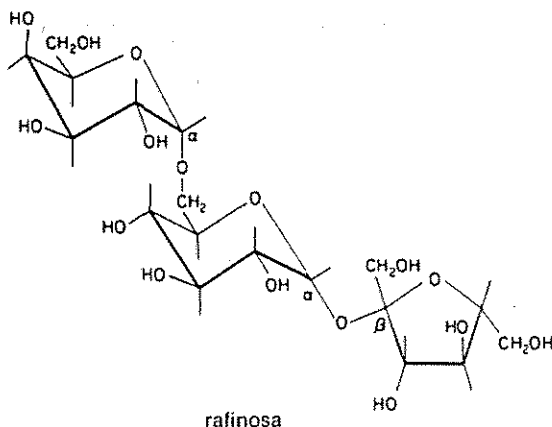
#### 2.8.4. OTROS OLIGOSACÁRIDOS

Existen muchos oligosacáridos en la naturaleza, pero en la tecnología de alimentos sólo nos interesan algunos de ellos. Por ejemplo, la lactulosa (4-O- $\alpha$ -D-galactopiranosil-D-fructofuranosa) que es un disacárido reductor constituido por la unión de la galactosa y de la fructosa mediante un enlace glucosídico  $\beta$ (1,4), y que se produce durante el calentamiento de la lactosa de la leche al epimerizarse la glucosa en fructosa; la celobiosa (4-O- $\beta$ -D-glucopiranosil- $\beta$ -D-glucopiranososa) que es la unidad repetitiva de la celulosa, y la neooquistosa (fructosa-glucosa-fructosa) que es un trisacárido que se localiza principalmente en los granos de los chiles. Algunos de los oligosacáridos se sintetizan, como ocurre durante la hidrólisis de la lactosa con la  $\beta$ -galactosidasa (lactasa), que también tiene actividad de transgalactosidación; mediante este mecanismo se producen la alolactosa y la 6-O- $\beta$ -D-galactopiranosil-D-galactosa.<sup>28</sup>

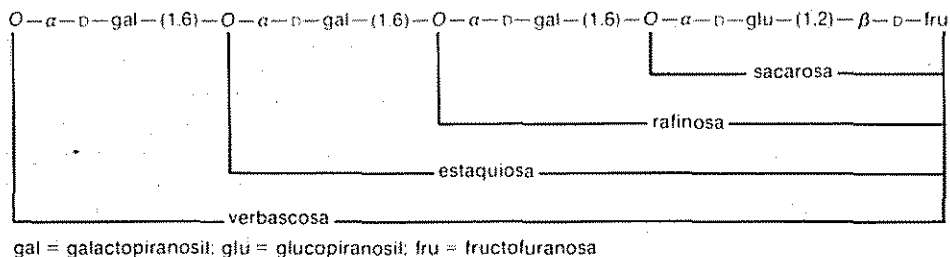


Otros hidratos de carbono importantes son los  $\alpha$ -galactosacáridos rafinosa, estaquiosa y verbascosa (Fig. 2.13), que se encuentran en las leguminosas (soya, frijoles, garbanzos, cacahuates, chícharos, alubias, etc.); también se han identificado en algunos cereales, pero en éstos el contenido de rafinosa está siempre en segundo término después de la sacarosa.

Estos hidratos de carbono se caracterizan por ser productores de gases intestinales en el hombre; es decir, su consumo causa flatulencia. El tracto intestinal del humano no



sintetiza la  $\alpha$ -galactosidasa, enzima que actúa sobre estos oligosacáridos, y por lo tanto no son hidrolizados durante el metabolismo normal de los alimentos; de esta forma llegan al íleon y al colon en donde los microorganismos naturales los descomponen en sus correspondientes monosacáridos, los que a su vez son fermentados anaeróbicamente para generar anhídrido carbónico e hidrógeno y, además, algo de metano.



**Figura 2.13** Oligosacáridos productores de flatulencia: rafinosa, estaquiosa y verbascosa.

La formación de gases irrita las paredes intestinales, excita la mucosa y aumenta los movimientos peristálticos, originando en algunos casos la imperiosa necesidad de evacuar el intestino; en ocasiones, cuando la flatulencia es excesiva, puede incluso provocar diarreas. El proceso fermentativo de estos azúcares no tiene relación con bacterias aeróbicas, como *Escherichia coli*, que se encuentran en gran concentración en el intestino; parece ser que los verdaderos responsables son el *Clostridium perfringens* y otros microorganismos anaeróbicos.<sup>66,67,68</sup>

En la soya, la concentración de los  $\alpha$ -galactosacáridos en general aumenta considerablemente durante la maduración de la semilla<sup>48</sup> y disminuye en la germinación;<sup>1</sup> en el cuadro 2.8 se muestra la proporción de estos galactosacáridos en la harina de soya desgrasada. Debido a que son hidrosolubles, se pueden eliminar parcialmente de los granos y las semillas que los contienen mediante un prolongado remojo; este proceso se acelera si se cuecen en un gran volumen de agua.<sup>76</sup> Por otra parte, existen algunos alimentos orientales a base de soya fermentada (tempe y tofu), que se inoculan con hongos *Rhizopus*, que



consumen los oligosacáridos para crecer, lo cual provoca una baja en la concentración final del producto.

Existe una relación entre el hidrógeno intestinal generado en las ratas de laboratorio y la cantidad de gases que el hombre puede sintetizar con el mismo tipo de dieta; por esa razón, para medir la flatulencia humana se determina el hidrógeno que producen las ratas.<sup>87</sup>

CUADRO 2.8 *Hidratos de carbono de la harina de soya desgrasada y descascarillada*<sup>68</sup>

	<i>Porcentaje</i>
Total polisacáridos	15 - 18
Polisacáridos ácidos	8 - 10
Arabinogalactana	5
Celulosa	1 - 2
Total oligosacáridos	15
Sacarosa	6 - 8
Estaquiosa	4 - 5
Rafinosa	1 - 2
Verbascosa	Huellas

Cabe indicar que no sólo estos oligosacáridos son responsables de la producción de gases; se ha encontrado que ciertas pentosanas hidrolizables en ácido también ocasionan flatulencia al igual que los componentes fibrosos de la pared celular de algunas leguminosas.<sup>22</sup>

## 2.9 REACCIONES QUÍMICAS DE LOS MONOSACÁRIDOS

Los monosacáridos tienen un grupo aldehído o una cetona y varios hidroxilos y consecuentemente los cambios químicos a los que están sujetos se relacionan con las transformaciones de estas funciones; se ven afectados por los ácidos, los álcalis, las altas temperaturas y los agentes oxidantes y reductores, que provocan su isomerización, enolización, deshidratación, ciclización, oxidación, reducción, etc. Entre las reacciones más relevantes en que participan se encuentran las que provocan un oscurecimiento o empardeamiento, y que debido a su gran importancia se revisan por separado en la sección 2.9.5 de este capítulo.

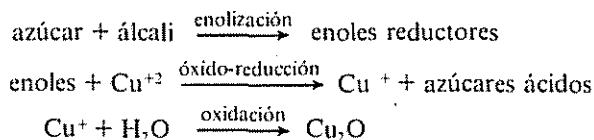
### 2.9.1 POR ÁLCALIS

Los álcalis inducen diversas transformaciones en los monosacáridos según la concentración empleada; en soluciones débiles (0.05N) se produce la isomerización de los azúcares, como ocurre con la glucosa que se tautomeriza y produce un enol, que por un arreglo de Lobry De Bruyn y Alberda Van Eckenstein se convierte en una mezcla de D-fructosa (32%), D-manosa (3%) y D-glucosa (65%). Este cambio que es más fácil a pH alcalino puede ocurrir también en condiciones ácidas, pero a una velocidad más baja.

Al incrementarse la concentración de álcali (0.5N), además de formarse enoles en

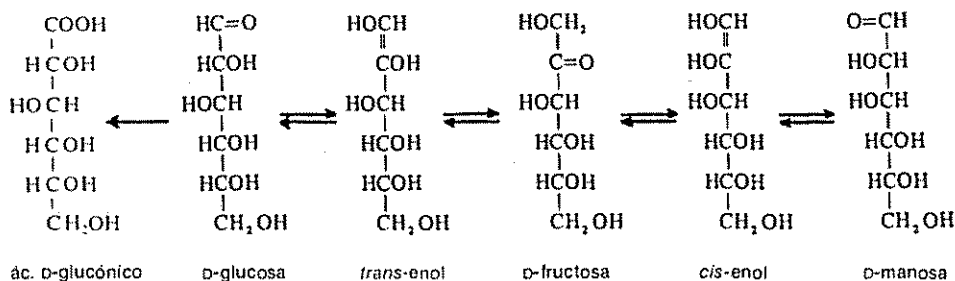
todos los carbonos del monosacárido, éstos se rompen en los átomos en que se localiza la doble ligadura; por ejemplo, la hidrólisis de un enol entre el C-1 y el C-2 produce una molécula de formaldehído y una pentosa; entre el C-2 y el C-3 una tetrosa y aldehído glicólico, y entre el C-3 y el C-4, gliceraldehído y una triosa. Las aldosas que se generan con este rompimiento pueden a su vez enolizarse y sintetizar nuevos compuestos, entre los cuales destacan el diacetilo, el acetol, la acetoina y algunos ácidos como el láctico, el propiónico y el pirúvico.

Cabe indicar que debido a que estos enoles son agentes muy reductores (más que los propios monosacáridos de donde provienen), su presencia se aprovecha para medir el poder reductor de los azúcares, mediante una reacción alcalina en la que se usa el ion cúprico como agente oxidante. El método más conocido es el de Fehling, que emplea sulfato cúprico con un amortiguador de pH a base de tartrato de sodio y potasio; al calentar el hidrato de carbono disuelto en esta solución se generan enoles que reducen el ion cúprico a cuproso, produciéndose el óxido correspondiente de color rojo; la secuencia de estas transformaciones se resume a continuación:



Cada tipo de monosacárido requiere de una cierta concentración de reactivo por molécula; así, la D-glucosa y la D-fructosa interactúan con igual número de equivalentes, mientras que la galactosa lo hace con 10% menos. Además del método de Fehling, existen otros, como el de Benedict y el de Smogyi, basados en un principio semejante.

En condiciones fuertemente alcalinas, los grupos aldehído o cetona se oxidan y se convierten en sus respectivos ácidos; por ejemplo, la glucosa se transforma en ácido glucónico.



Transformación de la glucosa; por isomerización con bases débiles hasta manosa; por oxidación a ácido glucónico.

## 2.9.2 POR ÁCIDOS

En general, la isomerización de los azúcares en condiciones ácidas es muy lenta, comparada con la que se efectúa con los álcalis; sin embargo, las reacciones de deshidratación son más rápidas y se aceleran considerablemente a altas temperaturas. Los ácidos inorgánicos

calientes producen moléculas cíclicas: con las hexosas se genera el hidroximetilfurfural (Fig. 2.14), mientras que con las pentosas, se produce el 2-furaldehído. Para entender este mecanismo, considérese la glucosa que, como primer paso, induce el enol correspondiente; éste, a su vez, da origen a la 3-desoxiosulosa, que en este caso se llama 3-desoxi-D-glucosulosa; a partir de este compuesto y por acción de una sucesiva eliminación de moléculas de agua se sintetiza el hidroximetilfurfural.

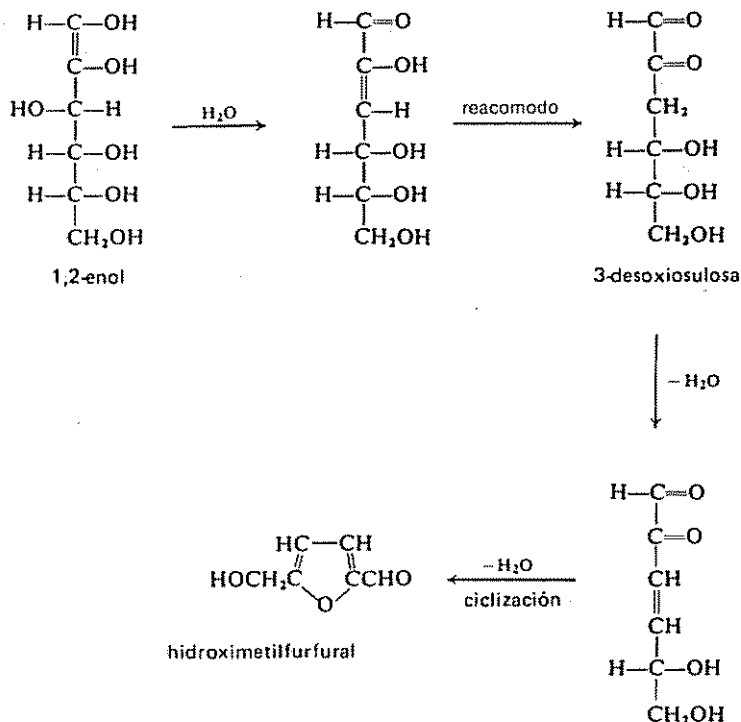


Figura 2.14 Formación de los derivados furfúricos a partir de hexosas.

Esta degradación de los azúcares se lleva a cabo en las reacciones de oscurecimiento no enzimático y contribuye decididamente a la síntesis de las melanoidinas.

Este mecanismo se emplea industrialmente en la fabricación de furfural y de sus derivados a partir de los residuos de la caña de azúcar y de la mazorca de maíz que contienen una alta cantidad de pentosanas.

### 2.9.3 POR ALTAS TEMPERATURAS

Las altas temperaturas aceleran considerablemente todos los cambios que le suceden a los monosacáridos en condiciones tanto ácidas como alcalinas, pero a pH neutro catalizan las reacciones de caramelización y de oscurecimiento no enzimático.

Además de estos efectos, el calentamiento de los azúcares también favorece algunos mecanismos que implican la polimerización y la epimerización de los monosacáridos; por ejemplo, cuando la glucosa se somete a tratamientos intensos se propicia la síntesis de

oligosacáridos tales como gentiobiosa (6-*O*- $\beta$ -D-glucopiranosil-glucopiranososa), isomaltosa (6-*Q*- $\alpha$ -D-glucopiranosil-glucopiranososa), maltosa, panosa, celobiosa y otros más complejos; en el caso de la lactosa se observa la epimerización de la glucosa en fructosa, con lo cual el disacárido se convierte en lactulosa.

#### 2.9.4 OTRAS REACCIONES

Además de las anteriores, existen reacciones químicas o enzimáticas de reducción y de oxidación en las que interviene el grupo aldehído de los monosacáridos, que se transforma en su correspondiente alcohol primario o en ácido carboxílico, respectivamente.

La reducción de la glucosa se aprovecha ampliamente para obtener azúcares-alcoholes (polioles) que tienen un gran número de aplicaciones en la industria alimentaria; generalmente se sintetizan mediante una hidrogenación catalítica en presencia de níquel. En el caso de la reducción de la fructosa, se genera un carbono asimétrico adicional y, por lo tanto, dos epímeros en el carbono 2: el sorbitol y el manitol.

Algunos ácidos carboxílicos de los azúcares que se encuentran en la naturaleza integrando las pectinas, se sintetizan en forma comercial por métodos electroquímicos, y sus sales (vg. los gluconatos a partir de la glucosa) se emplean en la industria alimentaria; por ejemplo, la acción de la enzima glucosa oxidasa transforma la glucosa en ácido glucónico para evitar el efecto dañino de este monosacárido en el huevo.

#### 2.9.5 REACCIONES DE OSCURECIMIENTO O DE PARDEAMIENTO

Durante la fabricación, el almacenamiento, etc., muchos alimentos desarrollan una coloración que en ciertos casos mejora sus propiedades sensoriales, mientras que en otros las deteriora; la complejidad química de los alimentos hace que se propicien diversas transformaciones que son las que provocan estos cambios. En algunos casos los pigmentos naturales (vg. mioglobina, clorofila, antocianinas, etc.) se pierden, y en otros la oxidación de las grasas y las interacciones de taninos con el hierro generan compuestos coloreados que no están presentes en el producto original.

CUADRO 2.9 Aspectos generales de las reacciones de oscurecimiento

Mecanismo	O <sub>2</sub> necesario	Grupos amino necesarios	Temp. elevada	pH óptimo	Azúcares reductores
Caramelización	no	no	sí	alcalino/ácido	sí
Maillard	no	sí	no	alcalino	sí
Oxidación ácido ascórbico	sí	no	no	ligeramente ácido	no
Polifenol oxidasa	sí	no	no	ligeramente ácido	no

Sin embargo, existe otro grupo de mecanismos muy importantes, llamado de oscurecimiento, encafecimiento o empardeamiento, que sintetizan compuestos de colores que van desde un ligero amarillo hasta el café oscuro; en términos generales y para agruparlos, éstos se han clasificado como reacciones enzimáticas y no enzimáticas (véase el cuadro 2.9). En los primeros sólo se incluye la reacción catalizada por la polifenol oxidasa que se estudia en el capítulo correspondiente a enzimas; y en las segundas se incluye la carameli-

zación, la reacción de Maillard y la degradación del ácido ascórbico; esta última se revisa en el capítulo de vitaminas. Cabe indicar que la efectuada enzimáticamente y la del ácido ascórbico son las únicas transformaciones que tienen naturaleza oxidativa, por lo que la presencia del oxígeno es necesaria para que se lleven a cabo.

En este capítulo sólo se estudiarán los mecanismos de oscurecimiento en los que intervienen azúcares reductores: la caramelización y la reacción de Maillard.

Debido a la gran complejidad de ambas reacciones, todavía quedan muchos aspectos que no se conocen bien y que requieren de más investigación. El comportamiento de los azúcares varía considerablemente con el pH, la temperatura, la presencia de otras sustancias, etc., por lo que pueden seguir diversas rutas químicas dependiendo de la composición del alimento. Para entender mejor estos cambios, en muchos casos se emplean sistemas modelo de laboratorio con un estricto control sobre los parámetros que más influyen; en estas circunstancias resulta muy difícil comprender todo lo que ocurre en el matraz, y más aún extrapolar esta información a un alimento que contiene un gran número de sustancias desconocidas y capaces de reaccionar. Hay que recordar que el pH, la concentración, la actividad acuosa, etc., pueden ser incluso diferentes dentro del propio producto, y por lo tanto el panorama del mecanismo se vuelve más complejo.

Estos cambios son de fundamental importancia, ya que no sólo se genera un color ligero amarillo (como la costra de algunos productos de la panificación), o café oscuro (los caramelos usados para colorear bebidas), sino que también se sintetiza una gama muy amplia de sustancias que contribuyen al sabor y al aroma, además de que se altera la calidad nutritiva y la apariencia del alimento. Estos cambios no son siempre dañinos; en muchos casos, como en los del café, el cacao y el pan, son deseables debido a que provocan el pardeamiento y el aroma requeridos.

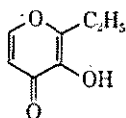
### 2.9.5.1 Caramelización

Esta reacción de oscurecimiento, también llamada pirólisis, ocurre cuando los azúcares se calientan por encima de su punto de fusión; se efectúa tanto a pH ácidos como alcalinos y se acelera con la adición de ácidos carboxílicos y de algunas sales; se presenta en los alimentos que son tratados térmicamente de manera drástica, tales como la leche condensada y azucarada, los derivados de la panificación, las frituras, y los dulces a base de leche, como cajeta, natillas, etcétera.

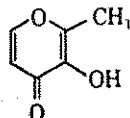
Los mecanismos que suceden son muy complejos y no se conocen en su totalidad, aunque incluyen algunos ya descritos en secciones anteriores; es decir, se llevan a cabo transformaciones por isomerización y deshidratación de los hidratos de carbono.

Como se indicó más arriba, la deshidratación genera furfural y sus derivados insaturados que se polimerizan consigo mismos o con otras sustancias semejantes para formar las macromoléculas de pigmentos llamadas melanoidinas. Durante esta transformación también se sintetiza una serie de compuestos que incluyen furanos, furanonas, lactonas, pironas, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y pirazinas, de bajo peso molecular, muy olorosas, así como otras con dobles ligaduras conjugadas que igualmente absorben la energía radiante y que por lo tanto producen colores. Por ejemplo, se conoce que la 2,5-dimetilpirazina y la trimetilpirazina se generan por este mecanismo y contribuyen al aroma típico de las frituras de papas y cacahuates; de manera semejante, el maltol, el isomaltol y el etil-maltol, que se forman en la elaboración del pan, son parte fundamental de su aroma.

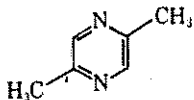
La caramelización de la sacarosa se ha estudiado con más detalle y se ha comprobado que al calentarse a más de 160°C se provoca simultáneamente la hidrólisis, la deshidrata-



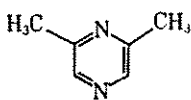
etil-maltol



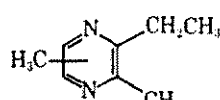
maltol



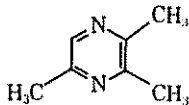
2,5-dimetilpirazina



2,6-dimetilpirazina

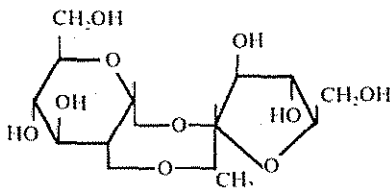


2-etil 5(6)-dimetilpirazina



2,3,5-trimetilpirazina

ción y la dimerización de los productos resultantes; se sintetiza la isosacarosana de sabor amargo, cuya fórmula condensada equivale a la del disacárido menos una molécula de agua; al incrementar la temperatura se acelera la deshidratación y se produce la caramela-na ( $C_{24}H_{36}O_{18}$ ), que corresponde a dos sacarosas eliminadas de 4  $H_2O$ . Posteriormente se sintetiza el carameleno,  $C_{36}H_{50}O_{25}$ , sustancia oscura y amarga, que representa tres residuos del azúcar menos ocho moléculas de agua. Un calentamiento excesivo da origen a la caramelina o humina de peso molecular muy alto ( $C_{125}H_{188}O_{80}$ ) y sabor desagradable. Cada una de estas sustancias se presenta en forma de partículas coloidales cuyo diámetro varía de 0.46 a 4.33 nm.



isosacarosana

Igualmente, cuando la lactosa se somete a temperaturas elevadas en un sistema modelo empieza por perder el agua de hidratación para después entrar en diversas rutas de ciclización, repolimerización, etc.; el resultado es una mezcla de azúcares anhidros, oligosacáridos, sustancias coloridas y un gran número de compuestos de bajo peso molecular que imparten olores característicos;<sup>11,14</sup> a medida que las técnicas analíticas de laboratorio se mejoran, se descubren cada día nuevas sustancias producidas por esta reacción.<sup>85</sup>

Comercialmente, la caramelización se lleva a cabo de manera controlada para la fabricación de caramelos, líquidos o sólidos, que se utilizan como colorante para refrescos de cola, postres, productos de la confitería, etc.; se elaboran calentando soluciones concentradas de glucosa o de sacarosa o de sacarosa en presencia de ácidos y sales de amonio; su composición química es muy compleja y se presentan como partículas coloidales con un tamaño y punto isoeléctrico característicos.

### 2.9.5.2 Reacción de Maillard

Con este nombre se designa un grupo muy complejo de transformaciones que traen consigo la producción de melanoidinas coloreadas que van desde amarillo claro hasta café oscuro, o incluso negro; para que se lleven a cabo se requiere de un azúcar reductor (cetosa o aldosa) y un grupo amino libre proveniente de un aminoácido o de una proteína. Estas reacciones las observó por vez primera el químico francés Maillard, en 1913, pero no fue sino hasta 1953 cuando se aclaró su mecanismo general.<sup>32,33</sup>

El característico y deseado color de la costra de los alimentos horneados se debe a esta reacción, al igual que el de los diversos postres a base de leche; sin embargo, es indeseable en otros productos, como en las leches evaporadas y azucaradas y en algunos jugos concentrados.

Aunque esta reacción se puede efectuar en diferentes condiciones,<sup>2</sup> está principalmente influenciada por los siguientes parámetros:

a) A pH alcalino se incrementa la velocidad y alcanza un máximo a pH 10;<sup>6</sup> sin embargo, hay que recordar que existen muy pocos alimentos en forma natural con  $\text{pH} > 7$  (como el huevo). Por lo contrario, el mecanismo se inhibe en condiciones muy ácidas que normalmente no se encuentran en los alimentos.

b) Las temperaturas elevadas también la aceleran, pero debido a que su energía de activación es baja, también se observa hasta en condiciones de refrigeración. En términos generales, la  $E_a$  es del orden de 16 a 30 kcal/mol, y el valor de su coeficiente de temperatura,  $Q_{10}$  (en el intervalo de 0 a 70°C), es de 2 a 3; es decir, por cada 10°C de aumento, la velocidad se incrementa de dos a tres veces. En el caso del encafecimiento del jugo de manzana de 65 a 75° Brix, la  $E_a$  es de 16.4 a 19.3 kcal/mol,<sup>32</sup> mientras que para la pera es de 21.9 kcal/mol.<sup>9</sup> En sistemas modelo de caseína-glucosa se sigue una relación lineal entre la temperatura y la velocidad de reacción en un intervalo de 0 a 90°C, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Igualmente, este mecanismo se ajusta a un modelo de primer orden aparente en el jugo de manzana, dependiente de la temperatura, la composición y los sólidos solubles.<sup>32</sup>

c) Otro factor importante es la actividad acuosa por lo que los alimentos de humedad intermedia son los más propensos; en la figura 1.7 se observa que los valores de  $a_w$  de 0.6 a 0.9 son los que más la favorecen: una actividad acuosa menor no permite la movilidad de los reactantes y se inhibe el mecanismo, y una mayor produce el mismo efecto ya que el agua, por ser el producto de la propia reacción, ejerce una acción inhibitoria, de acuerdo con la Ley de acción de masas, ya que diluye los reactantes.<sup>12,44</sup>

d) El tipo de aminoácido es decisivo, puesto que éstos serán más reactivos en la medida en que se incremente el tamaño de la cadena y tengan más de un grupo amino. Por esta razón, la lisina, con su amino en posición  $\epsilon$  es el más activo; también pueden intervenir otros, como la arginina, la histidina y el triptofano. Se sabe que en los sistemas modelo de glucosa-aminoácido, la velocidad se incrementa con los aminoácidos cuyo grupo amino está más alejado del carboxilo. El aspartamo es un dipéptido y también está sujeto a estos cambios; con la glucosa presenta una energía de activación de 22 kcal/mol y un valor de  $Q_{10}$  de 2.4.<sup>79</sup>

e) Los azúcares reductores que más favorecen la reacción de Maillard son en primer término las pentosas y, en un segundo término, las hexosas; asimismo, las aldosas actúan más fácilmente que las cetosas, y los monosacáridos son más efectivos que los disacáridos. Con base en esto, y en términos generales, la xilosa es el azúcar más activo, seguido de la galactosa, la glucosa, la fructosa, la lactosa y la maltosa; por su parte, la sacarosa, por no tener poder reductor, no interviene a menos que se hidrolice previamente, lo cual es muy

sencillo. Este ordenamiento no es estricto, ya que en sistemas específicos, como el freído de papas, la fructosa es más activa que la glucosa,<sup>50</sup> y en otros esta situación se invierte.<sup>70</sup> Los ácidos nucleicos también intervienen porque contienen ribosa que es altamente reactiva. En los sistemas modelo de caseína se ha demostrado que esta transformación se lleva a cabo a diferentes velocidades de acuerdo con el azúcar que se emplea.

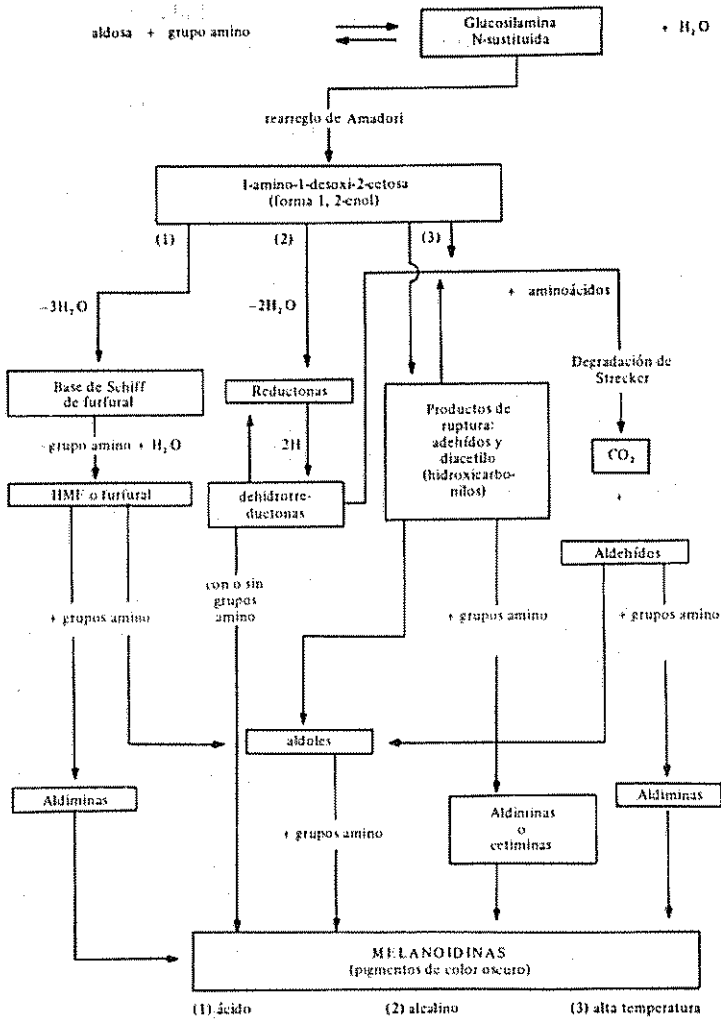


Figura 2.15 Reacciones de oscurecimiento de Maillard.<sup>32</sup>

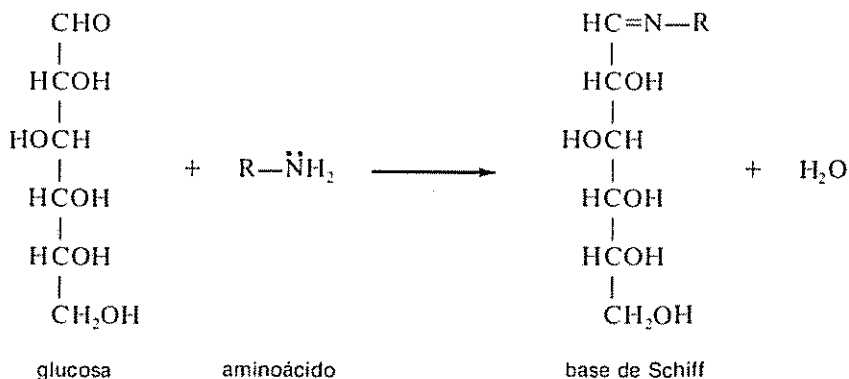
f) Los metales como el cobre y el hierro tienen un efecto catalizador sobre la formación de las melanoidinas, lo que indica el carácter de oxidación-reducción de la última etapa de este mecanismo. El oxígeno y las radiaciones electromagnéticas actúan de manera semejante. La ausencia de estos agentes (metales, luz y oxígeno) no previene el inicio de la reacción ya que sólo favorecen la polimerización final.



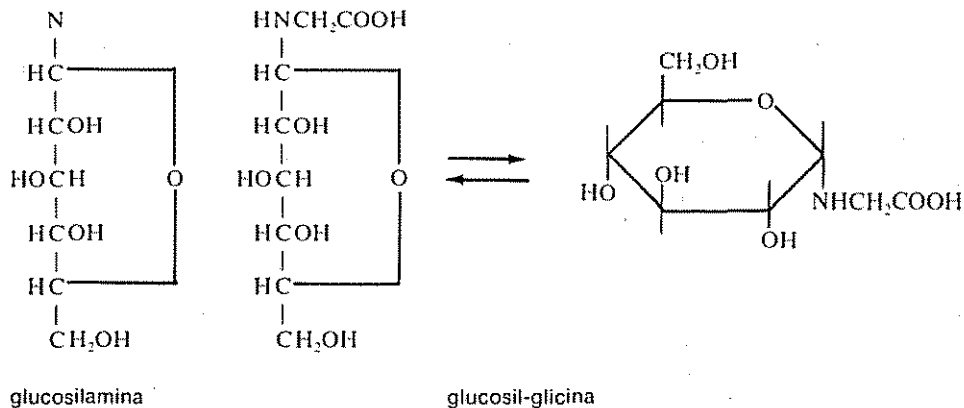
La reacción de Maillard se lleva a cabo de manera muy compleja mediante un gran número de mecanismos que incluyen la posible producción de radicales libres;<sup>93</sup> en la figura 2.15 se muestra el diagrama característico de este proceso, de acuerdo con los primeros trabajos de Hodge, que resume las posibles rutas que siguen los reactantes. Con base en esto, se ha dividido en cuatro principales etapas: condensación del azúcar reductor con el grupo amino; transposición de los productos de condensación; reacción de los productos de la transposición, y polimerización y formación de sustancias coloreadas.

*Condensación del azúcar reductor con el grupo amino.* Este inicio consiste en que el carbonilo libre de un azúcar reductor se condensa con el grupo amino libre de un aminoácido o de una proteína. Es preciso recordar que los grupos amino que intervienen en un enlace peptídico no están libres y por tanto no actúan en este mecanismo.

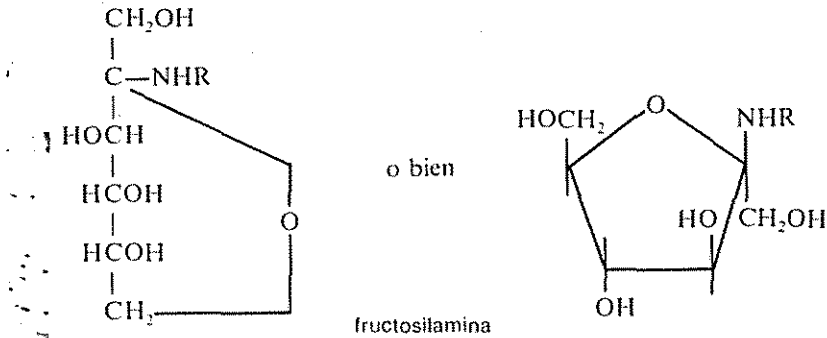
El azúcar debe tener una estructura abierta para que su carbonilo sea atacado nucleofílicamente por el par de electrones del nitrógeno del grupo amino, y formar así la base de Schiff correspondiente:



A su vez, la base de Schiff se cierra y genera una glucosilamina que puede ser, según intervenga una aldosa o una cetosa, alsosamina o cetosamina, respectivamente. Por ejemplo, si ésta proviene de la glucosa y la glicina, el compuesto resultante se llamaría glucosil-glicina:



Debido a que existen más aldosas que cetosas, generalmente se producen glucosilaminas; sin embargo, la fructosa, aunque con mayor dificultad, también puede condensarse y formar la fructosilamina correspondiente:



Hasta este momento no hay producción de sustancias coloreadas ni de compuestos insaturados que absorban radiaciones, por lo que no se puede medir espectroscópicamente la intensidad de la reacción. En sistemas modelo se ha observado que el pH se reduce por el bloqueo del grupo amino por parte del azúcar.

*Transposición de los productos de condensación.* Tanto las aldosaminas como las cetosaminas hasta ahora producidas, son inestables y están sujetas a diversos cambios químicos; las primeras se isomerizan a cetosas por el mecanismo de Amadori, mientras que las segundas se transforman en aldosas por la transposición de Heyns. Por ejemplo, la glucosilamina cambia a una fructosamina o 1-amino-1-desoxi fructosa, mientras que las cetosilaminas a 2-amino-2-desoxialdosa. Las dos isomerizaciones son reversibles y hasta aquí no se sintetizan todavía sustancias coloreadas. En la figura 2.16 se muestran estas dos transposiciones.

La transposición de Amadori ha sido aceptada desde que Hodge la propuso en 1953; sin embargo, en los últimos años se ha sugerido un nuevo mecanismo que implica la fragmentación de los azúcares y la producción de radicales libres, previamente a dicha transposición.<sup>58</sup> Con base en esto, se ha visto que, en un sistema modelo de caseína-glucosa, los antioxidantes que se usan para los lípidos, tales como  $\alpha$ -tocoferol, butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno y galato de propilo, controlan el oscurecimiento por la reacción de Maillard y la pérdida de lisina.<sup>94</sup>

*Reacción de los productos de la transposición.* De acuerdo con el pH, la actividad acuosa y la temperatura, los compuestos formados pueden sufrir modificaciones muy profundas. En esta fase aparecen algunos olores, se incrementa el poder reductor, se observan ligeras tonalidades amarillas y aumenta la absorción de las radiaciones ultravioleta.

Las principales reacciones que suceden son de deshidratación de los azúcares por isomerización enólica, con lo cual se sintetiza furfural y sus derivados, así como reductoras y dehidrorreductoras, ambas con un alto poder reductor; también se producen compuestos como el maltol, el etilmaltol y el acetil-furano, que son los que producen el aroma del pan.

Además de la deshidratación, se presentan igualmente mecanismos de fragmentación

de los azúcares enólicos, con lo cual se favorece la síntesis de un gran número de compuestos de peso molecular bajo, como aldehídos, cetonas, ácidos y alcoholes de dos a cuatro átomos de carbono. Entre éstos se encuentra el gliceraldehído, el piruvaldehído, el acetol, la acetoína y el diacetilo, todos con un olor característico.

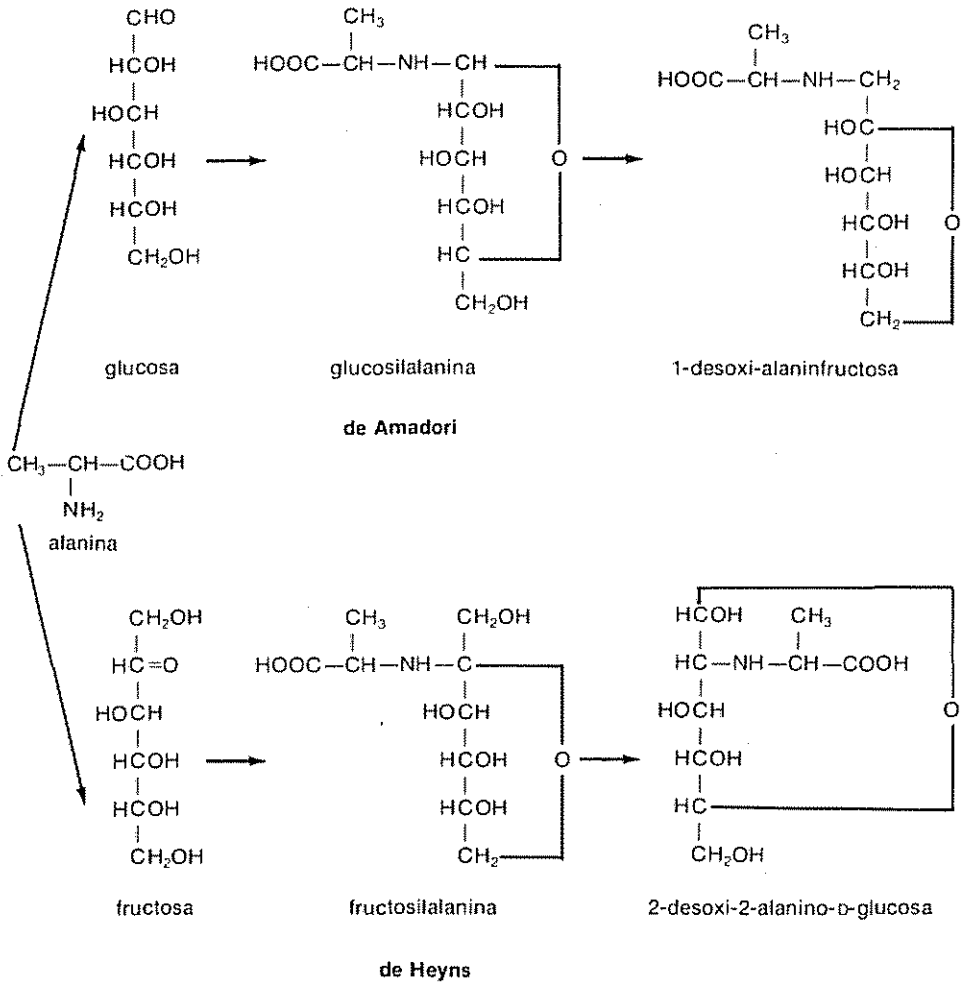


Figura 2.16 Transposiciones de Amadori y de Heyns.

La mayoría de las sustancias formadas son insaturadas y muy reactivas, por lo que a su vez siguen diversas rutas químicas que dependen de las condiciones de acidez, temperatura, etc. que prevalezcan.

A manera de ejemplo, en la figura 2.17 se observan dos mecanismos de transformación que puede seguir una cetosamina; mediante deshidrataciones, isomerizaciones y desaminaciones se generan otros compuestos insaturados también inestables, como las osulonas

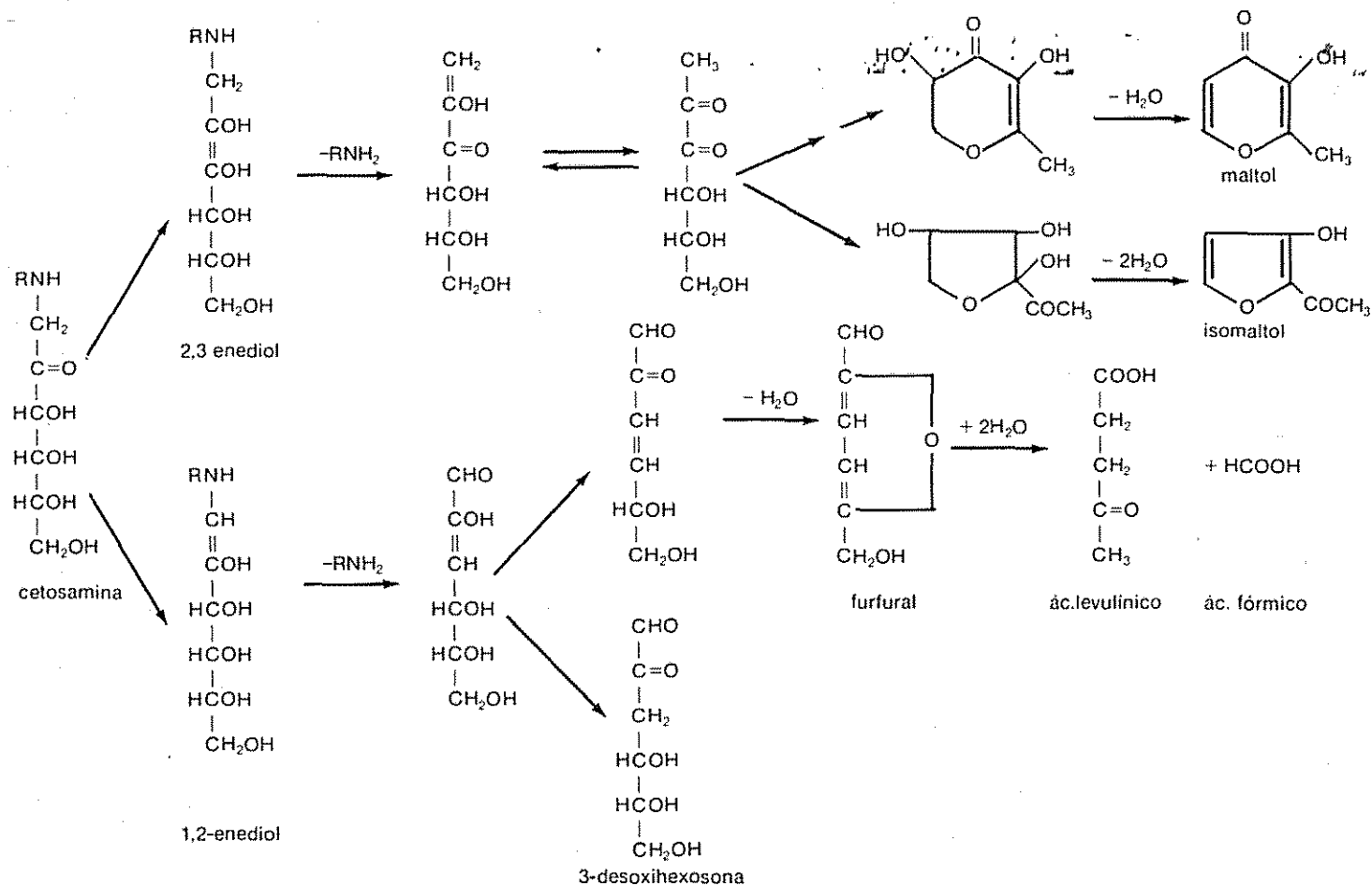
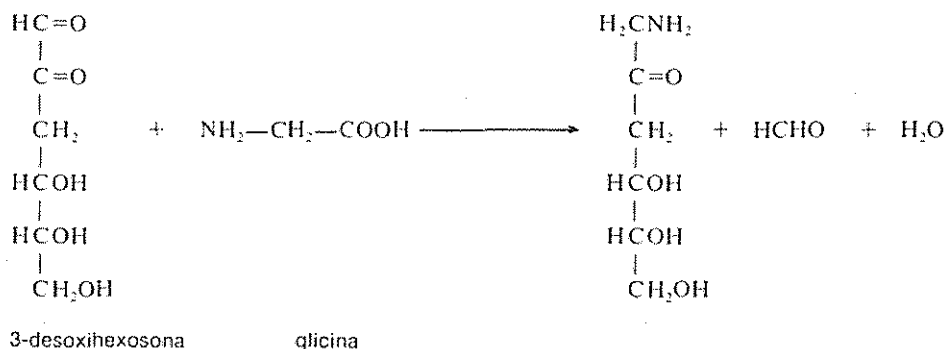


Figura 2.17 Síntesis de diversos compuestos a partir de una cetosamina.

(3,4-didesoxi-3-enohexosona) y las desoxiosulosas (3-desoxihexosona); éstos también reaccionan con aminoácidos por medio de la llamada degradación de Strecker y producen un aldehído con un átomo de carbono menos que el aminoácido,  $\text{CO}_2$  y nuevas sustancias carbonílicas. Si la 3-desoxihexosona actuara sobre la glicina se tendría:



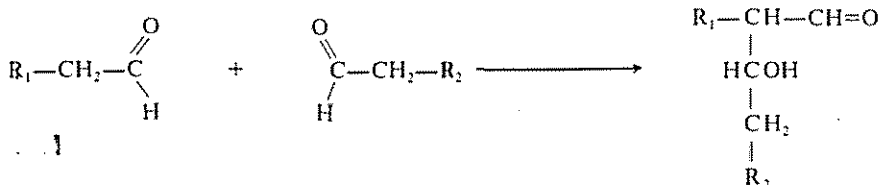
El formaldehído puede a su vez condensarse con grupos amino para así iniciar la reacción de Maillard. La producción de  $\text{CO}_2$  se ha empleado para cuantificar el grado de avance de estas transformaciones. El mecanismo de Strecker por sí solo no sintetiza compuestos coloreados, sino muchos aldehídos de bajo peso molecular que contribuyen a retroalimentar la reacción, además de producir los olores típicos. Cabe indicar que este mismo mecanismo es el responsable de la producción de pirazinas y de otras moléculas con un alto poder odorífico, como las que se encuentran en el café y el cacao. Por esta razón, la industria de los saborizantes sintéticos emplea la degradación de Strecker en forma controlada para elaborar compuestos, o mezclas de éstos, que imitan determinados sabores; se sabe que el calentamiento de un cierto aminoácido con glucosa genera olores muy característicos (véase el cuadro 2.10).

CUADRO 2.10 Olores producidos por el calentamiento de un aminoácido con glucosa

Aminoácido	Olor	
	100 °C	180 °C
Ninguno (sólo glucosa)	Ninguno	Caramelo
Valina	Pan de centeno	Chocolate muy fuerte
Leucina	Chocolate dulce	Queso quemado
Prolina	Proteína quemada	Aroma agradable de pan
Glutamina	Chocolate	Caramelo
Ácido aspártico	Azúcar	Caramelo
Lisina	Ninguno	Pan

*Polimerización y formación de sustancias coloreadas.* La fase final de esta reacción es la polimerización de un gran número de compuestos insaturados que trae consigo la síntesis de las sustancias coloreadas llamadas melanoidinas; a pesar de que su concentración es baja, ejercen un efecto muy marcado en la apariencia del alimento. El color se debe a una

amplia absorción del espectro visible por parte de diversos cromóforos. Para la síntesis del polímero influyen decididamente algunas moléculas como el furfural, el hidroximetil-furfural, las osulosas, las desoxiosulosas, los aldehídos, las pirazinas, los imidazoles, las cetonas y las reductoras; como muchos de ellos contienen grupos carbonilos, se favorece la condensación aldólica:



A su vez, estos dímeros pueden seguir polimerizándose con otros aldehídos libres o con grupos amino.

La estructura química de las melanoidinas es muy compleja; los estudios espectrofotométricos han demostrado la presencia de muchos dobles enlaces de aminoácidos y de distintos grupos heterocíclicos. La mayoría de ellas tienen su máxima absorción a 420 o 490 nm, por lo cual pueden ser cuantificadas a estas longitudes de onda. Igualmente, mediante sus espectros en el infrarrojo o en el ultravioleta se ha podido seguir el curso de su formación. Sólo las de bajo peso molecular son solubles en agua.

Como se puede deducir, el número de compuestos que se generan en la reacción de Maillard en su conjunto es muy grande; muchos de ellos contienen grupos aldehído y grupos cetona por lo que muestran una capacidad reductora muy alta, y en los sistemas modelo se ha podido demostrar su efecto antioxidante en lípidos insaturados;<sup>47</sup> éste es el caso de los productos de peso molecular de más de 1 000 que resultan de la histidina y la glucosa y que probablemente, debido a la presencia de radicales libres, evitan la oxidación de grasas. Esta acción también se ha observado en diversos alimentos, tales como dulces, aderezos y leche en polvo,<sup>30</sup> pero no en el pescado congelado.<sup>7</sup>

Se ha señalado también que estos mismos compuestos presentan propiedades antagonistas con algunos nutrimentos, además de que son tóxicos y mutagénicos.<sup>21</sup>

En la figura 2.18 se muestran los compuestos y los grupos de sustancias que se han identificado en sistemas modelo con sólo calentar azúcares y aminoácidos.

### 2.9.5.3 Control de la reacción de oscurecimiento

Como ya se indicó, los factores que más influyen en esta reacción son el pH, la temperatura, la actividad acuosa, el tipo de aminoácido y de azúcar, los metales y el oxígeno. En sistemas modelo de laboratorio se pueden manipular todos estos parámetros, de tal manera que su velocidad sea controlable; sin embargo, en un alimento, con toda la complejidad química que presenta, sólo es posible modificarlos moderadamente.<sup>45</sup>

La reducción del pH, de la temperatura y de la actividad acuosa inhiben esta reacción considerablemente, aunque en ocasiones lograr esto resulta imposible técnica y económicamente. En los huevos deshidratados se puede añadir ácidos, o eliminar la glucosa por la acción de la enzima glucosa oxidasa (véase el capítulo 5).

Hasta la fecha, el procedimiento más común de control se hace mediante la adición de sulfitos, metabisulfitos, bisulfitos o anhídrido sulfuroso, siempre y cuando el alimento lo permita, como es el caso de las frutas deshidratadas; éstos se deben añadir antes de que se

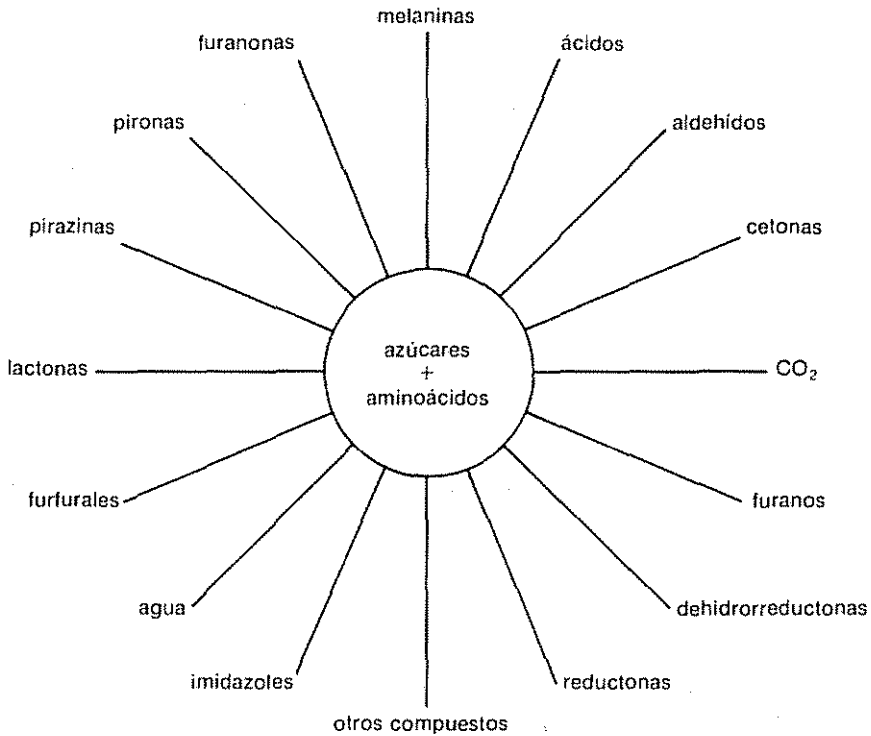
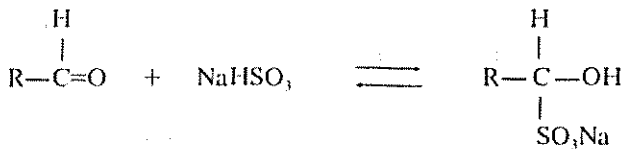


Figura 2.18 Compuestos que se generan durante el calentamiento de mezclas de azúcares y aminoácidos.

inicie la reacción, ya que de otra manera no surten efecto. Se considera que estos compuestos actúan con los grupos aldehído, las osulosas y desoxiosulosas, evitando que intervengan en reacciones subsecuentes; además, su carácter reductor inhibe los pasos finales de la polimerización:



Los sulfitos también se emplean para el control microbiano y su efecto sólo es notorio cuando existe una cantidad libre que verdaderamente actúe sobre los microorganismos; si el alimento contiene azúcares reductores, parte de la concentración de estos agentes se perderá porque reacciona con los carbohidratos y se reducirá la proporción que funciona como conservador.

Recientemente se ha adjudicado un efecto tóxico a los sulfitos (véase el capítulo 9) y se ha tratado de sustituirlos sin ningún éxito. Existen muchos compuestos que a nivel de

laboratorio inhiben el mecanismo de Maillard, pero la mayoría de ellos, como por ejemplo, la dimedona, los cianuros, la hidroxilamina, las hidrazinas, los mercaptanos, los bromuros y las sales de estaño, o son muy tóxicos, o confieren olores indeseables.

Un método adecuado para el control es la optimización de los procesos térmicos.<sup>20</sup> Éste es el caso de la deshidratación de las papas, que se puede efectuar de tal manera que favorezca las transferencias de calor y de masa sin que ocurra un oscurecimiento.<sup>36</sup>

Otra forma es mediante la reducción de los azúcares reductores de estos tubérculos, que se logra almacenándolos en condiciones adecuadas antes de su freído.<sup>19</sup>

#### 2.9.5.4 Efectos dañinos del oscurecimiento

Además de los colores y olores indeseables, esta reacción reduce el valor nutritivo del alimento ya que se pierden aminoácidos y vitaminas y se generan compuestos que pueden ser tóxicos; las propiedades funcionales de las proteínas, como la solubilidad, el espumado y la emulsificación, también se reducen.

La lisina es uno de los aminoácidos indispensables más importantes que se encuentra escasamente en los cereales; en algunos países como México cuya dieta se basa en el maíz, esta reacción es de una importancia particular ya que cualquier disminución de este compuesto afecta el ya reducido valor nutritivo del cereal. Existen muchos trabajos que muestran que la pérdida de lisina, o su conversión a una forma biológicamente indisponible, reduce la relación de eficiencia proteínica. La simple condensación azúcar-lisina hace que este aminoácido se vuelva indisponible y que, por lo tanto, no pueda utilizarse en la síntesis de otras proteínas; es decir, no es necesario que el alimento desarrolle los compuestos coloreados finales para que se pierdan los aminoácidos indispensables.

Se ha observado que la tripsina sólo ataca parcialmente las proteínas que han sufrido este tipo de transformación, sobre todo en los enlaces peptídicos cercanos a donde sucede la condensación azúcar-aminoácido.<sup>84</sup>

Los productos lácteos son en particular muy susceptibles debido a su alto contenido de lactosa y de lisina y pueden propiciar la reacción incluso en condiciones de refrigeración. Se ha visto que en el suero de la leche la aparición de compuestos coloreados va acompañada de una reducción de la lisina disponible;<sup>40</sup> esto mismo se ha observado en sistemas modelo de caseína-glucosa-glicerol (Fig. 2.19).

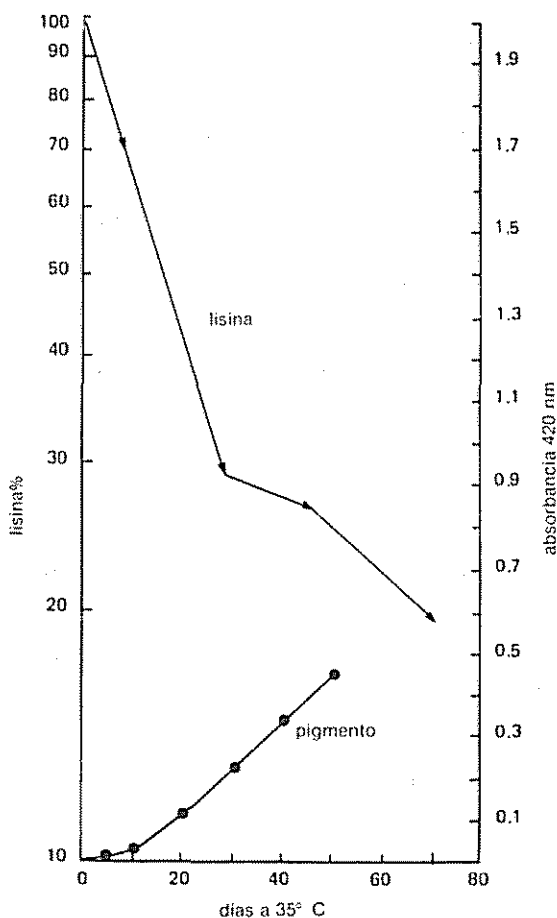
Ciertas pruebas de laboratorio han demostrado que las ratas alimentadas a base de caseína adicionada con 0.2% del producto resultante del calentamiento de una mezcla de glucosa y lisina, reducen su capacidad de retención de nitrógeno de 49 a 33%, con una pérdida de peso.<sup>92</sup> En algunos países es costumbre añadir lisina a los productos que llevan a cabo esta reacción, para restablecer así el contenido original del aminoácido.

En los últimos años se ha despertado un gran interés por la actividad mutagénica que presentan algunas sustancias que se generan en esta reacción y en la pirólisis de los hidratos de carbono.<sup>55</sup> Se ha visto que su concentración es paralela a la intensidad y a la producción del color<sup>75</sup> y que se sintetizan más fácilmente cuando la lisina está en proporción equimolecular en presencia de ribosa que cuando está en presencia de glucosa en un sistema modelo a 100°C.<sup>26</sup> Cabe recordar que la ribosa abunda en el pescado y en las carnes blancas y rojas, por lo que se considera que en estos productos es donde más fácilmente se pueden sintetizar los compuestos mutagénicos.

## 2.10 TECNOLOGÍA DE LOS AZÚCARES

Para la elaboración de un gran número de alimentos, la industria ha empleado tradicional-





**Figura 2.19** Producción de pigmentos oscuros y pérdida de lisina a 35° C en un sistema modelo de caseína/glucosa/glicerol a una actividad acuosa de 0.5.<sup>44</sup>

mente diversos mono y disacáridos, como la glucosa, la sacarosa, el azúcar invertido y la lactosa; sin embargo, ahora han adquirido mayor popularidad algunos azúcares-alcoholes, sobre todo el xilitol y el sorbitol, que, en ciertos casos, han desplazado a los primeros.

Los diferentes usos de dichos azúcares se basan en las propiedades derivadas de su estructura química; dado que contienen un gran número de hidroxilos altamente hidrófilos, tienen la capacidad de hidratarse y de retener agua al establecer puentes de hidrógeno; generalmente son dulces, propician las reacciones de oscurecimiento y las fermentaciones, inhiben el crecimiento microbiano, confieren viscosidad y "cuerpo" a diversos alimentos, etcétera.

A continuación se enumeran algunos aspectos técnicos que hay que considerar cuando se utilizan azúcares.

### 2.10.1 CONSERVACIÓN

Como se menciona en el capítulo 1, los solutos de peso molecular bajo reducen

la presión de vapor de agua y paralelamente aumentan la presión osmótica; es decir, se pueden emplear para el control microbiológico de diversos hongos, levaduras y bacterias. Para que tengan este efecto se requiere que estén en solución y por esta razón, lo importante es la cantidad disuelta y no la total añadida. El control de los microorganismos se puede llevar a cabo regulando la actividad acuosa; sin embargo, como se discutió en el capítulo 1, se requiere una gran concentración de sólidos para lograrlo lo que va en detrimento de las propiedades sensoriales del alimento. Por ejemplo, en el caso de las mermeladas se pueden evitar los hongos y las levaduras ajustando  $a_w = 0.8$ , lo que implica la adición de 60-65% de sacarosa;<sup>59</sup> esta cantidad se puede reducir, sin afectar la calidad, mediante el empleo de algunos conservadores químicos. En estos productos, la sacarosa ayuda a la gelificación de las pectinas y su concentración es doblemente importante: si es baja, el gel es débil y puede ocurrir la sinéresis que concentra agua en la superficie, aumenta la actividad acuosa y favorece el crecimiento microbiano.

### 2.10.2 CRISTALIZACIÓN

Los azúcares tienen la capacidad de presentar el fenómeno del polimorfismo que consiste en que un mismo compuesto puede cristalizar en diversas formas.

El ejemplo típico es la lactosa que produce los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$ , cuyos cristales tienen solubilidades y tamaños diferentes. En la elaboración de productos lácteos condensados se alcanza una concentración del disacárido muy cercana a la saturación, lo que hace relativamente fácil su cristalización; esto, en una determinada proporción es bueno para que imparta las propiedades sensoriales deseadas, pero si ésta es deficiente se tendrá un "cuerpo" débil, y si está en exceso, conferirá una textura arenosa. Igualmente, en la leche en polvo es muy importante que la lactosa se encuentre como  $\beta$  que es más soluble en agua que la  $\alpha$ . En el capítulo 12 se da con más detalle el comportamiento de este azúcar en la leche.

Con el control adecuado de algunos parámetros, como la temperatura, las concentraciones, etc., se puede inducir la formación de un determinado tipo de cristal; generalmente estos aspectos se toman en cuenta para elaborar los procesos industriales de lácteos, de la confitería y otros en los que la cristalización de los azúcares es muy importante.

Debido a que la fructosa es soluble en agua, difícil de cristalizar y a que, además, ejerce un efecto inhibitorio sobre la cristalización de mono y oligosacáridos, los jarabes invertidos se emplean en confitería.

Por ejemplo, en los chocolates puede ocurrir una migración y que se provoque la concentración de sacarosa en una zona determinada que llegue hasta la saturación y por consiguiente a la cristalización. En este caso, aparecen pequeños cristales blancos que dan una apariencia desagradable; esta situación se evita si se emplea un azúcar invertido.

La textura y el lustre o brillos de los chocolates y los dulces se debe en gran medida a la relación de concentraciones de los azúcares amorfos y cristalinos.

### 2.10.3 HIDRATACIÓN

Esta propiedad de los azúcares está directamente relacionada con la facilidad que tienen sus OH de establecer puentes de hidrógeno con el agua, y varía considerablemente entre los distintos mono y disacáridos (cuadro 2.7). En algunos azúcares, como la mezcla de  $\alpha$  y  $\beta$ -lactosa, no se presenta una buena hidratación ya que las dos formas anoméricas actúan entre sí por puentes de hidrógeno, lo que reduce su capacidad de hacerlo con moléculas de agua.

CUADRO 2.11 Poder edulcorante relativo de algunos azúcares  
Sacarosa = 100

Azúcar	Dulzura	
	En solución	Forma cristalina
$\beta$ -D-fructosa	135	180
$\alpha$ -D-glucosa	60	74
$\beta$ -D-glucosa	40	82
$\alpha$ -D-galactosa	27	32
$\beta$ -D-galactosa	—	21
$\alpha$ -D-manosa	59	32
$\beta$ -D-manosa	amargo	amargo
$\alpha$ -D-lactosa	27	16
$\beta$ -D-lactosa	48	32
$\beta$ -D-maltosa	39	—

La hidratación se aprovecha para el control de la actividad acuosa de los alimentos, sobre todo los de humedad intermedia. En algunos casos estos hidratos de carbono son higroscópicos, es decir, se hidratan con la humedad del aire, ocasionando un problema en los derivados de la confitería ya que se vuelven pegajosos.

La selección de un azúcar para un uso específico debe hacerse tomando en cuenta el grado de higroscopia que éste tiene, ya que este fenómeno es indeseable en los productos deshidratados, como la leche en polvo, los granulados, etc.; sin embargo, en algunos productos de la confitería sí es benéfico ya que se mantiene una cierta humedad constante, que les da aspecto de frescura.

Cuando son higroscópicos, los azúcares deben guardarse en recipientes cerrados para evitar su exposición al aire húmedo.

#### 2.10.4 PODER EDULCORANTE

La mayoría de los azúcares tienen la característica de ser dulces (aun cuando los hay amargos), con un poder edulcorante diferente que depende de diversos factores (véase el cuadro 2.11). Debido a que las determinaciones de dulzura provienen de un grupo de jueces o catadores y, por tanto, son netamente subjetivas, los resultados de todo análisis sensorial están sujetos a errores propios de los individuos; ésta es la razón por la que existen discrepancias en los valores encontrados en la literatura:

Esta percepción está influenciada por una gran variedad de factores que incluyen hasta el estado anímico del juez; el color, incluso, puede modificar la capacidad de captar la intensidad de los sabores dulces.<sup>43</sup>

Cuando se disuelven en agua, los azúcares presentan reacciones de mutarrotación que producen una mezcla de tautómeros con distinta dulzura; esto se ha observado en la fructosa, cuyas soluciones recién preparadas son más dulces que las que se dejan reposar y alcanzan el equilibrio tautómero.

La propiedad de ser dulces de estos hidratos de carbono está muy relacionada con los grupos hidroxilo y con su estereoquímica; por ejemplo, la  $\beta$ -D-glucosa es dulce, mientras que su epímero, la  $\beta$ -D-manosa, es amargo. Sin embargo, existen otros compuestos que no

pertenecen a los hidratos de carbono, que carecen de OH, que también son dulces, como es el caso del cloroformo, algunos aminoácidos y sales metálicas, la sacarina y los ciclamatos.

Otros factores que influyen en el poder edulcorante son la temperatura y la concentración del azúcar; la D-fructosa es más dulce a temperaturas bajas, fenómeno que se aprovecha en la elaboración de bebidas refrescantes que se consumen normalmente frías (Fig. 2.20); la glucosa es menos dulce que la sacarosa, pero ambas causan la misma sensación a una concentración de 40%. La presencia de ácidos, sales y algunos polímeros, así como la viscosidad del sistema, modifican esta percepción; el etanol intensifica la dulzura de la sacarosa y lo mismo hacen los ácidos con la fructosa, mientras que la carboximetilcelulosa y el almidón la reducen, posiblemente porque ocupan los sitios activos receptores. La presencia del maltol y del etil-maltol aumentan el poder edulcorante de la sacarosa: el primero reduce en 50% el umbral mínimo de percepción del disacárido.

Debido a que la fructosa es hasta 1.8 veces más dulce que la sacarosa, su uso se ha intensificado en los últimos años, ya sea en forma de azúcar invertido o en jarabes producidos por la acción de la glucosa isomerasa (véase el capítulo 5). En nivel experimental se ha producido este monosacárido por la hidrólisis controlada de la inulina, polímero lineal de moléculas de fructosa unidas  $\beta(2,1)$  y que se encuentra en algunas plantas, como el maguëy y la alcachofa.

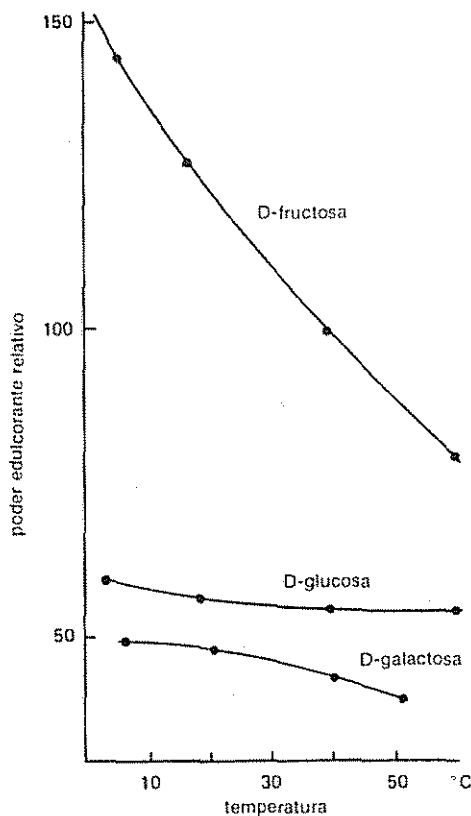


Figura 2.20 Efecto de la temperatura sobre el poder edulcorante relativo de varios azúcares.<sup>74</sup>

Debido a los problemas de salud que se asocian con el consumo excesivo de sacarosa, en la actualidad hay muchos azúcares-alcoholes, o polioles, y edulcorantes sintéticos que se emplean como sustituto de este disacárido.<sup>39</sup>

Existen muchas teorías para explicar el fenómeno de la percepción de la dulzura de los azúcares y de otras moléculas; la más aceptada considera que se debe a la facilidad que tienen los OH de establecer puentes de hidrógeno con el sitio receptor sensor de la boca.<sup>74</sup> Esta teoría se explica con más detalle en el capítulo 8.

## 2.11 POLISACÁRIDOS

Convencionalmente, se ha considerado polisacárido aquel polímero constituido por más de 10 monosacáridos unidos por distintos enlaces glucosídicos; los de menos de 10 son los oligosacáridos. A pesar de esta distinción, la gran mayoría de los polisacáridos naturales contienen cientos de monómeros y, en ocasiones, varios miles. No producen verdaderas soluciones, sino más bien dispersiones de tamaño coloidal; puros no tienen color, aroma o sabor. Su peso molecular, que puede llegar a ser hasta de millones, es en realidad un promedio, puesto que las moléculas no son iguales y siempre presentan una distribución de valores.

Se encuentran como cadenas lineales, o bien, ramificadas, que a su vez pueden estar integradas por un solo tipo de monosacárido (homopolisacárido), como el almidón y la celulosa, o también por varios tipos de monosacáridos (heteropolisacárido), como es el caso de la mayoría de las gomas. De cualquier manera, sus componentes siempre están unidos regularmente con una secuencia y estructura repetitivas, representando polímeros con un alto grado de ordenación.

De los hidratos de carbono contenidos en la mayoría de los tejidos animal y vegetal, los polisacáridos son los más abundantes; los azúcares libres generalmente están en una menor concentración. Interaccionan fuertemente con las proteínas en los sistemas biológicos lo cual determina muchas de las funciones celulares; la unión entre estos polímeros se efectúa principalmente por enlaces electrostáticos, aun cuando pueden existir puentes de hidrógeno, hidrófobos y, en ocasiones, covalentes. Algunos de estos complejos forman geles cuando se calientan y producen una estructura ordenada tridimensional en la que queda atrapada el agua.<sup>8,18,36</sup>

Su nomenclatura se basa en la adición de la terminación "ana" a las primeras letras que identifiquen el nombre del azúcar que lo integra; por ejemplo, aquellos constituidos por glucosa exclusivamente se denominan glucanas, los que contienen sólo galactosa, galactanas, etc. Cuando contienen más de un monómero se hace una combinación, como galactomanana, arabinogalactana, etcétera.<sup>37</sup>

De acuerdo con su función biológica se han dividido en dos grandes grupos: los que constituyen la estructura celular y le confieren rigidez a los tejidos (celulosa, pectinas, gomas, etc.), y los que representan la reserva energética de animales y vegetales (glucógeno, inulina y almidón); cada grupo tiene propiedades físicas y químicas muy distintas que se resumen en los cuadros 2.12 y 2.13.

Su hidrólisis, al igual que la de los oligosacáridos, depende del pH, la temperatura, el tipo de enlace glucosídico, la configuración anomérica y la presencia de grupos voluminosos (vg. sulfatos) que ejercen un efecto estabilizador. Por ejemplo, los  $\alpha$ -D-enlaces del almidón son más susceptibles que los  $\beta$ -D-enlaces de la celulosa; a su vez, los  $\alpha$ (1,3) se rompen más fácilmente que los  $\alpha$ (1,6) o los  $\alpha$ (1,4). Las uniones en que intervienen furanosas (fructosa) son más lábiles que en las que contienen piranosas. La presencia de grupos sulfato estabiliza los enlaces glucosídicos a pesar de que éstos en forma individual

CUADRO 2.12 Características de los polisacáridos

<i>Estructurales</i>	<i>De reserva alimenticia</i>
Forman puentes de hidrógeno intermoleculares muy fuertes	Pocos puentes de hidrógeno intermoleculares y débiles
Producen fibras muy rígidas	No producen fibras
Insoluble en agua	Solubles en agua
Enlaces glucosídicos generalmente $\beta$	Enlaces glucosídicos generalmente $\alpha$
Muy resistentes a enzimas, microorganismos y agentes químicos	Muy atacables por enzimas, microorganismos y agentes químicos
Sus dispersiones son de alta viscosidad	Sus dispersiones no son muy viscosas

son muy sensibles a los ácidos. Los azúcares anhidros, como la 3,6-anhidro-galactosa, son sumamente lábiles y aceleran la hidrólisis de los polisacáridos que los contienen.

Al igual que otras macromoléculas, estos polímeros también pueden tener una confor-

CUADRO 2.13 Clasificación de algunos polisacáridos de acuerdo con su fuente natural y función<sup>37</sup>

	<i>Función</i>	
	<i>Estructural</i>	<i>Reserva energética</i>
<b>REINO ANIMAL</b>		
Invertebrados	Quitina Celulosa	Glucógeno Galactanas
Vertebrados	Condroitina	Glucógeno
<b>REINO VEGETAL</b>		
<b>Embryophyta</b>		
Bryophyta (musgo)	Celulosa	Amilosa
Tracheophyta (plantas vasculares)	Pentaglucanas Sustancias pécticas	Amilopectina Fructanas
<b>Thallophyta</b>		
Phacophyta (alga café)	Galactanas	Laminarana
Rhodophyta (alga roja) y otras algas	Agar Carragaenina Ácido algínico Fucana Celulosa Sustancias pécticas	Almidón Mananas
Schizomycophyta	Quitina	Almidones
Myxomycophyta	Celulosa	Levanas
Eumycophyta (bacterias, hongos y levaduras)	Mananas	Glucógeno

mación ordenada o carecer de ella y estar al "azar"; cada una de éstas es el resultado de las interacciones que tienen sus monómeros constituyentes y que, en términos generales, se agrupan en su entropía conformacional. Debido al gran número de uniones covalentes y no covalentes, los polisacáridos, con un cambio muy pequeño en su energía interna, presentan una cierta rotación y flexibilidad de movimiento. Las estructuras de hélice, como en el almidón y la celulosa, son más ordenadas y rígidas, que las estructuras al azar.

Los polisacáridos se encuentran en forma natural en muchos alimentos, pero en algunas ocasiones se añaden a otros para obtener la formulación correcta, como en el caso del almidón, la carragaenina y las pectinas, que se utilizan por sus propiedades funcionales (véase el cuadro 2.14). Por su gran capacidad de retener agua, producen partículas coloidales muy hidratadas, razón por la cual a los polisacáridos se les da el nombre de hidrocoloides.

CUADRO 2.14 Principales usos de los polisacáridos en alimentos

<ul style="list-style-type: none"> <li>● Estabilizadores a través de sus interacciones con agua</li> <li>● Emulsionantes</li> <li>● Gelificantes</li> <li>● Estabilizan o forman espumas</li> <li>● Mejoran la textura, dándole "cuerpo" al alimento</li> <li>● Espesantes y agentes de viscosidad</li> <li>● Encapsulación de sabores artificiales, fijación de sabores</li> <li>● Estabilizan sistemas donde hay ciclos de congelamiento y descongelamiento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Controlan la cristalización de azúcares, sales y agua</li> <li>● Forman películas resistentes</li> <li>● Agentes de suspensión de sólidos en líquidos</li> <li>● Agentes adhesivos</li> <li>● Espesantes en alimentos dietéticos bajos en calorías</li> <li>● Agentes floculantes</li> <li>● Reducen el daño estructural del alimento causado por el congelamiento</li> </ul>
--	--

La expresión "capacidad de retención de agua" generalmente se emplea para hacer referencia a la cantidad de agua que una proteína o un hidrato de carbono (macromoléculas en general) puede retener sin que haya liberación del líquido. Dicha capacidad depende de factores intrínsecos (tipo de polímero, peso molecular, linealidad, etc.), y de factores extrínsecos (pH, fuerza iónica, temperatura, presencia de ciertos cationes, etc.).

La retención de agua puede causar la formación de un gel; tal es el caso de los producidos por las carragaeninas y las pectinas. Las macromoléculas actúan entre sí y forman una red tridimensional en la que queda atrapada el agua debido a una fuerte hidratación del polímero. Sin embargo, durante el almacenamiento puede ocurrir que las macromoléculas reaccionen entre sí y pierdan su capacidad de retención de agua; esto ocasiona que las moléculas de agua que ya no son retenidas se desprendan de la matriz del gel y emigren a la superficie. Este fenómeno se conoce como sinéresis, que indica exudación o liberación de agua causada por un reajuste interno de las macromoléculas (véase retrogradación del almidón).

### 2.11.1 CELULOSA

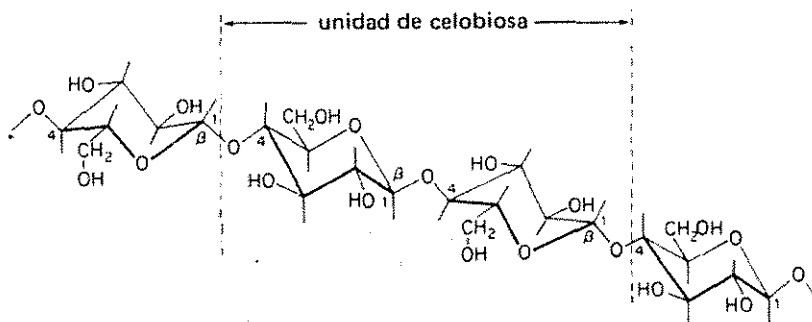
Es el polisacárido estructural de todo el reino vegetal; por estar considerado como el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y ser una fuente de glucosa práctica-

mente inagotable que se renueva continuamente mediante la fotosíntesis, los científicos, han desarrollado muchas investigaciones para aprovecharlo en la obtención de glucosa.

Los animales herbívoros, a diferencia de los monogástricos como el hombre, son los únicos capaces de aprovechar la celulosa en su metabolismo pues cuentan con las correspondientes enzimas celulasas en el tracto gastrointestinal; para el organismo humano la celulosa es parte de la fibra cruda y consecuentemente se elimina en las heces sin haber sido aprovechada.

Se encuentra en las frutas, las hortalizas y los cereales como constituyente estructural de las paredes celulares, y también la producen ciertos microorganismos. En el arroz, el maíz y el trigo se localiza en el pericarpio y en el germen junto con las hemicelulosas y la lignina, y representan 1.0, 2.5 y 2.0% del grano, respectivamente.

Comercialmente, la celulosa se obtiene de la madera y del algodón; esta segunda fuente es la más pura del polisacárido. Al igual que la amilosa del almidón, es un homopolisacárido lineal de unidades de D-glucopiranosas, pero con la diferencia de que los monómeros se unen mediante enlaces glucosídicos  $\beta(1,4)$ ; su peso molecular llega a ser hasta de varios millones y su alta resistencia mecánica y química se debe a que sus cadenas paralelas se alinean sobre un eje longitudinal y establecen un gran número de puentes de hidrógeno intermoleculares, lo que da origen a microfibrillas altamente estructuradas. Tiene zonas cristalinas y amorfas: las primeras se producen cuando las moléculas se enlazan con un alto grado de ordenación, mientras que en las segundas no existe esta ordenación. A pesar de tener muchos hidroxilos libres es muy poco soluble en agua debido a que estos grupos no se hidratan por estar actuando entre sí.

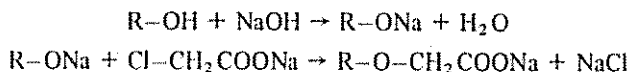


celobiosa, unidad repetitiva de la celulosa

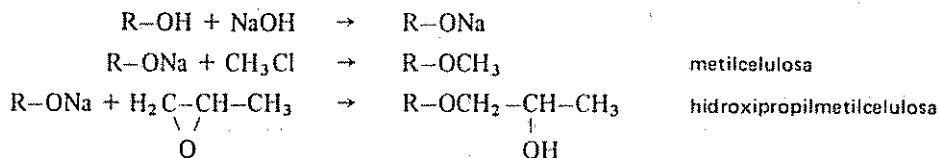
Puede ser hidrolizada a residuos de D-glucosa por la acción de ácidos como el sulfúrico y el clorhídrico a una temperatura de más de 125°C; también se han desarrollado métodos enzimáticos aprovechando las celulasas extracelulares que sintetizan ciertos microorganismos (véase el capítulo 5).

Generalmente, la celulosa no se usa como aditivo de manera directa; se emplean más bien sus diversos derivados, principalmente la carboximetilcelulosa que se fabrica haciendo reaccionar en un tanque con agitación la celulosa del algodón con hidróxido de sodio y ácido monocloroacético; el derivado obtenido se neutraliza y se seca, y por una extracción con alcohol-agua, se le elimina el exceso de sales. Teóricamente se puede hacer que los tres OH de la glucosa reaccionen con NaOH y lograr un máximo grado de sustitución; sin embargo, los productos comerciales con una sustitución de 0.4-1.2 son los que más se emplean porque tienen una buena solubilidad:





Otros derivados que también se usan son la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa; la primera se produce haciendo reaccionar la celulosa con sosa y cloruro de metilo, mientras que la segunda se obtiene con sosa y óxido de propileno:



La celulosa microcristalina es una forma despolimerizada que se fabrica por medio de una hidrólisis ácida controlada de la celulosa; el ácido ataca las partes amorfas, dejando intactas las zonas cristalinas lo que hace que el producto resultante no sea fibroso y que tenga una alta capacidad de absorción de agua.

Los usos de los derivados de la celulosa son muchos y muy variados; por ejemplo, en el control de la cristalización de la lactosa en helados, en productos congelados, en aderezos para impartir "cuerpo" e incrementar la viscosidad, en mezclas con otras gomas para evitar la sinéresis, en alimentos dietéticos (pues no se metabolizan), etcétera.

### 2.11.2 HEMICELULOSA

Este término es algo ambiguo y se emplea para referirse a un grupo muy extenso de polisacáridos con diversos tipos de monómeros (heteropolisacáridos) que se localizan principalmente en la pared celular y que son muy distintos a la celulosa o al almidón. Generalmente son solubles en soluciones alcalinas concentradas (18 a 24% de los hidróxidos de sodio o de potasio), presentan una estructura amorfa, aun cuando algunos tipos desarrollan una forma fibrilar, y actúan como agente cementante en el tejido vegetal.

Se asocian principalmente a las pectinas, a la celulosa y a otros polímeros con estructuras de mananas, glucomananas, galactanas, arabinogalactanas, etc. Su composición química está basada en la unión glucosídica de distintos monosacáridos, sobre todo pentosas (vg. arabinosa y xilosa) hexosas (glucosa, manosa y galactosa), ácidos urónicos (galacturónico y glucurónico) y algunos desoxi-azúcares.

Una de las hemicelulosas más abundantes es la que está integrada por la unión  $\beta$  (1,4) de unidades de D-xilopiranosas; a esta estructura lineal básica ocasionalmente se le enlazan grupos de L-arabinofuranos mediante los carbonos 2 o 3 de la xilosa.

El trigo contiene de 2 a 3% de hemicelulosa y una fracción de ésta (0.5 a 0.8%) es de peso molecular bajo y soluble en agua, mientras que la otra es de peso molecular alto e insoluble. La presencia de la primera provoca que la harina de este cereal absorba mayor cantidad de agua, lo cual reduce el tiempo de amasado y mejora el volumen y la textura del pan de trigo. Cuando aumenta el contenido de hemicelulosas insolubles, la calidad global de los productos de la panificación tiende a reducirse.

Estos hidratos de carbono presentan diferentes capacidades de hidratación, o retención de agua; por ejemplo, la hemicelulosa proveniente de los frijoles tiene un valor de 3.3 g de agua por gramo de polímero, mientras que el valor de la col, es de 12 g y el del trigo

de 22.8%. Se considera que por esta razón estos dos últimos alimentos tienen la capacidad de formar grandes volúmenes de bolo que ayudan a efectuar la defecación más fácilmente.<sup>35</sup>

### 2.11.3 ALMIDÓN

Este carbohidrato ha sido parte fundamental de la dieta del hombre desde los tiempos prehistóricos, además de que se le ha dado un gran número de usos industriales. Después de la celulosa, es probablemente el polisacárido más abundante e importante desde el punto de vista comercial. Se encuentra en los cereales, los tubérculos y en algunas frutas como polisacárido de reserva energética y su concentración varía con el estado de madurez; el caso del plátano es muy indicativo en este sentido: en estado verde o inmaduro, el almidón constituye la mayor fracción de los hidratos de carbono, ya que los azúcares son muy escasos; a medida que la fruta madura, el polisacárido se hidroliza por la acción de las amilasas, y mediante otros sistemas enzimáticos se sintetiza sacarosa y fructosa que se encuentran cuando llega a la maduración (véase el cuadro 2.15).

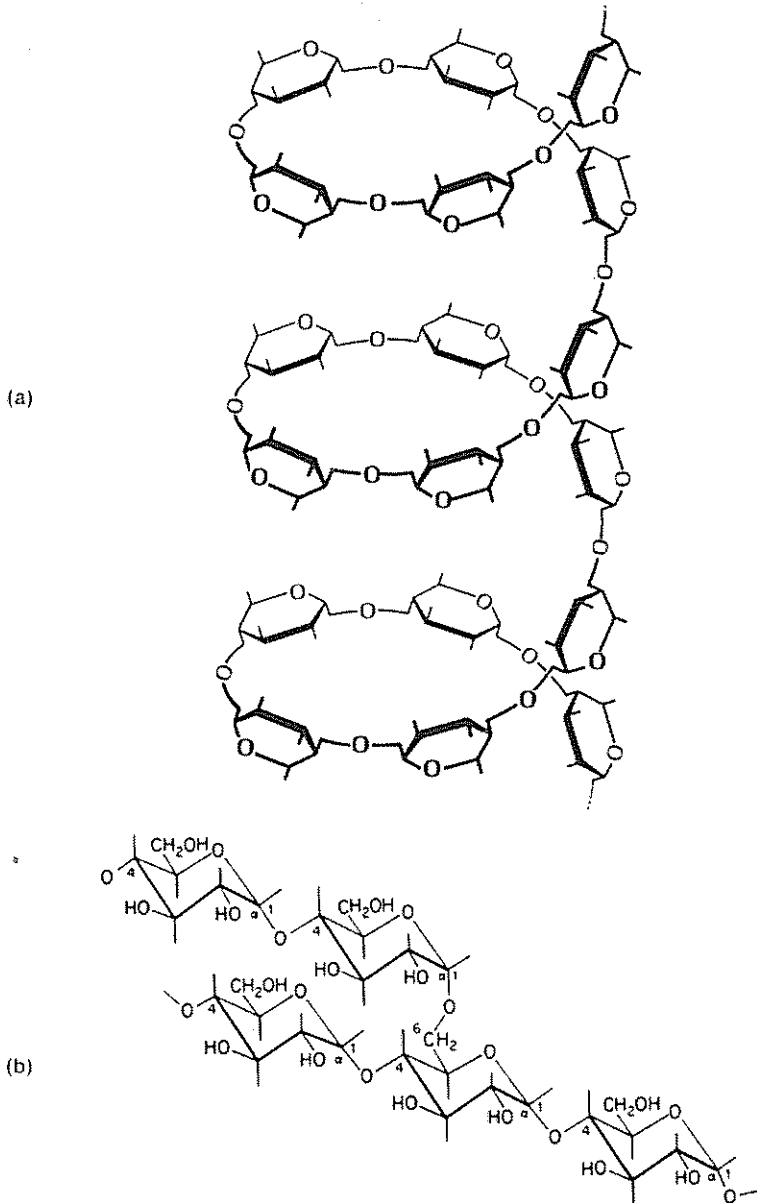
CUADRO 2.15 *Cambios de la composición de plátanos en la maduración*<sup>51</sup>

Color	Características	Almidón	Azúcares
1	Verde	21.5-19.5	0.1- 2.0
2	Verde con huellas de amarillo	19.5-16.5	2.0- 5.0
3	Más verde que amarillo	18.0-14.5	3.5- 7.0
4	Más amarillo que verde	15.0- 9.0	6.0-12.0
5	Sólo puntas verdes	10.5- 2.5	10.0-18.0
6	Todo amarillo	4.0- 1.0	16.5-19.5
7	Pequeñas áreas de color café	2.5- 1.0	17.5-19.0
8	Grandes áreas de color café	1.5- 1.0	18.5-19.0

Químicamente es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina; el primero es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1,4), que establece largas cadenas lineales con 200-2 500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón; es decir, la amilosa es una  $\alpha$ -D-(1,4)-glucana, cuya unidad repetitiva es la  $\alpha$ -maltosa. Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal (Fig. 2.21), en la que cada vuelta de la hélice consta de seis moléculas de glucosa.

Por su parte, la amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces  $\alpha$ -D-(1,6), localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa (Fig. 2.21). Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de daltones.<sup>24</sup>

En terminos generales, los almidones contienen aproximadamente 17-27% de amilosa y el resto de amilopectina (véase el cuadro 2.16). Algunos cereales, como el maíz, el sorgo y el arroz, tienen variedades llamadas "céreas" que están constituidas casi únicamente por



**Figura 2.21** (a), enrollamiento helicoidal de la amilosa; (b), estructura química de la amilopectina.

amilopectina; hay otras que tienen hasta 90% de amilosa. La concentración relativa de estos dos polímeros está regida por factores genéticos típicos de cada cereal.

El yodo reacciona con la amilosa y genera un fuerte color azul característico debido al complejo que se establece entre una molécula de éste con cada 7-8 glucosas; como para

desarrollar perfectamente la coloración se requiere un mínimo de 40 residuos de monosacárido, las cadenas muy cortas de amilosa, en lugar de azul, producen un color rojo. Aparentemente, el complejo amilosa-yodo se establece por la inclusión del  $I_2$  en la hélice, mecanismo semejante al que se observa en los monoglicéridos que se usan en la elaboración del pan. Por otra parte, la amilopectina sólo acompleja una pequeña cantidad de  $I_2$  y desarrolla una coloración roja.

Tanto la amilosa como la amilopectina influyen de manera determinante en las propiedades sensoriales y reológicas de los alimentos, principalmente mediante su capacidad de hidratación y gelatinización. En ciertos casos cuando una de estas fracciones está en exceso puede traer consigo algunos inconvenientes; esto se observa en el arroz cocido, cuya calidad mejora cuando se reduce el contenido de amilosa pues resulta menos pegajoso.

El almidón sirve de reserva energética en el reino vegetal y se encuentra en pequeños corpúsculos discretos que reciben el nombre de gránulos; en el tejido vegetal, éstos ejercen una presión osmótica muy baja, con lo que la planta almacena grandes cantidades de glucosa de una manera muy accesible sin romper el balance de agua interior. El tamaño y la forma del gránulo son característicos de cada especie botánica, y esto se ha aprovechado en el desarrollo de diferentes métodos microscópicos para identificar el origen de los distintos almidones (cuadro 2.16). En un mismo cereal se distinguen varios tipos de gránulos; en general, los que se encuentran en la zona más exterior del endospermo son poliédricos, mientras que los del interior son redondos.<sup>60</sup>

CUADRO 2.16 Características de algunos almidones usados en la industria alimentaria

Tipo	Amilopectina (%)	Amilosa (%)	Temperatura de gelatinización (°C)	Tamaño del gránulo (micras)
Maíz	73	27	62-72	5-25
Maíz rico en amilosa	20-45	55-80	67-80	5-25
Papa	78	22	58-67	5-100
Arroz	83	17	62-78	2-5
Tapioca	82	18	51-65	5-35
Maíz céreo	99-100	0-1	63-72	5-25
Sorgo céreo	99-100	0-1	67-74	5-25
Trigo	76	24	58-64	11-41

La estructura rígida de los gránulos está integrada por capas concéntricas de amilosa y de amilopectina distribuidas radialmente que permanecen inalterables durante la molienda, el procesamiento y la obtención de los almidones comerciales. Estos cuerpos son birrefringentes, es decir, tienen dos índices de refracción, por lo cual cuando se irradian con luz polarizada desarrollan la típica "cruz de malta"; esto se debe a que dentro del gránulo se localizan zonas cristalinas de moléculas de amilosa ordenadas paralelamente a través de puentes de hidrógeno, así como zonas amorfas causadas principalmente por la amilopectina que no tienen la posibilidad de asociarse entre sí o con la amilosa. Por esta razón, los gránulos que contienen una proporción grande de la fracción ramificada no presentan birrefringencia; esta característica, al igual que su espectro de rayos X, se pierde cuando los gránulos alcanzan la gelatinización.

### 2.11.3.1 Obtención del almidón

Uno de los métodos para obtener almidón de manera comercial es mediante la llamada molienda húmeda que se hace con el maíz, y que consiste en los siguientes pasos:

Se limpian los granos y se maceran en agua a 50 °C de 24 a 48 horas (se le puede añadir 0.1 a 0.2% de anhídrido sulfuroso como agente microbiano); en esta etapa el maíz absorbe agua hasta alcanzar un contenido de 45 a 50%, con lo cual se ablanda el grano y se facilita su trituration; durante este proceso se desprende el germen que se recupera por flotación o mediante un sistema de hidrociclones. La suspensión resultante se muele y se filtra, y por diferencia de densidades se separa el almidón de las proteínas. La fracción que contiene el polisacárido se purifica hasta reducir su contenido de proteínas a un valor menor de 0.3%; posteriormente se concentra y se seca por métodos como el de tambor rotatorio o el de aspersión.

Los subproductos también tienen un alto valor comercial ya que el germen se usa para la extracción de aceite comestible y el gluten, rico en proteínas, para el consumo humano y animal.

### 2.11.3.2 Gelatinización ✓

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría debido a que su estructura está altamente organizada y a que presenta una gran estabilidad debido a las múltiples interacciones que existen con sus dos polisacáridos constituyentes; sin embargo, cuando se calientan empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas, que son las menos organizadas y las más accesibles, ya que los puentes de hidrógeno no son tan numerosos ni rígidos como en las áreas cristalinas. A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y a aumentar de volumen, fenómeno que se puede observar en el microscopio; una vez que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la cristalina inicia un proceso semejante, pero para esto se requiere más energía.

Al llegar a una cierta temperatura, el gránulo alcanza su volumen máximo y pierde tanto su patrón de difracción de rayos X como la propiedad de birrefringencia; si se administra más calor, el gránulo hinchado, incapacitado para retener el líquido, se rompe parcialmente y la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas, se dispersan en el seno de la disolución.

A todo este proceso se le llama gelatinización y es una transición de un estado ordenado (vg. la estructura cristalina) a otro desordenado en el que se absorbe calor. Es decir, la gelatinización transforma los gránulos de almidón insolubles en una solución de las moléculas constituyentes en forma individual.<sup>62</sup>

La cinética de la gelatinización del almidón de la papa se ha estudiado aplicando la técnica analítica de calorimetría diferencial de barrido. Con ella se ha encontrado que existen dos constantes de velocidad, dependientes de la temperatura, que son un reflejo de la presencia de las zonas amorfa y cristalina.<sup>65</sup> Por otra parte, esta transformación sigue una cinética de pseudo-cero orden cuando se efectúa mediante la extrusión, en cuyo caso la velocidad está en función de la temperatura y de la humedad; con este sistema también se ha comprobado que los almidones céreos (1% amilosa) gelatinizan más fácilmente que los normales (30% amilosa) pues existen menos zonas cristalinas.<sup>10</sup>

Para visualizar mejor este fenómeno, la figura 2.22 muestra esquemáticamente el aumento de volumen de los gránulos paralelo al aumento de la viscosidad de la dispersión acuosa. Una vez que los gránulos se rompen, la viscosidad se reduce hasta alcanzar un

valor estable en el que se genera un gel cuyas características físicas y químicas son diferentes en cada almidón. Esta representación simple se transforma en la curva que se obtiene del amilograma correspondiente, y que se muestra en la figura 2.23.

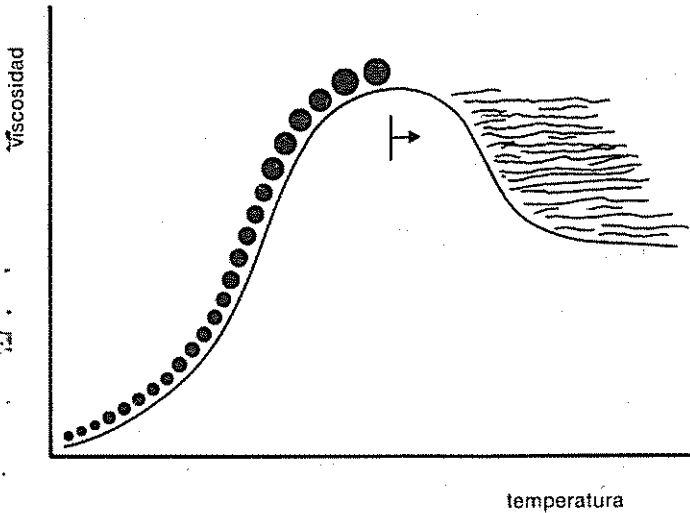


Figura 2.22 Gelatinización del almidón; los gránulos se hinchan y retienen un máximo de agua hasta que se rompen y producen una dispersión de moléculas de amilosa y amilopectina.

Se da el nombre de temperatura de gelatinización a aquélla en la cual se alcanza el máximo de viscosidad y se pierden la birrefringencia y el patrón de difracción de rayos X; esta temperatura es en realidad un intervalo ya que los gránulos, aunque provengan de la misma fuente botánica, tienen diferente composición y grado de cristalinidad, lo que provoca que unos sean más resistentes que otros. Por esta razón, se llega a presentar una diferencia hasta de  $10^{\circ}\text{C}$  entre la temperatura de gelatinización de los primeros gránulos y la de los últimos.<sup>73</sup> Este parámetro también se ve afectado fuertemente por la presencia de diversos compuestos químicos que favorecen o inhiben los puentes de hidrógeno.

Su determinación se puede lograr con el microscopio Kofler de luz polarizada; consta de una placa cuya temperatura se regula y sobre la cual se colocan los gránulos en agua; así, en forma visual se comprueba el momento (y consecuentemente la temperatura) en que se pierde la birrefringencia y que corresponde a la gelatinización.

Cabe indicar que al final de este fenómeno se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, de los restos de los gránulos. La solubilización y la destrucción total de dichos gránulos se consigue cuando se someten a temperaturas de autoclave y se acelera considerablemente con una agitación violenta. La cantidad de agua que absorben los diferentes almidones varía, pero se puede considerar que va de 40 a 55 gramos de agua por cada 100 g de sólido; en la figura 2.24 se comprueba que el almidón de maíz se hincha mucho menos que los almidones de papa, tapioca y sorgo céreo, y, además,

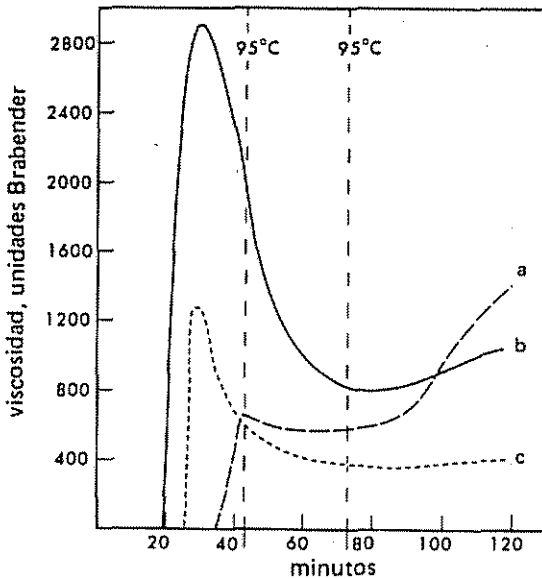


Figura 2.23 Viscosidad de varios almidones a pH 5.0 (6.0% sólidos): a, maíz; b, papa, y c, maíz céreo.<sup>95</sup>

que los modificados tienen una capacidad de hinchamiento diferente a la que presentan de manera natural.

### 2.11.3.3 Retrogradación

Este fenómeno se define como la insolubilización y la precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente y accionan entre sí por puentes de hidrógeno a través de sus múltiples hidroxilos; se puede efectuar por diversas rutas que dependen de la concentración y de la temperatura del sistema. Si se calienta una solución concentrada de amilosa y se enfría rápidamente hasta alcanzar la temperatura ambiente se forma un gel rígido y reversible, pero si las soluciones son diluidas, se vuelven opacas y precipitan cuando se dejan reposar y enfriar lentamente (Fig. 2.25). Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación que está relacionada con su contenido de amilosa, ya que la amilopectina es más difícil que la desarrolle debido a que sus ramificaciones impiden la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas adyacentes; sin embargo, si las soluciones de almidón se congelan y se descongelan continuamente, se produce su insolubilización. Las fracciones de amilosa o las secciones lineales de amilopectina que retrogradan, forman zonas con una organización cristalina muy rígida, que requiere de una alta energía para que se rompan y el almidón gelatinice.

La retrogradación está directamente relacionada con el envejecimiento del pan; originalmente se pensaba que la modificación de este alimento se debía a la facilidad de la amilosa para retrogradar y formar zonas cristalinas, pero posteriormente se encontró que también la amilopectina ejerce un efecto decisivo. Durante el cocimiento del pan parte de la amilosa se difunde fuera del gránulo y retrograda en el momento de su enfriamiento, de tal manera que los restos de gránulos (ahora ricos en amilopectina) se ven rodeados por

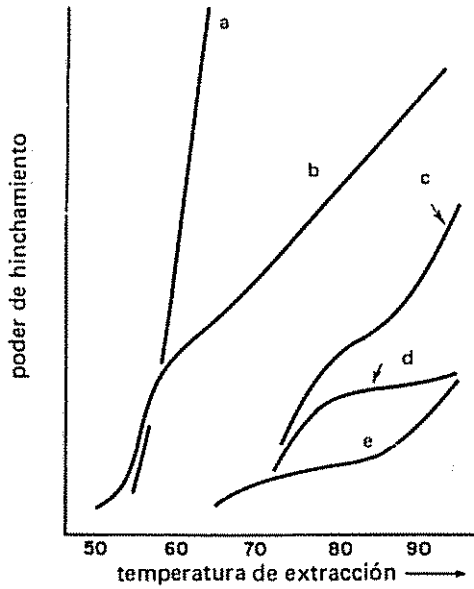


Figura 2.24 Intensidad de hinchamiento de varios almidones comerciales: a, papa; b, tapioca; c, sorgo céreo; d, sorgo céreo modificado, y e, maíz.

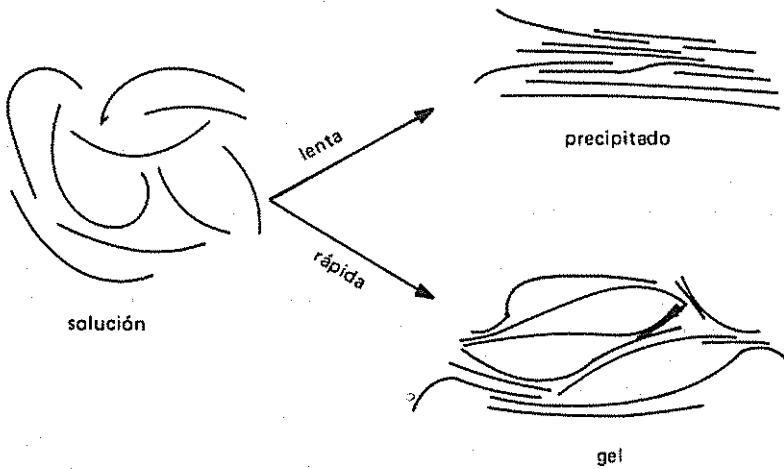


Figura 2.25 Mecanismos de retrogradación del almidón.



moléculas del polímero lineal; se considera que el envejecimiento se debe básicamente a la asociación de las cadenas de amilopeptina que permanecen en el gránulo hinchado después de haber perdido parte de la amilosa. En el pan fresco, el polímero ramificado tiene todas sus ramas completamente extendidas, mientras que en el pan duro, están retrogradadas, unidas entre sí y sin el agua original (Fig. 2.26).

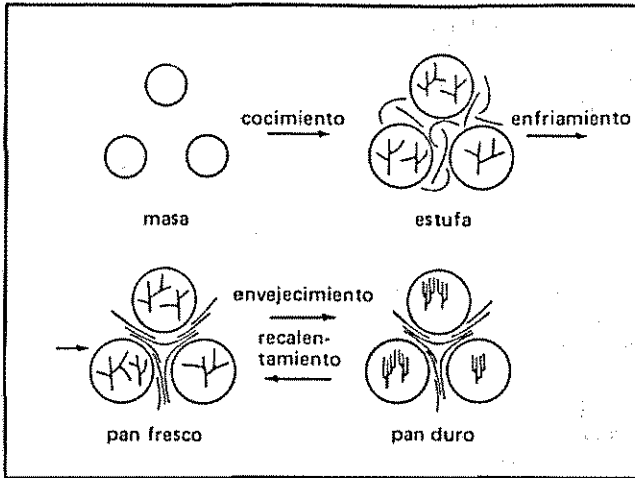


Figura 2.26 Función de las fracciones del almidón en el envejecimiento del pan sin emulsionantes.<sup>72</sup>

De acuerdo con este mecanismo, los emulsionantes inhiben este fenómeno porque interactúan con la amilosa dentro del gránulo y evitan su difusión, lo que trae consigo que la amilopeptina no se concentre y se exponga a la retrogradación.<sup>49,72</sup>

El envejecimiento del pan puede hacerse reversible con calor húmedo, siempre y cuando el almidón no se encuentre en un estado muy avanzado de retrogradación. Las enzimas amilolíticas del sistema digestivo del humano no atacan las zonas cristalinas que se producen y, en este sentido, se reduce el valor calórico de los alimentos que las contienen.

#### 2.11.3.4 Productos derivados del almidón

A partir de este hidrato de carbono se obtienen distintos derivados, como la glucosa, las dextrinas y los almidones modificados, todos ellos ampliamente usados en la elaboración de un gran número de alimentos e incluso en muchas otras industrias de productos no comestibles.<sup>95</sup>

La glucosa se fabrica por la hidrólisis completa del almidón, con ácidos y enzimas amilolíticas. Por ejemplo, a una dispersión de 30 a 40% de almidón se le añade HCl en una concentración de 0.10 a 0.15% y se calienta durante 20 minutos; la hidrólisis parcial que ocurre se completa, después de neutralizar y enfriar, con la adición de las  $\alpha$  y  $\beta$ -amilasas y la glucoamilasa. El jarabe producido se purifica y se decolora por centrifugación, filtración y por la acción de carbón activado, y finalmente se concentra. De acuerdo con las

condiciones de temperatura, la glucosa se presenta en tres formas o en mezclas de éstas: la  $\alpha$ -D-glucosa monohidratada, que es la más común, cristaliza a  $< 50^\circ\text{C}$  y es poco soluble (cuadró 2.3); en caso de emplearse temperaturas más altas que pueden llegar hasta los  $115^\circ\text{C}$ , se favorece la  $\alpha$ -D-glucosa anhidra y si son menores de los  $115^\circ\text{C}$ , se induce la  $\beta$ -D-glucosa anhidra que tiene la ventaja de ser muy soluble en agua y que es la más apropiada para bebidas y otros productos que requieren una solubilización instantánea.

El grado de conversión de almidón a glucosa se mide en términos del equivalente de dextrosa (ED), que se define como el porcentaje de azúcares reductores de un jarabe, calculado como dextrosa en base seca.

El segundo grupo de derivados, las dextrinas, se fabrican por una hidrólisis parcial del almidón, empleando ácidos y calor; entre ellas destacan las pirodextrinas, las dextrinas blancas y las dextrinas amarillas.

Las primeras también reciben el nombre de gomas pardas (*British gums*) que se logran por un calentamiento de  $170$  a  $210^\circ\text{C}$  durante 7-18 horas; en estas condiciones se propicia una hidrólisis lenta de los enlaces  $\alpha$  (1,4) y una reordenación y polimerización de las moléculas producidas, con lo cual se favorece la ramificación a través de nuevos enlaces  $\alpha$  (1,6) y  $\beta$  (1,6). En general, la parte que corresponde a las ramas de un almidón representa de 2 a 3%, mientras que en las pirodextrinas llegan a ser de 25%. Estos derivados son de peso molecular alto, oscuros, solubles en agua fría, de poca tendencia a la retrogradación y de alta resistencia a las enzimas amilolíticas.

Las dextrinas blancas se fabrican haciendo reaccionar el almidón con ácidos a una temperatura de  $95$  a  $120^\circ\text{C}$ , con lo cual se favorece la hidrólisis en lugar de la polimerización; pueden tener distintos colores, viscosidades y solubilidades de acuerdo con las condiciones de procesamiento.

Finalmente, las dextrinas amarillas se obtienen también por hidrólisis en condiciones intermedias de temperatura ( $150$ - $200^\circ\text{C}$ ) y con menos concentración de ácido que las anteriores.

A diferencia de los jarabes de glucosa, las dextrinas no cristalizan; se emplean como agentes espesantes y estabilizadores en un gran número de alimentos.

Los almidones modificados presentan más propiedades funcionales que los naturales, por lo que generalmente se emplean más en la industria; estos productos pueden ser agentes estabilizadores, emulsionantes, humectantes, espesantes, etc., en productos con distintos pH, sales, sólidos, lípidos, etc.; es decir, se cuenta con un almidón modificado para cada necesidad.

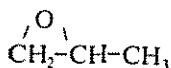
La elaboración de los almidones modificados normalmente se lleva a cabo por los siguientes procesos: gelatinización, fluidización por ácidos, eterificación, esterificación, enlaces cruzados y oxidación.

**Gelatinización.** Consiste en cocer y gelatinizar el almidón haciéndolo pasar por unos rodillos calientes, para después secarlo; el producto se hincha rápidamente en agua fría y forma una pasta estable; es un buen agente espesante y se emplea en alimentos que no requieren de calentamiento para su consumo. Este método normalmente se emplea en forma conjunta con otro de naturaleza química para obtener los beneficios de ambos.

**Fluidización (o hidrólisis) por ácidos.** Los almidones llamados fluidizados se logran calentando una suspensión al 40% a  $< 55^\circ\text{C}$  en presencia de HCl o de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1N durante un tiempo que puede variar entre 10 y 20 horas para lograr la viscosidad deseada. Como no se alcanza la temperatura de gelatinización, el ácido sólo hidroliza las regiones amorfas del gránulo y muy poco o nada las cristalinas, por lo que la amilopectina es la más afectada; después se neutraliza con NaOH, se filtra, se lava y se seca. Este tipo de almidones forma pastas que en caliente tienen poca viscosidad y sus geles son débiles; se

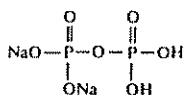
usan en la industria de caramelos cuando se desean texturas gomosas.

Esterificación. Esta reacción se efectúa a 50 °C, con óxido de propileno, el cual forma enlaces éter con los OH del almidón, y alcanza un grado de sustitución de 0.05 a 0.10; esto provoca una reducción en la temperatura de gelatinización y de la tendencia de las pastas a la retrogradación.

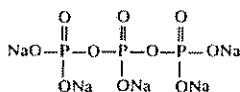


óxido de propileno

Esterificación. Esta modificación se lleva a cabo con anhídridos orgánicos e inorgánicos, o con sales ácidas de *orto*, piro y tripolifosfatos, que reaccionan con los OH y forman uniones éster. Entre los más comunes están los derivados fosfato que se producen por calentamiento de 55 a 60 °C durante una hora y alcanzan un grado de sustitución < 3. Este tipo de almidón tiene una menor temperatura de gelatinización, se hidrata más fácilmente y sus pastas transparentes son viscosas y no presentan retrogradación; por su estabilidad a los ciclos de congelamiento-descongelamiento, se emplean en la elaboración de alimentos congelados.

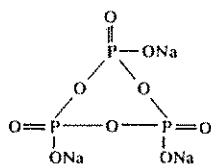


pirofosfato ácido de sodio



tripolifosfato de sodio

Enlaces cruzados. Esta reacción es de esterificación pero de dos cadenas unidas por un grupo funcional, como un éster fosfato. Se hace reaccionar una suspensión de almidón con trimetafosfato de sodio, o con oxiclorigo de fósforo, que establecen enlaces intermoleculares que refuerzan el gránulo. Las pastas de estos derivados presentan una alta estabilidad a la agitación y al calentamiento, incluso en medio ácido, por lo que se emplean en alimentos que requieren una esterilización, o que tienen un pH bajo; además, son buenos espesantes y estabilizadores, no retrogradan ni gelifican y su sinéresis es mínima.



trimetafosfato de sodio

Oxidación. Se efectúa con diferentes agentes químicos, pero el más empleado es el hipoclorito de sodio. La oxidación de algunos OH se hace al azar y da lugar a grupos carboxilo, además de que existe un cierto grado de hidrólisis. Debido a lo voluminoso de dichos grupos, se inhibe, por impedimentos estéricos, la unión de cadenas lineales y por consiguiente la retrogradación. Estos almidones adquieren una temperatura de gelatinización y viscosidad menores, pero esta última disminuye rápidamente con el calentamiento y la agitación, dando unas pastas fluidas de gran transparencia.

### 2.11.3.5 Interacción del almidón con otros constituyentes

Este polisacárido influye definitivamente en las propiedades sensoriales de los alimentos que están determinadas por las interacciones que tenga con los otros componentes; aunque la forma precisa y el mecanismo de estas interacciones no son totalmente conocidos, sus efectos se pueden observar fácilmente. La influencia del agua, las sales, las proteínas, etc., hacen que este hidrato de carbono pueda cambiar su temperatura y su velocidad de gelatinización, así como otras características.

A continuación se discuten los principales agentes que modifican la gelatinización del almidón:

**Agua.** Uno de los principales factores que afectan las propiedades funcionales de estos polímeros es la cantidad de agua con la que pueden reaccionar; la intensidad y su grado de hinchamiento están en función directa de la concentración de este disolvente de tal manera que la adsorción se facilita a medida que aumenta la concentración. Durante la manufactura del pan se requiere de una cierta proporción de agua para que las moléculas de almidón puedan expandirse libremente y contribuyan a la viscosidad de la masa antes del horneado.

**Azúcares y sales.** La presencia de glucosa y sacarosa ejerce una competencia por el agua de hidratación que trae consigo cambios en las propiedades reológicas de este hidrato de carbono, ya que reducen la velocidad de la gelatinización y la viscosidad final. En este sentido, los disacáridos son más activos que los monosacáridos lo cual se ha comprobado en la manufactura de productos de la repostería en donde se observó que la fructosa ejerce menor efecto que la glucosa y ésta a su vez menor que la sacarosa.<sup>64</sup> El hecho de que una mezcla de almidón y sacarosa absorba menos agua que la calculada matemáticamente es un reflejo de la interacción que existe y que hace que el polímero no desarrolle toda su capacidad de hidratación.<sup>16</sup>

Algunas sales aceleran la velocidad de gelatinización, mientras otras la reducen; la figura 2.27 muestra el efecto de las sales de la leche en la viscosidad del polímero: la diferencia de viscosidades entre las curvas B y C se debe fundamentalmente a la acción de las sales y de los azúcares. El almidón no tiene grupos ionizables como otros polímeros (carragenina, pectinas, proteínas, etc.), y por tanto debería ser insensible a las sales y a los cambios de pH; sin embargo, en sistemas modelo, se ha visto que sí es afectado cuando los aniones como fosfatos, acetatos, cloruros, citratos, sulfatos y tartratos, y cationes como sodio y calcio, se encuentran en concentraciones muy altas.

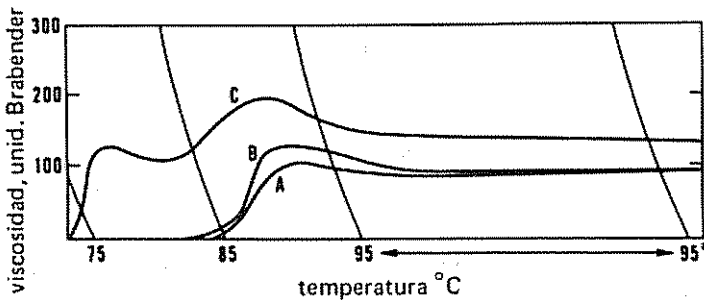


Figura 2.27 Efecto de la lactosa y de las sales de la leche en la viscosidad del almidón: a, en agua; b, en 5% de lactosa, y c, en un sistema libre de proteínas.<sup>64</sup>

**Proteínas.** Existen muchos alimentos cuya textura está determinada por las interacciones físicas y químicas de las proteínas con el almidón. Durante la manufactura del pan a base de harina de trigo se induce este mecanismo que produce una estructura tridimensional en donde queda atrapado el  $\text{CO}_2$  formado durante la fermentación. Las proteínas de la leche se emplean conjuntamente con el almidón para la elaboración de diferentes alimentos en los que se requiere de ciertas propiedades funcionales; la temperatura de gelatinización en presencia de proteínas lácteas depende en gran medida de los tratamientos térmicos previos a los que se somete la leche, ya que esto determina el grado de desnaturalización, mismo que influye en las propiedades del almidón.<sup>63</sup> Sin embargo, se ha encontrado que en la manufactura de geles de almidón-leche no se produce una verdadera interacción, de tal forma que las micelas de caseína y los gránulos de almidón, vistos al microscopio, se pueden observar separadamente.<sup>36</sup>

**Emulsionantes y lípidos.** Los emulsionantes que contienen ácidos grasos de cadena larga forman complejos con la amilosa a través de un mecanismo que parece ser muy similar al descrito para el de yodo-amilosa; cuando contienen más de 16 átomos de carbono reducen la velocidad de hinchamiento de los gránulos y aumentan su temperatura de gelatinización; se ha encontrado que, independientemente del tipo de emulsionante usado, la viscosidad máxima de las pastas de almidón es muy similar, y lo único que varía es la temperatura a la cual esto se alcanza.<sup>64</sup> Por otra parte, los hidrocarburos de cadena corta y los triacilglicéridos reducen la temperatura de gelatinización sin importar el tipo de ácido graso que contengan.

**pH.** Los valores de pH menores de 5 o mayores de 7 tienden a reducir la temperatura de gelatinización y a acelerar el proceso de cocción (Fig. 2.28). En condiciones muy alcalinas ésta decrece considerablemente, mientras que en condiciones muy ácidas se favorece la hidrólisis del enlace glucosídico con la consecuente pérdida de la viscosidad.

#### 2.11.4 PECTINAS

Las sustancias pécticas comprenden un grupo extenso de polisacáridos vegetales cuya

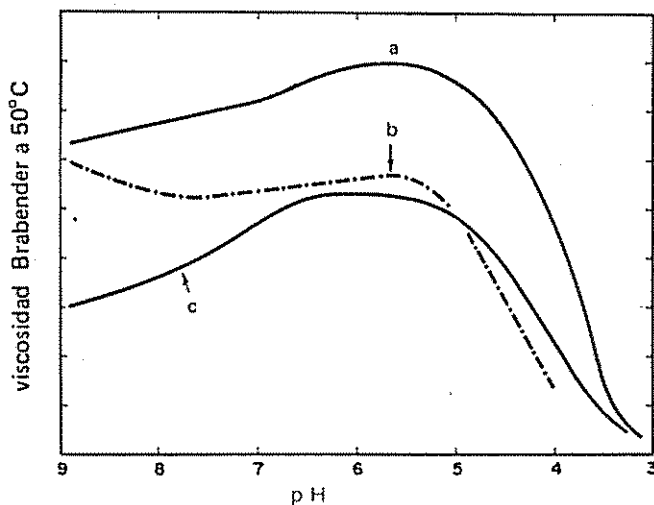
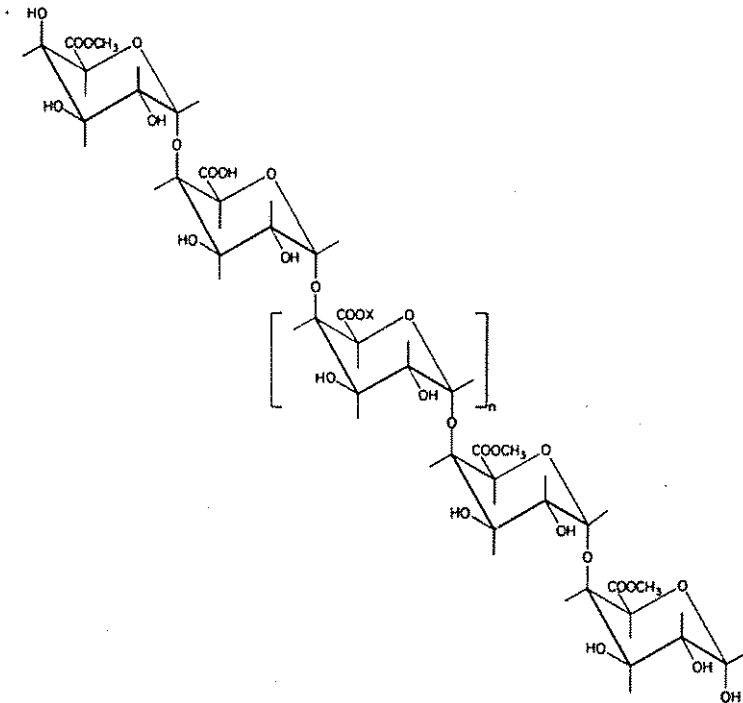


Figura 2.28 Efecto del pH en la viscosidad de algunos almidones: a, maíz; b, papa, y c, sorgo.

estructura básica está integrada por moléculas de ácido D-galacturónico unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -D-(1,4), y en la cual algunos de los carboxilos pueden estar esterificados con metilos o en forma de sal. Se encuentran asociadas con otros hidratos de carbono, principalmente con hemicelulosas, en las paredes celulares de los vegetales y son responsables de la firmeza de algunos productos.<sup>38</sup> La disolución de los componentes de dicha pared celular, sobre todo de las pectinas, se ha relacionado con el ablandamiento de diversos alimentos.

Se pueden distinguir dos clases principales de sustancias pécticas: los ácidos pectínicos, que tienen parte de sus ácidos galacturónicos como ésteres metílicos, y los ácidos pécicos, que sólo contienen moléculas del ácido sin esterificación. Por definición, las pectinas son ácidos pectínicos con diferentes grados de esterificación. Existen otros compuestos de este tipo que son las protopectinas, altamente esterificadas con metanol y muy insolubles en agua, que se encuentran en los tejidos inmaduros de los frutos y son responsables de su textura rígida; sin embargo, la acción de la enzima protopectinasa hace que se conviertan en pectinas solubles, en un proceso que ocurre durante la maduración y que trae consigo el ablandamiento del fruto.

De todas estas sustancias, las pectinas son las más abundantes e importantes, están en mayor cantidad en los frutos inmaduros y especialmente en algunos tejidos suaves, como en la cáscara de los cítricos, en las manzanas, las peras, etc. Aun dentro del propio vegetal



Estructura de las pectinas: X puede ser H o CH<sub>3</sub>

existe una distribución de las pectinas; las más esterificadas están en la parte más interna, y las menos esterificadas, en la periferia. Excepto en algunos productos tales como la remolacha y la espinaca, cuyas pectinas contienen una pequeña fracción de ácido ferúlico (0.6%) unido a los grupos no reductores;<sup>23</sup> en las frutas y hortalizas, la mayoría de estos polímeros están constituidos exclusivamente por residuos parcialmente esterificados de ácido galacturónico.

Las pectinas desempeñan un papel muy importante en la industrialización de las frutas, sobre todo en lo relacionado con la elaboración de bebidas. La expresión de la naranja produce un jugo cuyas partículas en suspensión son de tejido desintegrado compuesto de fibra celulósica y pectinas, además de pequeños glóbulos de lípidos que contienen carotenoides y aceites esenciales; la turbiedad, la viscosidad y el "cuerpo" de este jugo se dan debido a un sistema coloidal que depende de la concentración y del grado de polimerización de la pectina, así como del pH y de las sales disueltas; de estas características depende que el consumidor acepte el producto o no, de tal manera que aquel que está clarificado no tiene demanda comercial. Sin embargo, en otros casos se persigue la eliminación de las pectinas como un paso importante en la clarificación de los jugos de uva y de manzana, para lo cual hasta se añaden enzimas comerciales (ver capítulo 5). Por otra parte, estos polímeros también llegan a ser la causa de problemas en ciertos procesos, sobre todo en la obturación de los poros de ciertos equipos usados en la industria.

En el mercado existen diversas calidades de pectinas que se usan principalmente por su capacidad de gelificación en la elaboración de mermeladas y otros productos. La fabricación de estos polímeros se hace generalmente con el bagazo residual de la producción del jugo de manzana, o a partir de las cáscaras de los cítricos (en México, la del limón). Después de extraerle el jugo y el aceite esencial, las cortezas residuales de limón y de naranja contienen de 25 a 40% de pectinas en base seca; se calientan a 95 °C para inactivar las enzimas pectinolíticas y evitar futuras degradaciones; se lavan varias veces para eliminar sustancias solubles como azúcares, ácidos, etc., y se deshidratan; se precipitan mediante el empleo de etanol o de isopropanol y finalmente se lavan y se secan. Una variante de su recuperación consiste en la adición de sulfato de aluminio y amonio, pero este sistema requiere de un tratamiento extra con etanol acidificado con ácido clorhídrico para extraer los residuos de aluminio.

Durante las distintas etapas de su fabricación se pueden inducir muchos cambios químicos catalizados por el ácido, la temperatura o las enzimas naturales; principalmente ocurre la hidrólisis de los enlaces éster metoxílico (desmetoxilación) y glucosídico (despolimerización), que traen consigo una reducción de la calidad, puesto que las pectinas se cotizan más cuantas menos degradaciones presenten.

A pesar de que las pectinas están presentes en muchos vegetales, no cualquiera sirve para su producción industrial. En el nivel experimental, se ha tratado de usar otras materias primas, como en el caso de la remolacha azucarera; sin embargo, las propiedades funcionales de los polímeros que se obtienen no son adecuadas y por lo tanto no se pueden usar en la fabricación de alimentos.<sup>54</sup>

Su característica química más importante es que, a diferencia de la gran mayoría de los polisacáridos, éstos contienen grupos carboxilo que pueden estar protonados (vg. COOH) a  $\text{pH} < 3$ ; en forma ionizada ( $\text{COO}^-$ ) a  $\text{pH} > 3$ , o como éster metílico ( $\text{COOCH}_3$ ); en cada caso las pectinas tienen diferente capacidad de interacción con los otros constituyentes de los alimentos, pero en el de los carboxilos ionizados son más reactivas.

Las pectinas se usan mucho por su capacidad de gelificar, propiedad que está determinada por factores intrínsecos, como su peso molecular y su grado de esterificación (que a su vez dependen de la materia prima, de las condiciones de su fabricación, etc.), y por

factores extrínsecos, tales como el pH, las sales disueltas y la presencia de azúcares.<sup>89</sup> La viscosidad de sus dispersiones, al igual que la de otros polisacáridos, se incrementa a medida que aumenta el peso molecular; en el caso de las pectinas, la viscosidad es mayor cuanto más se incrementa el grado de esterificación.

Su metoxilación es muy importante, razón por la cual las pectinas comerciales se han dividido en dos grandes grupos: las consideradas como de alto metoxilo, que contienen de 55 a 80% de sus grupos carboxilo de manera esterificada y las de bajo metoxilo que sólo presentan de 18 a 45% de esterificación. Cabe aclarar que si se tuviera una pectina con 100% de metoxilación, sería más bien una protopectina; por lo contrario, si la metoxilación es de 0%, sería un ácido péctico. En la literatura se describen diversos métodos analíticos para determinar el grado de esterificación, como por ejemplo, mediante el uso de espectroscopia en el infrarrojo;<sup>29</sup> sin embargo, en el nivel práctico industrial se hacen pruebas más sencillas, como la titulación de los grupos carboxilo libres antes y después de la hidrólisis del enlace metílico; otra manera de cuantificar, que se basa en su poder de gelificación, consiste en determinar los gramos de sacarosa en solución de 63°Brix para que con un gramo de pectina se establezca un gel consistente.

La-gelificación de estos hidratos de carbono se debe a que tienen gran facilidad de producir una red tridimensional estabilizada por dos mecanismos diferentes, de los cuales predomina uno, de acuerdo con el grado de metoxilación.

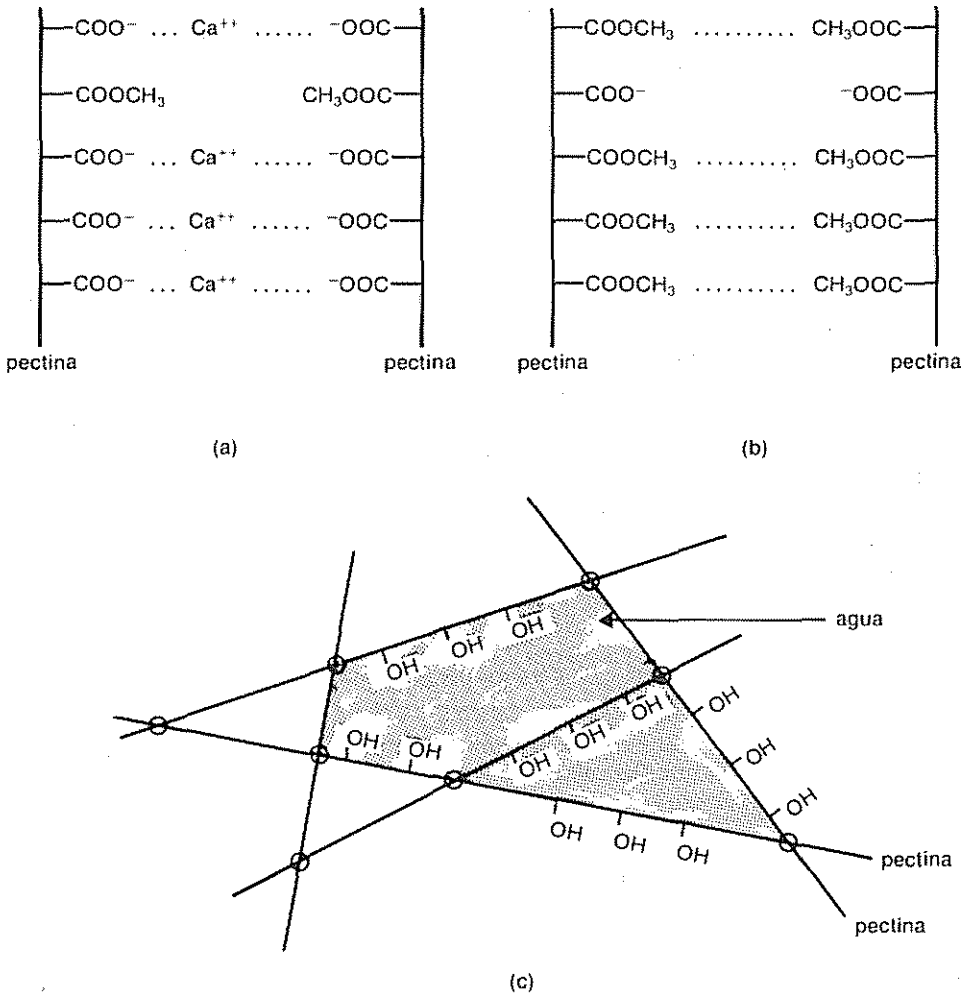
En el caso de las de baja esterificación se requiere la presencia de iones calcio y de un pH de 2.8 a 6.5, ya que en estas condiciones los carboxilos se encuentran ionizados y pueden establecer uniones iónicas con otras moléculas de pectina mediante el  $\text{Ca}^{++}$ ; de esta manera se crea la estructura básica del gel, en la cual, a su vez, los hidroxilos de los residuos del ácido galacturónico retienen agua por medio de puentes de hidrógeno (Fig. 2.29). Para su gelificación no se necesita sacarosa, aun cuando una pequeña cantidad ayuda a proporcionar mayor rigidez puesto que ésta favorece la interacción carboxilo-calcio. Este tipo de pectina es el que se emplea en la elaboración de postres y otros productos con textura de gel destinados a los diabéticos, y en los cuales el azúcar se sustituye por un edulcorante sintético, como la sacarina o el aspartamo.

Por esta razón, el ablandamiento de las frutas se puede prevenir añadiendo sales de calcio, con lo cual se producen pectatos de calcio que incrementan la rigidez de la pared celular; con lo que el tejido se vuelve más resistente, tanto a los agentes físicos (vg. temperaturas elevadas), como a los enzimáticos (vg. la poligalacturonasa natural). En ocasiones se practica la adición de sales de calcio a las frutas sobremaduras que van a ser sometidas a un tratamiento térmico drástico para que resistan el efecto de las altas temperaturas.

Por su parte, las pectinas de alto metoxilo gelifican dentro de un intervalo de pH de 2.0 a 3.5 y con 60 a 65% de sacarosa. Mediante estudios de difracción de rayos X se ha comprobado que los geles integrados de esta manera están estabilizados por un gran número de enlaces débiles;<sup>88</sup> los carboxilos se encuentran protonados y crean puentes de hidrógeno entre sí o con los hidroxilos de una molécula vecina de pectina o del disacárido. La adición del azúcar ejerce un efecto "deshidratante" sobre los polímeros, lo que ocasiona que se favorezcan las interacciones polisacárido-polisacárido de manera hidrófoba,<sup>61</sup> y se cree una estructura tridimensional que rodea las moléculas de sacarosa altamente hidratadas. En general, las pectinas más metoxiladas producen geles más rígidos y sólidos que los de menor esterificación.<sup>78,53</sup>

El uso de las pectinas comerciales está ampliamente difundido y en ocasiones se emplean en combinación con algunas gomas; cuando esto ocurre llegan a inducirse interacciones de estos dos grupos de polímeros por lo que su cuantificación se vuelve





**Figura 2.29** Gelificación de las pectinas: (a), de bajo metoxilo mediante uniones electrostáticas con iones calcio; (b), de alto metoxilo por puentes hidrófobos de los grupos metilo; (c), estructura tridimensional o gel de las pectinas, cuya unión (círculos) es por los mecanismos (a) o (b); los OH del ácido galacturónico quedan libres para retener agua mediante puentes de hidrógeno.

compleja. Sin embargo, ya hay métodos analíticos que permiten determinar las pectinas en presencia de gomas de tragacanto, karaya, algarrobo o agar.<sup>42</sup>

### 2.11.5 GLUCÓGENO ✓

Es el polisacárido de reserva energética animal más importante, se encuentra principalmente en el músculo y en el hígado; su estructura química es muy similar a la de la amilopectina, con la excepción de que además de que está más ramificada (en lugar de tener ramas cada 15-25 unidades de D-glucosa, el glucógeno las presenta cada 12-16), es normalmente de mayor peso molecular que la primera.

En el nivel de metabolismo se emplea como fuente de glucosa, la que a su vez se usa en la glucólisis para producir moléculas de ATP y de ácido láctico. Después del sacrificio de los animales se reduce el pH por efecto de este ácido, lo que trae consigo una contracción muscular y el endurecimiento característico de la carne *post-mortem*.

### 2.11.6 GOMAS

En sus orígenes, este término era empleado para referirse a los productos de la exudación de algunas plantas y árboles; sin embargo, en la actualidad su uso se ha extendido a un grupo muy amplio de polisacáridos de alto peso molecular que tienen la capacidad de actuar como espesantes y gelificantes y que además presentan algunas propiedades funcionales tales como las de emulsificación, estabilización, etcétera.<sup>27,80</sup>

De acuerdo con lo estudiado en secciones anteriores, muchos polímeros naturales (almidón, pectinas y celulosas) tienen algunas características propias de las gomas, por lo que hay autores que los incluyen en la clasificación general de éstas últimas (véase el cuadro 2.17); se observa entonces que existen gomas naturales, semisintéticas y sintéticas.

Las gomas semisintéticas se elaboran a partir de un polímero natural que se somete a alguna transformación física o química; en esta categoría están los almidones modificados, al igual que los distintos derivados celulósicos (sección 2.11.1). Las gomas sintéticas son polímeros vinílicos y acrílicos que hasta la fecha no están aprobadas para el consumo

CUADRO 2.17 Clasificación de algunas gomas<sup>27</sup>

<i>Naturales</i>	<i>Semisintéticas</i>	<i>Sintéticas</i>
Exudado de plantas arábigo tragaçanto karaya gatti alerce	Derivados de celulosa carboximetilcelulosa metilcelulosa hidroxipropilmetilcelulosa hidroximetilcelulosa etilhidroxietilcelulosa celulosa microcristalina	Polímeros vinílicos polivinilpirrolidina alcohol polivinílico polímeros carboxivinílicos  Polímeros acrílicos ácido poliacrílico
Semillas algarrobo ( <i>locust bean</i> ) guar psilio	Gomas microbianas dextranas xantanos	Poliacrilamina  Polímeros de óxido de etileno
Extractos de algas marinas agar alginatos carragaenina fucelarano	Derivados de almidón almidón carboximetílico almidón hidroxietílico almidón hidroxipropílico, etc.	
Otros pectina gelatina almidón	Otros pectina baja en metoxilo alginato de propilenglicol alginato trietanolamínico algarrobo carboximetílico guar carboximetílico	

humano, aunque presentan muchas de las propiedades de las naturales.

En esta sección sólo se estudiarán aquellas gomas naturales de importancia que no hayan sido revisadas anteriormente, y la de xantano, que se considera como semisintética. Todas ellas forman parte de la fibra cruda, ya que el organismo humano está incapacitado para metabolizarlas por carecer del sistema enzimático necesario; son heteropolisacáridos que pueden ser iónicos, neutros, lineales, ramificados, etc. Su característica más importante se basa en la capacidad que tienen para interactuar con el agua, de tal manera que en concentraciones bajas producen soluciones viscosas y cuando éstas se incrementan llegan incluso a establecer geles.

Al igual que ocurre con la mayoría de los polímeros (vg. polisacáridos y proteínas), las propiedades funcionales de las gomas, como son la de espesante y gelificante, dependen de varios factores: *a)* los intrínsecos propios de la molécula, como el peso molecular, los grados de ionización y de ramificación, etc., y *b)* los extrínsecos que son propios del sistema, tales como el pH, la fuerza iónica, la temperatura, la concentración de los otros componentes, etc. Cada goma presenta características físicas y químicas determinadas, que no pueden fácilmente ser sustituidas con el uso de otro polisacárido; la combinación de dos o más de estos compuestos genera nuevas propiedades funcionales que en lo individual no tienen; éste es el caso de la emulsificación de sistemas aceite/agua, que se logra con mezclas de gomas.<sup>15</sup>

El uso de las gomas en la industria alimentaria es muy vasto: en helados, confitería, jugos de frutas, cerveza, vinos, mayonesa, quesos, mermeladas, aderezos, embutidos, productos dietéticos, etc. En cada caso, las gomas desempeñan un papel muy característico gracias a las propiedades funcionales que desarrollan (véanse los cuadros 2.18 y 2.19).

*Goma arábiga.* Este producto también recibe el nombre de goma acacia, ya que se obtiene al remover la corteza de árboles como *Acacia senegal*. Es un heteropolisacárido muy ramificado formado por una cadena principal de unidades de  $\beta$ -galactopiranosas a la cual se le unen residuos de L-ramnopiranosas, de L-arabinofuranosas y de ácido glucurónico; su peso molecular varía entre 250 000 y un millón, y en estado natural es una molécula

CUADRO 2.18 *Funciones y aplicación de las gomas en los alimentos*

<i>Función</i>	<i>Aplicación</i>
Inhibidor de la cristalización	Helados
Emulsionante	Aderezos, bebidas
Encapsulante	Sabores, vitaminas microencapsuladas
Formador de películas	Productos cárnicos
Agente floculante	Vino, cerveza
Estabilizador de espumas	Cerveza, cremas
Agente gelificante	Postres
Estabilizador	Mayonesa, cerveza, bebidas
Agente espesante	Salsas, mermeladas

compacta. La influencia de sus grupos ácidos hace que la viscosidad de sus dispersiones se vea afectada por la adición de ácidos o de álcalis, y por la presencia de cationes. Dos de sus características principales son su alta solubilidad en agua (hasta 50%) y la baja viscosidad que desarrolla; a diferencia del resto de las gomas, las soluciones de la arábiga tienen un

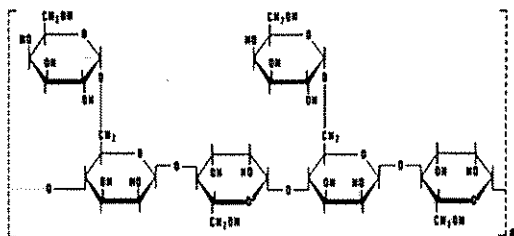
CUADRO 2.19 Clasificación de hidrocoloides por función

	Espesante	Gelificante	Estabilizador
Goma guar	+	-	-
Goma algarrobo	+	-	-
Pectina	-	+	+
Alginato	+	+	+
Agar	-	+	+
Carrágenina	-	+	+
Derivados celulósicos	+	-	-
Goma tragacanto	+	-	-
Goma arábiga	+	-	+
Almidones	+	-	+
Goma xantano	+	-	+

comportamiento newtoniano en concentraciones hasta de 40%, pero al incrementarse ésta, desarrolla las características pseudoplásticas de la mayoría de las gomas.

**Goma guar.** Se obtiene del endospermo de la semilla leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*, su estructura química, está ramificada y la cadena principal consiste en unidades de  $\beta$ -D-maniopiranosas unidas  $\beta$ (1,4) y a la cual se le añaden ramas de  $\alpha$ -D-galactopiranosas por enlaces  $\alpha$ (1,6). La relación de monosacáridos es de 2:1; es decir, en cada tercer D-manosa se localiza una D-galactosa. Su peso molecular es variado, pero el promedio se considera de 220 000.

Carece de grupos ionizables, lo cual la hace prácticamente inalterable a los cambios de pH, ya que es estable en el intervalo 1.0-10.5, pero su máxima capacidad de hidratación se alcanza a pH de 7.5-9.0. La adición de altas concentraciones (> 5.0%) de sales multivalentes provoca que se produzcan geles. Al hidratarse en agua fría forma dispersiones coloidales viscosas con características tixotrópicas.

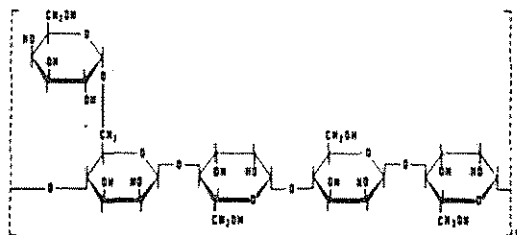


goma guar

**Goma tragacanto.** Es el exudado de varias especies de árboles *Astragalus*, como *A. gummifer*, de la familia de las leguminosas, y está constituida por dos fracciones: una soluble en agua llamada tragacantina y otra insoluble, que es la basorina; la primera está formada por moléculas de L-arabinosa, ácido D-galacturónico, D-galactosa y D-xilosa, comprende 70% de la goma y tiene un peso molecular de 800 000; por su parte, la basorina es una mezcla de ácidos polimetoxilados de peso molecular 840 000. Sus dispersiones presentan viscosidades generalmente muy superiores a las logradas con otras gomas; la adición de ácidos, álcalis o NaCl reduce la viscosidad y sus geles son susceptibles de ataque microbiano.

**Goma de alerce.** Es el heteropolisacárido obtenido por extracción acuosa de la madera de varios árboles de la especie *Larix*, principalmente *L. occidentalis*. Su estructura química corresponde a una arabinogalactana formada por moléculas de L-arabinosa y D-galactosa en una relación de 1:6. Tiene una estructura muy ramificada, su peso molecular es 80 000 y es muy soluble en agua.

**Goma de algarrobo.** Heteropolisacárido extraído del endospermo de las semillas del árbol *Ceratonia siliqua* de la familia de las leguminosas. Su estructura química corresponde a una galactomanana formada por una cadena de moléculas de D-manosas unidas (1,4), a la cual se le unen varias ramas de D-galactosas a través de enlaces (1,6) cada 4 o 5 manosas. Se dispersa en agua fría o caliente formando un sol que puede convertirse en gel por la adición de borato de sodio (estos geles no son comestibles); sus soluciones son estables en un intervalo de pH de 3 a 10.



goma de algarrobo

**Goma gatti.** Es el exudado del tronco del árbol *Anogeissus latifolia*, de la familia combretácea, que contiene principalmente la sal cálcica y magnésica del ácido gattico. Es un heteropolisacárido formado por L-arabinosa, D-galactosa, D-manosa, D-xilosa y ácido D-glucurónico en una relación molar de 10:6:2:1:2; tiene un peso molecular de 12 000. Sus dispersiones son estables en un intervalo de pH de 3.5 a 10 y se puede emplear como sustituto de la goma arábiga.

**Goma karaya.** Es el heteropolisacárido obtenido de la exudación del árbol *Sterculia urens* de la familia esterculiácea; su estructura contiene moléculas de L-ramnosa, D-galactosa y ácido D-galacturónico parcialmente acetiladas. Tiene un peso molecular del orden de 9.5 millones; es una de las gomas menos solubles en agua y produce soluciones muy viscosas que pueden desarrollar olor a vinagre por la liberación de ácido acético. En algunos casos se emplea como sustituto de la goma tragacanto.

**Goma xantano.** Heteropolisacárido ramificado sintetizado por diferentes especies de bacterias *Xanthomonas*, principalmente *X. campestris*, formado por residuos de D-glucosa, D-manosa y ácido D-glucurónico en una relación molar de 2.8:3:2; también contiene aproximadamente 4.7% de grupos acetilo y 3.5% de ácido pirúvico; su peso molecular es superior a un millón. Es soluble en agua fría o caliente y forma soluciones muy viscosas estables al calor y con las sales en un pH de 6 a 9.<sup>23,78,96</sup>

**Agar.** Extracto obtenido con agua caliente a pH ligeramente ácido de algas rojas como *Gelidium cartilagineum* y *G. amansii*, de las rodofíceas. Es un heteropolisacárido formado por moléculas de  $\beta$ -D-galactosa, 3,6-anhidro- $\alpha$ -L-galactosa, con 5 a 10% de ésteres sulfato y algo de ácido D-glucurónico. Sus geles son muy resistentes mecánicamente y estables al calor.

**Alginato.** Polisacárido que se extrae de las algas café de las feofíceas, como *Macrocystis pyrifera*, y cuya estructura química corresponde a un polímero lineal de mo-

léculas de ácido  $\beta$  (1,4)-D-manosilurónico y ácido  $\alpha$  (1,4)-L-gulosilurónico. La relación de concentraciones de estos azúcares varía con la fuente botánica y con el grado de madurez de la planta; esto influye a su vez en la viscosidad que se logra con sus soluciones.

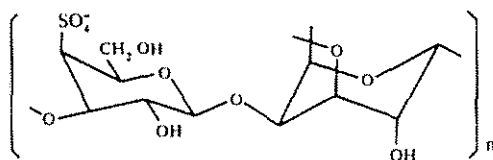
Las sales de calcio y de amonio producen soluciones viscosas estables en un intervalo de pH de 5 a 10; debido a su naturaleza iónica, estos polímeros se ven afectados por la presencia de sales y por pH inferiores a 5.

**Carragaeninas.** Entre los polisacáridos sulfatados, la carragaenina ocupa un primer lugar en cuanto a uso dentro de la industria alimentaria, aunque no es el único que contiene grupos sulfato (véase el cuadro 2.20). La mayoría de los polisacáridos sulfatados proviene de algas marinas rojas (rodofíceas), siendo los géneros *Chondrus* y *Furcellaria* los principales productores de carragaenina y furcellarano, respectivamente. La función biológica que cumple esta clase de polisacáridos en las algas es que es parte integral de la estructura rígida de sus paredes.

CUADRO 2.20 Contenido de éster sulfato en algunos polisacáridos de plantas marinas

Alimento	Éster sulfato (%)
Agar	Muy poco
Agaropectina	5-10
Furcellarano	12-18
Carragaenina	20-36

Las diferentes fracciones de la carragaenina, designadas con las letras griegas  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $i$  y  $\theta$ , tienen una fórmula química similar que consiste en unidades de D-galactosa unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ (1,3) y  $\beta$ (1,4) alternadamente; se diferencian entre ellas por la concentración de los azúcares anhidros 3,6-anhidro-D-galactosa que contengan y por la posición en que se encuentren los grupos sulfato en la molécula D-galactosa. Los pesos moleculares varían entre 500 000, la forma natural en la planta marina, y 100 000, que es la carragaenina comercial más usada en la elaboración de alimentos.



carragaenina

Al dispersarse en agua se hincha y requiere de un ligero calentamiento para que se disuelva; la solución resultante presenta una viscosidad baja a temperaturas superiores a 60 °C, pero al enfriarse establece un gel, cuya calidad y rigidez dependen de la concentración del polímero y de la cantidad de iones potasio, amonio o calcio que contengan. El potasio es especialmente necesario para que la fracción  $\kappa$  gelifique.

El mecanismo de gelificación no se conoce totalmente; sin embargo, se ha visto que las

moléculas de carragaenina desarrollan estructuras helicoidales que a veces reaccionan entre sí creando una red tridimensional. A temperaturas mayores que las del punto de fusión del gel se produce una agitación térmica que impide que se formen las hélices por lo que la conformación del polímero en solución es al azar (Fig. 2.30). Posteriormente, cuando se enfría, se induce una transición de sol a gel que origina que se forme una estructura tridimensional en la cual las dobles hélices son los puntos de unión de las cadenas de los polímeros (Gel I); al seguir enfriándose se favorece la agregación de las moléculas, lo cual da como resultado el establecimiento final del gel (Gel II); la rigidez del gel depende de la rapidez con la que estas transiciones ocurren.<sup>69</sup>

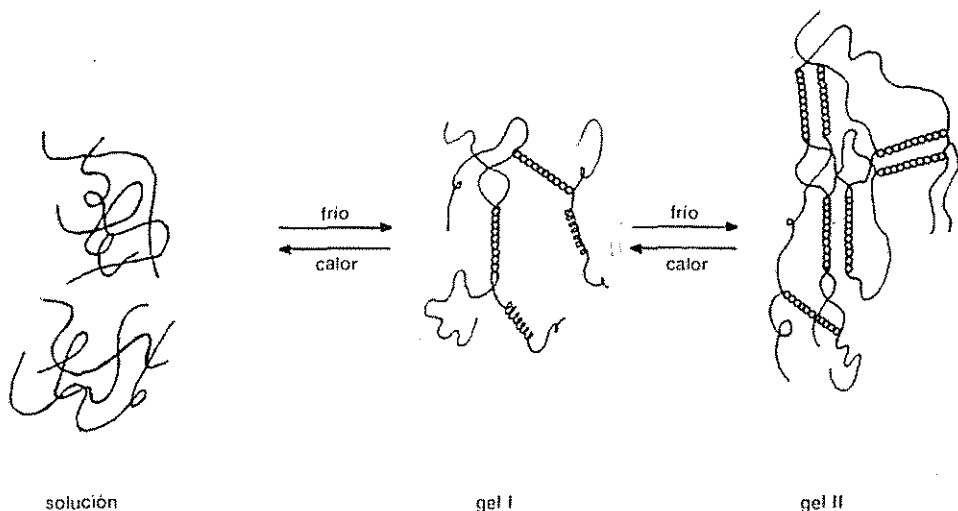
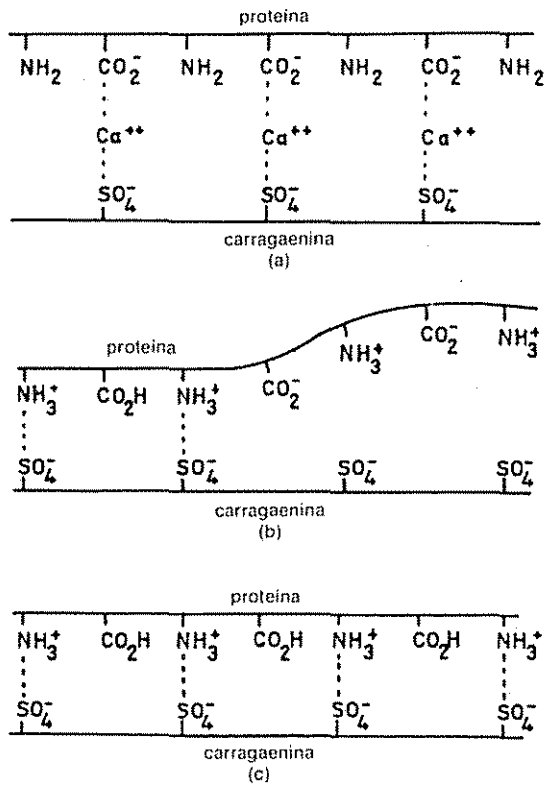


Figura 2.30 Mecanismo de gelificación de la carragaenina.<sup>69</sup>

Una propiedad muy importante es su reactividad con las proteínas, principalmente con las de la leche. Se ha visto<sup>31</sup> que la carragaenina  $\kappa$  tiene la capacidad de estabilizar las caseínas  $\alpha$  y  $\beta$  contra su precipitación por iones calcio, tal como lo hace la caseína  $\kappa$  de manera natural (capítulo 12). Debido a que sus grupos sulfato están orientados hacia el exterior de la cadena de galactosas, tiene la capacidad de reaccionar con polipéptidos según se muestra en la Figura 2.31. Existen interacciones de los iones sulfato con los grupos cargados de la proteína, ya sea de manera directa o a través de iones divalentes como el calcio; la interacción depende de la carga neta del complejo y por lo tanto está en función del punto isoelectrónico de la proteína: cuando la relación de la carga entre la carragaenina y la proteína es igual a 1 el complejo precipita puesto que el grado de interacción es el máximo. Este tipo de asociación se llega a utilizar para recuperar proteínas y enzimas o para clarificar la cerveza.

Cada fracción de carragaenina tiene diferentes propiedades funcionales, los productos comerciales son en realidad mezclas de las distintas fracciones, pero con una o dos que representan el mayor porcentaje. Sus usos son muy variados, siendo los más



**Figura 2.31** Reactividad de la carragaenina con las proteínas: (a), por encima del punto isoelectrico; (b), en el punto isoelectrico, y (c), por debajo del punto isoelectrico.

importantes en la manufactura de leches infantiles y evaporadas en una concentración de 300 ppm, en las bebidas a base de chocolate (250 ppm), en helados para estabilizar el suero (150 ppm), en budines y flanes (3000 ppm), etc. Se usa también en la elaboración de productos dietéticos y en muchos productos más.

Existen algunas restricciones en el uso comercial de la carragaenina debido a que algunos estudios mostraron que sus moléculas de bajo peso molecular, de menos de 20 000 daltones, causan úlceras en el intestino de cuyos y conejos;<sup>90,91</sup> sin embargo, no se ha comprobado que esto suceda en el ser humano. Es posible que durante la esterilización de los productos que contienen este polisacárido se produzca una hidrólisis térmica que dé lugar a dichas moléculas y que si el hombre las consume puede desarrollar los efectos ulcerógenos que se han encontrado en los animales de laboratorio. Su presunto efecto tóxico no está totalmente aclarado, pero se sigue investigando para lograr una conclusión más precisa.

### 2.11.7 FRUCTOSANAS

Son polímeros, generalmente lineales, de moléculas de D-fructosa unidas mediante enlaces glucosídicos  $\beta(2,1)$ , que se encuentran como reserva energética en varios vegetales, tales



como la alcachofa y el maguey, además de algunas raíces y tubérculos. En virtud de que a la fructosa también se le da el nombre de levulosa, su polisacárido se denomina levana.

La inulina es la fructosana más difundida; su hidrólisis total produce, además de fructosa, de 5 a 6% de moléculas de glucosa que se considera se encuentran en los extremos de la cadena. La inulina es la enzima que actúa sobre los correspondientes enlaces glucosídicos de este polímero; debido a que las furanosas que contiene (fructosa) hacen que la inulina sea muy lábil a la hidrólisis, se ha sugerido usarla como fuente para la obtención comercial de fructosa de alta pureza.

### 2.11.8 OTROS POLISACÁRIDOS

En la naturaleza existe un número muy grande de otros polisacáridos que están distribuidos en tejidos vegetales, animales y microbianos.

La quitina es un polímero que forma parte importante de la estructura de los invertebrados, principalmente en los caparazones de los crustáceos y de los moluscos, al igual que en varios hongos y algas. Su composición química es a base de aminoazúcares, como la *N*-acetil-D-glucosamina, que se unen linealmente mediante enlaces  $\beta$  (1,4), formando estructuras fibrilares y cristalinas, semejantes a las de la celulosa.

Dentro de los polisacáridos sulfatados también existen otros de menor importancia para el tecnólogo de alimentos, como es la condroitina. Este hidrato de carbono consiste en una mezcla equimolecular de ácido D-glucurónico y *N*-acetil-D-galactosamina; se encuentra en el tejido conectivo de los animales y los grupos sulfato esterifican a los hidroxilos de los carbonos 4 o 6.

### 2.12 FIBRA

Con este nombre se designa a un grupo muy amplio de polisacáridos, de los considerados estructurales (cuadro 2.12), que no son aprovechados metabólicamente por los organismos monogástricos, incluyendo al hombre, pero que cumplen una función muy importante en el bienestar del individuo.

La fibra está constituida por los componentes estructurales de las paredes celulares de los vegetales, entre los que destacan la celulosa, la hemicelulosa y las pectinas; también se incluye en éstos a la lignina, aún cuando ésta no es un hidrato de carbono, sino más bien una cadena de compuestos fenólicos como la vanillina, el aldehído siringico y los alcoholes coniferílico, sinapílico y cumarílico. Estos polímeros no se encuentran de manera natural en los alimentos de origen animal y son exclusivos de los vegetales. La composición de dichas fibras es muy variada en los distintos alimentos,<sup>57,77</sup> y depende de muchos factores, entre los que destaca la madurez del producto (véase el cuadro 2.21).

Por otra parte, hay muchos alimentos que se elaboran mediante el empleo de gomas, como las de algarrobo, guar, arábica y de tragacanto; éstas también forman parte de la fibra debido a que no son hidrolizadas (y aprovechadas) en el tracto gastrointestinal del humano.

Es necesario hacer una clara distinción entre la fibra cruda y la fibra dietética. La primera es la que se consigna generalmente en las tablas de composición de los alimentos y que se determina analíticamente sometiendo los productos a un tratamiento en caliente con ácido clorhídrico y posteriormente con hidróxido de sodio; en estas condiciones se pierde una fracción importante de polisacáridos que sí se incluyen en la fibra dietética; es decir, la fibra cruda normalmente es menor que la dietética, ya que esta última representa el contenido total de los polímeros antes indicados. En términos generales, el procedimien-

CUADRO 2.21 *Relación de hidratos de carbono totales y fibra cruda de la porción comestible de algunos alimentos (base húmeda)*

	Totales (%)	Fibra cruda (%)	% Fibra cruda del total de hidratos de carbono
Ajo	30.6	1.5	4.9
Arroz	77.4	1.0	1.3
Avena	68.3	1.5	2.2
Maíz	76.7	0.8	1.0
Manzana	14.6	1.0	6.8
Trigo	71.2	2.4	3.4
Zanahoria	9.7	1.0	10.3

to de determinación de la fibra cruda provoca la pérdida de 70 a 80% de la hemicelulosa, de 30 a 50% de la celulosa y hasta 90% de la lignina; algunos autores consideran que es hasta de seis veces la subestimación de la fibra dietética cuando se determina fibra cruda.

Originalmente se pensaba que la fibra no era afectada por las enzimas o la microflora intestinal; sin embargo, se ha comprobado que existe una cierta hidrólisis, sobre todo de las pectinas, provocada por el ácido clorhídrico estomacal y por los sistemas enzimáticos de ciertas bacterias. De todos los polímeros, la lignina es la más resistente a esta acción degradativa.

La importancia de la fibra en la dieta fue puesta de manifiesto en la década de los setenta;<sup>13,14</sup> a raíz de esto, se han efectuado muchos estudios que relacionan la ausencia de fibra con diversos problemas de salud tales como constipación, diverticulosis, colitis, hemorroides, cáncer en el colon y en el recto, diabetes mellitus, aterosclerosis y otros.

→ Su función principal es que tiene la capacidad de hincharse al absorber agua y por lo tanto de aumentar el volumen de la materia fecal; esto provoca un incremento en los movimientos peristálticos del intestino, y facilita el tránsito, la distensión intestinal y → consecuentemente la defecación; es decir, su acción primaria se lleva a cabo precisamente en el colon del hombre.<sup>15,16</sup>

Esta situación provoca que se incremente la viscosidad, se reduzca el tiempo de residencia de los constituyentes del alimento en el intestino y que sólo las moléculas fácilmente absorbibles atraviesen la pared intestinal; aquellas sustancias irritantes, dañinas y tóxicas (vg. las cancerígenas), que generalmente requieren de más tiempo para entrar al sistema linfático, no tienen oportunidad de hacerlo y se eliminan en las heces. Para un mejor aprovechamiento de estas bondades, el consumo de la fibra debe ir acompañado de una ingestión adecuada de agua para favorecer la producción de las heces.

No todas las fibras presentan las mismas propiedades; algunas son hipoglucémicas (reducen el contenido de glucosa en la sangre) y otras son hiperglucémicas; lo mismo ocurre con su acción hipocolesterolémica. Parece ser que estos polisacáridos provocan y aceleran la secreción de ácidos biliares y de colesterol; éste se une a la fibra y como tal es eliminado en las heces, reduciendo la posibilidad de su reabsorción. También se ha indicado que los hidratos de carbono que contienen pentosas (vg. xilosas) como los que se encuentran en los cereales, son mejores para evitar la constipación que los de las frutas y hortalizas.<sup>11</sup>

Contrariamente a esto, una dieta muy abundante en fibra puede llegar a provocar problemas estomacales, sobre todo de diarrea, ya que al hidratarse mucho ocasiona un

desequilibrio en el contenido de agua intestinal. Además, esta situación también tiene el inconveniente de que los polisacáridos se unen a elementos importantes, como calcio, cinc, hierro, magnesio, fósforo y cobre, así como a la vitamina B<sub>12</sub> y a algunos aminoácidos, lo que provoca que estos nutrimentos no sean aprovechados porque se eliminan en las heces.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdullah, A., Baldwin, R.E. y Minor, H. 1984. "Germination effects on flatus-producing factors and antinutrients in Mung beans and two strains of small-seeded soybeans", *J. Food Prot.*, 47: 441.
2. Adrian, J. 1982. "The Maillard reaction", en *Handbook of Nutritive Value of Processed Food*, vol. 1. *Food for Human Use*, Ed. M. Rechcigl, Jr. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.
3. Akpapunam, M.A. 1985. "Effects of blanching, soaking, and cooking on the HCN yields, nitrogen, ash, and minerals of lima beans (*Phaseolus lunatus*)", *J. Food Sci.*, 50: 1191.
4. Anderson, J.W. y Chen, W.J.L. 1979. "Plant fiber. Carbohydrate and lipid metabolism", *Am. J. Clin. Nutr.*, 32: 346.
5. Anónimo. 1971. "Tentative rules for carbohydrate nomenclature", *Biochemistry*, 10: 3983.
6. Ashoor, S.H. y Zent, J.B. 1984. "Maillard browning of common amino acids and sugars", *J. Food Sci.*, 49: 1206.
7. Beckel, R., Lingert, H., Lundgren, B., Hall, G. y Waller, G.R. 1985. "Effect of Maillard reaction products on the stability of minced herring in frozen storage", *J. Food Sci.*, 50: 501.
8. Bernal, V.M., Smajda, C.H., Smith, J.L. y Stanley, D.W. 1987. "Interactions in protein/poly-saccharide/calcium gels", *J. Food Sci.*, 52: 1121.
9. Beveridge, T. y Harrison, J.E. 1984. "Nonenzymatic browning in pear juice concentrate at elevated temperatures", *J. Food Sci.*, 49: 1335.
10. Bhattacharya, M. y Hanna, M.A. 1987. "Kinetics of starch gelatinization during extrusion cooking", *J. Food Sci.*, 52: 764.
11. Bingham, S., Cummings, J.H. y McNeil, N.I. 1979. "Intakes and sources of dietary fiber in the british population", *Amer. J. Clin. Nutr.*, 32: 1313.
12. Buera, M. P., Chirife, J., Resnik, S.L. y Lozano, R.D. 1987. "Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to caramelization of various single sugars", *J. Food Sci.*, 52: 1059.
13. Burkitt, D.P. 1973. "Some disease characteristics of modern western civilization", *Brit. Med. J.*, 1: 274.
14. Carlson, D.G., Daxenbichler, M.E., VanEtten, C.H., Tookey, H.L. y Williams, P.H. 1981. "Glucosinolates in crucifer crops: turnips and rutabages", *J. Agric. Food Chem.*, 29: 1235.
15. Coia, K.A. y Stauffer, K.R. 1987. "Shelf life study of oil/water emulsions using various commercial hydrocolloids", *J. Food Sci.*, 52: 166.
16. Chinachoti, P. y Steinberg, M.P. 1986. "Interaction of solutes with raw starch during desorption as shown by water retention", *J. Food Sci.*, 51: 450.
17. Daxenbichler, M.E., VanEtten, C.H. y Williams, P.H. 1979. "Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables. Analysis of fourteen varieties of Chinese cabbage", *J. Agric. Food Chem.*, 27: 34.
18. Dea, I.C.M. 1982. "Polysaccharide conformation in solutions and gels", en *Food Carbohydrates*, Ed. D.R. Lineback y G.E. Inglett, The Avi Publishing Co. Inc., Westport, Conn.
19. Dwelle, R.B. y Stallnecht, B.F. 1978. "Respiration and sugar content of potato tubers as influenced by storage temperature", *Am. Potato J.*, 55: 561.
20. Evans, L.B. 1982. "Optimization theory and its application in food processing", *Food Technol.* 36(7): 101.
21. Felton, J.S., Healy, S., Stuermer, D., Berry, C., Timourion, H., Hatch, F.T., Morris, M. y

- Bjeldanes, L.F. 1981. "Mutagens from the cooking of food. Improved extraction and characterization of mutagenic fractions from cooked ground beef", *Mutat Res.*, 88: 33.
22. Fleming, S.E. 1982. "Flatulence activity of the smooth-seeded field pea as indicated by hydrogen production in the rat", *J. Food Sci.*, 47: 12.
23. Foegeding, E.A. y Ramsey, S.R. 1987. "Rheological and water holding properties of gelled meat batters containing iota carrageenan, kappa carrageenan or xanthan gum", *J. Food Sci.*, 52: 549.
24. French, D. 1969. "Physical and chemical structure of starch and glycogen", en *Carbohydrates and their Roles*. Ed. H.W. Schultz *et al.*, The Avi Publishing, Westport, Conn.
25. Fry, S.C. 1983. "Feruloylated pectins from primary cell wall: their structure and possible functions", *Planta*, 86: 1.
26. Gazzani, G., Vagnarelli, P., Cuzzoni, M.T. y Mazza, P.G. 1987. "Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different amino acids", *J. Food Sci.*, 52: 757.
27. Glicksman, M. 1969. *Gum Technology in the Food Industry*, Academic Press, Nueva York.
28. Greenberg, N.A. y Mahoney, R.R. 1983. "Formation of oligosaccharides by  $\beta$ -galactosidase from *Streptococcus thermophilus*", *Food Chemistry*, 10: 195.
29. Haas, U. y Jager, M. 1986. "Degree of esterification of pectins determined by photoacoustic near infrared spectroscopy", *J. Food Sci.*, 51: 1087.
30. Hall, G. y Lingnert, H. 1984. "Flavor changes in whole milk powder during storage. I. Odor and flavor profiles of dry milk with additions of antioxidants and stored under air and nitrogen", *J. Food Quality*, 7(2): 131.
31. Hansen, P.M.T. 1968. "Stabilization of  $\alpha_s$  casein by carrageenan", *J. Dairy Sci.*, 51: 192.
32. Hodge, J.E. 1953. "Dehydrated foods. Chemistry and browning reactions in model systems", *J. Agr. Food Chem.*, 1: 928.
33. Hohno, H. y Adachi, S. 1982. "Disaccharides formation in thermal degradation of lactose", *J. Dairy Sci.*, 65, 1421.
34. Hohno, H., Suyama, K. y Adachi, S. 1983. "Formation of anhydro-sugars during thermal degradation of lactose", *J. Dairy Sci.*, 66: 11.
35. Holloway, W.D. y Greig, R.I. 1984. "Water holding capacity of hemicelluloses from fruits, vegetables and wheat bran", *J. Food Sci.*, 49: 1632.
36. Hoød, L.F. 1974. "Microstructure of modified tapioca starchmilk gels", *J. Food Sci.*, 39: 117.
37. Horton, D. y Wolfrom, M.L. 1963. "Polysaccharides", en *Comprehensive Biochemistry*, vol. 5, Ed. M. Florin y G. Glotz. Elsevier, Amsterdam.
38. Hudson, J.M. y Buescher, R.W. 1986. "Relationship between degree of pectin methylation and tissue firmness of cucumber pickles", *J. Food Sci.*, 51: 138.
39. Hyvonen, L. Y Torma, R. 1983. "Examination of sugars, sugar alcohols, and artificial sweeteners as substitutes for sucrose in strawberry jam. Product development", *J. Food Sci.*, 48: 183.
40. Kanterewicz, R. J. y Chirife, J. 1986. "Color changes and available lysine during storage of shelf-stable concentrated cheese whey", *J. Food Sci.*, 51: 826.
41. Khan, R. 1976. "The chemistry of sucrose", *Adv. Carboh. Chem. Biochem.*, 33: 236.
42. Koseki, M., Kitabatake, N., Doi, E., Yasuno, T., Ogino, S., Ito, A. y Endo, F. 1986. "Determination of pectin in the presence of food polysaccharides", *J. Food Sci.*, 51: 1329.
43. Kostyla, A.S. y Clydesdale, F.M. 1978. "The psychophysical relationships between color and flavor", en *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, CRC Press, Florida.
44. Labuza, T.P., Warren, R.M. y Warmbier, H.C. 1977. "The physical aspects with respect to water and non-enzymatic browning", *Adv. Exp. Med. Biol.*, 86B: 25.
45. Labuza, T.P. y Schmidl, M.K. 1986. "Advances in the control of browning reactions in foods", en *Role of Chemistry in the Quality of Processed Food*, Ed. O.R. Fennema, W.H. Chang y C.Y. Lii. Food and Nutrition Press, Inc. Westport, Conn.
46. Lachance, P.A. 1973. "Carbohydrates as nutrients", *Food Prod. Devel.*, 7: 29.
47. Lingnert, H., Eriksson, C.E. y Waller, G.R. 1983. "Characterization of antioxidative Maillard reaction products from histidine and glucose en *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*", Ed. G.R. Waller y M.S. Feather, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 215: 335.

48. Liu, K. y Markakis, P. 1987. "Effect of maturity and processing on the trypsin inhibitor and oligosaccharides of soybeans", *J. Food Sci.*, 52: 222.
49. Maga, J.A. 1975. "Bread staling", en *CRC Critical Reviews in Food Technology*, vol. 5, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
50. Márquez, G. y Añón, M.C. 1986. "Influence of reducing sugars and amino acids in the color development of fried potatoes", *J. Food Sci.*, 51: 157.
51. Marriott, J. y Lancaster, P.A. 1983. "Bananas and plantains", en *Handbook of Tropical Foods*, Ed. T.C. Harvey Jr., Marcel Dekker, Inc., Nueva York.
52. McWeency, D.J. y Burton, H. 1963. "Some possible glucose-glycine browning intermediates and their reactions with sulfites", *J. Sci. Food Agr.*, 14: 291.
53. Michel, F., Doublier, J.L. y Thibault, J.F. 1982. "Investigations on high-methoxyl pectins by potentiometry and viscometry", *Prog. Food Nutr. Sci.*, 6: 367.
54. Michel, F., Thibault, J.F., Mercier, C., Heitz, F. y Pouillaude. 1985. "Extraction and characterization of pectins from sugar beet pulp", *J. Food Sci.*, 50: 1499.
55. Miller, A.J. 1985. "Processing-induced mutagens in muscle foods", *Food Technol.* 39(2): 75.
56. Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1983. "Dynamic optimization of dehydration processes: minimizing browning in dehydration of potatoes", *J. Food Sci.*, 48: 1617.
57. Mongeau, R. y Brassard, R. 1982. "Determination of neutral detergent fiber in breakfast cereals: pentose, hemicellulose, cellulose and lignin content", *J. Food Sci.*, 47: 550.
58. Namiki, M. y Hayashi, T. 1983. "A new mechanism of the Maillard reaction involving sugar fragmentation and free radical formation", en *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, Ed. G.R. Waller y M.S. Feather, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 215: 21.
59. Nicol, W.M. 1980. "Sucrose in food systems", en *Carbohydrate Sweeteners in Foods and Nutrition*, Ed. P. Koivistoinen y L. Hyvonen, Academic Press, Londres.
60. Nikuni, Z. 1982. "Studies on starch granules", *Die Starke*, 30: 105.
61. Oakenfull, D. y Scott, A. 1984. "Hydrophobic interaction in the gelation of high methoxyl pectins", *J. Food Sci.*, 49: 1093.
62. Oosten, B.J. 1982. "Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the gelatinization temperature of starches in water", *Die Starke*, 34: 233.
63. Osman, E.M. 1967 "Starch in the food industry", en *Starch: Chemistry and Technology. Industrial Aspects*, vol. 2, Ed. R.L. Whistler y E.F. Paschall, Academic Press, Nueva York.
64. Osman, E.M. 1975. "Interaction of starch with other components of food systems", *Food Technol.*, 29: 30.
65. Pravisani, C.I., Califano, A.N. y Calvelo, A. 1985. "Kinetics of starch gelatinization in potato", *J. Food Sci.*, 50: 657.
66. Rackis, J.J., Sessa, D.J., Steggerda, F.R., Shimizu, J., Anderson, J. y Pearl, S.L. 1970. "Soybean factors relating to gas production by intestinal bacteria", *J. Food Sci.*, 35: 634.
67. Rackis, J.J., Honig, D.H., Sessa, D.J. y Steggerda, F.R. 1970. "Flavor and flatulence factors in soybean protein products", *J. Agr. Food Chem.*, 18: 977.
68. Rackis, J.J. 1974. "Biological and physiological factors in soybeans", *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 51: 161A.
69. Rees, D.A. 1969. "Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks", *Adv. Carboh. Chem. Biochem.*, 24: 267.
70. Reyes, F.G.R., Poocharoen, B. y Wrolstad, R.E. 1982. "Maillard browning reaction of sugar-glycine model systems: Changes in sugar concentration, color and appearance", *J. Food Sci.*, 47: 1376.
71. Rochrig, K.L. 1988. "The physiological effects of dietary fiber. — a review", *Food Hydrocolloids*, 2: 1.
72. Schoch, T.J. 1965. "Starch in bakery products", *Baker's Digest*, 39: 48.
73. Schoch, T.J. 1969. "Starches in foods", en *Carbohydrates and their Roles*, Ed. H.W. Schultz et al., The Avi Publishing, Westport, Conn.
74. Shallenberger, R.S. y Acree, T.E. 1967. "Molecular theory of sweet taste", *Nature*, 216: 480.
75. Shinohara, K., Jahan, N., Tonaka, M., Yamamoto, K., Wu, R.T., Murakami, H. y Omura, H. 1983. "Formation of mutagens by aminocarbonyl reactions", *Mutat. Res.*, 122: 279.

76. Silva, H.C. y Braga, G.L. 1982. "Effect of soaking and cooking on the oligosaccharide content of dry beans (*Phaseolus vulgaris*, L)". *J. Food Sci.*, 47: 924.
77. Sosulski, F.W. y Cadden, A.M. 1982. "Composition and physiological properties of several sources of dietary fiber", *J. Food Sci.*, 47: 1472.
78. Speers, R.A. y Tung, M.A. 1986. "Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions", *J. Food Sci.*, 51: 96.
79. Stamp, J.A. y Labuza, T.P. 1983. "Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures", *J. Food Sci.*, 48: 543.
80. Stauffer, K.R. 1980. *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*, cap. 11, McGraw-Hill Book Co., Nueva York.
81. Terra, N.N., García, E. y Lajolo, F.M. 1983. "Starch-sugar transformation during banana ripening: the behavior of UDP glucose pyrophosphorylase, sucrose synthetase and invertase", *J. Food Sci.*, 48: 1097.
82. Toribio, J.L. y Lozano, J.E. 1986. "Heat induced browning of clarified apple juice at high temperatures", *J. Food Sci.*, 51: 172.
83. Trowell, H.C. 1972. "Crude fiber, dietary fiber and atherosclerosis", *Atherosclerosis*, 16: 138.
84. Tu, A. y Eskin, N.A.M. 1973. "The inhibitory effect of reducing sugar on the hydrolysis of casein by trypsin", *Can. Inst. Food Sci. Tech. J.*, 6: 50.
85. Urashima, T., Suyama, K. y Adachi, S. 1986. "1,6-anhydro-3,4-O-furfurylidene- $\beta$ -D-galactopyranose, a new furfurylidene derivative formed from lactose during pyrolysis", *J. Food Sci.*, 51: 675.
86. Van Wazer, J.R., Lyons, J.W., Kim, K.Y. y Colwell, R.E. 1963. *Viscosity and Flow Measurements: A Laboratory Handbook of Rheology*, John Wiley and Sons Inc., Nueva York.
87. Wagner, J.R., Carson, J.F., Becker, R., Gumbmann, M.R. y Danhof, I.E. 1977. "Comparative flatulence activity of beans and bean fractions for man and the rat", *J. Nutr.*, 107: 680.
88. Walkinshaw, M.D. y Arnott, S. 1981. "Conformations and interactions of pectins. 2. Models for junction zones in pectinic acid and calcium pectate gels", *J. Mol. Biol.*, 153: 1075.
89. Walter, G.H. y Sherman, R.M. 1983. "The induced stabilization of aqueous pectin dispersions by ethanol", *J. Food Sci.*, 48: 1235.
90. Watt, J. y Marcus, R. 1969. "Ulcerative colitis in the guinea-pig caused by seaweed extract", *J. Pharm. Pharmacol.*, 21: 1875.
91. Watt, J. y Marcus, R. 1970. "Ulcerative colitis in rabbits fed degraded carrageenan", *J. Pharm. Pharmacol.*, 22: 130.
92. Williams, J.C. 1976. "Chemical and non-enzymic changes in intermediate moisture foods", en *Intermediate Moisture Foods*, Ed. R. Davies, G.G. Birch y K.J. Parker, Applied Science Publishers LTD, Londres.
93. Wu, C.H., Russell, G. y Powrie, W.D. 1987. "Paramagnetic behavior of model system melanoidins", *J. Food Sci.*, 52: 813.
94. Yen, G.C. y Lai, Y.H. 1987. "Influence of antioxidants on Maillard browning reaction in a casein-glucose model system", *J. Food Sci.*, 52: 1115.
95. Wurzburg, O.B. 1972. "Starch in the food industry", en *Handbook of Food Additives*, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
96. Zatz, J.L. y Knapp, S. 1984. "Viscosity of xanthan gum solutions at low shear rates", *J. Pharm. Sci.*, 73(4): 468.

## 3 PROTEÍNAS

- 3.1 INTRODUCCIÓN, 125
- 3.2 AMINOÁCIDOS, 125
  - 3.2.1 *Clasificación*, 129
  - 3.2.2 *Reactividad química*, 129
  - 3.2.3 *Propiedades ácido-base*, 130
- 3.3 PROTEÍNAS, 133
  - 3.3.1 *Clasificación*, 133
  - 3.3.2 *Enlace amida o peptídico*, 139
  - 3.3.3 *Organización estructural*, 142
    - 3.3.3.1 Estructura primaria, 144
    - 3.3.3.2 Estructura secundaria, 144
    - 3.3.3.3 Estructura terciaria, 149
    - 3.3.3.4 Estructura cuaternaria, 150
  - 3.3.4 *Peso molecular*, 150
  - 3.3.5 *Composición de aminoácidos*, 150
  - 3.3.6 *Cuantificación*, 151
  - 3.3.7 *Electroforesis*, 153
  - 3.3.8 *Solubilidad de las proteínas*, 154
    - 3.3.8.1 Efecto de las sales, 155
    - 3.3.8.2 Efecto del pH, 157
    - 3.3.8.3 Efectos de los disolventes, 158
    - 3.3.8.4 Efecto de la temperatura, 158
  - 3.3.9 *Hidratación*, 158
  - 3.3.10 *Viscosidad*, 160
- 3.4 DESNATURALIZACIÓN, 160
  - 3.4.1 *Cinética de la desnaturalización*, 163
- 3.5 INTERACCIONES PROTEÍNA-PROTEÍNA, 165
  - 3.5.1 *Interacciones de las proteínas con otros constituyentes*, 167

- 3.6 **ALTERACIONES DE LAS PROTEÍNAS, 170**
  - 3.6.1 *Tratamiento a altas temperaturas, 170*
  - 3.6.2 *Desulfuración y oxidación, 173*
  - 3.6.3 *Oscurecimiento no enzimático, 175*
  - 3.6.4 *Ciclización, desamidación y deshidratación, 176*
  - 3.6.5 *Racemización y formación de nuevos aminoácidos, 176*
  - 3.6.6 *Formación de enlaces entrecruzados, 179*
  
- 3.7 **PROPIEDADES FUNCIONALES DE LAS PROTEÍNAS, 180**
  
- 3.8 **PROTEÍNAS MODIFICADAS, 184**
  - 3.8.1 *Propiedades funcionales, 185*
  - 3.8.2 *Calidad nutricional, 186*
  
- 3.9 **PROTEÍNAS DE ALGUNOS ALIMENTOS, 188**
  - 3.9.1 *Proteínas del huevo, 188*
  - 3.9.2 *Proteínas de la carne, 191*
  - 3.9.3 *Gelatina, 193*
  - 3.9.4 *Proteínas del trigo, 194*
  - 3.9.5 *Proteínas del maíz, 197*
  - 3.9.6 *Otras proteínas, 200*
  - 3.9.7 *Proteínas edulcorantes, 202*

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 203**



## 3 PROTEÍNAS

### 3.1 INTRODUCCIÓN

Debido a su escasez y a la importancia que tienen como nutrimento, estos compuestos se han convertido actualmente en el principal foco de atención de la mayoría de los tecnólogos de alimentos en el mundo; a pesar de existir una gran cantidad de nitrógeno en la Tierra, éste se encuentra en forma elemental en la atmósfera y no es aprovechable para llenar las necesidades biológicas del ser humano, ya que para la síntesis de sus proteínas, de ácidos nucleicos y de otras sustancias nitrogenadas de gran interés sólo utiliza el nitrógeno orgánico proveniente de los polipéptidos que obtiene de su dieta. Por lo contrario, los vegetales pueden producir estos nutrimentos a partir de moléculas sencillas, como nitrógeno inorgánico, agua y anhídrido carbónico. La gran importancia que tienen las proteínas está incluso implícita en su nombre, que deriva del griego y que significa "ser primero".

① Estas sustancias desempeñan funciones biológicas en el organismo humano, entre las que se cuenta principalmente la regeneración y la formación de tejidos, la síntesis de enzimas, anticuerpos y hormonas, y como constituyente de la sangre, entre otras; forman parte del tejido conectivo y muscular de los animales y de otros sistemas rígidos estructurales. Los órganos del hombre están compuestos fundamentalmente por proteínas y se calcula que existen aproximadamente 5 millones de tipos con propiedades y características muy específicas.

Los alimentos ricos en estas macromoléculas, como la carne, la leche y el huevo, son escasos en la mayoría de los países en vías de desarrollo, y además, por ser los más costosos de producir son los más difíciles de adquirir. Debido al alto índice de crecimiento demográfico, varios países realizan investigaciones sobre el uso de proteínas no convencionales para el consumo humano con el fin de poder satisfacer las necesidades de este nutrimento en las poblaciones de pocos recursos.

No sólo es necesario producir más alimentos ricos en toda clase de nutrimentos; hay que cuidar, almacenar, procesar, etc., los que actualmente se tienen; por esta razón, es indispensable conocer todas las posibles rutas de modificación, tanto positiva como negativa, que sufren en especial las proteínas, para obtener mayores beneficios de ellas.

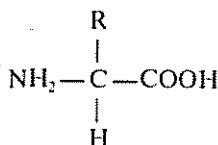
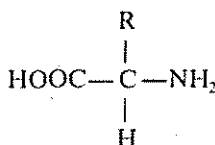
### 3.2 AMINOÁCIDOS

Como su nombre lo indica, estos compuestos se caracterizan por tener en su molécula un

grupo amino y un ácido carboxílico, de los cuales se conocen más de 140 que se encuentran en distintos tejidos de origen animal y vegetal, así como en los microorganismos. De todos estos, sólo 20 funcionan como monómeros o constituyentes básicos de las proteínas, y que por lo tanto, son de nuestro interés (véase el cuadro 3.1); a su vez, estos 20 tienen las características de ser  $\alpha$ -aminoácidos, es decir, tanto el amino como el carboxilo se localizan en el carbono  $\alpha$  de la molécula. Es importante aclarar esto ya que hay muchas sustancias con estructura de  $\beta$ -aminoácido (el amino está en posición  $\beta$  en relación con el carboxilo) que no intervienen en la síntesis de proteínas; por ejemplo, la  $\beta$ -alanina, precursor del ácido pantoténico; la homocisteína y la homoserina, que actúan en el metabolismo de algunos compuestos; la citrulina y la ornitina, intermediarios para la producción de la arginina, etcétera.

En este capítulo sólo se estudiarán los  $\alpha$ -aminoácidos que integran las proteínas relacionadas con los alimentos.

La mayoría de ellos presenta una estructura que contiene un carboxilo y un grupo amino primario, pero existen dos, la prolina y la hidroxiprolina, que son en realidad iminoácidos por tener un amino secundario que proviene de la ciclización de su amino primario. Con excepción de la glicina, todos muestran como mínimo un carbono asimétrico que provoca la existencia de dos formas ópticamente activas: los D y los L isómeros; sin embargo, la hidroxilisina, la isoleucina, la hidroxiprolina y la treonina desarrollan cuatro estereoisómeros porque contienen dos carbonos asimétricos. Los aminoácidos que intervienen en la síntesis de proteínas son de la configuración L, mientras que los D generalmente sólo sirven como fuente energética; éstos se encuentran en las mezclas racémicas de aminoácidos sintetizados químicamente, y en forma natural, como parte constitutiva de ciertos antibióticos.

 $\alpha$ -L-aminoácido $\alpha$ -D-aminoácido

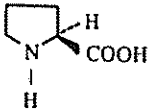
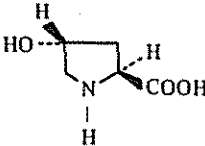
La unión de los 20  $\alpha$ -aminoácidos indicados en el cuadro 3.1 da origen a la integración de todas las proteínas conocidas; por ejemplo, una proteína que contenga 100 aminoácidos alcanza hasta  $20^{100}$  diferentes combinaciones; sin embargo, no existe un número tan grande de proteínas ya que la ordenación de los monómeros no es al azar. Cada sistema biológico contiene un grupo determinado y específico de estos polímeros con una secuencia de aminoácidos establecida genéticamente, por lo que un ligero cambio puede provocar grandes alteraciones. Esto se puede ver claramente en la anemia de células falciformes que se presenta normalmente en la raza negra y que se debe a un cambio de una molécula de ácido glutámico en posición 6 de las cadenas de hemoglobina, por una valina o lisina; esta pequeña diferencia trae consigo problemas que pueden ser muy graves, como la hemólisis o rompimiento de los glóbulos rojos.

Las propiedades de los aminoácidos en conjunto se ven reflejadas en las características de las proteínas; por ejemplo si un polímero estuviera constituido por un porcentaje elevado de aminoácidos hidrófobos, se podría pensar que sería poco soluble en agua, etcétera.

CUADRO 3.1 Aminoácidos de configuración *L* comúnmente encontrados en las proteínas

Grupo*	Nombre trivial	Abreviatura	pK	pI	Fórmula
A.	Glicina	Gly	2.34; 9.78	6.06	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Alanina	Ala	2.35; 9.69	6.02	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Valina	Val	2.32; 9.62	5.97	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Leucina	Leu	2.36; 9.60	5.98	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Isoleucina	Ile	2.36; 9.68	6.02	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
B.	Serina	Ser	2.21; 9.15	5.68	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Treonina	Thr	2.63; 10.43	6.53	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$
C.	Ác. aspártico	Asp	2.09 (carboxilos $\alpha$ ) 3.86 (carboxilos $\beta$ ) 9.82	2.97	$\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Asparaguina	Asn	2.02; 8.8	5.41	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Ác. glutámico	Glu	2.19 (carboxilos $\alpha$ ) 4.25 (carboxilos $\gamma$ ) 9.67	3.22	$\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Glutamina	Gln	2.17; 9.13	5.65	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$

Grupo	Nombre trivial	Abreviatura	pK	pl	Formúla
D.	Lisina	Lys	2.18 8.95 (amino $\alpha$ ) 10.51 (amino $\epsilon$ )	9.74	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Hidroxilisina		2.13 8.62 (amino $\alpha$ ) 9.67 (amino $\epsilon$ )	9.15	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \qquad \qquad \text{NH}_2 \\   \quad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Arginina	Arg	2.17 9.04 (amino $\alpha$ ) 12.48 (guanidino)	10.76	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CNHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\    \\ \text{NH} \end{array}$
E.	Cisteína	Cys	1.71 8.33 (-SH) 10.78 (amino $\alpha$ )	5.02	$\begin{array}{c} \text{SH} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Cistina	CySSCy	1.65; 2.26 (carboxilos) 7.85; 9.85 (aminos)	5.06	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	Metionina	Met	2.28; 9.21	5.75	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
F.	Fenilalanina	Phe	1.83; 9.13	5.48	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Tirosina	Tyr	2.20 9.11 (amino $\alpha$ ) 10.07 (fenólico)	5.65	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
	Triptofano	Try	2.38; 9.39	5.88	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
	Histidina	His	1.82 6.0 (imidazol) 9.17	7.58	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$

Grupo*	Nombre trivial	Abreviatura	pK	pI	Fórmula
	Prolina	Pro	1.99; 10.60	6.30	
	Hidroxirolina	Hypro	1.92; 9.73	5.82	

\*A: monoamino monocarboxílico; B, hidroximonoamino monocarboxílico; C, monoamino dicarboxílico; D, diamino monocarboxílico; E, azufrados, y F, cíclicos.

### 3.2.1. CLASIFICACIÓN

Existen diversas maneras de clasificar los aminoácidos, todas ellas basadas en la naturaleza química y las propiedades de su grupo R. Cada radical tiene características definidas y diferentes que se reflejan en las del aminoácido, como puede ser la solubilidad, la reactividad, la ionización, la polaridad, etc. Con base en esto, dichos compuestos se han dividido en hidrófilos e hidrófobos de acuerdo con su solubilidad en agua; en ácidos, básicos y neutros conforme a su ionización, y en indispensables y dispensables, según la necesidad que tiene el hombre de ellos (véase el cuadro 3.2).

La solubilidad depende de su capacidad de establecer puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, por lo que los que tienen grupos polares se hidratan más fácilmente que los que tienen radicales no polares o hidrófobos; entre los sustituyentes hidrófilos más importantes están el hidroxilo (OH de la serina, la treonina y la tirosina), el tiol (SH de la cisteína), el carboxilo (COOH de los ácidos glutámico y aspártico), el amino (NH<sub>2</sub> de la lisina y de la arginina) y el amida (CONH<sub>2</sub> de la asparraguina y de la glutamina); por su parte, los grupos apolares que más influyen son las cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas y los aromáticos que no pueden interactuar con el disolvente.

Conforme a su carga eléctrica o ionización, los aminoácidos, como ya dijimos, se dividen en ácidos, básicos y neutros; los dos primeros grupos se enlistan en el cuadro 3.2, mientras que en el tercero están todos los que no están incluidos. Las funciones químicas ionizables más importantes son el carboxilo, el amino, la amida, el guanidino (de la arginina) y el imidazol (de la histidina). Finalmente, la clasificación en indispensables y dispensables se basa en la capacidad del cuerpo humano para sintetizarlos; los primeros se deben obtener forzosamente de la dieta, ya que bioquímicamente no se producen en las cantidades adecuadas para el organismo, mientras que los segundos sí se sintetizan en concentraciones suficientes.

### 3.2.2 REACTIVIDAD QUÍMICA

La facilidad de cada aminoácido para reaccionar se debe básicamente a la naturaleza química de su radical, lo cual se puede reflejar en la estabilidad, la reactividad, etc., de

las proteínas. Así, por ejemplo, la alanina, la valina, la leucina y la isoleucina, derivados de hidrocarburos alifáticos, son prácticamente inertes y casi no intervienen en transformaciones químicas; sin embargo, los grupos amino libres son excelentes agentes nucleófilos, y por eso la arginina y la lisina favorecen algunos cambios como los de oscurecimiento, los de formación de enlaces entrecruzados, etcétera.

El imidazol de la histidina se puede romper por la acción de algunos agentes, con el consecuente desprendimiento de subproductos que a su vez siguen otras rutas también activas. El tioéter de la metionina es propenso a transformaciones de oxidación-reducción; el guanidino de la arginina interviene en diversos mecanismos de alteración.

De todos los grupos R de los aminoácidos, el sulfhidrilo de la cisteína es tal vez el más activo y propicia muchos cambios, algunos favorables y otros indeseables. La asparraguina y la glutamina son muy sensibles a la hidrólisis causada por ácidos y álcalis y se convierten en ácido aspártico y ácido glutámico, respectivamente.

CUADRO 3.2 Clasificación de los aminoácidos con base en diferentes características<sup>(a)</sup>

	Hidrófilo	Hidrófobo	Ácido	Básico	Indispensable	Dispensable
Alanina		X				X
Arginina	X			X	X <sup>a</sup>	
Asparraguina	X					X
Ácido aspártico	X		X			X
Cisteína	X					X
Ácido glutámico	X		X			X
Glutamina	X					X
Glicina	X					X
Histidina	X			X	X <sup>a</sup>	
Isoleucina		X			X	
Leucina		X			X	
Lisina	X			X	X	
Metionina		X			X	
Fenilalanina		X			X	
Prolina		X				X
Serina	X					X
Treonina	X				X	
Triptofano		X			X	
Tirosina	X					X
Valina		X			X	

(a) Indispensable para niños, pero no para adultos.

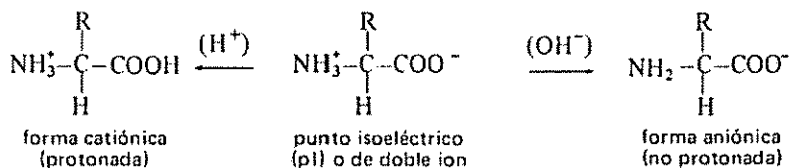
En la sección 3.6 se revisan los cambios que le ocurren a las proteínas que se someten a distintos tratamientos y que se reflejan en una mejoría o en una pérdida de su valor nutritivo y de sus propiedades funcionales; estas transformaciones se refieren precisamente a la sensibilidad y a la reactividad de cada aminoácido.

### 3.2.3 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

Los aminoácidos presentan características que se deben fundamentalmente a su naturaleza iónica anfotérica ácido-base. La palabra anfótero proviene del griego *amphí*, que

significa ambos, por lo que a estos compuestos también se les conoce como anfólitos, que es una locución abreviada de electrolitos anfóteros. Su estructura iónica se ha establecido por medio de muchos análisis y observaciones; por ejemplo, por sus puntos de fusión o de descomposición que son relativamente elevados ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) o por su solubilidad en agua (son en general, más solubles en este líquido que en disolventes polares), propiedades típicas de sustancias estabilizadas por fuerzas de atracción entre grupos de carga opuesta, como ocurre con los cristales de sales (por ejemplo en el  $\text{NaCl}$ ); además, tienen constantes dieléctricas elevadas, al igual que grandes momentos dipolares, reflejo de la presencia de funciones negativas y positivas dentro de la misma molécula.

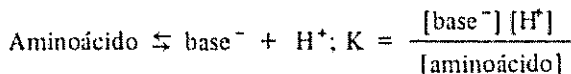
Debido a sus grupos ionizables carboxilo, amino y otros, los aminoácidos son capaces de desarrollar una carga (+) o (-) de acuerdo con el pH al que se encuentren; es decir, su carácter anfotérico les confiere la capacidad de recibir y de donar electrones; esta situación hace que exista un estado químico conocido como punto isoeléctrico (pI) o de doble ion, en el que se cuenta con el mismo número de cargas positivas que negativas y cuya carga neta es cero. Los aminoácidos pueden tener, por lo tanto, tres estados que dependen del pH: a  $\text{pH} < \text{pI}$  se encuentran en forma protonada o catiónica; en el pI su carga es cero, y a  $\text{pH} > \text{pI}$  adquieren una carga negativa o aniónica. Es decir, no existe un pH en el cual estos anfólitos estén completamente ausentes de cargas eléctricas, ya que las presentan aun en el pI; en cualquiera de sus tres estados pueden ligar iones de carga contraria por fuerzas electrostáticas débiles. El cuadro 3.1 muestra los valores del punto isoeléctrico de los aminoácidos de importancia.



La ionización de los aminoácidos es similar a la de cualquier otra molécula, y por lo tanto sigue la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\text{forma no protonada (base)}}{\text{forma protonada (ácido)}} \quad ; \quad \text{pK} = -\log K$$

donde pK, por definición, es el logaritmo negativo de la constante de disociación (K) del grupo ionizable:



Los valores del pK de las distintas funciones ionizables de los aminoácidos se incluyen en el cuadro 3.1. Por ejemplo, el pK del carboxilo de la glicina es de 2.34, lo que quiere decir que a pH menores de 2.34 este grupo está protonado como  $\text{COOH}$  y que a pH mayores se encuentra como  $\text{COO}^-$ , y el pK del amino es de 9.78, lo que indica que a  $\text{pH} < \text{pK}$  está como  $\text{NH}_3^+$  y a  $\text{pH} > \text{pK}$ , como  $\text{NH}_2$ .

Además de los carboxilos y los aminos, los siguientes grupos también ejercen una influencia en el comportamiento ácido-base de los aminoácidos: el imidazol de la histidina,

el amino  $\epsilon$  de la lisina, el carboxilo  $\beta$  del ácido aspártico, el sulfhidrido de la cisteína, el carboxilo  $\gamma$  del ácido glutámico, el guanidino de la arginina y el hidroxilo fenólico de la tirosina.

El punto isoelectrónico de los compuestos que contienen sólo dos grupos ionizables, un carboxilo y un amino, se puede calcular a partir de sus respectivos valores de pK:

$$pI = \frac{pK_{\text{amino}} + pK_{\text{ácido}}}{2}$$

En la figura 3.1 se muestra la curva de valoración de la alanina, en la que se aprecia fácilmente el pI y los pK de los grupos carboxilo y amino al igual que sus formas aniónica y catiónica en un intervalo de pH de 1 a 13. En este caso, la curva es muy sencilla debido a que se trata de un aminoácido con una estructura química muy simple; sin embargo, ésta cambiaría considerablemente si se tratara de compuestos más complejos, como los aromáticos, los ácidos o los básicos. La valoración de los péptidos y de las proteínas resulta aún más difícil debido al gran número de aminoácidos ionizables que contienen; además, muchos de estos grupos pueden interaccionar con diferentes iones, o estar "enterrados" en el interior de la molécula y no estar disponibles para la valoración.

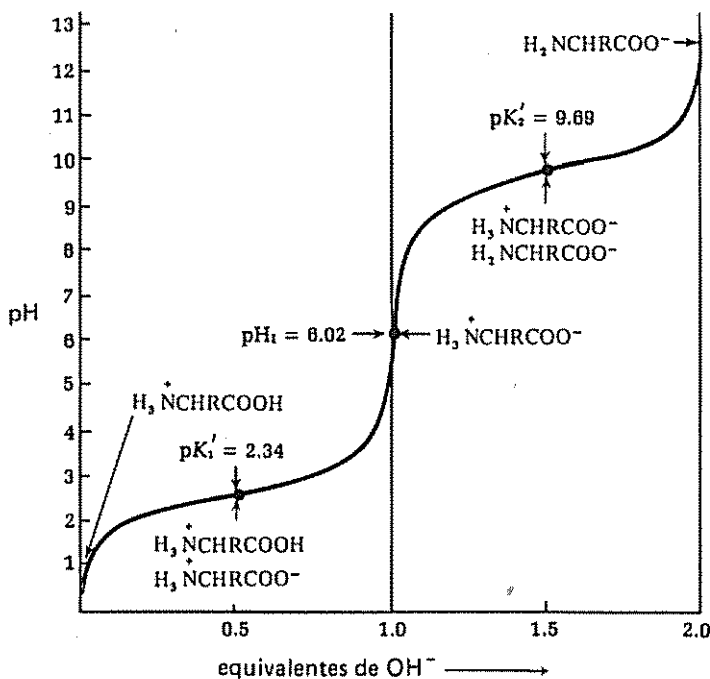


Figura 3.1. Curva de valoración de la alanina.<sup>89</sup>



### 3.3 PROTEÍNAS

Estas macromoléculas son el resultado de la polimerización, mediante enlaces peptídicos, de los 20 aminoácidos ya indicados; por esta razón, todas sus propiedades nutritivas y sus características físicas y químicas dependen completamente del tipo, de la concentración y de la secuencia de unión de los monómeros constituyentes. Dos proteínas podrán estar integradas por aminoácidos iguales y en concentraciones semejantes, pero si el orden en que se encuentran éstos es diferente, los polímeros muestran propiedades muy distintas.

Desde el punto de vista de la nutrición, las proteínas desempeñan un papel por demás importante y ésta es la razón fundamental por la cual se estudian; el técnico debe procurar que estos nutrimentos, tan escasos en los países en desarrollo, lleguen al consumidor con una calidad óptima. Las proteínas, indispensables para el bienestar de cualquier individuo, en algunos casos pueden resultar muy tóxicas, como las toxinas de ciertos microorganismos, y en otros pueden provocar hipersensibilidad y alergia en ciertos individuos que las consumen; por ejemplo la  $\beta$ -lactoglobulina de la leche y la ovoalbúmina del huevo.<sup>10,61,141</sup>

Cuando las proteínas se solubilizan en agua adquieren dimensiones coloidales, son anfóteras, su hidrólisis completa produce una mezcla de aminoácidos, y en algunos casos también de sustancias distintas a éstos. Dependiendo de la influencia de los diferentes grupos R ionizables y del pH al que se encuentren, pueden desarrollar una carga positiva o negativa, y en ciertas condiciones, cuando llegan al punto isoeléctrico, neutra o de cero, al igual que ocurre con los aminoácidos en forma individual. Las proteínas con una alta concentración de los ácidos glutámico y aspártico tienen su pI en el lado ácido (como la mayoría de las proteínas), mientras que las ricas en lisina y arginina, lo tienen en el lado alcalino (existen muy pocas, por ejemplo la lisozima y la avidina del huevo).

La intensidad de la ionización desempeña un papel muy importante en su estabilidad y en las propiedades funcionales que más adelante se discuten.

Las proteínas son responsables en gran medida de la textura y de las características reológicas de muchos alimentos, y las alteraciones indeseables físicas o químicas que éstos sufren dan como resultado una calidad sensorial y nutricional pobre que lleva consigo el rechazo del producto.

#### 3.3.1 CLASIFICACIÓN

Existen diversos métodos para clasificar las proteínas, pero los principales se basan en cuatro criterios fundamentales: composición, forma, solubilidad y función biológica (véase el cuadro 3.3); cabe indicar que estos cuatro parámetros no son excluyentes, ya que se puede dar el caso de que un polímero llegue a estar incluido en todos.

Composición. Estas macromoléculas pueden ser simples (homoproteínas) y conjugadas (heteroproteínas); las primeras, como la insulina, están compuestas exclusivamente de aminoácidos y su hidrólisis total sólo produce una mezcla de éstos.

Por su parte, las conjugadas tienen además una fracción no proteínica llamada grupo prostético; en esta categoría están las metaloproteínas, las glucoproteínas, las fosfoproteínas, las lipoproteínas y las nucleoproteínas.

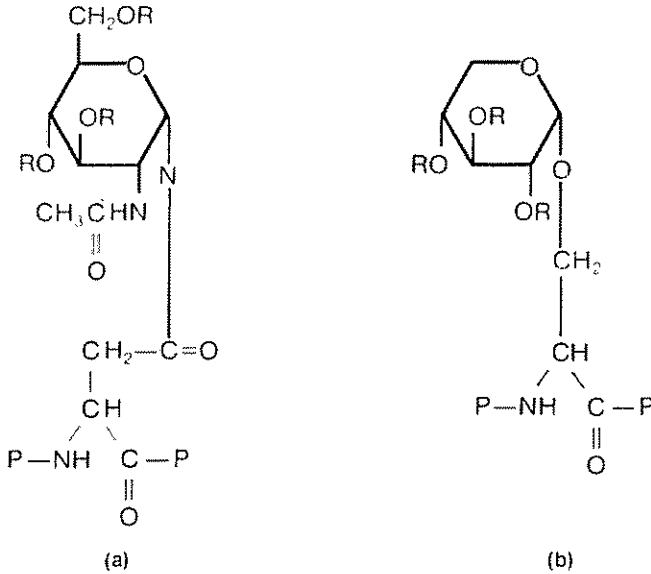
Las metaloproteínas contienen un metal (cobre o hierro) unido en forma no covalente a un determinado aminoácido, o formando parte de un grupo porfirínico, como ocurre en la hemoglobina o la mioglobina; su diálisis exhaustiva o la adición de agentes secuestradores les elimina el metal y aumenta su sensibilidad a las altas temperaturas y a las enzimas proteolíticas.

En las glucoproteínas se encuentra una fracción de hidratos de carbono, generalmente

**CUADRO 3.3** *Clasificación de las proteínas de acuerdo con su composición, forma, solubilidad y función biológica*

<i>Clasificación</i>	<i>Propiedades</i>	<i>Ejemplo</i>
<b>A. Por composición</b>		
1. Simple	Contiene sólo aminoácidos	Insulina
2. Conjugada	Contiene una fracción no proteínica	
a) Metaloproteínas	Pigmentos	Mioglobina, hemoglobina
b) Glucoproteínas	Contiene hidratos de carbono	Inmunoglobulinas, fracción 7S de la soya, caseína $\kappa$ , mucina
c) Fosfoproteínas	Contiene fósforo	Caseínas de la leche, flavo-proteínas, pepsina
d) Lipoproteínas	Contiene lípidos	Lipopitelina de la yema del huevo
e) Nucleoproteínas	Contiene ácidos nucleicos	Virus, genes
<b>B. Por forma</b>		
1. Globular	Esféricas u ovoides	Albúmina de huevo
2. Fibrosa	Forman fibras de tejido conectivo	Colágena
	Proteína de ligamentos y tendones	Elastina
	Pelo, lana, uñas, cuernos	Queratina
	Proteína muscular	Miosina y actina
	Responsable de la coagulación de la sangre	Fibrinógeno
<b>C. Por solubilidad</b>		
1. Albúminas	Solubles en agua y soluciones salinas diluidas	$\alpha$ -Lactalbúmina de la leche, ovoalbúmina del huevo
2. Globulinas	Poco solubles en agua, solubles en soluciones salinas	Miosina del músculo, globulina del plasma
3. Histonas	Alto contenido de aminoácidos básicos	Proteínas unidas a ácidos nucleicos, nucleoproteínas
4. Glutelinas	No coagulan por calor	
	Insolubles en agua y en alcohol	Gluten del trigo
	Solubles en álcalis y ácidos débiles	
5. Prolaminas	Solubles en 70% de alcohol	Zeína del maíz, gliadina del trigo
6. Escleroproteínas	Insolubles en la mayoría de los disolventes	Todas las proteínas clasificadas B-2 en este cuadro
<b>D. Por función biológica</b>		
1. Estructurales	Forman parte estructural del cuerpo	Proteínas clasificadas como B-2
2. Enzimas	Catalizan reacciones biológicas	Lipasas, proteasas
3. Hormonas	Mensajeros químicos	Insulina, glucagón
4. Toxinas	Proteínas dañinas, generadas por microorganismos	Toxina botulínica
5. Anticuerpos	Proteínas protectoras elaboradas por el organismo	$\alpha$ -Globulina de la sangre
6. Transporte de O <sub>2</sub>	Transporta O <sub>2</sub> de los pulmones a los tejidos	Hemoglobina
	Almacén de O <sub>2</sub> en el músculo	Mioglobina

monosacáridos y en ocasiones oligosacáridos, o un aminoazúcar, como la galactosamina; son muy representativas las caseínas de la leche, sobre todo la  $\kappa$  con su trisacárido de glucosa, galactosa y ácido siálico, al igual que algunas fracciones de la soya y del huevo y las inmunoglobulinas. En la figura 3.2 se muestran dos tipos de glucoproteínas cuyos constituyentes están unidos covalentemente mediante un átomo de N (*N*-glucósidos) o de O (*O*-glucósidos).



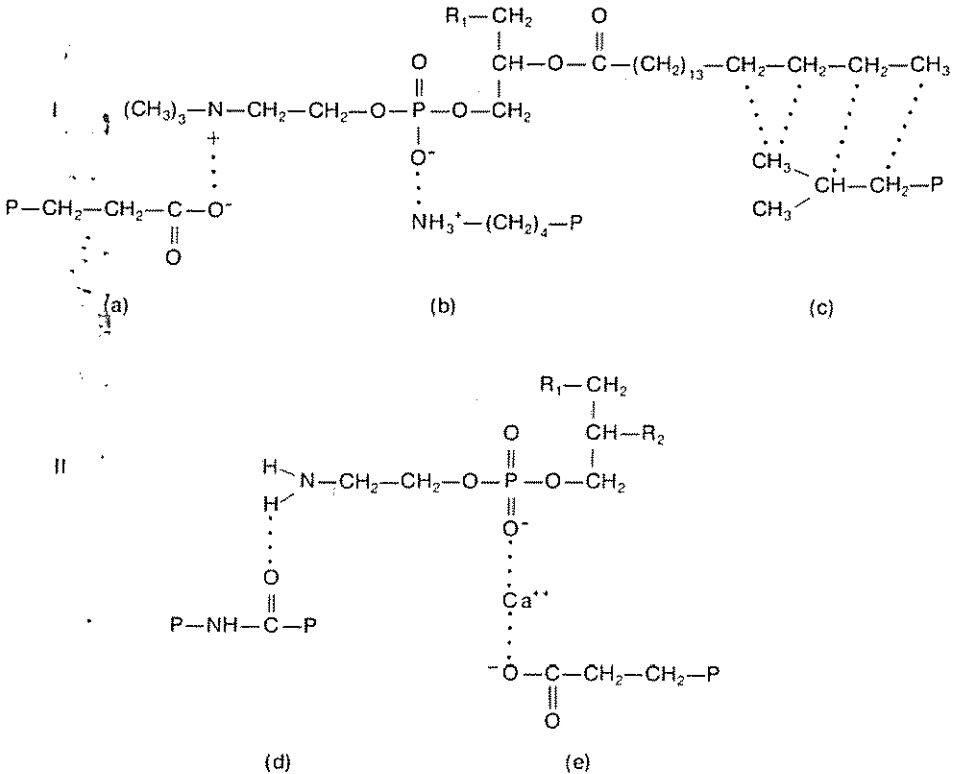
**Figura 3.2** Uniones en glucoproteínas: (a), en *N*-glucósidos; (b), en *O*-glucósidos; R representa un hidrógeno o un polisacárido, y P es la proteína.

Los hidroxilos de la treonina y de la serina se esterifican con grupos fosfato inorgánicos, integrando así las fosfoproteínas, entre las que destacan las caseínas; dichos fosfatos le confieren ciertas propiedades así como una alta estabilidad a los polipéptidos, ya que favorecen su hidratación; estos aspectos se revisan con más detalle en el capítulo que trata de la leche.

Las lipoproteínas se encuentran en forma natural en alimentos con carácter de emulsión, en la sangre y en las membranas de muchas células, y son los fosfolípidos, los triacilglicéridos y el colesterol las principales fracciones lípidas componentes. En general, las interacciones de los polipéptidos con los lípidos no incluyen los enlaces covalentes, sino que se efectúan por atracciones hidrófobas por parte de las secciones apolares de ambas moléculas; debido a que estos dos constituyentes tienen diferente densidad, su unión produce complejos que se clasifican como de alta, baja y muy baja densidad; esta designación se emplea, por ejemplo, para distinguir las lipoproteínas de la sangre. En los alimentos que se someten a presiones de homogeneización se favorece esta asociación ya

que las faesas proteínica y lipídica se obligan a interactuar; esto trae consigo un aumento de la estabilidad del sistema, que es lo que ocurre con la leche y con algunos derivados lácteos.

En la figura 3.3 se muestran los diversos mecanismos posibles de asociación de proteínas con la lecitina y la etanolamina. Finalmente, las nucleoproteínas están integradas por una fracción proteínica que se une a los ácidos nucleicos; se encuentran, sobre todo, en el material genético de muchas células.



**Figura 3.3** Posibles uniones entre fosfolípidos y proteínas. I con lecitina; II con fosfatidil-etanolamina; (a) y (b), enlaces electrostáticos con el ácido glutámico y la lisina, respectivamente; (c), enlaces hidrófobos con la leucina; (d), puentes de hidrógeno con el carbonilo del enlace peptídico, y (e), enlaces electrostáticos mediante el calcio con el ácido glutámico.  $R_1$  y  $R_2$  representan ácidos grasos y P, proteínas.

**Enmq:** Todas las proteínas hasta ahora mencionadas también se pueden clasificar, por su forma, en globulares y fibrosas; en el primer caso presentan una estructura esférica por el doblamiento de su cadena, de tal manera que integran un modelo tridimensional redondo; en esta categoría se encuentra la mayoría de las enzimas y de los polipéptidos de reserva del tejido vegetal.

Las fibrosas son aquellas que le proporcionan rigidez a los tejidos y se caracterizan por estar constituidas por varias cadenas de polímeros unidas a lo largo de un eje recto común; esta integración causa que se produzcan fibras muy estables e inertes a agentes físicos, químicos y enzimáticos; su papel biológico en el reino animal se puede comparar con el

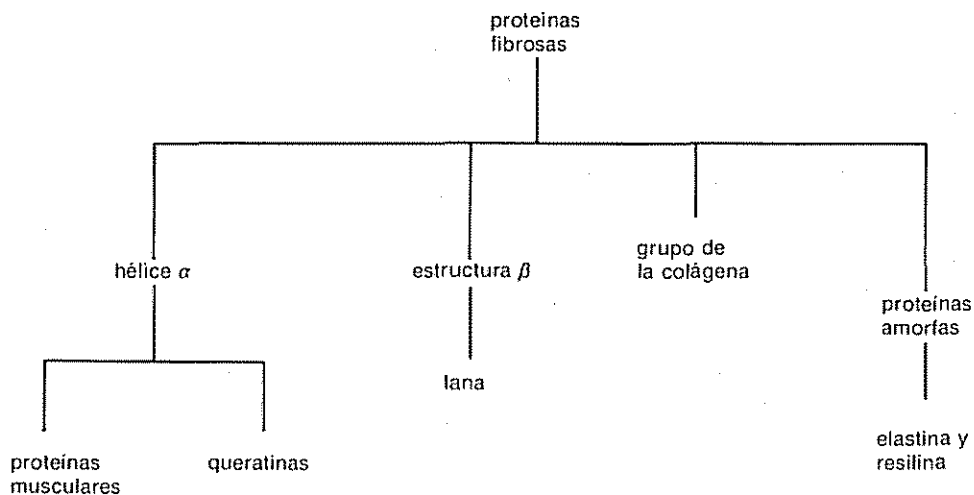


Figura 3.4 Clasificación de las proteínas estructurales fibrosas.

que desempeña la celulosa en los vegetales. Destacan por su importancia la colágena (parte integral del hueso, del cartilago y del tejido conectivo en general) y la queratina, que le proporciona rigidez a ciertos tejidos muy duros como las uñas, el cabello, las pezuñas, los cuernos, las plumas y la lana (Fig. 3.4).

La estabilidad de las queratinas y su insolubilidad en la mayoría de los disolventes se deben en gran medida a la presencia de un elevado número de enlaces disulfuro intermoleculares provenientes de la oxidación de residuos de cisteína; de hecho, estas proteínas se han dividido en suaves y fuertes dependiendo de su contenido de grupos disulfuro.

Cabe aclarar que algunas proteínas que tradicionalmente se clasifican como fibrosas, como la actina y el fibrinógeno, tienen también propiedades típicas de las globulares.

**Solubilidad.** De acuerdo con este criterio se han dividido en albúminas, globulinas, histonas, glutelinas, prolaminas y escleroproteínas. La solubilidad depende del tipo de aminoácidos que contenga, de tal forma que el polipéptido que tenga muchos residuos hidrófobos tenderá a ser menos soluble en agua que el que tenga un elevado número de grupos hidrófilos. El proceso de la solubilización implica que las moléculas de proteína estén separadas y dispersas en el disolvente y además que ejerzan una máxima interacción con el líquido que las rodea.

Las albúminas son solubles en soluciones salinas diluidas y en agua, y precipitan en sulfato de amonio al 50%; de este grupo existen muchos ejemplos, como la  $\alpha$ -lactalbumina de la leche, las albúminas del suero sanguíneo, la ovalbúmina de la clara de huevo, etc.; en general éstas corresponden a la clasificación de proteínas simples.

Las globulinas son prácticamente insolubles en agua pero solubles en soluciones salinas diluidas; en esta categoría están la miosina del tejido muscular, la  $\beta$ -lactoglobulina de la leche, las globulinas del suero sanguíneo, la glicinina de la soya, la araquinina y la conaraquinina del cacahuete, además de muchas enzimas.

Por su parte, las histonas se caracterizan por su elevado contenido de aminoácidos básicos y por ser solubles en ácidos y en agua, tienen poca importancia en la tecnología de alimentos ya que son muy escasas.

Las glutelinas son insolubles en agua, en etanol y en soluciones salinas y sólo se solubilizan en ácidos (pH 2) o en álcalis (pH 12); junto con las prolaminas, constituyen la mayoría de las proteínas que se encuentran en algunos granos como el trigo y el maíz. Entre las más importantes está la glutelina del trigo, que se estudiará con detalle más adelante, y la oricenina del arroz.

Las prolaminas sólo se solubilizan en etanol al 50-80%, y entre sus principales representantes están la zeína del maíz y la gliadina del trigo.

Por tener una estructura fibrosa, las escleroproteínas son insolubles prácticamente en todos los disolventes, presentan cierto grado de cristalinidad y son muy resistentes a la acción de la mayoría de los agentes químicos y enzimáticos. Las proteínas consideradas anteriormente como fibrosas pertenecen a las escleroproteínas.

A manera de ejemplo, en la figura 3.5 se muestra un procedimiento de laboratorio para llevar a cabo una extracción de las proteínas del maíz y así obtener diferentes fracciones de acuerdo con su solubilidad en diversos disolventes; este tipo de esquema se puede establecer para un gran número de alimentos. Igualmente en el cuadro 3.4 se indica la proporción de dichas fracciones para algunos cereales.

CUADRO 3.4 Solubilidad de las proteínas de los granos enteros de cereales

Cereal	REP	Aminoácido limitante	Fracción proteica <sup>a</sup>				Contenido de proteínas <sup>b</sup>	Factor de conversión de N en proteínas
			Albúminas	Globulinas	Prolaminas	Glutelinas		
Arroz <sup>c</sup>	1.7	Lys	5.0	10.0	5.0	80.0	8-10	5.95
Avena	2.2	Lys	1.0	78.0	16.0	5.0	8-14	6.25
Cebada			13.0	12.0	52.0	23.0	10-16	5.83
Centeno	1.61	Lys Phen	5-10	5-10	30-50	30-50	9-14	5.83
Maíz	1.2	Lys Try	4.0	2.0	55.0	39.0	7-13	6.25
Mijo	0.5	Lys Thr	13.2	9.4	40.0	28.0	14-18	5.83
Sorgo	0.7	Lys Thr	8.0	8.0	52.0	32.0	9-13	6.25
Trigo	1.8	Lys	3-5	10.0	69.0	16.0	9-14	5.83
Triticale	1.55	Lys	26.4	6.5	24.4	36.3	12-18	5.83

a. g/100 g proteínas totales.

b. Porcentaje, sustancia seca.

c. Sin cascarilla.

**Función biológica.** Muchos de estos polímeros tienen una función biológica muy característica, por lo que se les designa con el nombre genérico de biopolímero; algunos le confieren rigidez a los tejidos, otros son enzimas, hormonas, toxinas, anticuerpos, transportadores de oxígeno o bien sirven como reserva de nitrógeno. En general, estas propiedades sólo se producen cuando las proteínas tienen sus estructuras secundaria y terciaria bien definidas; cualquier modificación de éstas causa alteración o pérdida de aquéllas.

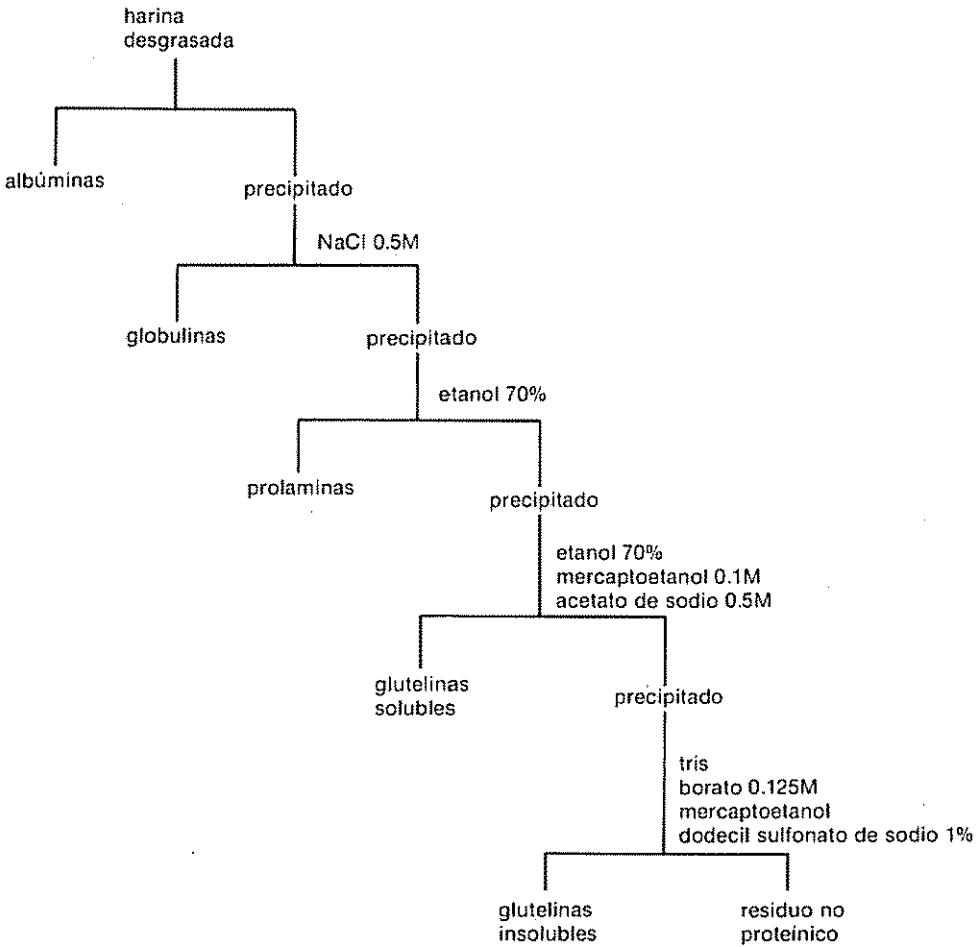
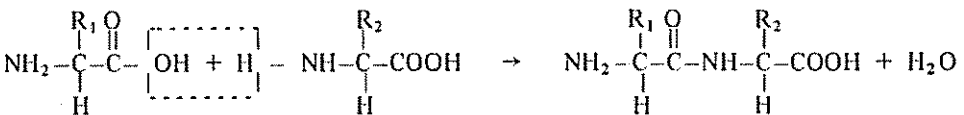


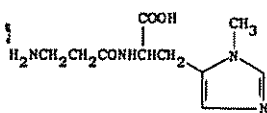
Figura 3.5 Fraccionamiento de las proteínas del maíz.<sup>116</sup>

3.3.2 ENLACE AMIDA O PEPTÍDICO

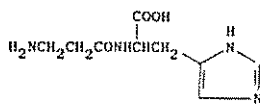
Los péptidos y las proteínas son el producto de la unión heterogénea de aminoácidos a través de enlaces amida o peptídicos, los que a su vez se forman por una condensación entre un grupo carboxilo y un amino, con la consecuente eliminación de agua.



La unión de dos aminoácidos genera una molécula llamada dipéptido, la de tres, tripéptido, y así sucesivamente; en general, las cadenas constituidas por pocos monómeros se conocen como péptidos y se producen por la hidrólisis de las proteínas, aun cuando existen varios en estado natural que tienen funciones biológicas muy importantes. Por ejemplo, la anserina ( $\beta$ -alanil-L-metil-L-histidina) y la carnosina ( $\beta$ -alanil-L-histidina) que se encuentran en alta concentración en diferentes tejidos animales en donde actúan como amortiguador de pH; en el pescado, la primera está en mayor proporción que la segunda, y ésta a su vez abunda en el músculo de los mamíferos, por lo que se ha sugerido usar el análisis de estos dipéptidos, para determinar la presencia de algunos tipos de carnes en alimentos.

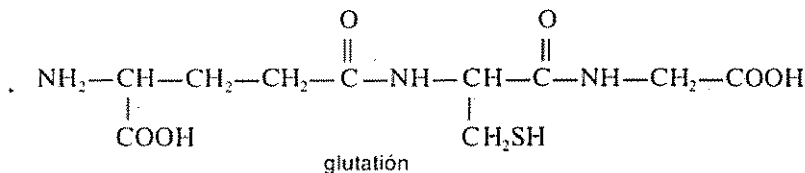


anserina



carnosina

Otro péptido es el glutatión ( $\gamma$ -glutamilcistein-glicina) integrado por un residuo de ácido glutámico, cuyo carboxilo y (en lugar del  $\alpha$  de enlaces peptídicos normales) se une a la cisteína y ésta a su vez a la glicina; se encuentra en las papas, en frutos cítricos, en las uvas y en la sangre; interviene en la desintoxicación de muchas sustancias a través de la enzima glutatión-S-transferasa; se adiciona a los derivados cárnicos que van a ser curados ya que desempeña un papel muy importante en la transformación de los nitritos en nitroso-mioglobina; su degradación térmica produce compuestos que recuerdan el aroma de la carne, por lo que en estas condiciones se ha empleado como saborizante.



Existen muchos péptidos más en la naturaleza, algunos de los cuales cumplen la función biológica de hormona, como es el caso de la oxitocina y la vasopreína.

La condensación de un mayor número de aminoácidos produce los polipéptidos, o proteínas, que tienen un grupo amino y uno carboxilo terminal correspondiente a los dos aminoácidos que se localizan en los extremos de la cadena; su peso molecular generalmente es mayor de 3 000. La figura 3.6 muestra la estructura de una cadena polipeptídica en la cual se observa que sólo los átomos de carbono  $\alpha$ , donde se encuentra el grupo R, tienen capacidad de rotación.

Hay muchas evidencias sobre los enlaces peptídicos, como es el hecho de que en las proteínas son muy pocos los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{COOH}$  titulables que aumentan considerablemente después de una hidrólisis ácida o alcalina; se han realizado diferentes estudios espectroscópicos y enzimáticos que han demostrado que los aminoácidos están unidos mediante una unión C-N proveniente de la condensación carboxilo-amino. Los análisis de difracción de rayos X han demostrado que esta unión, tiene carácter de doble ligadura por la resonancia entre los átomos O-C-N (Fig. 3.7); por esta razón, el enlace C-N de las proteínas es más corto que el de otros compuestos orgánicos e inorgánicos semejantes, y provoca que la unión peptídica no pueda rotar libremente, lo que obliga a los aminoácidos a localizarse en sitios fijos con poca libertad de movimiento.



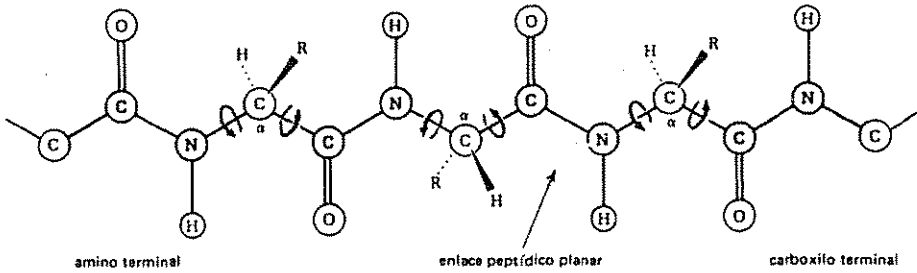


Figura 3.6 Enlaces peptídicos que muestran que sólo el carbono  $\alpha$  tiene posibilidad de rotación.<sup>89</sup>

Se ha visto que, en promedio, el enlace peptídico tiene aproximadamente 40% de carácter de doble ligadura y que, por tanto, existe un isomerismo *cis-trans*, pero normalmente son de la configuración *trans*, ya que la *cis* es poco estable, sobre todo cuando se trata de aminoácidos con R muy voluminosos. El oxígeno del carboxilo (C=O) y el hidrógeno del imino (N-H) son *trans*, de tal manera que los seis átomos que constituyen el enlace se

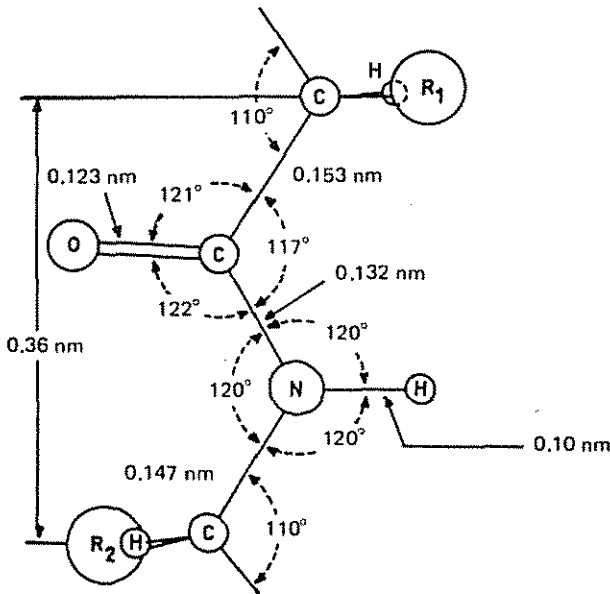


Figura 3.7 Dimensiones del enlace peptídico. Los seis átomos se hallan en un plano.

localizan en forma coplanar, es decir, en un solo plano (Fig. 3.8); esta ordenación es rígida y es el resultado de la estabilización por medio de una resonancia.

Una vez conocidos la longitud y los ángulos de unión entre los átomos de este enlace, se podría determinar la conformación tridimensional de una proteína si se fija en un punto determinado el carboxilo o el amino terminal; esto se debe a que hay poca facilidad de

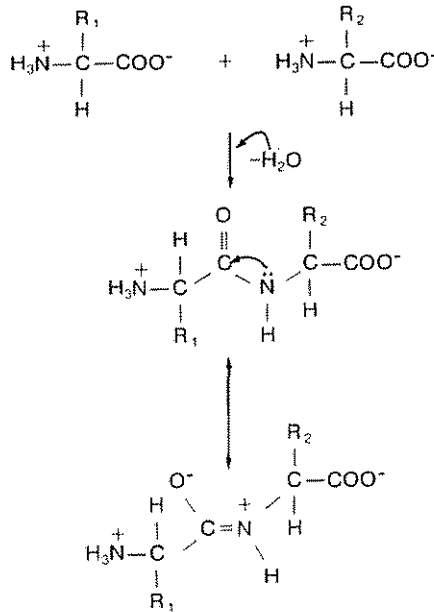


Figura 3.8 Formación del enlace peptídico.

rotación o de flexión y, por lo tanto, el número de formas estructurales que pueden adquirir es reducido. Dichas restricciones son aún más notorias cuando los grupos R presentan impedimentos estéricos.

Por todo lo anterior, se concluyó que para lograr una mayor estabilidad de los polipéptidos se requiere coplanaridad de los seis átomos que integran el enlace peptídico, y que para que se induzca una máxima interacción por puentes de hidrógeno entre ellos se requiere colinearidad.<sup>154</sup>

### 3.3.3 ORGANIZACIÓN ESTRUCTURAL

Al estudiar las proteínas globulares se observa que presentan diferentes estados de ordenación o conformación dentro de su molécula que se engloban en lo que se conoce como las cuatro estructuras; las propiedades de estos polímeros, ya sean inmunológicas, enzimáticas, nutricionales, hormonales, etc., dependen fundamentalmente de su conformación, y la pérdida de ésta trae consigo modificaciones de estas propiedades. Por ejemplo, las inmunoglobulinas presentan generalmente una organización muy compleja y en ella se basa su función biológica (Fig. 3.9). Son proteínas muy sensibles que pierden su ordenación con rapidez y, por tanto, su actividad.

Las cuatro estructuras están estabilizadas por los diferentes tipos de uniones químicas que se muestran en el cuadro 3.5; las covalentes son las responsables del enlace peptídico y se producen como resultado de un reparto de electrones entre dos o más átomos; son de menor longitud y las de mayor energía; los puentes salinos o iónicos se crean por atracción coulombica entre grupos cargados de signo opuesto, y son las uniones polares más fuertes que existen; los puentes de hidrógeno aun siendo más débiles, desempeñan un papel

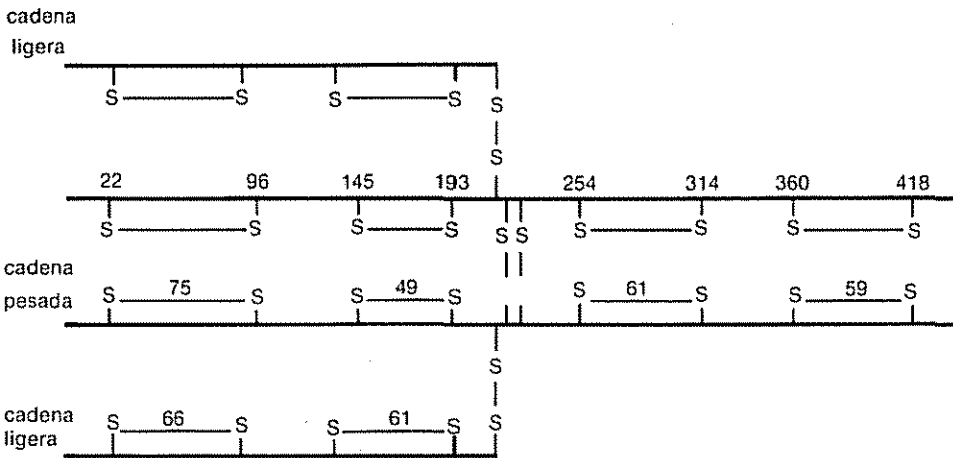


Figura 3.9 Representación de una inmunoglobulina; obsérvese el gran número de enlaces disulfuro que contiene.

muy importante, las fuerzas atractivas de London-Van der Waals se establecen por la inducción de un momento dipolar entre grupos eléctricamente apolares.<sup>75,103</sup>

En el cuadro 3.6 se puede observar que de todas las uniones covalentes el enlace peptídico C-N es el más fuerte, y que el enlace disulfuro S-S es el más débil ya que requiere de menor energía para su hidrólisis y además es el único que puede romperse sin causar una pérdida de la conformación del polímero, y por lo tanto, de su funcionalidad. En general, las proteínas tienden a adquirir la estructura más estable que se encuentra en los niveles más bajos de energía libre; se produce debido a las diferentes uniones que intervienen y que, a su vez, se relacionan directamente con la polaridad, la hidrofobicidad, los impedimentos estéricos de los R, etcétera.

CUADRO 3.5 Fuerzas de unión encontradas en las proteínas

Tipo	Mecanismo	Energía (kcal/mol)	Distancia de interacción (Å)	Grupos que interaccionan
Covalente	Reparto de electrones	30-100	1-2	C-C, C-N, C=O, C-H S-S, C-N-C
Puente iónico	Atracción coulombica entre grupos cargados opuestamente	10-20	2-3	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -COO <sup>-</sup> , NH <sup>+</sup>
Puentes de hidrógeno	El hidrógeno es repartido entre dos átomos electronegativos	2-10	2-3	N-H...O=C, OH <sup>-</sup>
Fuerzas atractivas Van der Waals	Inducción mutua de momentos dipolares en grupos apolares	1-3	3-5	Grupos apolares

CUADRO 3.6 Energía de rompimiento de enlaces covalentes en proteínas

Enlace	Energía (kcal/mol)
S-S	84
O-H	110
C-S	120
C-C	151
C-N	189

### 3.3.3.1 Estructura primaria

Esta estructura se refiere a la ordenación en que se encuentran unidos los aminoácidos en la cadena; es una propiedad controlada genéticamente, altamente reproducible y única para cada fracción. Por esta razón, se han estudiado las secuencias de estos monómeros y se ha llegado a pensar que pueden existir relaciones genéticas entre diferentes especies; por ejemplo, la  $\alpha$ -lactalbúmina de la leche y la lisozima del huevo presentan estructuras primarias muy semejantes que sólo varían en unos cuantos residuos (Fig. 3.10); debido a esta gran similitud existe la hipótesis de que tanto las aves como los bovinos descienden de un tronco común que vivió hace muchos miles de años.

La estructura primaria de muchas proteínas, sobre todo las de la leche y las de algunas enzimas y hormonas se conoce perfectamente; para determinarla generalmente se usan técnicas cromatográficas, como el analizador de aminoácidos, junto con proteasas específicas para ciertos enlaces peptídicos. Con esta información es posible pronosticar muchas de sus propiedades, su comportamiento ante ciertos agentes, su estabilidad, su solubilidad, etc.; por ejemplo, si se sabe que tiene un elevado contenido de hidroxiprolina y de prolina homogéneamente distribuidas, se puede predecir que no podrá establecer conformaciones helicoidales; y si estos iminoácidos están localizados y concentrados en una porción de la cadena, se concluye que allí no existe hélice  $\alpha$ , pero que sí puede existir en el resto de la molécula. De igual manera, si la estructura primaria muestra la presencia de grupos ionizables vecinales que generen fuerzas de repulsión entre ellos, se puede tener cierta seguridad de que en ese sitio existe una contorsión del polímero.

El aprovechamiento biológico de las proteínas también depende en gran medida de su estructura primaria porque las enzimas del tracto gastrointestinal tienen un alto grado de especificidad que se debe a algunos enlaces peptídicos, y al no encontrarlos no actúan sobre la molécula.

Este enlace es muy estable y cuando se hidroliza es generalmente por vía enzimática; en ausencia de enzimas, esto sólo sucede cuando las proteínas son tratadas en condiciones muy drásticas de temperatura y de pH.

### 3.3.3.2 Estructura secundaria

Se refiere a la ordenación regular y periódica de las proteínas en el espacio, a lo largo de su eje o dirección, y que se estabiliza por diversas fuerzas, de las cuales las electrostáticas, los puentes de hidrógeno, las interacciones hidrófobas y las dipolo-dipolo son las más importantes (Fig. 3.11).

La gran mayoría de estos polímeros produce hélices  $\alpha$  en las que una vuelta completa

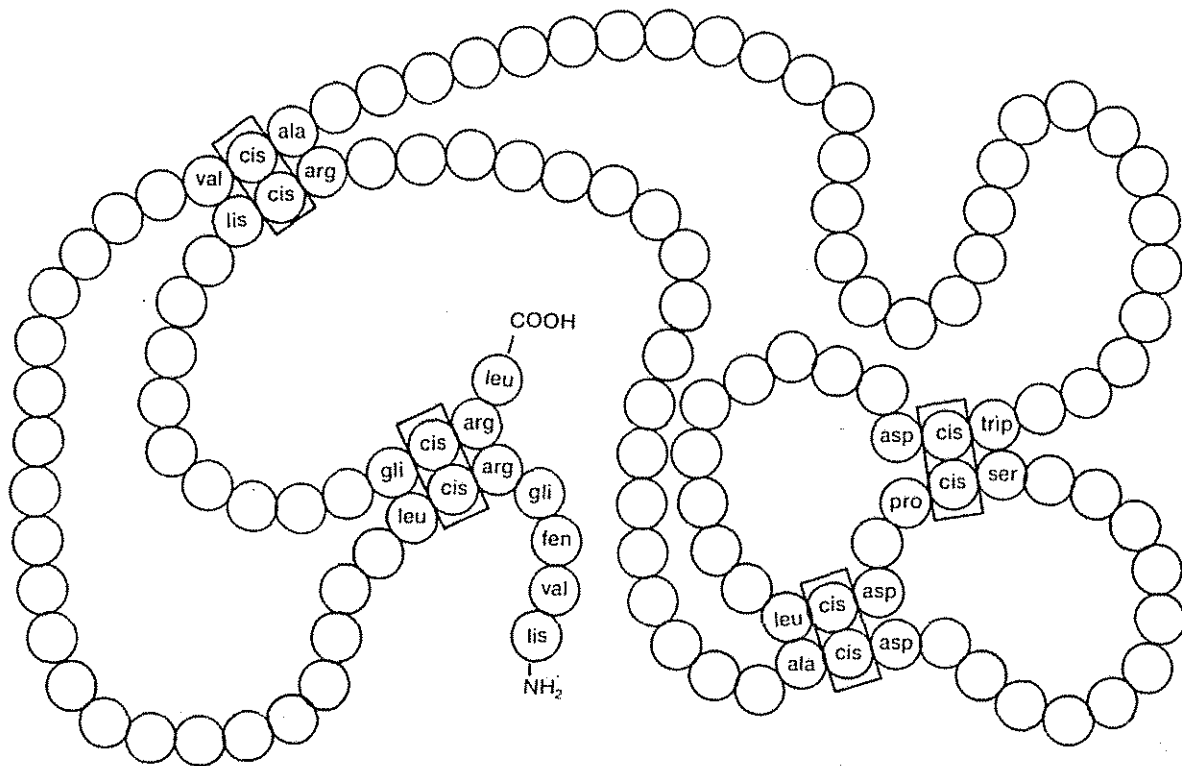


Figura 3.10 Estructura primaria de la lisozima del huevo (solamente se muestran algunos aminoácidos). ✓

consta de 3.6 aminoácidos, y sus radicales R quedan orientados perpendicularmente hacia el exterior del eje central (Fig. 3.12); presentan el menor grado de energía libre, y es la forma más estable de estructura secundaria; esta conformación helicoidal puede producirse con los isómeros L o D y además con un enrollamiento hacia la derecha o hacia la izquierda, aunque todas las proteínas conocidas sólo contienen L-aminoácidos y son dextro hélices.

En este tipo de estructura los carbonilos y los iminos de los enlaces peptídicos establecen puentes de hidrógeno intramoleculares entre vueltas consecutivas de la cadena; estas uniones suceden cada 3.6 residuos y se efectúan entre el hidrógeno (N-H) de un enlace peptídico y el oxígeno carbonílico (C=O) del tercer aminoácido que le sigue. Los puentes de hidrógeno son paralelos al eje de la hélice, y debido al gran número de ellos, contribuyen de manera importante a la estabilización de la estructura, a pesar de que en forma individual su energía es muy baja (Fig. 3.13).

Cuántas más interacciones de esta naturaleza existan, más estable es y más provocan que esos grupos hidrófilos no estén disponibles para reaccionar con las moléculas de agua (también por puentes de hidrógeno), haciendo que el polímero sea poco soluble en este disolvente. La presencia de alanina, leucina, fenilalanina, tirosina, triptofano, cisteína, metionina, histidina, asparraguina, glutamina y valina favorece las hélices, mientras que la prolina y la hidroxiprolina, las evitan, al igual que la serina, la treonina, la lisina, la isoleucina y los ácidos glutámico y aspártico.

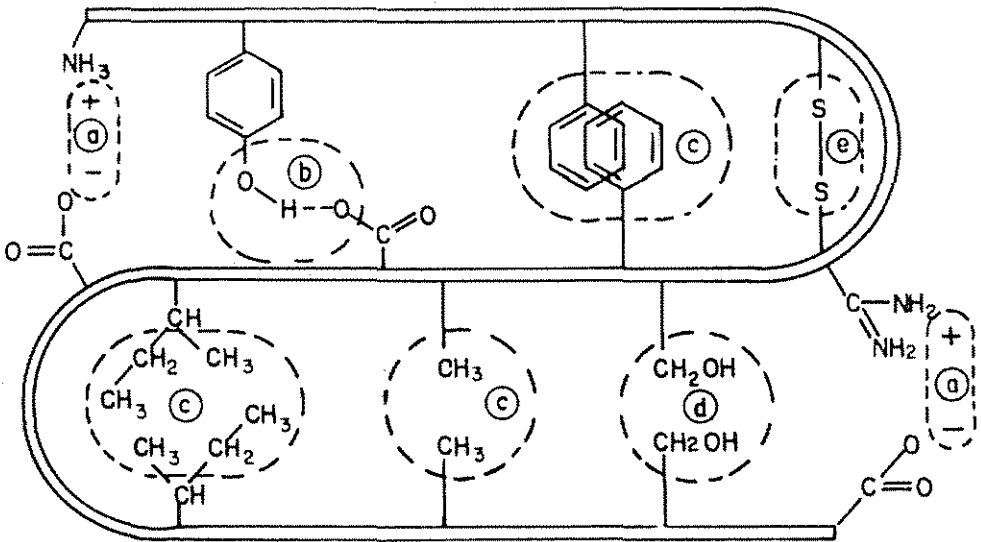


Figura 3.11 Enlaces que estabilizan la estructura secundaria y terciaria de las proteínas; (a), interacción electrostática; (b), puentes de hidrógeno; (c), interacción hidrofóbica; (d), interacción dipolo-dipolo, y (e) enlace disulfuro.

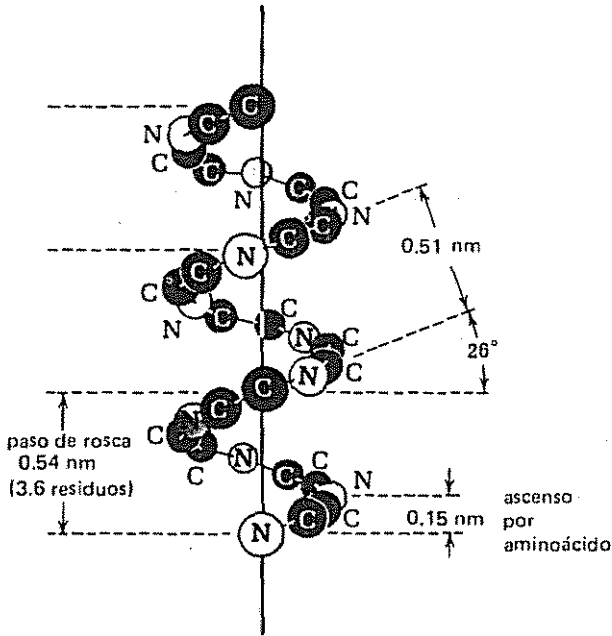


Figura 3.12 Dimensiones medias de la hélice  $\alpha$ .

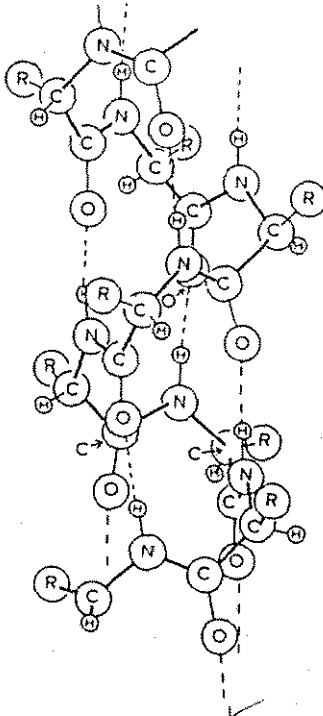


Figura 3.13 Estructura de hélice  $\alpha$  de las proteínas.

Otro tipo de estructura secundaria es la conformación  $\beta$  que se presenta en las queratinas y en otras proteínas clasificadas como fibrosas; en ésta, cada polímero adopta una conformación en zigzag extendida, de tal manera que pueden existir varias moléculas alineadas paralela o antiparalelamente, que producen láminas plegadas unidas transversalmente por puentes de hidrógeno intermoleculares. Las cadenas polipeptídicas paralelas se desarrollan en la misma dirección del N terminal al C terminal, mientras que en las antiparalelas se extienden en direcciones opuestas (Fig. 3.14). Todas las uniones peptídicas contribuyen a la estabilización y los radicales R se localizan por encima y por debajo de los planos de la lámina plegada.

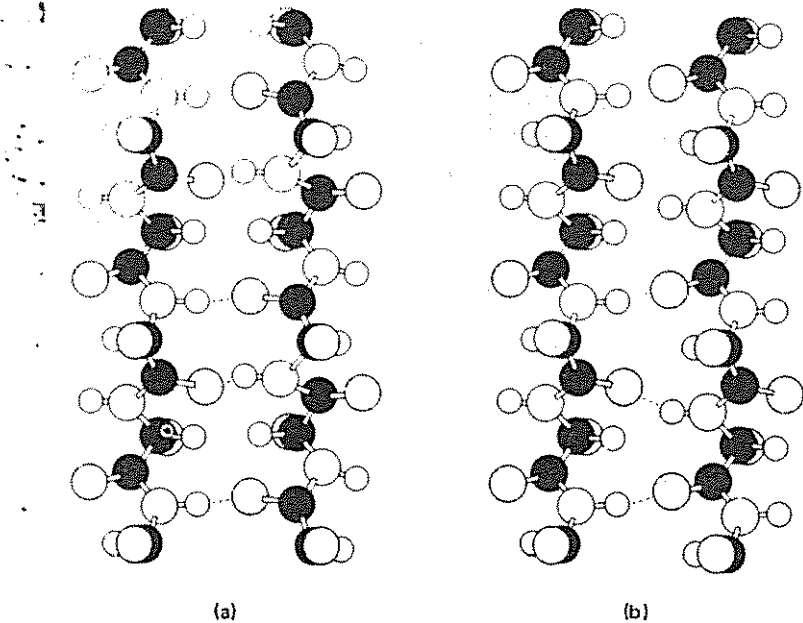


Figura 3.14 Estructura de conformación  $\beta$  de las proteínas: (a), antiparalela, y (b), paralela.<sup>155</sup>

Un tercer tipo de estructuras secundarias se encuentra en las hélices de la colágena, proteína fibrosa del tejido conectivo que le confiere una alta rigidez y resistencia a la piel, los cartílagos, etc. de los vertebrados superiores; debido a su elevado contenido de prolina y de hidroxiprolina, no desarrolla una hélice  $\alpha$ , sino una conformación que consiste en una triple hélice de cadenas polipeptídicas que se mantienen unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares.

Finalmente, cuando no existen restricciones para que la proteína rote libremente, como son los puentes de hidrógeno, ésta adquiere varias conformaciones al azar, que sólo están controladas por el pH, la temperatura, la fuerza iónica, los sólidos totales y la constante dieléctrica del disolvente; esta estructura no corresponde a ninguna de las antes descritas y normalmente se observa en el fenómeno de la desnaturalización de estas moléculas. Sin embargo, hay algunos polipéptidos, como las caseínas que, debido a su

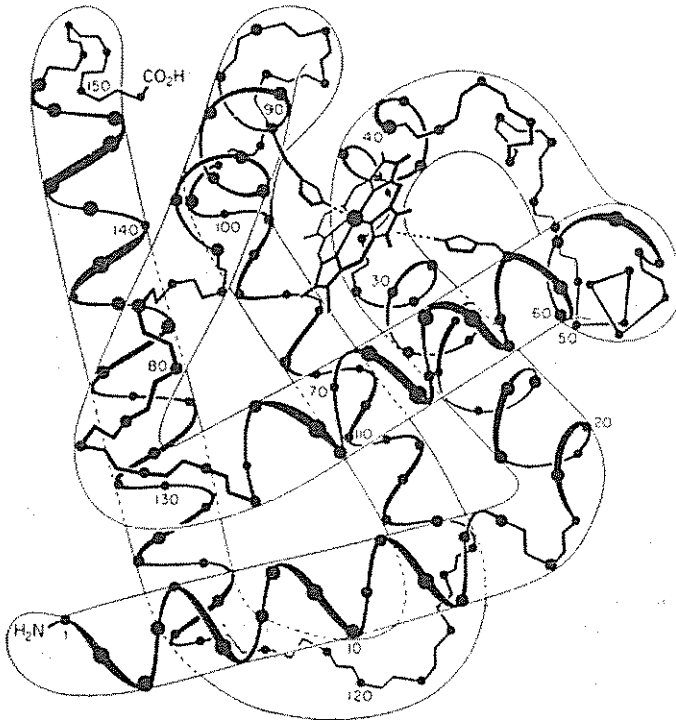


secuencia de aminoácidos, no desarrollan una estructura secundaria bien definida, por lo que algunos autores las consideran como “desnaturalizadas en estado natural”.

La mayoría de las proteínas contienen más de un tipo de estructura secundaria en diferentes porcentajes; por ejemplo, la fracción IIS de la soya tiene aproximadamente 5% de hélice  $\alpha$ , 35% de conformación  $\beta$  y 60% al azar; el ovomucoide del huevo, 26% de hélice  $\alpha$ , 56% de conformación  $\beta$  y 18% al azar.

### 3.3.3.3 Estructura terciaria ✓

Este término se refiere al modo en que la cadena polipeptídica se curva o se dobla tridimensionalmente para producir una estructura estrechamente plegada y compacta, característica de las proteínas globulares (Fig. 3.15); a diferencia de las fibrosas, que son moléculas lineales, las globulares tienen sus cadenas compactas con un alto grado de organización y presentan uniones covalentes (disulfuro, S-S), hidrófilas, hidrófobas y también iónicas (Fig. 3.11). De todas estas, las primeras son las más fuertes, imparten una mayor estabilidad y se producen cuando se oxidan dos moléculas de cisteína; sin embargo, existen proteínas que carecen de ellas, pero que son estabilizadas por un gran número de las otras que son de menor energía.



✓ **Figura 3.15** Representación esquemática de las estructuras primaria, secundaria y terciaria de la mioglobina. Los puntos oscuros representan los átomos de carbono  $\alpha$  de los aminoácidos. El grupo hemo se localiza en la parte central superior de la molécula.<sup>155</sup>

Cuando las proteínas se disuelven en agua tienden a adquirir la estructura con la mínima energía libre ya que ésta corresponde a su estado fisicoquímico más estable; esto hace que los aminoácidos no polares se orienten hacia el centro o el interior de la molécula mientras que los polares lo hacen hacia el exterior en contacto con el disolvente; es muy probable que este centro tenga una constante dieléctrica muy baja debido a los residuos hidrófobos.<sup>3</sup> Esta orientación y localización de los aminoácidos en áreas definidas provoca microambientes hidrófilos e hidrófobos, en los cuales se encuentran y desarrollan muchas de las actividades biológicas de estos polímeros.

### 3.3.3.4 Estructura cuaternaria ✓

A diferencia de las anteriores, esta estructura no necesariamente existe en todos los polipéptidos y se refiere a la asociación de dos o más cadenas (iguales o diferentes) a través de uniones no covalentes; pone de manifiesto la disposición en el espacio de las proteínas compuestas por más de una fracción. El caso más común y representativo de estructura cuaternaria es el de la hemoglobina, tetrámero integrado por cuatro fracciones similares a la mioglobina: dos  $\alpha$  y dos  $\beta$ , cada una de ellas con un peso molecular de aproximadamente 16 000 daltones. Otros ejemplos son la actomiosina del músculo, que resulta de la unión de la actina con la miosina; la  $\beta$ -lactoglobulina, que se encuentra como dímero al pH normal de la leche, pero que se disocia en sus monómeros en otras condiciones, etcétera.

### 3.3.4 PESO MOLECULAR ✓

El peso molecular de las proteínas es muy variable, pero se puede considerar que va de un mínimo de aproximadamente 3 550, como es el caso del glucagón, hasta varios cientos de miles o incluso millones en algunas fracciones de la soya o de las gluteninas del trigo. Para su determinación se puede emplear el método de Svedberg, que está basado en que al someter a los polímeros a una fuerza centrífuga presentan un patrón y una velocidad de sedimentación que dependen directamente del peso molecular, la forma, la densidad, la velocidad aplicada, y la viscosidad y densidad del disolvente empleado. Al efectuar este análisis es preciso considerar que existen muchas proteínas con estructuras cuaternarias cuyo peso molecular varía de acuerdo con su estado de asociación; por ello, hay que seleccionar cuidadosamente el disolvente, ya que éste disocia los dímeros, trímeros, etc. en monómeros sencillos. Hay otros métodos para el estudio del peso molecular que incluyen la electroforesis, la presión osmótica, la viscosidad y la filtración en geles.

### 3.3.5 COMPOSICIÓN DE AMINOÁCIDOS

Este análisis se efectúa por métodos de cromatografía de intercambio iónico basados en el comportamiento ácido-base de cada aminoácido; normalmente se emplean dos resinas, una catiónica y otra aniónica con capacidad de separar las moléculas del aminoácido debido a la afinidad por cada una de ellas. El primer paso es la hidrólisis del polímero, para lo cual se emplean condiciones muy drásticas, tanto ácidas como alcalinas: en el primer caso se somete la proteína a una temperatura de 120°C, con HCl 6N durante 10-24 horas. Este tratamiento tiene el inconveniente de que destruye el triptofano y un porcentaje de la serina y la treonina; además permite que los grupos R amino de la asparraguina y la glutamina se liberen para transformarse en ácido aspártico y ácido glutámico, respectivamente; no se produce un alto grado de racemización, y sólo la L-cistina se transforma en una mezcla de los isómeros D y L.<sup>71</sup>

La hidrólisis en medio alcalino se lleva a cabo con NaOH a temperatura de ebullición; la principal ventaja de este método es que el triptofano no se destruye, pero en este caso se produce una fuerte racemización de la mayoría de los aminoácidos y la destrucción de un porcentaje de cisteína, cistina, serina, treonina, asparraguina, glutamina y lisina; este método se emplea generalmente cuando se desea determinar triptofano.

El hidrolizado de la proteína se pasa a través de las columnas de intercambio iónico, en donde los aminoácidos se eluyen a diferentes velocidades de acuerdo con la afinidad que tengan por los grupos reactivos de las resinas; en estas condiciones cada uno de ellos se puede identificar con base en el tiempo que tarda en salir de dicha columna. Éste es el principio técnico con el que funcionan los equipos llamados analizadores de aminoácidos.

En el cuadro 3.7 se muestra la composición de aminoácidos (aminograma) de diversas proteínas; se observa que los ácidos glutámico y aspártico son generalmente muy abundantes; sin embargo, algunos de los considerados indispensables a veces son escasos.

CUADRO 3.7 Composición en aminoácidos de las proteínas de los granos enteros de cereales<sup>a</sup>

Aminoácido	Arroz <sup>b</sup>	Avena <sup>b</sup>	Cebada	Centeno	Maíz	Sorgo	Trigo	Triticale
Ácido aspártico	9.7	8.7	6.80	7.20	7.00	6.00	3.7	5.90
Ácido glutámico	18.4	21.7	26.10	23.70	17.90	21.50	20.0	30.88
Alanina	6.0	5.0	4.40	4.40	7.90	9.50	4.2	3.63
Arginina	8.5	6.8	4.40	4.90	3.70	2.80	10.6	4.88
Cistina	1.6	2.1	1.25	1.70	1.70	1.10	1.5	2.76
Fenilalanina	5.6	5.2	5.40	4.00	4.60	5.00	2.6	6.25
Glicina	4.9	5.2	4.20	4.50	3.20	3.30	6.1	3.95
Histidina	2.5	2.4	2.20	2.30	2.50	2.20	4.1	2.48
Isoleucina	4.4	3.9	3.80	3.30	3.40	3.90	2.9	4.14
Leucina	8.4	7.6	7.10	5.90	12.20	4.40	5.1	6.72
Lisina	4.0	4.5	3.90	3.80	2.60	2.10	3.7	3.04
Metionina	2.4	2.2	2.60	2.90	1.40	1.50	1.2	1.92
Prolina	5.0	5.5	11.40	8.90	8.30	8.10	9.0	10.70
Serina	5.2	4.6	3.70	4.20	3.20	4.80	5.3	4.56
Tirosina	4.9	3.0	1.90	1.50	2.80	1.60	1.7	2.35
Treonina	4.0	3.4	3.40	3.70	2.90	3.20	2.4	3.13
Triptofano	1.2	3.3	2.60	2.20	2.20	1.00	1.1	1.58
Valina	6.4	5.5	5.30	3.30	4.60	5.20	4.2	5.00

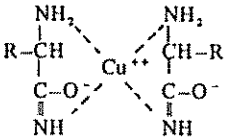
a. g/100 g de proteína.

b. Sin cascarilla.

### 3.3.6 CUANTIFICACIÓN

Existen diversos métodos para la cuantificación de las proteínas, todos ellos basados en alguna de sus propiedades típicas, como pueden ser los patrones de adsorción de las radiaciones electromagnéticas de los grupos aromáticos, la reactividad del enlace peptídico, su contenido de nitrógeno, etc. En el cuadro 3.8 se muestra un resumen de los más conocidos, con sus respectivas ventajas y limitaciones; de acuerdo con el alimento de que se trate, la exactitud requerida, la disponibilidad de equipo, etc. se utilizará alguno de los métodos indicados en dicho cuadro.

CUADRO 3.8 Métodos más empleados en la determinación de proteínas

Principio	Ventajas	Limitaciones
<p><b>Absorción en el ultravioleta (280 nm).</b> La mayoría de las proteínas absorben en el UV a 280 nm, debido básicamente a grupos cromóforos de tirosina y triptófano. Si se considera que la cantidad de estos dos aminoácidos es siempre constante, la absorbancia debe ser proporcional a la concentración de proteína.</p>	<p>Es el método más rápido; requiere de muy poca cantidad de proteína. El sulfato de amonio no interfiere, mientras que en la mayoría de los métodos sí existe interferencia. La muestra no se destruye y puede ser usada en otros análisis.</p>	<p>Se puede hacer una corrección por presencia de ácidos nucleicos, ya que estos tienen absorción máxima a 260 nm. Si se conoce la relación de absorción de la proteína a 280/260 nm es fácil distinguir la interferencia de ácidos nucleicos. Varía la cantidad de aromáticos entre proteínas.</p>
<p><b>Biuret .</b> Las sustancias que contienen dos o más enlaces peptídicos forman un complejo púrpura-violeta con sales de cobre en soluciones alcalinas. Es posible que el color se desarrolle por la formación de un ion coordinado tetracúprico con dos grupos -CO-NH- adyacentes.</p>	<p>Es el método más simple para medir proteína total. Muy pocas interferencias de otros compuestos en el desarrollo de color.</p>	<p>Se requiere de 20-40 mg de proteína. Existen varios pigmentos que absorben a 540 nm de longitud de onda. La presencia de <math>\text{NH}_4^+</math> interfiere con la reacción. El desarrollo de color es diferente para cada proteína. Interfieren lípidos e hidratos de carbono por formación de complejos con el ion coordinado.</p>
	<p>La intensidad del color es determinada espectroscópicamente a 540 nm con una curva patrón.</p>	
<p><b>Lowry .</b> Se basa en el desarrollo de un color azul debido a: 1) Reacción de Biuret. 2) Reducción del reactivo de fosfomolibdeno-volfrámico por aminoácidos como tirosina y triptófano presentes en las proteínas. Este método ha sido modificado muchas veces. La absorbancia se mide a 750 nm (alta sensibilidad) o a 500 nm (baja sensibilidad) para proteínas concentradas. Se requiere de una curva patrón que es recomendable hacer con la misma proteína. La sensibilidad va desde 0,2 <math>\mu\text{g}</math> hasta 300 <math>\mu\text{g}</math>.</p>	<p>Es el método más sensible, 100 veces más sensible que el de Biuret. Relativamente rápido (1 hora).</p>	<p>Requiere de muchos cuidados en la estandarización ya que: 1) La intensidad de color varía entre proteínas. 2) El color no es siempre proporcional a la concentración. Existe interferencia de sacarosa, lípidos, amortiguadores de pH, monosacáridos y hexosaminas, ya que reaccionan con los reactivos de Lowry. El sulfato de amonio, los sulfhidrilos y los fosfatos también interfieren en la determinación.</p>
<p><b>Turbidimétrico</b> Las proteínas se pueden precipitar con ácido tricloroacético, ácido sulfosalicílico o ferrocianuro de potasio en ácido acético. Se produce turbidez que puede ser estandarizada a una temperatura, concentración y tiempo de reacción para medirse a 600 nm. Se requiere de curva estándar. El intervalo recomendado va de 0,5 a 1,5 mg de proteína.</p>	<p>Es el método más rápido (10-15 min).</p>	<p>Tiene muchas limitaciones ya que no todas las proteínas precipitan en la misma forma en presencia de ácido. Otras sustancias como los ácidos nucleicos también precipitan en presencia de ácidos.</p>

Principio	Ventajas	Limitaciones
<p><i>Kjeldahl</i> Determina nitrógeno total tanto orgánico (nitrógeno amino y amido) como nitrógeno no proteico (urea, aminoácidos, etc.). El método consiste en la digestión de la muestra con <math>H_2SO_4</math> y la formación de <math>NH_4OH</math> que es recibido en ácido para finalmente titularlo con álcali de una concentración conocida.</p>	<p>Es el método más común y por lo tanto permite comparar fácilmente resultados con otros laboratorios. Determina todo el contenido de nitrógeno del alimento. El nitrógeno no proteico puede ser analizado después de precipitar la proteína con ácido tricloroacético.</p>	<p>Puede haber pérdidas de nitrógeno debido a la temperatura de digestión y al catalizador. El contenido de nitrógeno en la proteína puede variar considerablemente y por lo tanto el factor usado para convertir nitrógeno a proteína. El nitrógeno no proteico se debe tomar en cuenta ya que éste se mide junto con el proteico. Se usan reactivos y condiciones un tanto peligrosas. El proceso es largo.</p>
<p><i>Dumas</i> Mide nitrógeno total después de la combustión de la muestra (700-900°C). La medición de nitrógeno elemental desprendido se hace volumétricamente en un nitrómetro.</p>	<p>Se pueden hacer análisis hasta en 10 min. con los equipos automatizados que existen en el mercado.</p>	<p>Se requiere de equipo muy costoso. La presencia de nitrógeno no proteico interfiere en las determinaciones.</p>

Sólo los aminoácidos aromáticos tirosina, triptofano y fenilalanina contienen dobles ligaduras que absorben energía radiante del ultravioleta en forma máxima a 274.5, 278 y 260 nm, respectivamente. Al hacer esta determinación hay que recordar que todos los aminoácidos, por su estructura química, absorben a 210 nm.

La reacción de Biuret se basa en que la proteína interactúa con iones cúpricos y produce un color violeta medible espectroscópicamente. El método de Kjeldahl es el que más se utiliza e incluso se toma como referencia o comparación cuando se usan otras técnicas; con este procedimiento se mide el nitrógeno total de un alimento sin hacer distinción entre aquel que proviene de las proteínas y el no proteínico; esto puede dar lugar a errores en el cálculo. Entre los compuestos que contienen nitrógeno, pero que no son proteínas y que se encuentran en los alimentos, se tiene el glutatión, la carnina, la carnosina, la anserina, la dopamina, la urea, la ornitina, la colina y el ácido aminobutírico. El factor de conversión de N a proteína es específico en cada caso y proviene de dividir 100 entre el porcentaje de N (que es ya conocido) del polímero; por ejemplo, en el caso de la leche, los polipéptidos presentan 16% de N en forma pura, por lo que su factor de conversión será la  $100/16 = 6.25$  (cuadro 3.4).

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos analíticos más complejos y muy específicos, como es el caso de los sistemas histométricos en el microscopio a base de análisis de imagen por televisión y que se emplean para la colágena y la elastina.<sup>9,50</sup>

### 3.3.7 ELECTROFORESIS

En la naturaleza existen muchos polímeros de interés biológico que se ionizan, y que cuando se someten a un campo eléctrico pueden migrar hacia el polo de carga contraria, por un fenómeno conocido como electroforesis. Debido a la presencia de aminoácidos eléctricamente cargados a un pH determinado, la proteína se desplaza hacia el cátodo o el ánodo, dependiendo del balance global de grupos positivos y negativos; la velocidad de

emigración está en función de la carga neta, de la forma del polímero, así como de su peso molecular, de la intensidad de la corriente aplicada y del material utilizado como soporte; éste último puede ser poliacrilamida, papel o almidón gelatinizado.

Para llevar adecuadamente la electroforesis se emplean muchos agentes químicos cuya función es disociar las proteínas y convertirlas en sus monómeros más simples; entre éstos se encuentra el mercaptoetanol, que rompe los enlaces disulfuro, la urea, el clorhidrato de guanidina y algunos detergentes que causan la ruptura de los puentes hidrófilos e hidrófobos de las proteínas y facilitan su migración.

Esta técnica se emplea para clasificar y analizar cualitativamente los polipéptidos así como para determinar su pureza.<sup>120</sup>

### 3.3.8 SOLUBILIDAD DE LAS PROTEÍNAS

Las diferencias de solubilidad de las proteínas en los diversos disolventes está en función, de factores intrínsecos fisicoquímicos propios del polímero (peso molecular, estructuras secundaria y terciaria, forma, composición de aminoácidos, ionización, etc.) y de factores extrínsecos del sistema en que se encuentran (pH, fuerza iónica, constante dieléctrica, temperatura, etc.). Recientemente se ha dado gran importancia a la hidrofobicidad de los polipéptidos y se ha visto que ésta influye mucho en la solubilidad; en este sentido, algunos autores consideran que la hidrofobicidad aromática proveniente de aminoácidos como fenilalanina, tirosina y triptofano es más importante que la hidrofobicidad alifática (vg. de la alanina, la isoleucina, la valina y la leucina) y que el potencial zeta de la partícula es un factor muy importante para que se presente la solubilidad.<sup>52</sup>

En lo individual, cada uno de los parámetros anteriores ejerce una marcada influencia que puede hacer que estas macromoléculas sean solubles o que, incluso, precipiten; por esta razón, es muy importante conocer la forma en que afectan la estabilidad de las proteínas, ya que esto, a su vez, repercute en las características que imparten a los alimentos.<sup>22,84</sup>

En los últimos años se han desarrollado muchos productos comerciales a base de diversas proteínas vegetales y animales que tienen un gran número de aplicaciones; estos productos generalmente se obtienen mediante un secado por aspersión, que si no se efectúa adecuadamente puede inducir muchos cambios que los hacen insolubles.

La solubilización implica que se establezca una fuerte interacción proteína-disolvente; si esto no ocurre, se favorecerá la asociación proteína-proteína, que además de afectar la solubilización, llega incluso a inducir la precipitación.

Existen diversos métodos para determinar esta funcionalidad de los polipéptidos, tales como los índices de solubilidad de nitrógeno, de dispersabilidad de la proteína, de proteína soluble en agua, etc.,<sup>159</sup> así como algunas modificaciones de éstos.<sup>107</sup> Estos procedimientos también se emplean para medir la intensidad de los tratamientos térmicos a los que se somete una proteína, así como su desnaturalización, ya que generalmente mientras más dañado esté un polipéptido por efecto de las altas temperaturas, más se desnaturaliza y menos soluble se torna. Excepto en bebidas y productos semejantes, la solubilidad por sí misma no tiene gran importancia en la tecnología de los alimentos; sin embargo, es necesario estudiarla ya que es un reflejo de muchas de las propiedades funcionales que desarrollan las proteínas. Por ejemplo, un polipéptido muy poco soluble en agua probablemente no gelifique ni establezca espumas o emulsiones.

A continuación se discuten brevemente los mecanismos de influencia que ejercen los factores extrínsecos en la solubilidad de las proteínas en agua, que en ciertos casos, pueden ser modificados.

## 3.3.8.1 Efecto de las sales

Las sales neutras tienen una influencia muy marcada en la solubilidad de las proteínas globulares, y su efecto no sólo depende de su concentración, sino también de las cargas eléctricas de sus cationes y aniones; esto se debe a que las proteínas, por ser macromoléculas ionizables, se ven alteradas por las interacciones electrostáticas que establecen consigo mismas y con el medio que las rodea. Por esta razón, generalmente se utiliza el concepto de fuerza iónica ( $\mu$ ) en lugar de la molaridad (M) o normalidad, y que se define como  $\mu = 1/2 \sum M Z^2$ , en la que Z es la carga del ion. Por ejemplo, para una solución 0.1M de cloruro de sodio,  $\mu = 1/2(0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$ , mientras que para otra de sulfato de magnesio 0.1M,  $\mu = 1/2(0.1 \times 2^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.4$ . Es decir, la fuerza iónica constituye una medida no sólo de la cantidad, sino también del número de cargas eléctricas provenientes de los cationes y aniones que aporta la sal.

Como se revisó en el capítulo I, las sales modifican la estructura del agua e influyen también en la conformación de las proteínas mediante interacciones electrostáticas; esto hace que, en función de la fuerza iónica, las sales puedan solubilizar o precipitar estos polipéptidos. Éste es un fenómeno termodinámico muy complejo en el que son suficientes pequeñas cantidades de soluto para provocar cambios medibles en la estructura del agua y en la conformación de las proteínas.<sup>133</sup>

La mayoría de estos polímeros presenta una tendencia a la solubilización (S) similar a la de las figuras 3.16 y 3.17, y que se puede expresar matemáticamente mediante la ecuación:  $\log S = \beta - K\mu$ , en la que  $\beta$  es la solubilidad de la proteína en ausencia de la sal y K la llamada constante de solubilización por salado. Ambos valores se ven afectados principalmente por efecto de la temperatura, el pH, la naturaleza y la concentración de la proteína, y por el tipo de sal.

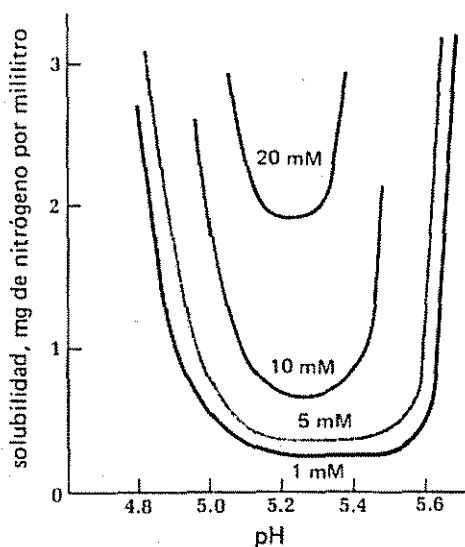


Figura 3.16 Efecto del pH y de la concentración salina sobre la solubilidad de la  $\beta$ -lactoglobulina a 25°C. Las cifras dan la concentración de NaCl.<sup>69</sup>

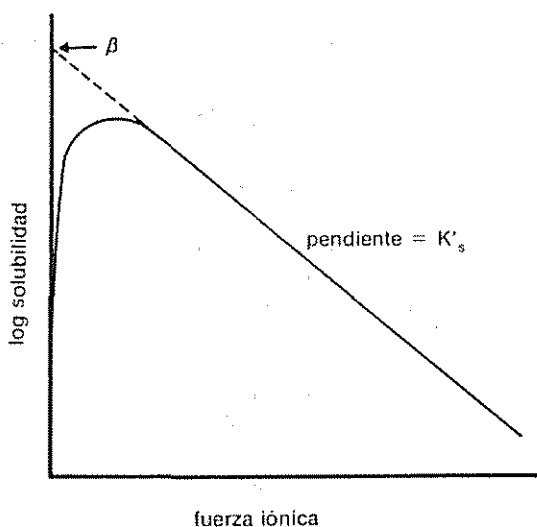


Figura 3.17 Solubilidad de las proteínas en relación con la fuerza iónica de la solución.<sup>155</sup>

En general, en los sistemas cuya concentración es menor de 1M las proteínas incrementan su solubilidad mediante la llamada “solubilización por salado”, como se observa en la figura 3.16; al aumentar la cantidad de cloruro de sodio, la  $\beta$ -lactoglobulina se vuelve más soluble, pero a  $> 1M$ , tiende a precipitar. Se considera que este mecanismo de solubilización se debe a que tanto los cationes como los aniones reaccionan con los grupos ionizables del polímero y evitan que éste se asocie, por atracciones electrostáticas, con otros de su misma especie; además, los iones salinos tienen capacidad de hidratación y provocan un aumento de la cantidad de agua retenida por la proteína. Todo esto trae consigo un mayor contacto polímero-disolvente (solubilización) que inhibe la asociación polímero-polímero (precipitación).

Por otra parte, cuando las soluciones salinas son más concentradas, por ejemplo  $> 1M$ , se presenta el efecto contrario, ya que los polipéptidos precipitan por el mecanismo que recibe el nombre de “insolubilización por salado”: aparentemente esto se debe a que, en estas condiciones, los iones tienden a hidratarse fuertemente y le quitan el agua que rodea a la proteína, obligándola a interactuar más estrechamente con otra de su clase. En este sentido, los sulfatos de amonio, de potasio y de sodio son más efectivos que sus respectivos cloruros. Además de esto, hay que considerar que los iones divalentes, calcio y magnesio, favorecen la unión electrostática de las proteínas mediante los grupos carboxilo de los ácidos aspártico y glutámico ( $P-COO^- \cdots Ca^{++} \cdots OOC-P$ ); se ha observado que la  $\beta$ -lactoglobulina precipita cuando se le añade una concentración de iones calcio equivalentes a su carga neta.<sup>26</sup>

Cada proteína tiene una solubilidad diferente que varía con la fuerza iónica; basándose en este principio se puede llegar a la separación de las distintas fracciones polipeptídicas, como por ejemplo con las de origen animal (Fig. 3.18).



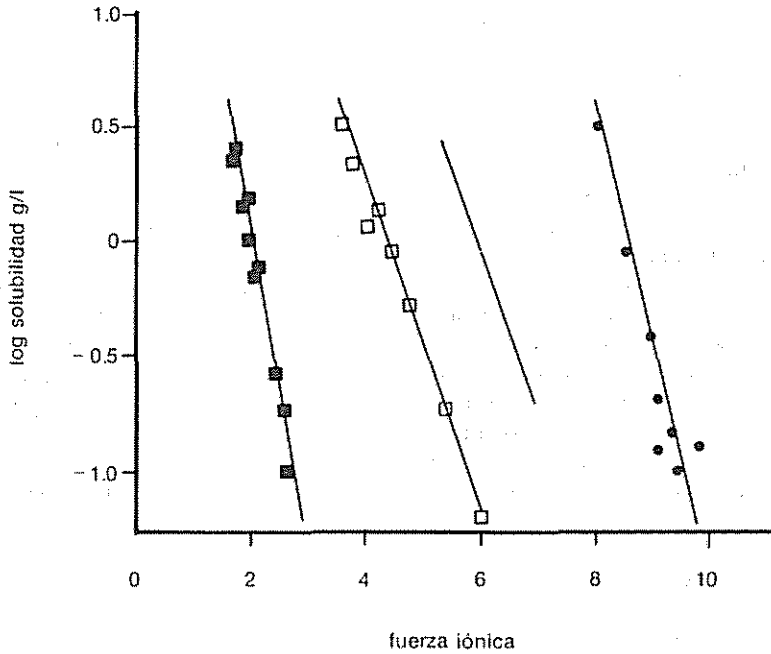


Figura 3.18 Solubilidad de algunas proteínas en una solución de sulfato de amonio; ■ fibrinógeno; □ hemoglobina; — albúmina; ● mioglobina.<sup>165</sup>

### 3.3.8.2 Efecto del pH

Debido a su naturaleza anfótera, la solubilidad de las proteínas globulares está muy influenciada por el pH al que se encuentren: es mínima en su punto isoelectrico (pI) y aumenta al alejarse de él (Figs. 3.16 y 13.5); dependiendo del pH del sistema, estos polímeros pueden actuar como cationes y como aniones, de tal manera que al desarrollar la misma carga eléctrica provocan fuerzas de repulsión entre ellos que repercute en un aumento de su solubilidad y estabilidad. En el pI, dichas fuerzas son mínimas, con lo cual se favorecen las interacciones proteína-proteína que inducen a la agregación, con la consecuente insolubilización final; cabe aclarar que no todas son insolubles en su pI, ya que por ejemplo, las del suero de la leche no precipitan en estas condiciones debido a que en su estabilidad influyen más los mecanismos de hidratación que los de carga eléctrica (véase el capítulo 12).

En la figura 3.16 se puede observar que la solubilidad de la  $\beta$ -lactoglobulina es mínima en su pI, sin importar la concentración de sal que contenga. Debido a que la mayoría de las proteínas contienen más aminoácidos ácidos (ácido aspártico y glutámico) que básicos (lisina y arginina), los pI de la mayoría de ellas se encuentran a un pH menor de 7; por esta razón, su solubilidad generalmente es mayor en el lado alcalino, como ocurre con las proteínas de la clara del huevo.<sup>77</sup>

Como una nota adicional, no hay que confundir el punto isoelectrico con el punto

isoiónico de una proteína; éste último es el pH que desarrolla un polipéptido en forma pura, cuando no se le añade ningún electrolito a la solución en que se encuentra.

### 3.3.8.3 Efectos de los disolventes

La adición de disolventes orgánicos a las soluciones de proteínas causa un cambio en la constante dieléctrica del sistema que influye de manera muy marcada en la estabilidad y la solubilidad de estos polímeros.

La fuerza de atracción entre dos moléculas puede incrementarse si se colocan en un disolvente con una constante dieléctrica baja; esto se puede comprobar mediante la ecuación (1) del capítulo 1, de la que se deduce que al reducir el valor de dicha constante, se aumenta la interacción de las moléculas del soluto y por esta razón el etanol y la acetona se emplean para la obtención comercial de precipitados de proteínas; pero esto tiene el inconveniente de que les induce una fuerte desnaturalización: los disolventes con una constante dieléctrica menor que la del agua (cuadro 1.4) hacen que los grupos R de las proteínas disminuyan su rechazo entre sí y tiendan a la agregación y a la precipitación.

En ocasiones, como ocurre con las proteínas del maíz, que son muy hidrófobas, no se conocen bien los disolventes orgánicos más adecuados, pero se pueden usar métodos de resonancia magnética nuclear que ayudan a determinar el mejor.<sup>7</sup>

### 3.3.8.4 Efecto de la temperatura

En términos generales, las proteínas globulares son muy solubles dentro de un intervalo de temperatura de 10° a 45°C, y alcanzan su máximo en alrededor de los 35°C; cuando se exceden estos límites, los polímeros tienden a la desnaturalización y, en ocasiones, a la precipitación (Fig. 3.19). Un gran número de estos compuestos, incluyendo las enzimas, se vuelven inestables a > 50°C ya que en estas condiciones de movimiento térmico se rompen las uniones débiles que estabilizan las estructuras secundaria y terciaria; las consecuencias de esta acción pueden ser muy diversas, y van desde una desnaturalización reversible hasta la insolubilización total.<sup>11</sup>

Existen algunos polipéptidos, como la caseína  $\beta$  de la leche, que se solubilizan más fácilmente a 0°C que a 25°C, debido a una relación de aminoácidos hidrófobos a hidrófilos muy peculiar y que se discute en el capítulo 12.

El congelamiento también tiene un efecto muy marcado en la solubilidad de las proteínas: el daño que sufren las moléculas depende de la velocidad con la que se efectúa éste (ver capítulo 1); la composición del medio también afecta, ya que las sales y los compuestos de bajo peso molecular se concentran en una porción de agua no congelada y producen cambios en el pH y aumentos de la fuerza iónica. Las temperaturas bajas favorecen los puentes de hidrógeno entre proteínas y entre éstas y las moléculas de agua, lo que hace cambiar la conformación tridimensional de los polímeros. Debido a esto, los sistemas de estabilidad de la proteína se ven afectados, ya que los aminoácidos se ionizan con dificultad y por tanto puede haber asociación y precipitación. Los ciclos de congelamiento-descongelamiento son muy dañinos para la mayoría de los alimentos y causan la desnaturalización y la agregación de sus proteínas.

### 3.3.9 HIDRATACIÓN

Al igual que otras sustancias orgánicas, las proteínas en estado seco tienden a retener una cierta cantidad de agua hasta alcanzar el equilibrio con la humedad relativa del medio que

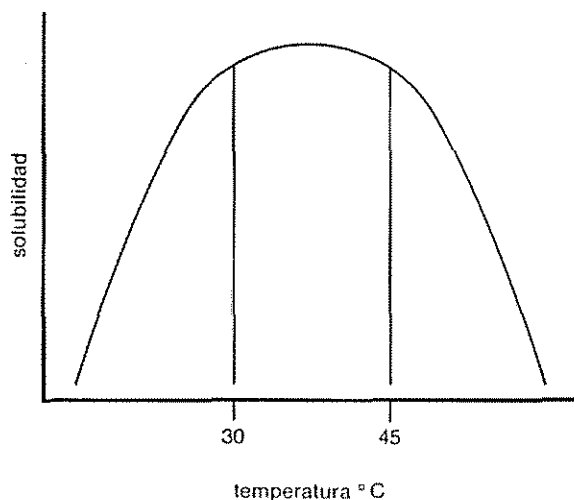


Figura 3.19 Solubilidad de las proteínas en relación con la temperatura.

las rodea, de acuerdo con su isoterma de adsorción (Fig. 1.9). Para efectos didácticos considérese una sola molécula completamente deshidratada que se coloca en una atmósfera controlada con una *HR* baja; en una primera etapa, el polímero adsorberá una cierta cantidad de agua, para establecer puentes de hidrógeno a través de sus sitios activos hidrófilos más externos, como  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  (alifático y fenólico),  $\text{CO}$  y  $\text{NH}$ . En teoría, cuando la proteína se hidrata con una sola cubierta de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se produce la llamada capa monomolecular BET.

A medida que el valor de *HR* aumenta, se hidratan más grupos hidrófilos y se retiene una cantidad extra de agua por la propia monocapa. El proceso continúa y el  $\text{H}_2\text{O}$  se sigue absorbiendo hasta que el polímero satura todos sus sitios activos hasta alcanzar una cantidad máxima que generalmente varía entre 30 y 35 g por cada 100 g de proteína seca. (véase el cuadro 3.9) Cuando ya no existe capacidad de captar más agua, cualquier exceso de disolvente que se añada provocará la disolución de la proteína.

Las interacciones proteína-agua se efectúan por medio de los aminoácidos polares con

CUADRO 3.9 Hidratación de algunas proteínas<sup>22</sup>

Hidratación a una $a_w = 0.92$		Hidratación a una $a_w = 0.92$	
Proteína	(g $\text{H}_2\text{O}$ /100 g proteína)	Proteína	(g $\text{H}_2\text{O}$ /100 g proteína)
Colágena	45	Albumina del suero	32
Caseína	40	Hemoglobina	37
Lactoglobulina	32	Mioglobina	42
Ovoalbumina	30	Proteína de soya	33

naturaliza cationica, anionica o no ionica, y cada uno de ellos tiene diferente capacidad de retención de agua,<sup>88</sup> pero ésta siempre es mayor cuando se encuentra en forma ionizada; por esta razón, la influencia del pH es de fundamental importancia (véase el cuadro 3.10).

CUADRO 3.10 Efecto del pH en la absorción de agua de los aislados de soya<sup>22</sup>

pH	(Gramos de H <sub>2</sub> O absorbida por 100 g de proteína)
4.5 (cerca del pI)	168
7.0 (producto comercial)	253
7.0 (proteína liofilizada)	720

Cuando el polímero alcanza su pI, la hidratación se reduce, ya que en estas condiciones se favorece ahora la asociación proteína-proteína en lugar de la proteína-agua. Las estructuras secundaria y terciaria influyen igualmente debido a que los grupos activos deben estar expuestos hacia el exterior en contacto con H<sub>2</sub>O para permitir dicha interacción.

Por otra parte, el efecto de la temperatura y de la fuerza iónica son muy importantes en este fenómeno; los mecanismos de acción de estos parámetros se discuten en secciones anteriores.

La cinética de la absorción de agua se ha estudiado con diversas proteínas y se apega a una ecuación descrita en la literatura;<sup>122</sup> igualmente, debido a la importancia que representa, este mecanismo se ha estudiado en el huevo deshidratado.<sup>65,93,115</sup>

### 3.3.10 VISCOSIDAD

Al igual que ocurre con las disoluciones a base de gomas o de otros polisacáridos, la viscosidad de las fabricadas con proteínas depende de factores intrínsecos tales como la forma y el tamaño del polímero y de factores extrínsecos como son la temperatura, la fuerza iónica y el pH. La viscosidad es una medida de la resistencia que presentan los fluidos para moverse en un plano; es una función de la red u ordenamiento tridimensional de las moléculas y, por tanto, aumenta con la concentración del polipéptido. El comportamiento reológico de las soluciones proteínicas es pseudoplástico; es decir, su viscosidad disminuye cuando aumenta la rapidez de corte, lo cual se relaciona con la orientación de estas macromoléculas para formar capas que fluyen más fácilmente.

Al aumentar la temperatura se reduce la viscosidad ya que los puentes de hidrógeno se rompen, lo que lleva consigo que estos polímeros pierdan su hidratación; asimismo, cuando se acercan a su punto isoeléctrico se reduce la cantidad de agua retenida y con ello la viscosidad. ]

### 3.4 DESNATURALIZACIÓN

En términos generales, el significado de la palabra desnaturalización es alejarse o estar lejos de la forma natural; en un sentido termodinámico se refiere al cambio de un estado ordenado de las moléculas a otro desordenado, lo que trae consigo un incremento de la entropía del sistema. En este proceso se pierden las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria, sin que haya una hidrólisis del enlace peptídico; es decir, los enlaces principalmente afectados son los de hidrógeno, los hidrófobos y los iónicos y, en ocasiones, los disulfuro. Esto puede ocurrir por pasos bien definidos y a diferentes velocidades. Cuando

una proteína sufre la ruptura de las uniones disulfuro que estabilizan su estructura terciaria es difícil que regrese a su estado natural; pero en ocasiones el proceso puede ser reversible como sucede con la reactivación (o renaturalización) de algunas enzimas.

Generalmente las proteínas que tienen una actividad biológica presentan un alto grado de estructuración y de orden conformacional necesarios para llevar a cabo su función; en muchos casos, como sucede con las caseínas de la leche, dicho ordenamiento no se presenta tan claramente, por lo que la acción de los agentes tradicionalmente desnaturizantes no afecta a estos polímeros.

Cuando se lleva a cabo la desnaturalización, la proteína se desdobra o distiende, expone sus grupos hidrófobos internos al exterior y adquiere una conformación "al azar", que depende de la intensidad del tratamiento que se le aplique, así como de las fuerzas que estabilizan su estructura; en ciertos casos este proceso es reversible (Fig. 3.20) y cada polipéptido tiene una sensibilidad muy específica a los agentes físicos y químicos que aceleran este fenómeno. Durante la producción de alimentos éstos se someten a operaciones que provocan una alteración de sus proteínas: las altas temperaturas ejercen un efecto muy marcado, mismo que no se puede estudiar aisladamente pues también influyen notoriamente el pH, la fuerza iónica, la actividad acuosa y la concentración, es decir, que la

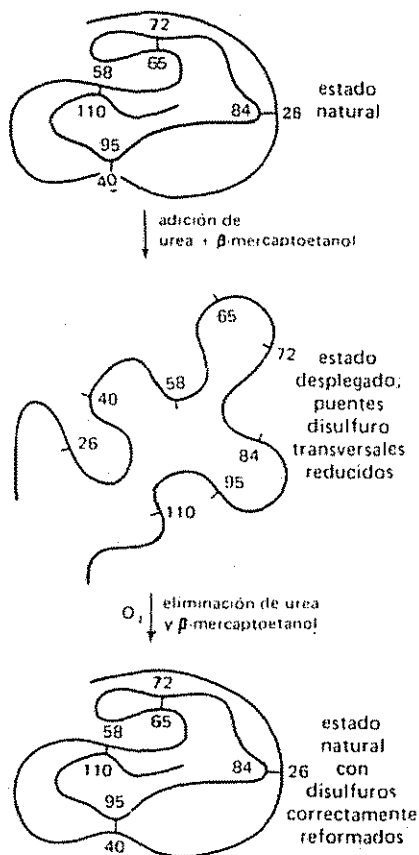


Figura 3.20 Reactivación de la ribonucleasa desnaturalizada con el restablecimiento de los enlaces disulfuro intramoleculares.<sup>89</sup>

acción conjunta de todos estos factores provoca la desnaturalización a una determinada velocidad.

En este proceso, el calor húmedo, por ejemplo, es más efectivo que el calor seco. En la figura 13.9 se observa la inactivación (por desnaturalización) del inhibidor de tripsina sometido a estos dos tipos de calentamiento y se ve que la humedad favorece considerablemente este mecanismo que, en el caso de los factores antifisiológicos de frijol, se alcanza el máximo con un contenido de 30% de agua.<sup>12</sup>

La mayoría de las proteínas globulares, incluyendo las enzimas, pierden su conformación cuando se calientan a más de 60-70°C, y cuando se encuentran altamente desnaturalizadas tienden a la agregación, como es el caso de algunas albúminas que forman geles, pero que al aumentar la temperatura a 100°C, precipitan. En el cuadro 5.3 se muestra la energía de activación requerida para efectuar este fenómeno en la mayoría de las proteínas, al igual que la de la inactivación de enzimas, que es un proceso de desnaturalización.

Otras condiciones que afectan a los polipéptidos en este proceso son los esfuerzos mecánicos (homogeneización, amasado y bombeo), el pH (ácido o alcalino), las sales, las bajas temperaturas y la irradiaciones. En la homogeneización de los alimentos que también contienen lípidos se provoca la formación de complejos lipoproteínicos, en los cuales los aminoácidos hidrófobos se orientan hacia las zonas apolares de dicho complejo y esta alineación causa la desnaturalización. De forma semejante, cuando se hace el amasado para elaborar el pan, que también lleva consigo un proceso de desnaturalización, la fracción proteínica del gluten de trigo sufre reacciones de intercambio de sus grupos tiol. El mismo efecto se observa al someter los alimentos líquidos a los esfuerzos mecánicos y a presiones de las bombas empleadas para su manipulación.

Los ácidos y álcalis fuertes causan la ionización de las proteínas y la consecuente repulsión electrostática intramolecular; el rechazo entre grupos vecinos cargados hace que el polímero se desdoble y pierda sus estructuras. La fuerza iónica es también muy importante, ya que la solubilidad del polipéptido, al igual que su estabilidad, dependen directamente de este parámetro. Las temperaturas bajas y las radiaciones causan igualmente alteraciones; en el primer caso se relacionan con los cambios estructurales que sufre la molécula de agua y que se reflejan en la hidratación de la proteína; en el segundo, se alteran los aminoácidos azufrados y aromáticos, ambos compuestos estabilizadores muy importantes. Además, muchos de estos polímeros contienen algún ion como parte de su grupo prostético y las modificaciones en éste provocan la inestabilidad de las proteínas.

A nivel de laboratorio, cualquier agente químico capaz de romper enlaces de hidrógeno, hidrófobos y salinos puede causar la desnaturalización; esto sucede, por ejemplo, cuando cambia la constante dieléctrica en la que se encuentra una proteína al adicionarle etanol o acetona. Para que la electroforesis se efectúe adecuadamente, se requiere que los polipéptidos estén en forma monomérica y desnaturalizada, ya que sólo de esta manera emigran fácilmente; para ello se emplea la urea, los detergentes y el clorhidrato de guanidina, que son compuestos que destruyen los enlaces ya mencionados; el mercaptoetanol, agente altamente reductor que evita los S-S, se usa también para este mismo fin.

De acuerdo con la manera en que se efectúa la desnaturalización, las proteínas presentan propiedades distintas a las que tienen en su forma natural; en el caso de las que tienen actividad biológica esto es fácilmente observable debido a que pierden su función, ya sea de hormona, enzima, anticuerpo, etc. Generalmente se ha considerado que los polipéptidos con una conformación alterada son menos solubles y tienen menos capacidad de retención de agua y de poder emulsionante; sin embargo, existen trabajos que indican que no se afectan las propiedades funcionales de emulsificación.<sup>6,151</sup>

Cuando una proteína se desnaturaliza expone los enlaces peptídicos interiores de su

estructura terciaria, lo que facilita el ataque por parte de las enzimas proteolíticas digestivas y así se aprovechan mejor sus aminoácidos; éste es el caso de las del huevo que son más digeribles después de un tratamiento térmico.

También se observan otros cambios durante este fenómeno, como son la movilidad electroforética, el punto isoelectrico y las propiedades espectroscópicas en el infrarrojo, el ultravioleta y el dicroísmo circular; además, aumenta la viscosidad de las dispersiones de las proteínas pues se favorece la interacción polipéptido-polipéptido que forma redes tridimensionales que difícilmente fluyen. Todas estas modificaciones físicas y químicas se pueden aplicar para medir el grado de desnaturalización, pero los métodos más comunes se basan en la determinación de los distintos índices de solubilidad que existen;<sup>110</sup> la calorimetría diferencial de barrido también se ha usado para este fin.<sup>162</sup>

Por todo lo anterior, cabe indicar que la desnaturalización, así como puede ser indeseable en algunos sistemas, en otros es totalmente requerida para lograr diversos beneficios.

### 3.4.1 CINÉTICA DE LA DESNATURALIZACIÓN $\times$

Los mecanismos de desnaturalización de las proteínas de la soya por tratamientos térmicos,<sup>158</sup> por diferentes componentes orgánicos<sup>18,157</sup> y por pH,<sup>112</sup> han sido muy estudiados y existe información al respecto. Una representación esquemática de este fenómeno se observa en la figura 3.21 en la que un polipéptido con estructura de hélice  $\alpha$  se convierte a la forma al azar; en primer termino, y por ser más débiles, se rompen los puentes de hidrógeno intermoleculares y posteriormente los enlaces covalentes disulfuro.

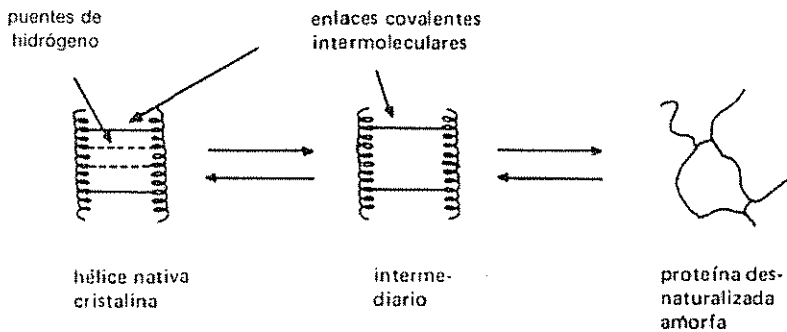
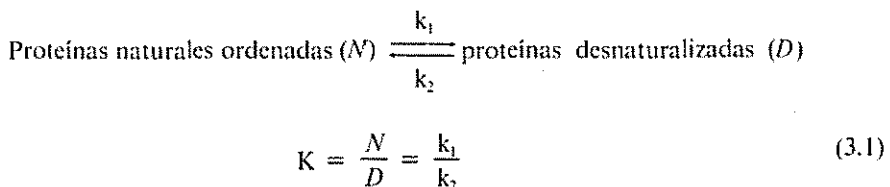


Figura 3.21 Transformación de una proteína con estructura de hélice  $\alpha$ , a la forma al azar.

De manera resumida, este fenómeno se puede considerar por un mecanismo reversible expresado con la siguiente ecuación:



donde  $\bar{K}$  es la constante de equilibrio.

El cambio total de la energía libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (3.2)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \text{cambio de entalpía} \\ \Delta S^\circ &= \text{cambio de entropía} \\ R &= \text{constante de los gases} \\ T &= \text{temperatura absoluta,} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  a temperatura y presión constantes es igual al cambio del contenido de calor, menos el término  $T\Delta S^\circ$ , en el cual  $\Delta S^\circ$  es la variación de entropía y es una medida del estado de desorden del sistema. Los valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indican que la reacción procede hacia la derecha; cuando son positivos, hacia la izquierda, y cuando están en cero, se alcanza el equilibrio. Las proteínas en forma natural son polímeros altamente estructurados y, por lo tanto, con un gran orden en su molécula; la desnaturalización destruye dicha ordenación y provoca un aumento de la entropía del sistema;<sup>74,83,128,139,140</sup> de la ecuación anterior se puede obtener:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.3)$$

A su vez, ésta se puede desarrollar para dos temperaturas diferentes,  $T_1$  y  $T_2$ :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (3.4)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de Van't Hoff, y de ella se genera la siguiente que sirve para calcular la energía requerida ( $\Delta H^\circ$  en calorías/mol) para que una proteína se desnaturalice.

$$\log K_1 - \log K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.5)$$

Esta expresión se puede entender más fácilmente si graficamos  $\log K$  contra  $1/T$ ; se obtiene una línea recta cuya pendiente es el término  $\Delta H^\circ/2.303R$ .

Por ejemplo, tomemos el caso de la tripsina cuya actividad (o inactividad) se puede medir con distintos métodos ya conocidos. En el cuadro 3.11 se tiene información sobre la pérdida de actividad que sufre al calentarla a una temperatura y un tiempo definidos; como es lógico pensar, a medida que se incrementa la intensidad del tratamiento térmico también se aumenta la inactivación.



CUADRO 3.11 *Cinética de la inactivación de la tripsina*

Temp. °K	Inactivación (%)	K'	log K'
315 (42 °C)	32.8	0.488	- 0.3115
317 (44 °C)	50.0	1.000	0
318 (45 °C)	57.4	1.35	0.1294
321 (48 °C)	80.4	4.10	0.6130

De la ecuación (3.5) se puede calcular  $\Delta H^\circ$  para dos puntos conocidos ( $T_1 = 315^\circ\text{K}$ ,  $\log K_1 = -0.3115$ ) y ( $T_2 = 321^\circ\text{K}$ ,  $\log K_2 = 0.6130$ )

$$-\Delta H^\circ = \frac{(-0.3115 - 0.6130) \times 2.303 \times 1.98}{0.003174 - 0.003115}$$

$$\Delta H^\circ = 71\,403 \text{ cal/mol}$$

De la misma forma, la entropía se calcula a partir de la ecuación (3.2); cuando  $T_1 = 317^\circ\text{K}$ ,  $\log K = 0$  (cuadro 3.11), por lo que  $\Delta G^\circ = 0$  y por tanto:

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$$

Si consideramos  $\Delta H^\circ = 71\,403 \text{ cal/mol}$  y  $T = 317^\circ\text{K}$ ,

$$\Delta S^\circ = \frac{71\,403}{317} = 225 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

Un incremento de + 225 calorías es muy grande comparado con la mayoría de las reacciones químicas que tienen valores de entropía normalmente menores de 60; esto nos indica que existe una modificación o un gran desorden de la molécula.

### 3.5 INTERACCIONES PROTEÍNA-PROTEÍNA

Como se indicó más arriba, las proteínas tienen la capacidad de interactuar con compuestos muy diversos como el agua, los lípidos, los hidratos de carbono y otros polipéptidos, iguales o diferentes, a través de diversos tipos de uniones (cuadro 3.12).

Cuando un alimento tiene una composición compleja, se establecen relaciones entre estos polímeros y los demás constituyentes que resultan muy difíciles de estudiar en forma global; por esta razón, se ha separado el análisis de dichas interacciones. Las que se establecen entre las proteínas y el agua ya se revisaron (hidratación y solubilidad), y en esta sección consideraremos únicamente los mecanismos que hacen que los polipéptidos se unan entre sí a través de enlaces de hidrógeno, hidrófobos y salinos. En otras secciones se

CUADRO 3.12 Fuerzas de unión en las interacciones de las proteínas

Interacción	Covalente	Iónica*	Puentes de hidrógeno	Hidrófobas
Proteína-proteína	+	+	++	+++
Proteína-lípido	+	+	+	+++
Proteína-polisacárido	-	+++	++	-
Proteína-iones	-	+	+++	-
Proteína-disolvente	-	+	+++	-

- No contribuye; + Contribución parcial; ++ Contribución fuerte; +++ Contribución muy fuerte.

\* Algunas veces por mediación de cationes polivalentes como el calcio.

estudiarán las reacciones químicas que ocasionan la formación de uniones covalentes entre proteínas.

Existen diversos métodos para determinar el tipo y el grado de interacción que existe entre las proteínas, como son los sistemas de análisis turbidimétricos, de solubilidad y de electroforesis; se pueden usar en algunos alimentos y se han aplicado, por ejemplo, para estudiar la asociación que se presenta en la mezclas de soya y carne cuando se someten a un tratamiento térmico.<sup>119</sup>

Todos los sistemas proteínicos naturales que tienen una estructura cuaternaria son un ejemplo de asociación proteína-proteína estabilizados por uniones débiles: las micelas de la leche, las fracciones 7S y 11S de la soya, la contracción muscular, los complejos anticuerpo-antígeno y enzima-sustrato, etc.; estas relaciones se producen más fácilmente cuanto más se incrementa la concentración, pero también influyen en forma decisiva el pH, la temperatura, la fuerza iónica, etc.; por esta razón, el polímero puede asociarse entre sí, esté o no esté desnaturalizado.

Una proteína es muy estable en solución a un pH alejado de su punto isoeléctrico y a medida que se acerca a él las fuerzas de repulsión estabilizantes disminuyen; en estas condiciones algunas tienden a la asociación y formación de complejos de alto peso molecular que llegan a precipitar por ser insolubles. Cuando se incrementa la temperatura o la concentración de sales se facilita la agregación, lo cual es el principio de los métodos comerciales de aislamiento de proteínas que se basan en las condiciones que favorecen el fenómeno de la insolubilización.

La supresión de las cargas eléctricas de estabilización por adición de álcalis o ácidos hasta llegar al pI normalmente implica una desnaturalización; sin embargo, también puede ocurrir una agregación sin modificar el pH del sistema y sin que se presente la pérdida de las conformaciones de la proteína; esto ocurre al neutralizar sus cargas por adición de otros polímeros ionizados, como son las carragaeninas en el proceso llamado floculación.

Los polímeros que se han agregado o polimerizado pueden formar redes tridimensionales desordenadas (coágulos) o estructuras muy organizadas (geles). Muchas suspensiones de proteínas llegan a gelificar cuando se calientan durante un determinado tiempo por encima de una temperatura crítica; el mecanismo tradicionalmente aceptado para explicar este fenómeno establece que se efectúa en (dos etapas)<sup>20</sup> primeramente se produce desdoblamiento y desnaturalización, seguidos de una segunda reacción de asociación ordenada de las moléculas que hace que las proteínas globulares se vuelvan más lineales y que se enlacen por uniones de hidrógeno, hidrófobas y salinas. El resultado es la

producción de una red tridimensional organizada, o gel, capaz de retener una elevada cantidad de agua mediante puentes de hidrógeno. Debido a que la primera fase se acelera a altas temperaturas y la segunda a bajas, las características de los gels así formados dependerá en gran parte del proceso térmico a que hayan sido sometidas las proteínas; esto se explica ya que, por un lado, la temperatura elevada provoca la desnaturalización y la agregación, mientras que el frío incrementa la interacción proteína-proteína y la hidratación de éstas por el establecimiento de puentes de hidrógeno.

La facilidad de los polipéptidos para crear un gel depende de los mismos factores que favorecen las interacciones de las proteínas; en algunos casos, como sucede con los que se elaboran con el suero del queso, se puede predecir la dureza o la consistencia del gel mediante la determinación de la hidrofobicidad y los grupos sulfhidrilos que se encuentren presentes.<sup>60,131</sup>

Existen muchos alimentos con estructura de gel, sobre todo los postres elaborados con la mezcla de gomas y proteínas. Las caseínas también gelifican después de la hidrólisis del glucopéptido de la fracción  $\kappa$  durante la elaboración de quesos y de otros derivados lácteos; los gels de la soya, del huevo, del plasma sanguíneo y del pescado ya han sido estudiados.<sup>57,137</sup>

### 3.5.1 INTERACCIONES DE LAS PROTEÍNAS CON OTROS CONSTITUYENTES

Además de que estos polímeros pueden interactuar con el agua y con moléculas semejantes, su relación con los otros constituyentes de los alimentos es fundamental para establecer las propiedades reológicas y de textura en cada caso. En forma natural se observa una gran variedad de asociaciones entre las proteínas y los carbohidratos, los lípidos, los minerales, las vitaminas, etc.; sin embargo, en el procesamiento, y principalmente por efecto de las altas temperaturas, se inducen otras asociaciones que pueden resultar benéficas o dañinas. Generalmente, las uniones químicas que se establecen son hidrófobas, hidrófilas (puentes de hidrógeno), electrostáticas y salinas; cuando se calientan los alimentos se llegan a inducir enlaces covalentes como los que se presentan en los azúcares reductores y en los grupos amino en la reacción de Maillard.

Los responsables de la textura de diversos productos de origen vegetal son los polipéptidos y los polisacáridos (y la relación entre ellos). En el jitomate y sus derivados, por ejemplo, los complejos proteína-pectina causan una estructura rígida en la membrana celular. Debido a que ambas macromoléculas son ionizables, con pK para los carboxilos de la pectina y punto isoeléctrico para la proteína, su unión está en función del pH; este factor modifica, consecuentemente, la carga y el grado de ionización de los dos polímeros. Por esta razón, en la figura 3.22 se muestran algunos mecanismos propuestos de asociación en función del pH.<sup>138</sup>

En la elaboración de muchos alimentos se adicionan polisacáridos (vg. gomas) para incrementar la viscosidad y lograr la textura deseada; algunos de estos hidratos de carbono tienen grupos funcionales muy activos, como es el caso de los sulfatos de la carragaenina, que pueden igualmente interactuar con las proteínas de acuerdo con el pH del sistema (Fig. 2.31). En el caso de los hidratos de carbono neutros, tales como el almidón y la celulosa, no existen moléculas ionizables y el enlace se efectúa por uniones de hidrógeno o iónicas y sólo en casos especiales, covalentes o hidrófobas. La influencia de estas interacciones se observa entre la carboximetilcelulosa y la  $\beta$ -lactoglobulina que hacen que la proteína cambie su punto isoeléctrico de 5.3 a 4.0 (Fig. 3.23), y en cuyo caso, la estabilidad del complejo depende del pH y de la fuerza iónica del sistema.<sup>47,58</sup>

Cuando intervienen hidratos de carbono en algunos productos, se llega a bajar el valor

nutritivo del alimento debido a que interfieren en el metabolismo normal de las proteínas reduciendo la digestibilidad de éstas por la presencia de espesantes como alginatos y carragaeninas, ya que el complejo es difícil de ser atacado por las enzimas proteolíticas del sistema digestivo. Recientemente se ha sugerido el consumo de fibra cruda por las ventajas descritas en el capítulo 2; sin embargo, cuando la relación polisacárido/caseína es muy alta, la digestibilidad *in vitro* de la proteína se reduce, principalmente por la acción de la goma karaya, seguida de las xilanas, las pectinas, la lignina y la celulosa; en este mismo sentido, se ha observado que las fibras naturales del maíz producen más efecto que las del trigo.<sup>39</sup>

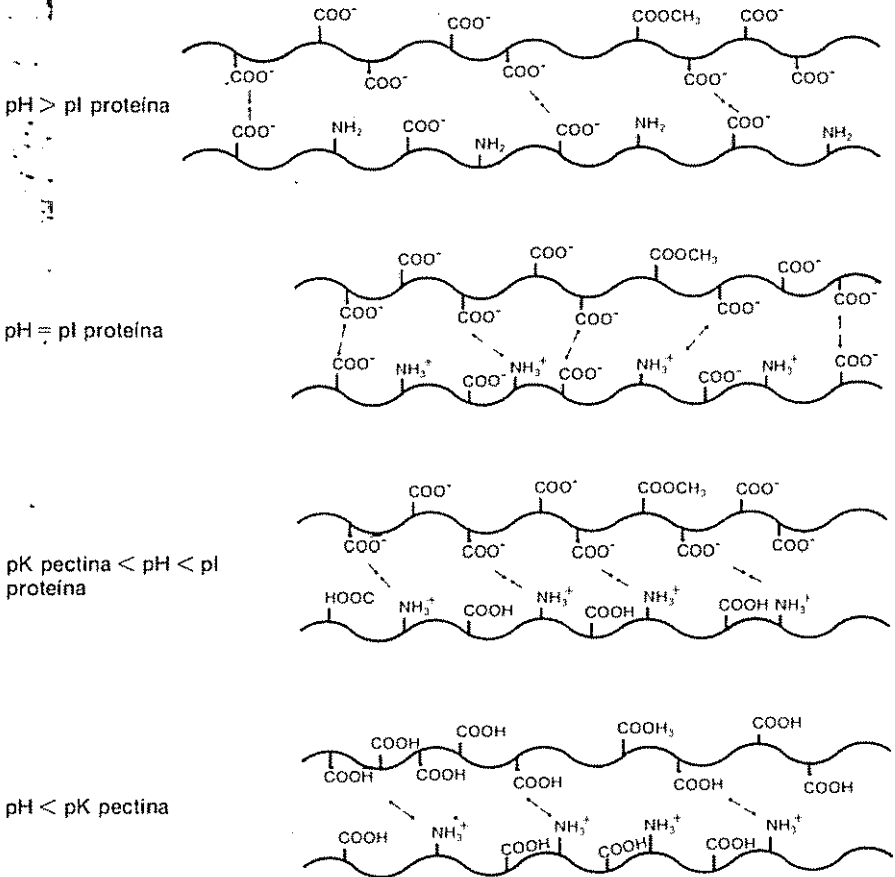


Figura 3.22 Interacciones de las pectinas con las proteínas del jitomate.<sup>138</sup>

Por otra parte, las proteínas también tienen la capacidad de interactuar de diversas maneras con los lípidos mediante enlaces no covalentes, principalmente hidrófobos, aun cuando existen uniones salinas por iones divalentes como el calcio.<sup>20,45</sup> Los complejos de

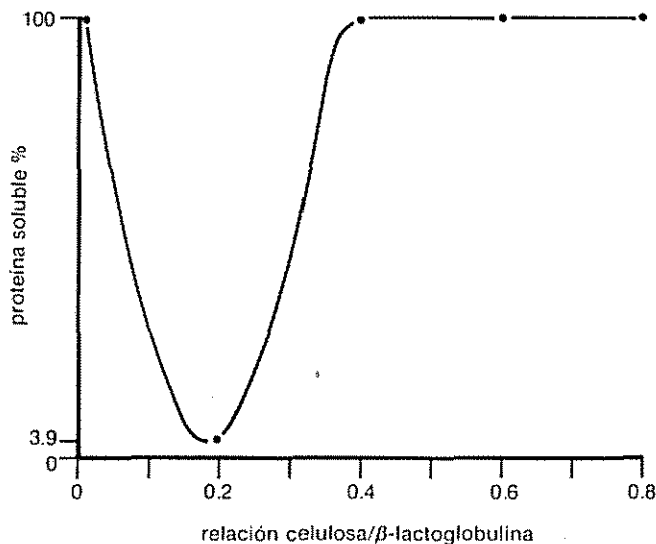


Figura 3.23 Efecto de la celulosa en la solubilidad de su complejo con la  $\beta$ -lactoglobulina.<sup>47,58</sup>

lipoproteínas tienen mucha importancia biológica puesto que se encuentran como estructuras básicas en las membranas de las células animales y vegetales y sus modificaciones ejercen efectos muy notorios en la calidad de los alimentos. Se ha estudiado mucho sobre las lipoproteínas naturales del glóbulo de grasa de la leche; éstas también se pueden producir mecánicamente, como por ejemplo, en el proceso de homogeneización, que obliga a los lípidos y a las proteínas a integrarse y a establecer nuevas membranas.

Sus propiedades funcionales se alteran debido a que el polipéptido modifica su hidrofobicidad por la inclusión del lípido, lo que, a su vez, influye en las características sensoriales, de estabilidad, de textura y de hidratación del alimento.<sup>42</sup> Las caseínas y los derivados de la soya se usan en la elaboración de diversos derivados cárnicos precisamente por su capacidad de asociarse y emulsionar las grasas. El valor de la relación de eficiencia proteínica se altera según el tipo de grasa; se ha visto que si se añade trielaidina (isómero *trans* de la trioleína) a una dieta de caseína en las ratas, la ganancia de peso de los animales se reduce en comparación con la dieta de trioleína.

Otras interacciones que se presentan con las proteínas son las que se observan con los taninos, tanto libres como combinados,<sup>113</sup> y que se consideran responsables de la formación de la nubosidad o turbiedad de algunas bebidas, de la astringencia de las frutas inmaduras y bebidas naturales, de la reducción del valor nutritivo de algunos cereales, etc. Estas asociaciones, que dependen del pH, se deben a múltiples puentes de hidrógeno entre los hidroxilos de los taninos y los carbonilos de las proteínas y también a relaciones hidrófobas.<sup>114</sup> En el laboratorio, la ingestión de estos complejos causa en las ratas inhibiciones en el crecimiento y en la utilización de las proteínas, posiblemente porque se inactivan las enzimas digestivas y se reduce la digestibilidad de las proteínas.<sup>115,116,117,118</sup>

Algunas vitaminas, como la biotina del huevo y otras del grupo B, producen complejos con las proteínas que pueden disociarse con algún tratamiento térmico; la piridoxina

reacciona con la lisina de la caseína a 121 °C y genera la piridoxil-lisina y otros complejos que llegan a modificar la calidad del polipéptido.<sup>44</sup>

### 3.6 ALTERACIONES DE LAS PROTEÍNAS

Durante la manufactura, el almacenamiento y la preparación de los alimentos para el consumo, éstos se someten a distintos tratamientos que provocan efectos, a veces benéficos y a veces dañinos, en las proteínas; por esta razón, es muy importante conocer todas las posibilidades de reacción tendientes a optimizar los procesos y obtener las máximas ventajas y minimizar los cambios indeseables. Desde el punto de vista de la nutrición, el mayor daño que puede ocurrir es la pérdida de los aminoácidos indispensables, pero también hay que considerar que en ciertos casos se provocan cambios negativos en las propiedades funcionales, sensoriales y de textura.

La calidad nutritiva de estos polímeros depende de la biodisponibilidad de sus aminoácidos, lo que a su vez está determinado por: (a) la velocidad y la intensidad con la que son liberados por la acción de las enzimas proteolíticas y (b) la estructura química de dichos aminoácidos (vg. si están intactos, oxidados, reducidos, modificados por la reacción de Maillard, etc.). Por esta razón, cuando una proteína se altera pueden suceder cambios químicos que dañen algunos grupos químicos específicos de los aminoácidos, lo cual es suficiente para reducir el valor nutritivo de los alimentos.

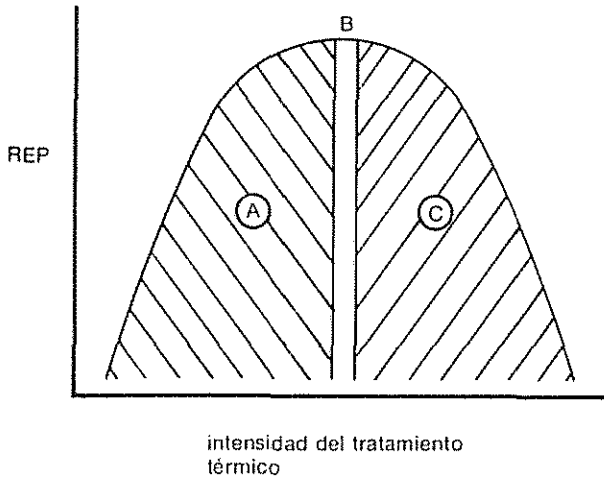
En el laboratorio, cada aminoácido presenta un gran número de cambios químicos característicos que hacen que se transforme o se destruya y pierda su valor biológico; sin embargo, las condiciones industriales más comúnmente empleadas en la fabricación de alimentos no son muy drásticas, por lo que el número y la intensidad de las reacciones identificadas son reducidos.

Los principales parámetros que influyen en la aceleración de estos cambios químicos son los siguientes: temperaturas altas, agentes oxidantes y reductores, ácidos, álcalis, actividad acuosa, composición global del alimento, concentración de la proteína y actividad enzimática; todos ellos tan relacionados entre sí, que resulta difícil estudiarlos individualmente; por ejemplo, dos alimentos sometidos a una misma temperatura se ven afectados de distinta manera; el calor intenso acelera todas las reacciones de deterioro; de forma semejante, los ácidos son más efectivos en caliente que en frío, etc.; este tipo de interrelación se da con todos los factores mencionados más arriba.

#### 3.6.1 TRATAMIENTO A ALTAS TEMPERATURAS

En la preparación de los alimentos la mayoría se somete a un calentamiento en el cual se propician diferentes reacciones en las que llegan a intervenir todos los compuestos presentes; algunos de los cambios que ocurren son muy benéficos, otros son dañinos y se van presentando en función de la intensidad del tratamiento térmico. Una de las transformaciones más significativas en las proteínas es un cambio (positivo o negativo) en el valor de la relación de eficiencia proteínica (Fig. 3.24); cabe aclarar que ésta es la tendencia general que se sigue, aun cuando en algunos casos las diferencias de REP por el calentamiento son tan pequeñas que no se consideran de importancia. Este comportamiento se ha comprobado en muchas proteínas, como las de las leguminosas, las de la leche, las del huevo, las de la soya, etcétera.

Observemos que la figura 3.24 se ha dividido en tres secciones, de acuerdo con los valores de REP: éste se incrementa (A) hasta alcanzar un óptimo (B) en donde permanece por un tiempo, para posteriormente reducirse (C).



**Figura 3.24** Cambios en la relación de eficiencia proteínica (REP) en función de la intensidad de los tratamientos térmicos.

Las alteraciones químicas de los polipéptidos, catalizadas térmicamente, son muy variadas y dependen básicamente de la susceptibilidad de sus diferentes aminoácidos; las principales que se sufren en las zonas A y C se enumeran en el cuadro 3.13 y son las que hacen que la harina de soja mejore considerablemente su REP, a pesar de que se reduce la lisina disponible en el autoclave, como se muestra en el cuadro 3.14; esto indica que existen muchos otros factores, además de la presencia de este aminoácido indispensable, que determinan la calidad nutritiva. Igualmente, la acción benéfica de las temperaturas altas se puede comprobar en la harina, el concentrado y el aislado de soja (véase el cuadro 3.15); la leche mejora su REP con un calentamiento ligero, como la pasteurización, pero los calentamientos fuertes, como la deshidratación y la condensación, reducen el valor nutritivo (véase el cuadro 3.16).

**CUADRO 3.13** Reacciones químicas producidas por el calentamiento de las proteínas

<i>Lado A</i>	<i>Lado C</i>
Desnaturalización de la proteína	Desulfuración
Exposición de aminoácidos escondidos	Oxidación
Aumento de la disponibilidad de aminoácidos	Ciclización
Destrucción de inhibidores de tripsina y quimotripsina	Maillard
Inactivación de enzimas	Deshidratación
Inactivación de otros compuestos indeseables	Enlaces entrecruzados
	Desaminación
	Formación de lisinoalanina
	Racemización

CUADRO 3.14 Comparación de los diferentes calentamientos en el valor nutritivo de la proteína de la harina de soya

<i>Tratamiento</i>	<i>REP</i>	<i>Lisina disponible (%)</i>
Sin calentar	0.63	58
Calentamiento en seco	1.00	53
Autoclave	1.75	46
Microondas	1.86	58

El incremento de la relación de eficiencia proteínica se debe a varias razones, todas ellas relacionadas con un proceso de desnaturalización de las proteínas que trae consigo los siguientes efectos: *a)* se abren los polipéptidos y los enlaces peptídicos internos se exponen y pueden ser atacados más fácilmente por las enzimas digestivas; *b)* los aminoácidos azufrados y el triptofano se vuelven biológicamente más disponibles, como ocurre en el caso del trigo, de la soya y del maíz después de su calentamiento; *c)* la inactivación de varios factores antifisiológicos, como los inhibidores de tripsina, las hemaglutininas y otros, cuyo consumo reduce la digestibilidad de las proteínas,<sup>142</sup> y *d)* la inactivación de algunas enzimas, como lipoxigenasas y proteasas, que pueden causar daños en las proteínas, en el primer caso por la producción de peróxidos que a su vez destruyen los aminoácidos indispensables.

CUADRO 3.15 Mejoramiento del REP de la soya por tratamiento térmico a 105 °C por 30 minutos

<i>Muestra</i>	<i>Sin calentar</i>	<i>Calentada</i>
Harina de soya	2.39*	2.44
Concentrado de soya	1.34	2.06
Concentrado de soya	1.37	2.10
Concentrado de soya	1.86	2.02
Aislado de soya	1.36	1.46
Aislado de soya	1.41	2.27
Aislado de soya	1.77	2.29

\* Contiene ácido cisteico

Por otra parte, la reducción del REP en la zona C se debe a un gran número de reacciones de deterioro que le suceden a las fracciones proteínicas con distintos grados de intensidad; cabe aclarar que algunas de estas transformaciones sólo se llevan a cabo en condiciones verdaderamente drásticas que normalmente no se presentan en los procesamiento industriales o caseros normales de elaboración de los alimentos. Los cambios principales se relacionan con la presencia de aminoácidos azufrados y con la lisina; los grupos amino de esta última son fuertes agentes nucleófilos que intervienen en las reacciones de Maillard y en la formación de enlaces entrecruzados.

A manera de resumen, y en forma muy generalizada, a continuación se indican los



CUADRO 3.16 Efecto del calentamiento en el REP de la leche

Producto	REP
Leche cruda (sin pasteurizar ni homogeneizar)	3.20
Leche fresca pasteurizada y homogeneizada	3.50
Leche condensada (120 °C/30 min)	2.63
Leche en polvo	2.45

intervalos de temperatura que favorecen algunas de estas transformaciones: *a)* los tratamientos térmicos de 60 a 85 °C provocan la inactivación de enzimas, la destrucción de inhibidores de proteasas, la desnaturalización y precipitación de proteínas, la ruptura del enlace disulfuro, etc.; *b)* de 80 a 100 °C se propicia la reacción de Maillard, la desnaturalización y la inactivación de proteínas y enzimas más termorresistentes; *c)* de 100 a 150 °C se favorece la caramelización y la síntesis de enlaces isopeptídicos y de la lisinoalanina, y *d)* a más de 150 °C se induce la ciclización, la racemización y otras reacciones que normalmente no se observan en la mayoría de los alimentos.

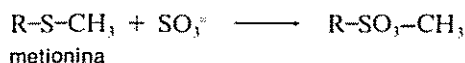
A continuación se describen brevemente las transformaciones de deterioro más importantes que afectan el REP de la proteína y que son catalizadas por los tratamientos térmicos.

### 3.6.2 DESULFURACIÓN Y OXIDACIÓN

La desulfuración de los aminoácidos azufrados, principalmente cisteína, es una de las primeras alteraciones que se observan al someter los alimentos a los distintos tratamientos térmicos comerciales; las proteínas de la leche, así como las del huevo, son particularmente sensibles a este cambio, lo cual se comprueba fácilmente por el anhídrido sulfuroso que llegan a desprender.

La cisteína, con su grupo sulfhidrilo libre, es uno de los aminoácidos más reactivos; por ser un agente altamente reductor, la presencia de estos grupos modifica el potencial de oxidación-reducción; su influencia es tan notoria que cuando hay muchos se llega hasta a inhibir las reacciones de oxidación y el crecimiento de microorganismos aerobios. Además de la cisteína, la cistina y la metionina también se alteran a altas temperaturas; la degradación de los tres aminoácidos produce moléculas que contienen azufre, tales como sulfuros, disulfuros, mercaptanos y algunas otras volátiles de peso molecular bajo, todas con la particularidad de ser muy olorosas.

Como una nota adicional, cabe indicar que el anhídrido sulfuroso usado como conservador y para evitar las reacciones de oscurecimiento, también destruye la cistina y la metionina, sobre todo en condiciones de pH neutro o alcalino y en presencia de cobre que sirve como receptor de hidrógeno:



Con relación a la oxidación de los aminoácidos, los más afectados son igualmente los azufrados, aun cuando algunos aromáticos como el triptofano, la histidina y, en ciertos casos, la tirosina, también se deterioran. Los peróxidos de hidrógeno y de benzoilo, el oxígeno y los hidroperóxidos provenientes de las grasas rancias son agentes muy activos que aceleran estas transformaciones, sobre todo a temperaturas altas y en presencia de radiaciones electromagnéticas y de riboflavina. El resultado de la oxidación de los aminoácidos azufrados es una gama de compuestos con diversos estados de transformación, tales como sulfóxidos, sulfonas, disulfóxidos, ácidos sulfónico, sulfínico y sulfénico, cisteico, etc., como lo muestra el cuadro 3.17

Generalmente, las formas químicas de estos nuevos compuestos no son biológicamente aprovechables, excepto en algunos casos como en el del sulfóxido de metionina que se utiliza en una proporción de 60% en relación con la metionina; tanto en estado libre<sup>2</sup> como unido a la proteína,<sup>17</sup> este compuesto se aprovecha en el cuerpo humano gracias a

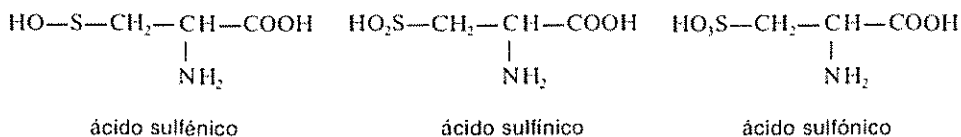
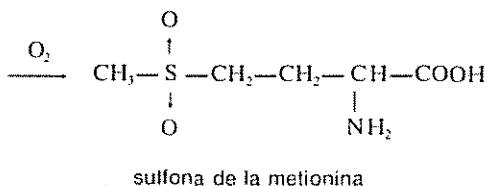
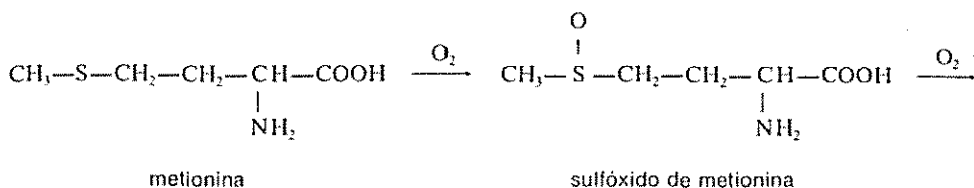
CUADRO 3.17 *Productos de oxidación de los aminoácidos azufrados y su utilización por las ratas*

	<i>Fórmula</i>	<i>Utilización por la rata</i>
Metionina	R-S-CH <sub>3</sub>	++
Sulfóxido	R-SO-CH <sub>3</sub>	+
Sulfona	R-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0
Cistina	R-S-S-R	++
Disulfóxido	R-SO-SO-R	+
Disulfona	R-SO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -R	0
Cisteína	R-SH	++
Ácido sulfénico	R-SOH	+
Ácido sulfínico	R-SO <sub>2</sub> H	0
Ácido sulfónico (cisteico)	R-SO <sub>3</sub> H	0

++ 100% utilizado. + parcialmente utilizado.

que es muy inestable y a que se reduce fácilmente a la correspondiente metionina. Cuando se llega a un estado más oxidado de sulfona, ésta no se regenera en el organismo y por cada 10% de la metionina que se convierte, se disminuye 0.085 unidades la relación de eficiencia proteínica.<sup>19</sup>

Se ha visto que al someter la caseína, la clara de huevo y algunos aislados proteínicos a 40 °C en presencia de peróxido de hidrógeno, se provoca la conversión de metionina en el sulfóxido correspondiente, así como en pequeñas cantidades de sulfona y de ácido cisteico; al elevar la temperatura a 90 °C se incrementa la concentración de los dos últimos a expensas del primero.<sup>18</sup> Por estas razones, los polipéptidos tratados con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentan un daño en su calidad nutritiva que depende de la intensidad del tratamiento.<sup>11,12</sup> En la industria se emplea el peróxido de hidrógeno para inhibir el crecimiento microbiano en la llamada "pasteurización en frío" de la leche, así como el peróxido de benzoilo para el acondicionamiento y la decoloración de las masas de panificación; es muy probable que se presenten cambios, como los antes descritos, en diferentes grados, en estos alimentos.



En la oxidación de lípidos se generan muchos hidroperóxidos altamente reactivos que atacan fácilmente los grupos sulfhidrilo libre (—SH) de la cisteína, produciendo a su vez un radical (—S<sup>•</sup>); cuando dos de éstos reaccionan entre sí crean un enlace disulfuro y la posible polimerización de las proteínas; este mecanismo es especialmente importante en sistemas deshidratados y en alimentos de humedad intermedia. También se lleva a cabo la síntesis de enlaces cruzados por condensación de aminas (de las proteínas) con los dialdehídos (vg. aldehído malónico) y radicales libres provenientes de la oxidación, por un mecanismo semejante al de la reacción de Maillard.

Estas transformaciones se han estudiado en diversos sistemas modelo de caseína; cuando se incuba con linoleato de metilo a 50 °C y 80% de humedad durante algunos días, se destruyen principalmente la metionina y, en menor intensidad, el triptófano, la histidina y la lisina;<sup>100</sup> en presencia del ácido linoleico y a 37 °C, la caseína se polimeriza y se vuelve muy poco aprovechable para los animales de laboratorio.<sup>79</sup>

### 3.6.3. OSCURECIMIENTO NO ENZIMÁTICO

Los problemas de pérdida del poder nutritivo de las proteínas por esta reacción ya se estudiaron con detalle en el capítulo 2; como se indicó entonces, este mecanismo requiere poca energía de activación, es uno de los más comunes en los alimentos y como intervienen grupos amino de aminoácidos indispensables, como la lisina, su efecto en la calidad nutritiva es muy notorio. De hecho, ésta es tal vez la reacción que más daño causa en algunos productos, principalmente en los lácteos, por su concentración elevada de azúcares reductores y de lisina.

### 3.6.4 CICLIZACIÓN, DESAMIDACIÓN Y DESHIDRATACIÓN

En ciertas condiciones de calentamiento pueden llevarse a cabo reacciones que provocan la formación de compuestos cíclicos a partir de aminoácidos indispensables, como la treonina y el triptofano, que se convierten en lactonas y en carbolinas tóxicas, respectivamente. Sin embargo, también los ácidos glutámico y aspártico se transforman en el ácido pirrolidín-carboxílico y en imidas cíclicas, respectivamente. En el caso de estos dos últimos no es tan importante ya que son aminoácidos dispensables, cuya pérdida no altera la calidad de la proteína.

Los grupos amida de la glutamina y de la asparraguina son muy sensibles al calor y se pueden desprender como amoniaco; esto provoca que se transformen en ácido glutámico y ácido aspártico, respectivamente. La reacción no afecta el valor nutritivo, pero sí las propiedades funcionales de las proteínas.

Por su parte, la deshidratación se lleva a cabo más fácilmente a pH alcalino, pero también se puede provocar mediante tratamientos térmicos muy intensos en medio neutro. Los aminoácidos más sensibles son la treonina y la serina que, por contener un hidroxilo, pierden una molécula de agua. Como veremos más adelante, la deshidroalanina (ácido amino-acrílico), que se forma a partir de la serina, puede a su vez continuar otras reacciones aún más dañinas por interacción con la lisina.

### 3.6.5 RACEMIZACIÓN Y FORMACIÓN DE NUEVOS AMINOÁCIDOS

El tratamiento de las proteínas en medio alcalino induce varias reacciones de deterioro, principalmente de destrucción de algunos aminoácidos indispensables, de hidrólisis del enlace peptídico, de racemización y de formación de nuevos aminoácidos; el efecto conjunto de todas estas transformaciones provoca una reducción en las propiedades nutritivas del polímero.

El uso de álcalis se lleva a cabo desde hace algún tiempo, ya que estas sustancias modifican las propiedades funcionales de las proteínas y los alimentos se hacen comestibles; por ejemplo, para la destrucción de las aflatoxinas de algunos granos, la nixtamalización del maíz, la fabricación de aislados y concentrados proteínicos, el pelado de frutas y vegetales, etcétera.<sup>5,15,59,127</sup>

La racemización, que es la transformación de L-aminoácidos en el isómero D, y la formación de los nuevos aminoácidos, se favorece a pH básico, pero puede ocurrir en la neutralidad simplemente con un tratamiento térmico muy intenso; originalmente se observó que a  $>200^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos, la caseína, la lisozima y otros polipéptidos se isomerizaban a una velocidad que se incrementaba por la presencia de glucosa y de linoleato de metilo.<sup>37,53,54</sup> Posteriormente se comprobó que también ocurre a temperaturas de  $65\text{-}80^{\circ}\text{C}$ , pero en presencia de álcalis como el hidróxido de sodio 0.1N.<sup>33,96</sup>

Cada proteína desarrolla una velocidad de racemización que depende, entre otros factores, de la presencia de los aminoácidos más sensibles; por ejemplo, se ha determinado que en el intervalo de  $25$  a  $75^{\circ}\text{C}$ , las energías de activación para llevar a cabo esta transformación en la caseína (en kcal/mol) es como sigue: ácido aspártico 20.8; fenilalanina, 28.7; alanina, 32.4, y ácido glutámico, 32.5.<sup>33</sup> Se observa que las energías de activación que son relativamente bajas, indican la alta factibilidad para que ocurra esta reacción; de todos los aminoácidos indicados, la fenilalanina es el único indispensable y cuya isomerización sí provoca una disminución en la calidad nutritiva de la proteína; otros como la isoleucina, también están propensos a estos cambios.<sup>96,97</sup>

En el cuadro 3.18 se muestra la proporción de racemización del ácido aspártico

durante la elaboración de cinco productos que requieren de intensos tratamientos térmicos; se observa que varía desde 9% en la soya texturizada, hasta 17% en el sustituto de crema, porcentajes que siendo muy elevados no son peligrosos por ser un aminoácido dispensable, pero que serían altamente dañinos si se tratara de los indispensables.

Se ha visto que la digestibilidad *in vitro* de las caseínas racemizadas por el procedimiento álcali-calor disminuye conforme se incrementa la intensidad del tratamiento;<sup>13</sup> igualmente, también se reduce la acción proteolítica de la tripsina y de la quimotripsina.<sup>32,55</sup>

CUADRO 3.18 Racemización del ácido aspártico en algunos alimentos tratados térmicamente<sup>125</sup>

Producto	D-asp/L-asp	D-asp/total ác. asp.
Soya texturizada	0.095	0.09
Fórmula infantil de soya	0.108	0.10
Imitación tocino de soya	0.143	0.13
Maíz tostado	0.164	0.14
Sustituto de crema de caseína	0.208	0.17

El organismo humano no utiliza los D-aminoácidos para la síntesis de proteínas, por lo que si atraviesan la pared intestinal se aprovechan únicamente como fuente de energía. Incluso se ha considerado que con los isómeros D se llegan a sintetizar compuestos tóxicos que reducen aún más la calidad del alimento.<sup>78,169</sup>

El efecto de la racemización es difícil de estudiar de manera aislada debido a que paralelamente se produce lisinoalanina (LAL); sin embargo, para efectos de investigación, se ha sugerido usar la acetilación de la proteína para evitar la síntesis de nuevos aminoácidos como la LAL y así tener la racemización como mecanismo único de deterioro.<sup>33</sup> La determinación del grado de racemización se puede llevar a cabo por métodos analíticos de cromatografía de gases,<sup>13</sup> o de acuerdo con el crecimiento de microorganismos como *Tetrahymena pyriformis*<sup>135</sup> y *Leuconostoc mesenteroides*.<sup>70</sup>

Por otra parte, la formación de nuevos aminoácidos se refiere principalmente a la síntesis de lisinoalanina, de lantionina y de ornitinoalanina, que se generan por la condensación de la deshidroalanina con la lisina, la cistina y la arginina, respectivamente. Debido a que la lisina tiene gran importancia desde el punto de vista nutricional, la mayoría de los estudios relacionados con este tipo de reacción se han hecho con base en la lisinoalanina. El primer paso es la producción de la deshidroalanina, que se puede llevar a cabo, en presencia o en ausencia de oxígeno, por un mecanismo de  $\beta$ -eliminación de la cisteína o de la serina, o por la degradación de la cistina (Fig. 3.25). De hecho, se considera que la facilidad de una proteína para sintetizar LAL depende de su configuración, así como de la concentración de serina, treonina y cistina (que son productores de la deshidroalanina), y de la concentración de lisina.<sup>4,48,51,126</sup> El segundo paso es el ataque nucleófilo del grupo amino- $\epsilon$  de la lisina, que es altamente reactivo, sobre el doble enlace de la deshidroalanina, con lo cual se genera el nuevo aminoácido. En el caso de la soya, la LAL se forma principalmente a partir de la lisina, y con cistina y en menor grado con serina y treonina; para la proteína de colza se efectúa sobre todo entre la lisina y la cistina y entre la lisina y la treonina.<sup>126</sup>

Es interesante hacer notar que la producción de la lisinoalanina alcanza el máximo a

pH 12.5, y que en condiciones más alcalinas o en tiempos más prolongados de exposición, ésta se destruye ya que es inestable.<sup>32</sup> Tanto la LAL libre como la que se encuentra unida a las proteínas es estable en condiciones ácidas, pero no a pH alcalinos.<sup>35</sup>

Existen muchos trabajos que revisan diversos aspectos de la LAL, así como sus efectos dañinos en los animales de laboratorio.<sup>34,156</sup> Las proteínas que contienen LAL reducen su calidad nutritiva ya que, además de que se pierde la lisina, se destruyen otros aminoácidos; la LAL también tiene algunos efectos tóxicos que se han comprobado en animales. Parece ser que es más dañina en forma libre que cuando está todavía unida a la proteína;<sup>147</sup> su consumo produce en las ratas cambios histológicos en el riñón, caracterizados por un

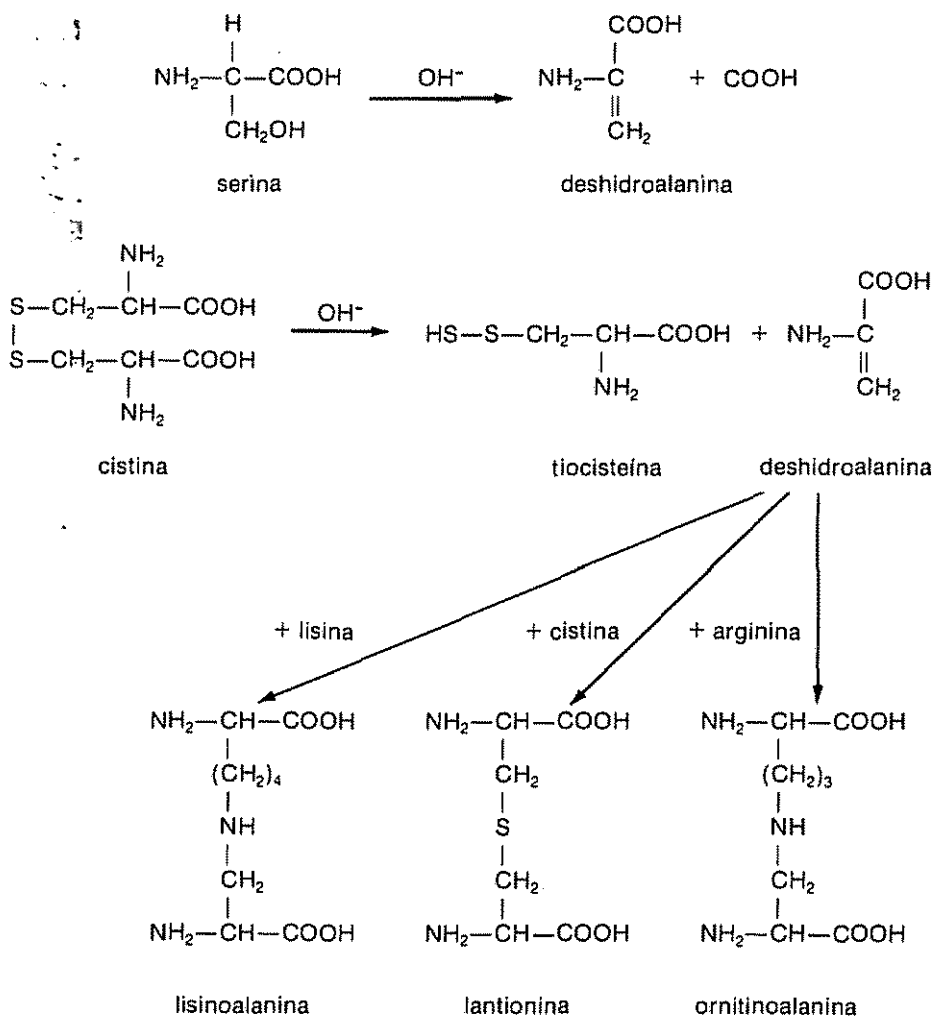


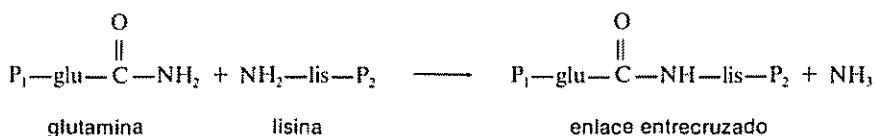
Figura 3.25 Formación de nuevos aminoácidos.

alargamiento del núcleo y del citoplasma, así como por un aumento del contenido de nucleoproteínas, mitosis y alteraciones en la síntesis del DNA.<sup>31,36</sup> Además de esto, se reduce la biodisponibilidad de los aminoácidos azufrados y de la histidina. Sin embargo, parece que las ratas son particularmente susceptibles a este compuesto, ya que los conejos, los ratones y los perros no se ven afectados cuando lo consumen; el valor de la relación de eficiencia proteínica de la soya se reduce de 2.8 a 1.8 cuando se añade 0.3% de LAL a la dieta.<sup>125</sup>

Cabe indicar que la lisinoalanina se encuentra en forma natural en un gran número de alimentos que se someten a tratamientos térmicos y que se preparan en la industria o en el hogar, tales como pollo, frituras, leche condensada, pan y otros de consumo cotidiano;<sup>134</sup> en otros, como en ciertos peces, solamente se encuentra cuando se someten a altas temperaturas en condiciones alcalinas.<sup>104</sup>

### 3.6.6 FORMACIÓN DE ENLACES ENTRECruzADOS

En ausencia de azúcares reductores, las proteínas sometidas a tratamientos térmicos muy drásticos (que normalmente no se usan en la elaboración de la mayoría de los alimentos), reaccionan intra e intermolecularmente para formar nuevos enlaces covalentes llamados isopeptídicos. Los más comunes se producen por la acción del grupo amino- $\epsilon$  de la lisina, que reacciona con los carboxilos de los ácidos aspártico y glutámico, o con la carboxamida de la glutamina y de la asparraguina; en este segundo caso se sintetizan los enlaces entrecruzados  $\epsilon$ -N-( $\gamma$ -glutamil)-L-lisina y  $\epsilon$ -N-( $\beta$ -aspartil)-L-lisina, respectivamente. Aun-



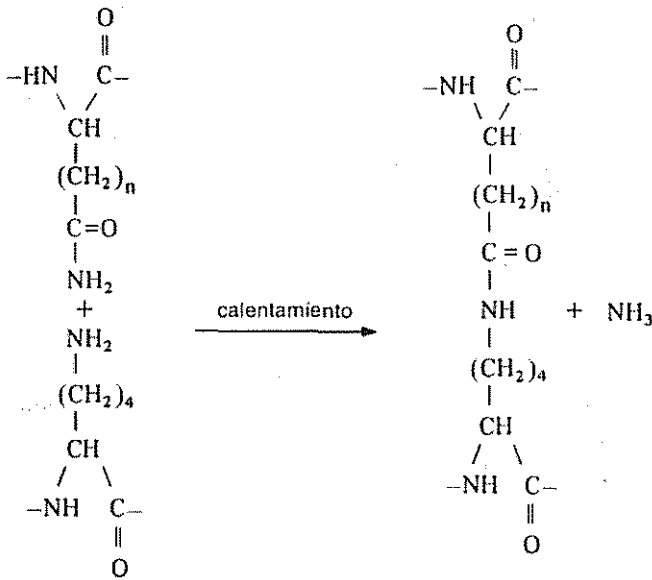
que el enlace isopeptídico esté integrado como un péptido normal (O=C-NH), éste se forma por la condensación de los grupos amino de la lisina y la glutamina y no por la unión del carboxilo con la amina, como normalmente ocurre.

En sistemas modelo de laboratorio se han identificado estos compuestos al calentar las proteínas a temperaturas elevadas, aun cuando en condiciones alcalinas se lleva a cabo más fácilmente; en la carne de pollo sometida a 121 °C durante 8 y 27 horas, se produce por gramo de proteína, 2.0 y 4.5 mg del complejo aspartil-lisina, respectivamente, al igual que el de glutamil-lisina.<sup>18,125</sup>

Estas nuevas uniones provocan una reducción del valor de REP, ya que además de que se pierde la lisina, los enlaces peptídicos localizados alrededor del isopeptídico no son completamente hidrolizados. Parece ser que si los polímeros que contienen enlaces entrecruzados permanecieran más tiempo de lo normal en contacto con el ácido estomacal y las enzimas digestivas, podrían ser utilizados completamente.<sup>64</sup> Además, al ocurrir este tipo de reacción, es muy probable que también sucedan otras como la de producción de LAL y la de racemización.

Los anteriores conceptos se contraponen a lo que últimamente han sugerido algunos investigadores: se considera que a las proteínas se les puede añadir aminoácidos indispensables a través de este tipo de mecanismo para mejorar la calidad nutricional. La enzima

transglutaminasa, en presencia de calcio, incorpora aminas primarias a ciertas proteínas, con la eliminación de amoníaco; este sistema se ha propuesto para introducir metionina en la soya y lisina en el trigo,<sup>66</sup> así como para modificar las propiedades funcionales de estos polipéptidos.<sup>66,67,108</sup>



Formación de un enlace isozeptídico para la reacción del grupo amino o de la lisina con la amida de la asparraguina ( $n = 1$ ) o de la glutamina ( $n = 2$ ).<sup>64</sup>

### 3.7 PROPIEDADES FUNCIONALES DE LAS PROTEÍNAS

Como se indica más arriba, las proteínas no sólo son fuentes de aminoácidos sino que, debido a su naturaleza polimérica, su presencia influye decididamente en las características reológicas y de textura del alimento, que hacen que éste sea más aceptado por el consumidor.<sup>21</sup> En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas para su extracción y purificación (vg. de la leche, de la soya, del huevo, de la sangre, etc.); de esta manera, las proteínas se usan comercialmente en la fabricación de otros alimentos debido precisamente a que confieren sus propiedades químicas y físicas a los productos en los que se emplean.

En términos generales, las propiedades funcionales se definen como "cualquier propiedad fisicoquímica de los polímeros que afecta y modifica algunas características de un alimento y que contribuye a la calidad final del producto";<sup>84</sup> por ejemplo, son propiedades funcionales la hidratación, el espumado, la emulsificación, la gelificación, etc.; éstas dependen fundamentalmente de factores intrínsecos propios de la molécula (conformación, relación y disposición de los aminoácidos, hidrofobicidad, ionización, carga eléctrica, forma, peso molecular, etc.), así como de factores extrínsecos del medio que los rodea, y que en ocasiones pueden modificarse (pH, fuerza iónica, temperatura, actividad acuosa, constante dieléctrica, etcétera).<sup>85</sup>



Dichas propiedades se observan normalmente en las proteínas en estado natural, ya que se pierden cuando se presenta la desnaturalización (vg. por un fuerte tratamiento térmico), como ocurre con el suero de la leche.<sup>91,106,149</sup> Es una práctica común medir la solubilidad de estos polímeros como una indicación de las propiedades funcionales que desarrollan; generalmente, mientras menos solubles sean más desnaturalizadas están. Por esta razón, es muy importante considerar el método de obtención de las proteínas, puesto que si éste implica un intenso daño, dichas propiedades se modificarán notoriamente.

En los cuadros 3.19 y 3.20 se muestran las propiedades funcionales más importantes que se presentan cuando los polipéptidos accionan entre sí, o entre los demás constituyentes de los alimentos, principalmente con el agua, los hidratos de carbono, los lípidos y las sales; estas asociaciones están en función de los factores intrínsecos y extrínsecos que ya indicamos.

CUADRO 3.19 *Propiedades funcionales de las proteínas empleadas en alimentos*<sup>84</sup>

<i>Propiedad</i>	<i>Función</i>
Hidratación	Solubilidad, dispersión, absorción de agua, espesante, gelificante, viscosidad, formación de masas y propiedades reológicas en general
Estructural y reológica	Elasticidad, cohesión, formación de redes tridimensionales, formación de fibras, viscosidad, agregación, gelificación
Sensorial	Color, sabor, olor, textura, turbidez, arenosidad, etc.
Superficie	Emulsificación, espumante, estabilización, formación de complejos lípido-proteínicos
Otras	Compatibilidad con aditivos, acción enzimática y modificación de propiedades de los alimentos

Como se mencionó, las proteínas en estado seco se hidratan mediante sus aminoácidos hidrófilos y retienen una cantidad de agua que está en equilibrio con la humedad relativa del medio ambiente; a esta propiedad se le llama capacidad de retención de agua, o sencillamente hidratación. Al colocar la molécula hidratada en un recipiente con agua, tenderá a saturar sus grupos hidrófilos con el disolvente hasta llegar a la solubilización; la velocidad de este proceso es diferente en cada caso. En general, cuanto más desnaturalizada esté la proteína más difícil es la solubilización puesto que se facilitan las interacciones proteína-proteína, y se puede llegar hasta la precipitación. Según sea la relación de concentraciones del polipéptido y del agua, la solución puede adquirir diferentes grados de viscosidad; en ocasiones, incluso, se logra establecer un gel mediante la creación de una red tridimensional de proteínas en la que queda atrapada el agua.

Otra propiedad funcional importante de estos polímeros es su capacidad emulsionante (véase el cuadro 3.21), sobre todo para los sistemas aceite/agua, ya que en los de agua/aceite no actúan adecuadamente; al igual que sucede con otros compuestos de carácter lipófilo-hidrófilo, el mecanismo de emulsificación en estos casos consiste en la

orientación de los aminoácidos apolares hacia la fase lipídica y la de los polares hacia la fase acuosa. Por esta razón, para lograr mejores resultados se requiere una cierta hidrofobicidad que permita que las moléculas de proteína emigren a la interfase aceite/agua de la emulsión (o a la interfase aire/agua de las espumas) y se retengan allí para reforzar el sistema y darle mayor rigidez y estabilidad. Si el polipéptido fuera altamente hidrófilo tendería a solubilizarse en agua y su efecto en la interfase sería mínimo.

✓ CUADRO 3.20 Funcionalidad requerida de las proteínas para ser usadas en la elaboración de alimentos

	Nutrición	Hidratación	Emulsificación	Espumado	Elasticidad térmica	Interacción con otros componentes	Solubles	Sin sabor	Baja viscosidad	Alta viscosidad	Estable al calor	Estable al congelamiento	Estable al ácido	Alta pureza microbiológica
Alimentos infantiles	•		•			•	•	•	•		•			•
Panificación		•		•		•		•	•		•			
Bebidas														
Carbonatadas	•					•	•	•	•		•	•	•	•
Sustitutos de crema			•			•	•	•	•		•	•	•	•
Dietéticas	•	•	•			•	•	•	•		•	•	•	•
Dulces		•	•			•		•	•	•			•	
Carnes enlatadas		•	•		•	•		•	•		•			•
Cereales	•				•	•		•	•		•			
Postres		•		•		•		•	•		•			•
Alimentos congelados			•	•		•		•	•			•		
Pastas		•				•		•	•		•			
Carnes procesadas		•	•		•	•		•	•	•	•	•	•	•
Botanas		•	•		•	•		•			•			•

Esto ha hecho que en los últimos años se le haya otorgado una gran importancia a la hidrofobicidad de estas moléculas,<sup>81,82,109,111</sup> y se hayan desarrollado métodos para medirla. Uno de ellos es la determinación de la cantidad de alcanos o triglicéridos que se unen a la proteína,<sup>95</sup> pero también se puede determinar con sistemas de cromatografía y fluorometría.<sup>144</sup>

En algunos sistemas proteínicos, además de la hidrofobicidad se han identificado otros factores igualmente decisivos para desarrollar sus capacidades de emulsificación y de espumado; por ejemplo, en el suero del queso, estas propiedades funcionales también se relacionan con la dispersabilidad y la solubilidad, así como con el contenido de grupos sulfhidrilos libres, de fósforo y de  $\beta$ -lactoglobulina.<sup>90,118</sup>

En el caso de las proteínas de la carne, la edad del animal también influye; los más viejos emulsifican mejor la grasa.<sup>145</sup> Cuando éstas se calientan a  $>45^\circ\text{C}$ , se congelan o se someten a  $\text{pH} < 5.5$ , se reducen la dispersabilidad y el contenido de sulfhidrilos, y aumenta la hidrofobicidad superficial, lo cual provoca una disminución de su capacidad de emulsificación; sin embargo, el calentamiento a altas temperaturas y a pH bajos, favorece la

gelificación;<sup>92</sup> por esto, la funcionalidad de las proteínas depende del tratamiento a que se sometan y del balance entre parámetros tales como la dispersabilidad, la hidrofobicidad, el contenido de sulfhidrilos, etcétera.

Por esta razón, es muy importante escoger el método adecuado para obtener las proteínas. En el cuadro 3.21 se muestran los valores de la capacidad emulsificante de algunos productos; a esta lista continuamente se le adicionan otros, tales como los derivados del ajonjolí, que son buenos emulsificantes,<sup>25</sup> o los de la sangre;<sup>14</sup> se ha sugerido utilizar este último, después de una decoloración, para la elaboración de algunos alimentos.<sup>124,146</sup>

CUADRO 3.21 Capacidad emulsionante de varias proteínas (ml aceite/100 mg proteína)

Albúmina de huevo	100	Harina de ajonjolí	9.8
Caseinatos	40-100	Gluten de trigo	13.9
Lactoalbúmina	79.5	Proteína de levaduras	16.4
Harina de cacahuete	9.7	Proteína unicelular	14.3
Harina de soya	12.0	Harina de pescado	10.8

Existen diversos alimentos con estructura de emulsión que se estabilizan con proteínas, tales como la mayonesa, los embutidos, los helados, los productos de la repostería, etc., pero dadas las características de cada sistema, no cualquier polipéptido es adecuado para todos. Por esta razón, como sucede con los emulsionantes sintéticos, se han propuesto métodos para medir la capacidad emulsionante de las proteínas, basados en el índice de absorción agua/aceite que mide su carácter hidrófilo-lipófilo; es decir, determina si su tendencia a la solubilidad es liposoluble o hidrosoluble.<sup>24</sup>

Una característica muy peculiar de las proteínas de la leche, del huevo, de la carne, de la soya, del pescado y algunas otras, es que establecen geles, ya sea mediante la adición de iones divalentes (vg. calcio) por un calentamiento de la suspensión correspondiente y después enfriamiento, o por acción enzimática (vg. la renina en la fabricación de quesos).

La gelificación es un proceso complejo que lleva consigo, en un primer paso, un desdoblamiento o desnaturalización de las proteínas, para después favorecer la interacción proteína-proteína que da origen a la estructura tridimensional ordenada en la que quedan retenidos el agua, los glóbulos de grasa, las sales y otras sustancias de bajo peso molecular;<sup>129</sup> por estas razones, la dureza del gel depende de la intensidad de las fuerzas (vg. uniones hidrófobas, hidrófilas y covalentes) que constituyen dicha estructura y que están en función del pH, de la concentración del polímero, de la temperatura, de la fuerza iónica, del grado de desnaturalización, etcétera.<sup>43,57,60</sup>

El peso molecular de los polímeros es fundamental; si es muy bajo se llegan a solubilizar completamente antes de que puedan gelificar; se ha visto que en el caso de la gelatina, la rigidez del gel es proporcional al peso molecular y al cuadrado de la concentración; por esto, el método que se siga para fabricar este producto es muy importante para lograr las propiedades deseadas.

El grado de gelificación de algunas proteínas, como las del suero de la leche, también se puede predecir midiendo la hidrofobicidad correspondiente, pues esta característica favorece la interacción proteína-proteína;<sup>87,151</sup> en el caso de la asociación de la albúmina del suero bovino, se ha comprobado que los enlaces que se presentan en la creación del gel

dependen del pH: existen uniones disulfuro por arriba del punto isoelectrico que desaparecen por debajo de éste, para dar lugar a los enlaces hidrófobos e hidrófilos. Consecuentemente, la rigidez, la textura, etc., de cada gel es muy variable y no todas las proteínas los producen en las mismas condiciones; incluso se ha observado que en lo individual, cada fracción proteínica constituyente del suero de la leche desarrolla una dinámica diferente de gelificación.<sup>117</sup>

Los geles de la carne son más estables cuando se inducen entre 60 y 70 °C; sin embargo, a esta temperatura los de la soya son muy débiles e inestables y se consiguen mejor cuando la temperatura alcanza 90 o 100 °C. Las mezclas a base de carne-soya que se usan para fabricar embutidos llegan a presentar algunos problemas de gelificación, pues en el proceso comercial se calientan a 70 °C; sin embargo, con un tratamiento térmico adecuado que induzca la desnaturalización de las proteínas de soya se llega a mejorar sus propiedades gelificantes.<sup>130</sup>

Las proteínas también tienen la capacidad de formar espumas; esta característica depende de la facilidad de establecer una partícula interfasial cohesiva a una concentración muy baja y que sea capaz de atrapar y retener el aire, así como de soportar esfuerzos mecánicos.<sup>40</sup> Las espumas se pueden considerar como dispersiones de burbujas de gas (generalmente aire) en una fase continua que puede ser líquida o semisólida; la función de las proteínas es reducir la tensión interfasial orientando sus grupos hidrófilos hacia el exterior de la burbuja en contacto con el agua, y los hidrófobos hacia el interior, con el aire.<sup>86</sup> En este fenómeno influyen muchos factores que al modificar las proteínas alteran la capacidad de espumado: pH, sales, azúcares, lípidos, temperaturas elevadas, viscosidad, grado de ionización, etc.<sup>46,21</sup>

No todas las espumas que se producen son estables; algunas de ellas tienen una duración muy corta y tienden inmediatamente al colapso; otras, sin embargo, presentan una vida mucho más larga y son, como las de la clara del huevo, las que más se emplean. Parece ser que las características de las proteínas y los factores externos que influyen en ellas cambian la capacidad de espumado y la estabilidad de las espumas, y existen métodos analíticos para diferenciar estos dos aspectos.<sup>63,121</sup>

Otra propiedad funcional importante es la de la producción de la masa de panificación, que es prácticamente exclusiva de las proteínas del trigo y que se discute en la sección 3.9.4.

Existen muchos métodos de laboratorio para determinar las propiedades funcionales de las proteínas; sin embargo, la extrapolación de estos datos a un sistema complejo, como es un alimento, no siempre es representativo. La mejor manera de obtener información sobre la efectividad de una determinada propiedad es usar la proteína en forma directa en el alimento y observar su comportamiento.<sup>72</sup>

### 3.8 PROTEÍNAS MODIFICADAS

En los últimos años en Europa, Estados Unidos y Japón se han desarrollado diversas técnicas cuya finalidad es modificar las proteínas, física, química o enzimáticamente, para lograr de ellas propiedades funcionales o aumentar el valor nutricional que no tienen o que está en menor grado en su estado natural.<sup>29,84</sup> Este principio es el mismo que se aplica desde hace muchos años a los almidones y a la celulosa, y que ha hecho que estos polisacáridos sean los que más se utilicen en la elaboración de alimentos. Cabe indicar que en el caso de los polipéptidos se sigue investigando pues todavía queda mucho por entender; una consideración muy importante en estos desarrollos es que es preciso analizar la posible toxicidad de los derivados y en ciertos casos, la reducción de la calidad nutritiva de los mismos. Muchos de los mecanismos de modificación, que se basan en la reacción de

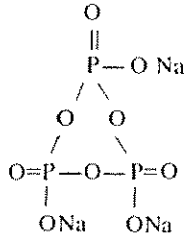
aminoácidos indispensables (vg. mediante el grupo amino libre de la lisina), tienen una implicación negativa en las propiedades nutritivas de la proteína.<sup>99</sup>

Es muy probable que aún pase mucho tiempo para desarrollar comercialmente estos productos; en el caso de los países menos tecnificados en los que todavía existen deficiencias proteínicas, estos procedimientos podrían ser de mucha utilidad si se demuestra su factibilidad y los beneficios que aportan.

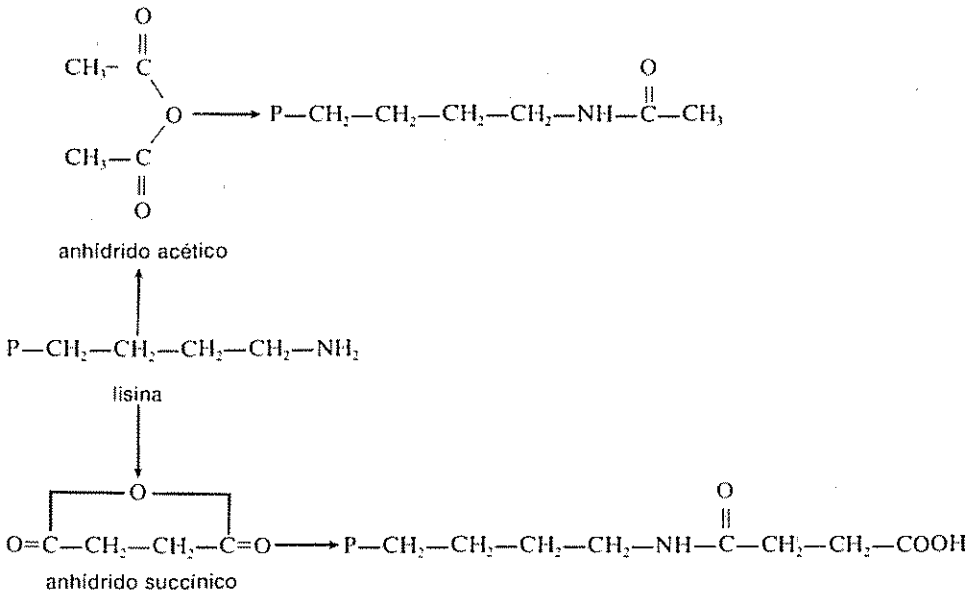
### 3.8.1 PROPIEDADES FUNCIONALES

Con estos sistemas se puede incrementar o reducir la hidrofobicidad y la carga neta de los polipéptidos y, consecuentemente, las propiedades funcionales como la emulsificación, la hidratación, el espumado, etc. Las técnicas más empleadas son las de esterificación, de oxidación, de acilación y de alquilación; a continuación se discuten algunas de las más importantes.

La fosforilación implica la adición de grupos ionizables mediante la reacción de la proteína con el trimetafosfato de sodio o con oxicloriguro de fósforo (POCl<sub>3</sub>); el hidroxilo de la serina o el grupo amida de la lisina se esterifican, lo que hace, en el caso de las proteínas de la soya, que desarrollen mayor solubilidad, emulsificación, espumado y retención de agua.<sup>136</sup>



trimetafosfato de sodio



La acilación se efectúa con diferentes compuestos; en este procedimiento, los principales pasos son la acetilación (con anhídrido acético) y la succinilación (con anhídrido succínico) que generalmente se llevan a cabo a pH alcalino. En ambos casos se inducen enlaces amida o isopeptídicos, en los que participa el grupo amino  $\epsilon$  de la lisina, por lo que, cuando la sustitución es excesiva, es posible que se reduzca el valor nutritivo de la proteína. De la intensidad de la reacción depende la solubilización, la capacidad de estabilizar las emulsiones y la formación de espumas, sin causar daños nutricionales.<sup>71,76</sup>

La succinilación controlada de la glicinina de la soya con diferentes grados de intensidad modifica las características fisicoquímicas de la proteína; la hidrofobicidad y la viscosidad de las suspensiones se incrementan en la medida en que aumentan los grupos amida; la mayor elasticidad y la máxima estabilidad de las espumas se observan con una proporción de 25% de sustitución.

Si la transformación se llevara a cabo entre el anhídrido y el grupo amino libre de la asparraguina, no se vería afectada la calidad de la proteína, puesto que ésta no es un aminoácido indispensable como la lisina; sin embargo, la reacción no es controlable para que la acilación se produzca en un tipo específico de grupo amino.

Por su parte, entre las oxidaciones más importantes destacan las que se llevan a cabo con ácido per fórmico, que transforma directamente los tioéteres y los tioles:



además, las que se efectúan con hipoclorito de sodio se han empleado para realizar el entrecruzamiento de las proteínas;<sup>101</sup> en este caso, como es un agente muy activo, se necesitan condiciones muy suaves: concentración menor de 0.05%, temperatura de 37°C, pH de 7 a 9 y tiempo de reacción de sólo algunos minutos.

Los mecanismos propuestos para su acción se realizan mediante la síntesis de una base de Schiff a partir de los residuos amino  $\epsilon$  de la lisina, o por la producción de residuos de ditirosina, como se muestra en la figura 3.26; dicha base proviene del aldehído que en primer término se sintetiza y que se condensa con el amino de la lisina, como ocurre en la etapa inicial de la reacción de Maillard;<sup>98</sup> cuando la oxidación es muy fuerte, el aldehído se convierte en el correspondiente ácido y entonces la reacción se efectúa inadecuadamente. Por su parte, aun cuando el derivado ditirosina se ha identificado en algunas proteínas tratadas con hipoclorito de sodio, parece no ser un mecanismo tan importante de entrecruzamiento como el anterior.<sup>150,163</sup>

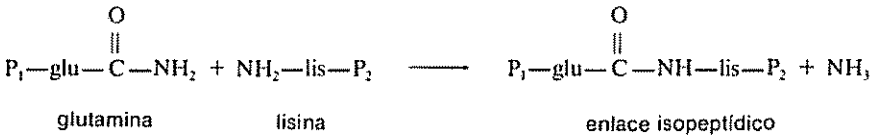
### 3.8.2 CALIDAD NUTRICIONAL

Existen muchas reacciones químicas mediante las cuales se modifican las proteínas por inclusión de los aminoácidos indispensables de que carecen; sin embargo, la mayoría se encuentran en nivel experimental y aún queda mucho por investigar para que se conviertan en una práctica comercial aceptada.

Los anhídridos de los aminoácidos son muy reactivos y se llegan a adicionar con relativa facilidad a los grupos amino de la proteína. Los ésteres etílicos de los aminoácidos se unen mediante la acción de transpeptidación de la papaina o de alguna otra enzima proteolítica, en lo que se conoce como la formación de plasteínas; este mecanismo consiste

en llevar a cabo una hidrólisis parcial de una proteína con una enzima y posteriormente concentrar el hidrolizado en presencia de los aminoácidos que se desea añadir; la misma enzima, u otra, lleva a cabo un reacomodo y sintetiza un nuevo polipéptido con todos los aminoácidos y péptidos presentes.

La enzima transglutaminasa establece enlaces inter e intramoleculares, como los del tipo  $\epsilon$ -( $\gamma$ -glutamil)-lisil al catalizar, en presencia de calcio, la unión entre la glutamina y la lisina u otro amino primario de aminoácidos y genera un enlace amida isopeptídico.



Este mecanismo se ha sugerido para la incorporación de aminoácidos indispensables en proteínas deficientes; por ejemplo, la adición de metionina en las globulinas de la soya, o la lisina en el gluten del trigo.<sup>68, 108</sup>

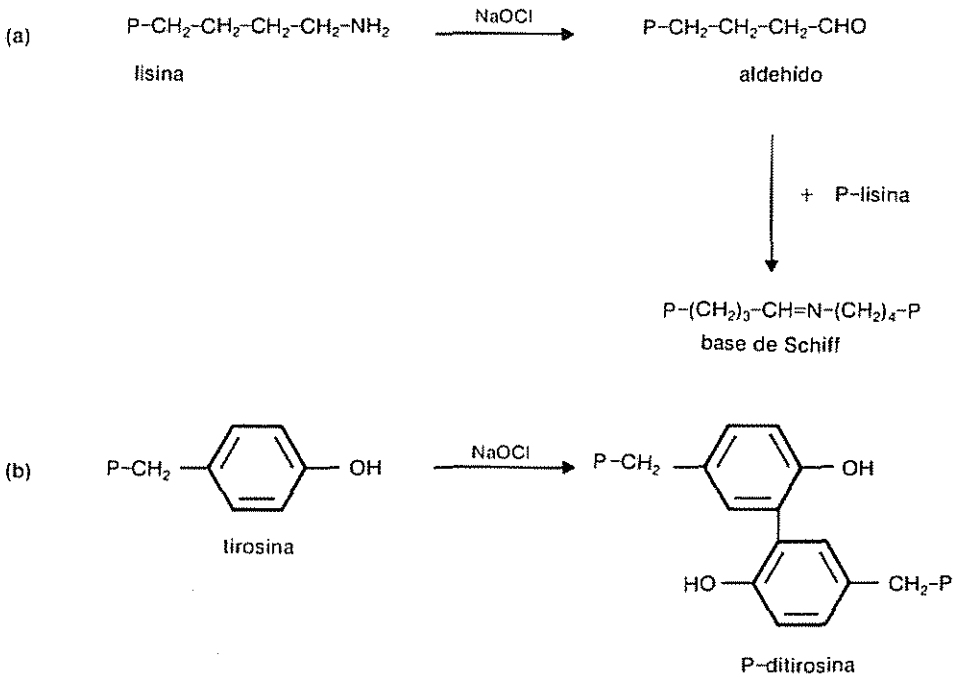


Figura 3.26 Dos posibles mecanismos de entrecruzamiento de proteínas con el uso de hipoclorito de sodio; P representa la proteína.

### 3.9 PROTEÍNAS DE ALGUNOS ALIMENTOS

A continuación se describen brevemente las características más importantes de las proteínas de algunos alimentos.

#### 3.9.1 PROTEÍNAS DEL HUEVO

El huevo de gallina está constituido por 10.5% de cáscara, 58.5% de albumen o clara y 31.0% de yema; los sólidos de su parte comestible, es decir albumen más yema, están integrados básicamente por proteínas y lípidos, y entre ambos suman aproximadamente 95% de la materia seca.<sup>148</sup> A continuación se exponen algunas generalidades de sus fracciones proteínicas más importantes.

La clara contiene más de 13 polipéptidos con características de glucoproteínas que integran una estructura bien organizada, gelatinosa y espesa y que representan 10.9% de esta fracción del huevo (véase el cuadro 3.22); además de su alto valor nutritivo, muchos de estos polímeros presentan actividades biológicas cuya finalidad es proteger el embrión (cuando el huevo está fecundado), ya que actúan como enzimas, inhibidores, anticuerpos, etc., evitando que los microorganismos se desarrollen (véase el cuadro 3.23). En el cuadro 3.24 se muestra la concentración, el peso molecular y el punto isoeléctrico de las principales fracciones proteínicas que la componen.

CUADRO 3.22 *Composición global del huevo (excluyendo la cáscara)*

Componente	Huevo entero (%)	Yema (%)	Clara (%)
Agua	74.0	49.0	87.8
Proteínas	12.9	16.0	10.9
Hidratos de carbono	0.4	0.6	0.2
Lípidos	11.5	30.6	0.2
Cenizas	0.7	2.0	0.3

De todas éstas, la ovoalbúmina, que es la más abundante, se clasifica como fosfogluco-proteína por contener hidratos de carbono y fósforo que esterifican a las serinas; de acuerdo con el contenido de estos dos constituyentes, se separa en tres fracciones: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub>. Una de sus principales características es que tiene cuatro grupos sulfhidrilo que la hacen muy reactiva y fácilmente desnaturalizable;<sup>111</sup> además, durante el almacenamiento, por un mecanismo de intercambio de disulfuros y sulfhidrilos se convierte en una forma más estable, la S-ovoalbúmina, a la que se le atribuyen las reacciones de hipersensibilidad que presentan algunas personas después de consumir huevos.<sup>61</sup>

En orden de importancia, la conalbúmina, también llamada ovotransferrina, es la segunda proteína del albumen; contiene manosa y glucosamina, es abundante en enlaces disulfuro (13 por molécula) y presenta la característica de ligar o quelar el hierro y otros iones metálicos, como aluminio, cobre y cinc; se considera que esta acción secuestradora inhibe el crecimiento de microorganismos que requieren de dichos elementos para su desarrollo.



El ovomucoide tiene un elevado porcentaje de hidratos de carbono (hexosaminas, 14%; hexosas, 7%; ácido siálico, 0.7%) que llega a representar hasta 25% de la proteína; contiene ocho enlaces disulfuro por molécula, pero no tiene triptofano o tirosina; es estable al calor y tiene la capacidad de inhibir la tripsina.

Por su parte, la ovomucina presenta aproximadamente 30% de los mismos hidratos de carbono que se encuentran en el ovomucoide y ésta, junto con la lisozima, le da al albumen las características espesas y gelatinosas; sin embargo, en el almacenamiento la relación de estos dos polipéptidos sufre alteraciones que se reflejan en una disminución de la viscosidad. La ovomucina es responsable en gran medida de las propiedades funcionales de la clara, como es la capacidad de espumado, y se considera que tiene una actividad biológica contra varios virus.

La lisozima es una enzima con estructura de glucoproteína que corresponde a la *N*-acetilmuramida-glucana-hidrolasa, también conocida como muramidasa y clasificada como EC 3.2.1.17. Es una de las pocas proteínas con un punto isoelectrico en el lado alcalino debido a su elevado contenido de aminoácidos básicos. Contiene 129 aminoáci-

CUADRO 3.23 Clasificación de las proteínas del albumen

Albumen	Proteínas sin actividad biológica	Ovoalbúmina (nativa y <i>S</i> -ovoalbúmina)		
		Globulinas	<ul style="list-style-type: none"> <li>G<sub>2</sub></li> <li>G<sub>3</sub></li> <li>Macroglobulina</li> </ul>	
	Proteínas con actividad biológica	Enzimática	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lisozima</li> <li>Glucosidasas</li> <li>Catalasas</li> <li>Peptidasas</li> <li>Esterasas</li> </ul>	
		No enzimática	Quelantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conalbúmina</li> <li>Flavoproteína</li> <li>Avidina</li> </ul>
			Inhibidores	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ovomucoide</li> <li>Ovoinhibidor</li> <li>Ovomucina</li> <li>Inhibidor de papaina y ficina</li> </ul>
	Otros	Ovoglicoproteína		

dos que desarrollan estructuras primarias como la que aparece en la figura 3.10, y existen cuatro enlaces disulfuro intramoleculares que le dan estabilidad a la molécula. Actúa como antibiótico pues causa la lisis o ruptura de las células de bacterias Gram positivas (estafilococos y estreptococos) y de algunas negativas; esta función la desarrolla al hidrolizar el enlace  $\beta(1,4)$  entre el ácido *N*-acetil-murámico y la 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa de los mucopolisacáridos de la pared celular.

CUADRO 3.24 Proteínas del albumen de huevo

Fracción	% Albumen (base seca)	Punto isoeléctrico	pm
Ovoalbúmina	54.0	4.6	44 500
Conalbúmina	13.0	6.1	76 000
Ovomucoide	11.0	4.1	28 000
Ovomucina	3.5	4.7	
Lisóxima (globulina G <sub>1</sub> )	3.4	10.7	14 300
Globulina G <sub>2</sub>	4.0	5.5	30 000
Globulina G <sub>3</sub>	4.0	4.8	
Ovoinhibidor	1.5	5.1	49 000
Ovogluco proteína	1.0	3.9	24 400
Ovo flavo proteína	0.8	4.0	32 000
Ovomacroglobulina	0.5	4.5	830 000
Avidina	0.05	10.0	68 300

Además de las anteriores, existen otras proteínas en menor concentración, como las globulinas G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub>, que son glucoproteínas cuya función biológica se desconoce y que tienen la característica de ser buenos agentes espumantes. El ovoinhibidor evita la acción de diversas enzimas proteolíticas, principalmente las que tienen un grupo serina en su centro activo; su papel funcional en el albumen no se conoce. La ovoflavoproteína es una glucoproteína con ocho grupos disulfuro por molécula, que tiene la particularidad de unirse fuertemente a la riboflavina, pero el complejo se disocia durante el calentamiento. La ovomacroglobulina, de muy alto peso molecular, 760 000-900 000, contiene hidratos de carbono y contribuye a las propiedades de espumado del albumen; se desconoce su actividad biológica. Finalmente, la avidina es un tetrámero con un punto isoeléctrico en el lado alcalino; presenta la capacidad de ligar una molécula de biotina por cada subunidad o monómero, mediante uniones no covalentes, lo que le confiere una mayor estabilidad a la desnaturalización; el complejo se disocia durante los tratamientos térmicos comunes que recibe el huevo cuando se va a consumir.

Una característica muy peculiar de las proteínas de la clara de huevo es su gran sensibilidad a los diversos factores que promueven la desnaturalización, así como su capacidad para asociarse y formar geles con distintas propiedades reológicas.<sup>27,57,77,111,112</sup> Se ha comprobado que cada una de estas fracciones presenta una determinada susceptibilidad al pH y a los tratamientos térmicos; a medida que se aumenta la acidez, la ovotransferrina, la ovomacroglobulina, la ovoalbúmina y las globulinas se vuelven más inestables a las altas temperaturas, pero no el ovomucoide y el ovoinhibidor.<sup>153</sup>

Los fenómenos de la agregación y la coagulación de estas proteínas se han estudiado mucho<sup>153,161</sup> y se ha comprobado que el pH, la temperatura y las sales influyen en este proceso;<sup>41,56</sup> se ha encontrado también que la rigidez de los geles es mayor cuando se producen a temperaturas de 85 °C, pH 9.0 y una concentración de cloruro de sodio de 0.08M.<sup>62</sup>

Las proteínas de la clara se emplean por sus propiedades funcionales, entre las que destaca la formación de espumas; en este proceso, los polipéptidos se desnaturalizan y forman la interfase aire/líquido estable propia de este estado de dispersión. La ovoalbúmina es la responsable de la cantidad de espuma producida, mientras que la ovomucina actúa

como agente estabilizador de la misma; ambas fracciones pierden estas características cuando se contaminan con los lípidos de la yema. Los daños térmicos a las proteínas ocasionan una reducción del espumado, sobre todo si se calientan a temperaturas superiores a 60 °C, pero la adición de ciertas sales y de sacarosa ejerce un efecto protector. Antes de la deshidratación de la clara se lleva a cabo un tratamiento con la glucosa oxidasa para eliminar la glucosa que propicia las reacciones de Maillard.

En los últimos años se han propuesto técnicas de modificación química de las proteínas de la clara para mejorar sus propiedades funcionales, con el fin de que se puedan usar más en la elaboración de los alimentos.<sup>8, 94, 105</sup>

Por otra parte, las proteínas de la yema carecen de una actividad biológica comprobada y sirven fundamentalmente como fuente de nitrógeno para el embrión. Al centrifugar la yema se producen dos fracciones: el sobrenadante (llamado plasma) y los gránulos que sedimentan; ambas contienen diversos polipéptidos.

El plasma consiste básicamente en las proteínas llamadas livetinas y las lipoproteínas de baja densidad; las primeras están formadas por tres componentes:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ; las segundas contienen hasta 89% de lípidos consistentes en fosfolípidos y lípidos neutros. Los gránulos tienen a su vez tres fracciones proteínicas, que reciben los nombres de lipovitelinas  $\alpha$  y  $\beta$ , fosvitina y lipoproteínas de baja densidad.

### 3.9.2 PROTEÍNAS DE LA CARNE

De la materia seca de los músculos de los distintos animales (porcinos, vacunos, ovinos, etc.), la fracción proteínica es la más abundante ya que llega a representar 70% del total (véase cuadro 3.25); por su función biológica y su solubilidad, estos polímeros se han clasificado en tres grandes grupos: proteínas contráctiles o miofibrilares, proteínas sarcoplásmicas o solubles y proteínas del estroma o insolubles.

En el cuadro 3.26 se muestran las concentraciones de estas proteínas.

CUADRO 3.25 *Análisis químico aproximado de la mayoría de las carnes*

Componentes	%
Agua	70
Proteínas	20
Grasa	6
Sustancias nitrogenadas no proteínicas	1.5
Hidratos de carbono y sustancias no nitrogenadas	1.5
Sales inorgánicas	0.7

Proteínas contráctiles o miofibrilares. Son las que conforman estructuralmente el tejido muscular y, además, las que transforman la energía química en mecánica durante la contracción y relajación de los distintos músculos. Es la fracción más abundante ya que equivale a 50% del total de proteínas de la carne; son solubles en soluciones salinas concentradas y sus principales componentes son la miosina, la actina, la tropomiosina, la troponina y la actinina.

La miosina representa un porcentaje alto de las proteínas miofibrilares, tiene una estructura helicoidal con 55% de hélice  $\alpha$ , integrada por dos cadenas fibrosas rígidas semejantes enrolladas entre sí, que terminan en una doble cabeza constituida a su vez por cuatro cadenas polipeptídicas. La molécula en su conjunto mide 1 600 Å de longitud, 20 Å de diámetro, y tiene una cabeza de 50 Å; su peso molecular es de 480 000, es rica en lisina y en ácido glutámico. La cabeza tiene actividad enzimática y posibilidad de interactuar con la actina para producir la actomiosina; hidroliza el ATP en ADP y fosfato inorgánico, con liberación de la energía necesaria para el trabajo mecánico del músculo, en una reacción que se activa por iones calcio, pero que se inhibe por el magnesio. Aproximadamente se unen 400 moléculas de miosina en un arreglo cabeza-cola para producir un filamento grueso que es el responsable directo de las contracciones musculares.

La actina es la segunda proteína miofibrilar de importancia que presenta dos fracciones: la G (actina globular) y la F (actina fibrosa); la primera tiene un pm de 46 000 y consta de 450 aminoácidos aproximadamente; es esférica con un diámetro de 55 Å, presenta 30% de conformación de hélice  $\alpha$  y contiene una molécula de ATP; la actina F se produce por la polimerización de la fracción G en presencia de magnesio y se combina con la miosina para formar la actomiosina.

El complejo de actomiosina se disocia en presencia de ATP y de iones magnesio, tiene una mayor actividad enzimática para hidrolizar el ATP, que se favorece por la presencia de Ca y Mg; esta molécula está directamente relacionada con el fenómeno de la contracción y de la relajación muscular.

Proteínas sarcoplásmicas o solubles. Estos polipéptidos también se conocen con el nombre genérico de miogéno, son fundamentalmente globulinas y albúminas pertenecientes a los sistemas que intervienen en el metabolismo celular, como el de la glucólisis, al igual que varias enzimas como las catepsinas y la creatina kinasa y la mioglobina; esta última, por su gran importancia, se revisa con detalle en el capítulo 7. Este grupo de proteínas se caracteriza por ser buenos agentes emulsionantes y retener una gran cantidad de agua, lo que evita pérdidas de humedad durante el proceso de cocción de los distintos productos cárnicos; además, tienen la capacidad de coagular y formar geles cuya textura es muy deseable en diversos alimentos.

→ Proteínas del estroma o insolubles. Éste es un grupo muy abundante de polipéptidos; conforman el tejido conectivo fuerte de los tendones, la piel, el hueso y las capas más rígidas que envuelven y soportan los músculos, como el endomisio, el perimisio y el epimisio. En conjunto, este grupo de compuestos representa aproximadamente 35% de las proteínas totales de un animal vivo, pero en cuanto a tejido muscular (carne) sólo equivale a 3% (cuadro 3.26).

La colágena que es la más abundante está constituida por diversas fracciones, contiene 33% de glicina, 12% de prolina, 11% de alanina y 10% de hidroxiprolina, es deficiente en aminoácidos indispensables, principalmente lisina y triptofano. Su monómero, llamado tropocolágeno, es una molécula de forma cilíndrica de 2 800 Å de largo y 15 Å de diámetro, integrada por tres cadenas polipeptídicas de pm 100 000 cada una, que se enrollan a lo largo de un eje para producir una triple hélice; las tres proteínas se enlazan entre sí a través de muchas uniones intermoleculares cruzadas que le confieren gran rigidez a la estructura y solubilidad muy baja; a su vez, la interacción de las moléculas de tropocolágeno produce fibras que dan origen a la colágena propiamente dicha.

La colágena insoluble es factor definitivo de la dureza de la carne. Cuando se hidroliza se produce el ablandamiento de este producto, muy deseable para su consumo. Para este efecto, se han usado diversas enzimas proteolíticas, como la bromelina, la ficina y la papaina (capítulo 5), de las cuales la última es la más comercial y la más barata; sin

embargo, como su acción se ejerce básicamente sobre las proteínas miofibrilares actina y miosina, una actividad intensa puede provocar cambios indeseables. Existen enzimas de las colagenasas provenientes de microorganismos como *Clostridium histolyticum*, que tienen un potencial para el ablandamiento ya que actúan sobre la colágena<sup>16</sup>

CUADRO 3.26 Distribución de las proteínas en el tejido muscular

	Base húmeda (%)	Base seca (%)
<b>Contráctiles o miofibrilares</b>		
Miosina	5.0	25.0
Actina	2.5	12.5
Tropomiosina	0.8	4.0
Troponina	0.8	4.0
Actinina	0.3	1.5
Otras*	0.6	3.0
Total	10.0	50.0
<b>Sarcoplásmicas o solubles</b>		
Enzimas	6.0	30.0
Mioglobina	0.6	3.0
Otras	0.4	2.0
Total	7.0	35.0
<b>Proteínas del estroma o insolubles</b>		
Colágena	1.5	7.5
Élastina	0.1	0.5
Otras	1.4	7.0
Total	3.0	15.0

\* Tropomiosina, conectinina, actinina, desmina, etc.

La suavidad de la carne es una sensación que se debe básicamente a diferentes factores físicos y bioquímicos de las proteínas miofibrilares (del tejido muscular) y la colágena (del tejido conectivo). Los tratamientos térmicos afectan de manera distinta cada una de estas fracciones, ya que, por ejemplo, cuando la penetración de calor es lenta, se provoca más granulación y coagulación de las proteínas miofibrilares y menos ruptura de las fibras rígidas.

### 3.9.3 GELATINA ✓

Es una de las proteínas de origen animal más ampliamente empleadas como ingrediente en la elaboración de un gran número de productos, incluyendo muchos que no son alimentos. Se obtiene a partir de la colágena del tejido conectivo, principalmente de la piel y del hueso de los animales, una vez que se ha eliminado todo el material contaminante.

El lavado de la materia prima se puede efectuar con soluciones ácidas o alcalinas, para después someterla a una cocción en agua a una temperatura menor de 80 °C y a pH ácido o

básico; en esta etapa ocurre una alteración de la triple hélice de la colágena en la que se rompen enlaces intermoleculares e intramoleculares y se producen cadenas menos estructuradas, que corresponden propiamente a la gelatina. Cuando la colágena se calienta en exceso, más allá de la temperatura óptima, se obtiene un producto amorfo, sin ninguna ordenación, que se usa como pegamento y que comúnmente se llama cola.

Las condiciones de procesamiento influyen decididamente en las características de la gelatina; en general, se persigue tener cadenas de alto peso molecular que faciliten la gelificación. La formación de sus geles termorreversibles se afecta con el pH, la fuerza iónica, la concentración, el punto isoeléctrico de la gelatina, etc.;<sup>49,143</sup> por su naturaleza química, esta proteína está sujeta a reacciones de deterioro, como la hidrólisis, por acción de ácidos, enzimas y microorganismos, que pueden destruir la estructura tridimensional que conforma el gel.

La carne que se somete a un tratamiento térmico en el hogar sufre una transformación de colágena en gelatina, misma que se observa fácilmente cuando el producto se enfría.

### 3.9.4 PROTEÍNAS DEL TRIGO

Este cereal se usa fundamentalmente en la fabricación de los distintos derivados de la panificación, ya que presenta la particularidad de que durante su fermentación se produce un esponjamiento; característica que sólo el centeno comparte parcialmente con él, ya que los demás cereales (avena, sorgo, cebada, maíz, arroz y mijo), no la tienen. Para fabricar el pan se mezcla la harina de trigo con todos los ingredientes necesarios, como agua, azúcar, manteca, sal, levadura, etc.; se amasa y se deja reposar para que los azúcares, al fermentar, produzcan el anhídrido carbónico que hace aumentar el volumen, y finalmente se cuece.

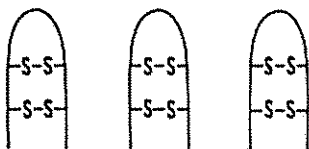
Esta capacidad de esponjamiento se debe principalmente a las proteínas, pero también influyen otros constituyentes como el almidón, los lípidos, etc. La harina contiene de 10 a 12% de proteínas, que al igual que las del maíz, son básicamente glutelinas y prolaminas del citoplasma de las células del endospermo, en donde actúan como componentes estructurales y de reserva de nitrógeno para el crecimiento; en menor proporción existen también otras, como albúminas y globulinas, que representan sólo aproximadamente 15% del total y cuyo peso molecular promedio es de 12 000. La separación de cada una de las fracciones que integran las proteínas del trigo se puede efectuar con base en la solubilidad.

Las glutelinas del trigo reciben el nombre de gluteninas, mientras que las prolaminas, el de gliadinas y ambas suman 85% de la fracción proteínica; éstas, junto con los lípidos y el agua forman el llamado gluten, responsable de las propiedades de cohesividad y de viscoelasticidad de la masa de panificación.

Las gliadinas solubles en etanol al 70% representan 50% del total de las proteínas; son una clase heterogénea de 40-60 polímeros que por electroforesis se han dividido en cuatro grupos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\omega$ ), en una proporción de 15, 30, 30 y 25%, respectivamente. Sus cadenas simples tienen estructuras primarias con diferente composición de aminoácidos y su peso molecular varía de 15 000 a 80 000, con un promedio de 36 000. Su conformación se estabiliza por enlaces disulfuro intramoleculares; al hidratarse forman una masa viscosa extensible, fluida pero poco elástica y son las responsables de la expansión de las masas durante la elaboración del pan. Cuando existe un exceso de gliadinas en relación con las gluteninas, el gluten se vuelve débil, permeable y no retiene el anhídrido carbónico; entonces la masa en lugar de esponjarse se colapsa.

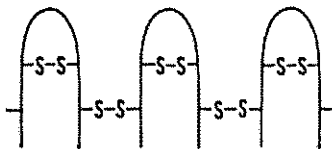
Se han identificado también 15 gluteninas en forma monomérica que tienen pesos moleculares desde 12 000 hasta 135 000 y que se caracterizan por su elevado número de

enlaces disulfuro (aproximadamente 50 por molécula) que le confieren una gran estabilidad y permiten la asociación para formar polímeros de un peso molecular de varios



enlaces disulfuro intramoleculares de la gliadina de trigo

millones. Son insolubles en soluciones salinas neutras y en etanol al 70%, solubles o dispersables en ácidos y en bases débiles; al hidratarse producen una masa muy tenaz, elástica y cohesiva. Para elaborar el pan, estas proteínas deben estar en una proporción adecuada ya que en exceso el gluten presenta tanta cohesividad que inhibe la expansión de la masa y provoca una reducción del volumen final.



enlaces disulfuro intra e intermoleculares de la glutenina de trigo

El gluten en su conjunto tiene una composición de aminoácidos de aproximadamente 6% ionizables, 45% polares y 49% apolares; se caracteriza por su elevado contenido de prolina y de glutamina (14 y 37%, respectivamente, del total de aminoácidos); la alta proporción de este iminoácido hace que los polipéptidos carezcan de una conformación helicoidal, lo que a su vez causa que el grupo amida de la glutamina tenga facilidad de establecer puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. Su baja concentración de aminoácidos ionizables y el alto porcentaje de los hidrófobos hace que sea poco soluble a pH neutro.<sup>152</sup> Contiene además un gran número de residuos de cisteína que le permite producir enlaces disulfuro intra e intermoleculares aun cuando las proteínas del trigo no forman una estructura tridimensional a base de enlaces covalentes.

Durante el amasado, manual o mecánico, las gluteninas y las gliadinas se desnaturalizan y establecen uniones disulfuro, hidrófobas e hidrófilas que hacen que estos polímeros se orienten longitudinalmente; los esfuerzos mecánicos inducen un intercambio de grupos azufrados entre las múltiples cisteínas. El resultado de este proceso es la formación de una red elástica y cohesiva necesaria para el esponjamiento ocasionado por la presión del CO<sub>2</sub>. Dicha red se crea por una interacción de las gliadinas y las gluteninas y se estabiliza más por medio de un gran número de puentes de hidrógeno por parte de la glutenina, y de uniones hidrófobas y enlaces disulfuro intra e intermoleculares.<sup>153, 154</sup>

La tenacidad de las harinas se debe a la composición del gluten, las conocidas como fuertes producen masas cohesivas, que requieren tiempos de mezclado largos, y las llamadas débiles, que no desarrollan una estructura adecuada y colapsan al amasarse. Es

práctica común el empleo de agentes oxidantes y reductores para regular la cantidad de los enlaces disulfuro cruzados que son parcialmente responsables de las propiedades reológicas de la masa; los agentes oxidantes que más se emplean son los peróxidos, los bromatos, los persulfatos y el ácido dehidroascórbico y entre los reductores destacan los sulfitos, la cisteína, el glutatión o cualquier otro compuesto que tenga grupos sulfhidrilo libres, como la  $\beta$ -lactoglobulina de la leche (Fig. 3.27).

En los últimos años se ha tratado de utilizar el suero de la leche como fuente complementaria de proteínas en la elaboración de distintos alimentos; cuando se adiciona al gluten la  $\beta$ -lactoglobulina, principal proteína del suero, causa una reducción en el

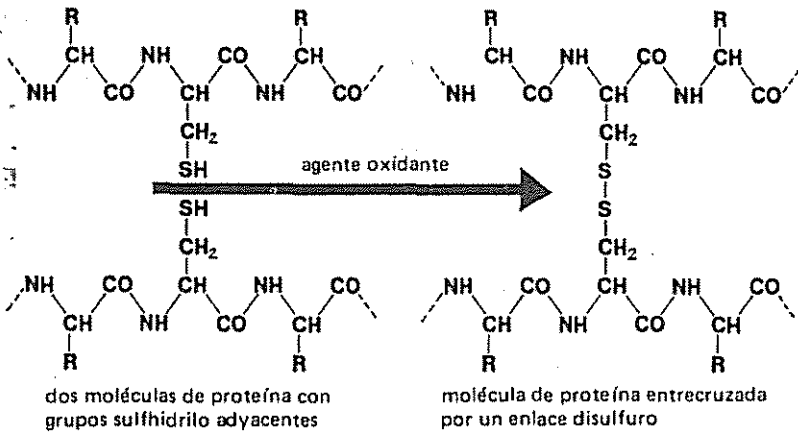


Figura 3.27 Acción de agentes oxidantes sobre la harina en la formación de enlaces disulfuro intermoleculares entre proteínas adyacentes.

volumen final del pan debido a que sus grupos sulfhidrilo, fuertemente reductores, reaccionan y rompen los enlaces disulfuro de las gluteninas y de las gliadinas. El suero se emplea en la manufactura del pan después de haberlo sometido a un tratamiento térmico para desnaturalizar sus proteínas.

Por su parte, las albúminas y las globulinas del trigo desempeñan un papel importante en la formación de la costra del pan debido a que favorecen las reacciones de oscurecimiento no enzimático responsables del color y el aroma típicos de estos productos. Cabe indicar que tanto las gliadinas como las gluteninas contienen una cantidad muy baja de lisina, ya que 85% de este aminoácido se localiza en las albúminas y las globulinas.

En los últimos años se han realizado muchas investigaciones respecto del efecto tóxico que causa en el hombre el consumo de las proteínas del trigo; esta anomalía, conocida, como enteropatía por gluten o enfermedad celiaca, se caracteriza porque produce una mala absorción intestinal que trae consigo diversos problemas nutricionales. Parece ser que es la gliadina la fracción que provoca atrofia de las vellosidades del intestino delgado, lo que provoca que algunos nutrientes (vg. vitaminas), no se absorban adecuadamente y que se presente desnutrición y avitaminosis. Este problema es hereditario.



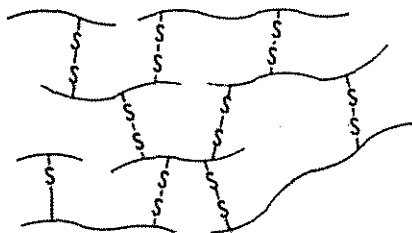
## 3.9.5 PROTEÍNAS DEL MAÍZ

El maíz representa en muchos países, como México, el principal alimento para gran parte de la población, sobre todo la de escasos recursos económicos; se consume en formas muy variadas, tales como tortillas, tamales, atole, pinole, etc. Al igual que otros cereales, éste es rico en hidratos de carbono, pero deficiente en proteínas, tanto en calidad como en cantidad (cuadro 3.27). Se puede lograr la extracción de sus fracciones proteínicas con el

CUADRO 3.27 Cambios de composición en el maíz durante la nixtamalización

	Sin tratar	Nixtamalizado
Proteína (%)	11.0	10.6
Fibra cruda (%)	2.3	2.0
Extracto etéreo (%)	5.1	4.5
Cenizas (%)	1.7	2.3
Calcio (mg/kg)	76	1 230

procedimiento indicado en la figura 3.5, por medio del cual se separan las albúminas, las globulinas, las prolaminas y las glutelinas, cuya distribución se muestra en el cuadro 3.4; se observa que el maíz contiene un porcentaje muy elevado de prolaminas y de glutelinas, polipéptidos que generalmente tienen estructuras secundaria y terciaria muy rígidas por su alto contenido de enlaces disulfuro. Del aminoagrama mostrado en el cuadro 3.7 se deduce que el maíz es deficiente en lisina y en triptofano y que la relación de concentraciones de leucina/isoleucina es muy elevada; estos factores, aunados a su estructura terciaria rígida, hacen que su calidad nutricional sea reducida.



estructura tridimensional de la glutelina de maíz

En México, antes de consumirse, se somete a un proceso térmico-alcalino muy fuerte conocido como nixtamalización (palabra del náhuatl, derivada de *nextli* que significa cenizas o cenizas de cal y *tamalli*, masa de maíz). En su forma tradicional (Fig. 3.28), éste consiste en los siguientes pasos:

Primero el maíz se hierve en agua en una proporción de 1:3 (peso:volumen) a la cual se le añade de 1 a 3% de cal, con lo cual se alcanza un pH que varía de 11 a 13. El tiempo de cocimiento, que fluctúa entre 20 y 40 minutos, depende de las variedades de maíz; las de

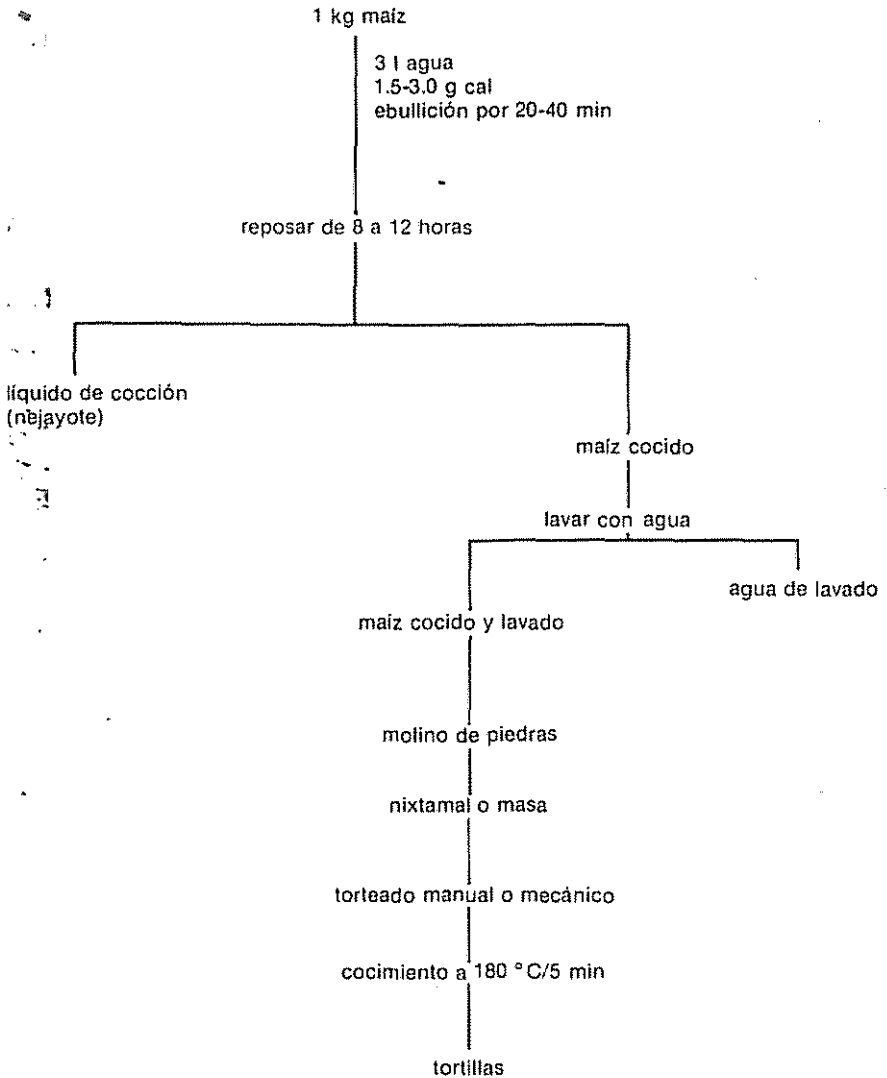


Figura 3.28 Elaboración de tortillas a partir de maíz; las condiciones indicadas varían de acuerdo con el tipo de maíz que se nixtamalice.

endospermo suave requieren menos tiempo que las de endospermo duro; en este sentido, lo que determina la dureza del grano es la relación de concentraciones de amilosa a amilopectina; otro factor que también influye en la intensidad del tratamiento requerido es la composición y el espesor del pericarpio; cuanto más grueso sea éste, más tiempo se necesitará.

Después de este corto tiempo a ebullición, se corta el suministro de calor y se deja reposar de 10 a 14 horas, lapso durante el cual se alcanza la temperatura ambiental. El

agua de cocción, llamada nejayote, se elimina abriendo la correspondiente válvula de la tina de cocción. Después de este paso, el maíz se lava con agua para eliminarle el exceso de calcio, ya que de otra manera la tortilla tendría un sabor alcalino; el agua de lavado tiene un pH de aproximadamente 8.5.

El maíz ya lavado se muele en un molino de piedras en el que, por la fricción, se genera una gran cantidad de energía que incrementa considerablemente la temperatura de la masa que se obtiene. Finalmente, esta masa sirve para preparar un gran número de alimentos, entre los que destaca notablemente la tortilla; para su fabricación, se requiere un cocimiento a 170-190 °C durante 4 a 5 minutos, mismo que se lleva a cabo en planchas metálicas o de barro, calentadas con carbón, leña o gas.

Como se observa, para fabricar la tortilla el maíz se somete a tratamientos muy drásticos, poco comunes en la industria alimentaria; primeramente el térmico-alcalino, seguido del calentamiento en el molino y por último, el de la cocción final en la plancha, todos ellos bastante fuertes. Para ser aceptada, la tortilla debe reunir ciertas características de aroma y de sabor y tener la flexibilidad y la textura adecuadas para poderla doblar y enrollar para comerla como "taco"; estas propiedades sensoriales y mecánico-plásticas dependen de muchos factores entre los que destacan la variedad del maíz, la temperatura, el tiempo de cocción y el pH.

Cuando en lugar de la tradicional cal se utilizan iones monovalentes como álcali (NaOH o KOH), no se obtienen buenos resultados, sobre todo en lo relacionado con las propiedades plásticas de la tortilla; el almidón no contiene grupos ionizables, pero en condiciones fuertemente alcalinas y a temperaturas elevadas (como las de la nixtamalización), puede ocurrir la disociación de los hidroxilos y producir cargas negativas en las moléculas de glucosa; éstas, a su vez, interaccionan mediante los iones divalentes calcio o magnesio y crean una estructura continua; es algo semejante a lo que ocurre en la gelificación de las pectinas de bajo metoxilo (véase el capítulo de hidratos de carbono).

Durante las distintas etapas del proceso de nixtamalización, y debido a los múltiples factores que intervienen en ella, puede ocurrir una gran variedad de reacciones físicas y químicas; ya se han estudiado diversos aspectos, como es la influencia de los tiempos, la concentración de álcali, etc., en los hidratos de carbono, en las proteínas y en algunos otros componentes, así como en las características de la masa, las propiedades de la tortilla, etc.; pero, a pesar de ser un método muy antiguo, poco se conoce sobre las transformaciones que ocurren y queda todavía mucho por investigar.

Sin embargo, ya se conocen algunos de los cambios que trae consigo la nixtamalización: se gelatiniza el almidón, se hidroliza la hemicelulosa del pericarpio y se destruyen algunos aminoácidos y vitaminas; por otra parte, en el nejayote se solubilizan minerales, grasas, vitaminas y algunas proteínas, como las albúminas y las globulinas. Por otra parte, desde el punto de vista benéfico, este proceso provoca una mejora en la calidad nutritiva del maíz, debido a las siguientes transformaciones: la biodisponibilidad de la lisina de la glutelina se incrementa considerablemente, así como la del triptófano (véase la sección 3.6 de este capítulo); lo mismo ocurre con la niacina, que originalmente se encuentra en la forma biológicamente indisponible de niacinógeno (véase el capítulo de vitaminas); la destrucción de leucina hace que la relación de este aminoácido con la isoleucina mejore considerablemente y se incremente el aprovechamiento de ambos; la gelatinización del almidón propicia que éste sea utilizado por el organismo humano.

A este respecto, algunos autores consideran que fue precisamente la nixtamalización del maíz lo que hizo que florecieran las culturas precolombinas. En otros pueblos como por ejemplo Egipto, donde lo consumen cocido sin adición de álcalis se ha visto que se desarrolla la pelagra, enfermedad mortal causada por la deficiencia de niacina; en cambio,

los maíces preparados por este método no la provocan ya que la niacina se hace disponible, así como el triptofano (precursor de esta vitamina), además de que se corrige la relación desequilibrada de leucina/isoleucina.

En resumen, a pesar de que el maíz nixtamalizado pierde algo de proteína, fibra, grasa y vitamina, su calidad nutritiva es mayor que la de la materia prima. Cabe subrayar que gracias a este proceso, un amplio sector de la población mexicana satisface sus necesidades diarias de calcio; aproximadamente 40% del utilizado en la nixtamalización se retiene en el grano y en sus derivados.

Es probable que debido a las condiciones térmico-alcálicas tan drásticas a que se somete el maíz se favorezcan otras reacciones como las de racemización de aminoácidos, la síntesis de enlaces isopeptídicos y la formación de lisinoalanina, como ya se discutió en secciones anteriores; sin embargo, cabe indicar que la producción de lisinoalanina es mucho más fácil con álcalis de cationes monovalentes que con divalentes, puesto que con calcio no se lleva a cabo tan fácilmente como con hidróxido de sodio. Como se indicó más arriba, todavía queda mucho por estudiar, ya que la información que existe es escasa y en ocasiones contradictoria.

Aun cuando la mixtamalización mejora la calidad nutritiva del maíz, éste todavía es un producto pobre, deficiente en lisina, pero rico en metionina; por otra parte, como en México también es costumbre consumir el frijol (*Phaseolus vulgaris*) que es deficiente en metionina, pero rico en lisina, la mezcla de estos dos productos se complementa muy adecuadamente, de tal forma que con el consumo de ambos en una proporción de 50% cada uno se obtienen los mejores resultados (Fig. 3.29).

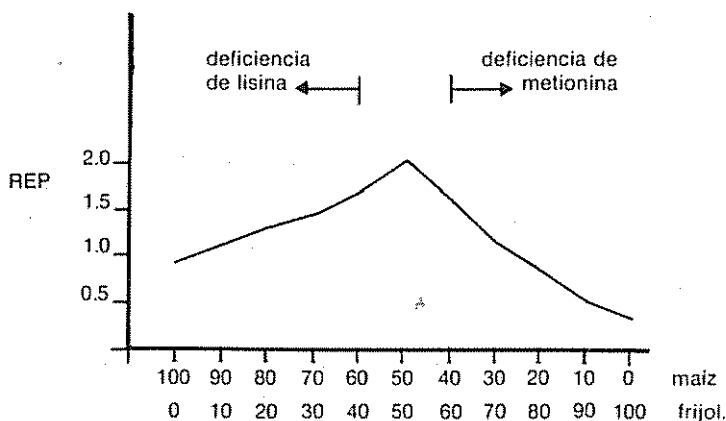


Figura 3.29 Valores de la relación de eficiencia proteínica (REP) de diferentes mezclas de maíz y de frijol.

### 3.9.6 OTRAS PROTEÍNAS

Debido a la creciente demanda mundial de proteínas, en los últimos años se han desarrollado muchas tecnologías encaminadas a producirlas en abundancia y a un bajo costo; para este fin, se ha recurrido a distintas fuentes que tradicionalmente no se han empleado para el consumo humano, pero que tienen un gran potencial para este fin. Entre éstas destacan

la soya (aun cuando en el Oriente es un alimento tradicional), el pescado y algunos granos, además de otras menos difundidas, o que están en desarrollo, como son la llamada proteína unicelular y a las proteínas provenientes de las hojas.

La soya ha adquirido mucha importancia en los últimos años en el hemisferio occidental; sin embargo, su principal uso en estos países sigue siendo para la extracción del aceite y para la elaboración de balanceados para la alimentación animal. En el capítulo 13 se dan más detalles sobre esta oleaginosa.

Existen muchas especies de peces en los distintos lagos, ríos, mares y océanos que no son aprovechadas para el consumo humano. La captura del camarón va acompañada de un gran número de peces que por su escaso valor comercial se desechan y devuelven al mar; sin embargo, a partir de esta fauna de acompañamiento se pueden fabricar harinas desgrasadas que son adecuadas para mezclarlas con otras harinas y así incrementar la calidad nutritiva del cereal. Se han desarrollado diversas técnicas de modificación de las proteínas del pescado para mejorar sus propiedades funcionales; entre éstas destacan el tratamiento con anhídridos acético y succínico a pH alcalinos, que al reaccionar con los grupos amino nucleófilos producen la correspondiente amida.

Además, los grandes logros que se han alcanzado en la acuicultura abren un panorama muy alentador para la producción masiva de peces encaminada al consumo humano.

En general, el contenido de proteínas de los peces es muy variable; va de 12 a 23% (base húmeda) y están distribuidas como sigue: de 70 a 80% son globulinas, de 10 a 20% son albúminas y de 2 a 4% son queratinas y colágena. Por consiguiente, la cantidad de tejido conectivo es muy baja comparada con la que se encuentra en la carne, razón por la cual el pescado es más fácil de cocinar y de consumir. Debido a su alto contenido de lisina, estas proteínas son muy adecuadas para complementar las dietas a base de maíz, que son muy deficientes en este aminoácido.

Entre los cereales cabe mencionar algunos que actualmente se están "descubriendo", aun cuando son productos que ya se consumían en la época precolombina. La quinúa (*Chenopodium quinoa*) y la canihua (*Chenopodium pallidicalae*) contienen un alto porcentaje de proteína y son típicos de varios países de América del Sur. En esta categoría de alimentos cabe resaltar el amaranto, que según diversas versiones científicas, es originario de México.

Existen múltiples variedades de amaranto, pero la que se da en nuestro país corresponde a la *Amaranthus hypochondriacus*; su consumo data de los aztecas, quienes lo llamaban "huautli", que significa alegría, muy probablemente en alusión a lo colorido de la planta. A la llegada de los españoles, esta semilla perdió mucha importancia pues los conquistadores la asociaban con costumbres paganas y sólo en zonas muy reducidas se continuó su cultivo. Después de tantos siglos, en los últimos años se han "redescubierto" muchas de sus cualidades nutritivas y sus ventajas de cultivo.

La semilla se obtiene de la planta madura, que alcanza más de dos metros de altura a los ocho meses; su composición promedio es de 12 a 16% de proteínas, de 62 a 69% de almidón, de 6 a 7.5% de lípidos, de 2 a 3% de azúcares, de 4 a 7% de fibra y de 3 a 3.5% de cenizas. Una de sus características más sobresalientes es su alto contenido de lisina, que varía de 5 a 6.2 gramos por cada 100 gramos de proteína. Su patrón de aminoácidos y la biodisponibilidad de éstos hace que su relación de eficiencia proteínica sea de 2.1 (2.4 para la caseína), cifra muy superior a la del maíz. Su factor de conversión de nitrógeno a proteína es de 5.85, aun cuando hay autores que proponen otros valores.

Al igual que muchos productos de origen vegetal, el amaranto contiene compuestos indeseables que deben eliminarse para incrementar su calidad nutritiva; entre éstos destacan los inhibidores de proteasas y las saponinas, que se revisarán en el capítulo 13.

El uso más común del amaranto en México es en la elaboración del dulce llamado alegría, que consiste en mezclar las semillas previamente tostadas y "reventadas" (en un comal de barro o en una plancha metálica) con miel o piloncillo; también se ha empleado para fabricar otros productos típicos, como galletas, atoles, pinole, etcétera.

Otra forma de obtener proteínas es mediante la producción masiva de células de microorganismos ricos en estos nutrimentos; se han usado hongos, levaduras y bacterias y al producto resultante se le llama proteína unicelular. Cuando estas células se deshidratan llegan a contener hasta 80% de proteína de buena calidad. Se han sugerido diversos microorganismos, pero sólo algunos son los que tienen viabilidad técnico-económica. Por su importancia destacan hongos tales como *Aspergillus* y *Rhizopus*, y bacterias de las *Pseudomonas*. Como sustrato es factible el empleo de diversos desechos industriales ricos en hidratos de carbono (vg. melazas, suero del queso, etc.), o algunos otros más puros, como el metanol. Sin embargo, hasta la fecha, la proteína unicelular sólo se fabrica para el consumo animal; su uso para la alimentación humana está muy restringido, lo cual se debe, en parte, a que por su alto contenido de ácidos nucleicos que contienen las células, el consumo de estos productos puede provocar problemas (de gota) en el hombre, ya que las purinas se degradan en ácido úrico que se insolubiliza y forma cálculos. Sin embargo, en la actualidad se han desarrollado técnicas que permiten producir microorganismos ricos en proteínas y bajos en dichos ácidos.

Dentro de la proteína unicelular, cabe destacar el alga azul-verde espirulina (*Spirulina maxima*) que crece naturalmente en el Lago de Texcoco, México. Los aztecas ya la consumían antes de la Conquista, y al igual que el amaranto, en los últimos años se le ha dado mucha importancia. Su composición en la forma comercial de deshidratado es de 65% de proteína, 8% de lípidos, 15% de hidratos de carbono, 6% de cenizas y 6% de humedad. Aun cuando es algo deficiente en metionina, tiene una composición de aminoácidos superior a la de algunos cereales como el trigo o el maíz y su valor de relación de eficiencia proteínica es de 2.9 (3.2 para la caseína). Todavía hoy en día su producción es muy restringida; se emplea en la acuicultura, y hay pequeños sectores de la población, los llamados "naturistas", que también la consumen.

Las hojas verdes son la mayor fuente de proteínas en el mundo; sin embargo, a excepción de algunas como la espinaca y la alfalfa, el resto se emplea poco. La calidad nutritiva varía según las distintas fuentes, pero muchas de ellas son deficientes en metionina.

En resumen, existen muchas posibilidades para producir proteínas de buena calidad ya que muchas fuentes todavía no se han explotado; a medida que continúen las investigaciones en este campo, se desarrollarán nuevas tecnologías que permitirán su aplicación a un costo bajo.

### 3.9.7 PROTEÍNAS EDULCORANTES

Con el afán de obtener compuestos edulcorantes naturales que sustituyan a la tradicional sacarosa, se han identificado diversas proteínas que tienen la particularidad de causar la sensación de dulzura; entre ellas se encuentran principalmente las taumatinas, la miralina y la monelina.

Las taumatinas se encuentran en el llamado katemfe, que es la parte gelatinosa que cubre las semillas o los frutos de la planta marantácea africana *Thaumatococcus danjelli*; se han aislado dos fracciones conocidas como I y II, ambas con un peso molecular de 21 000, con 207 aminoácidos, de los cuales muchos son básicos por lo que el punto isoelectrico es de 11.7 o más. Cinco grupos de tripéptidos de su estructura primaria son idénticos a los que se encuentran en la monelina; la molécula es muy soluble en agua y contiene ocho enlaces

disulfuro que le confieren una alta resistencia a la desnaturalización térmica. Su poder edulcorante es de más de 1 600 veces <sup>que</sup> el de la sacarosa y se capta sin dejar resabio o sabores extraños, como los que se perciben con la sacarina; también tiene la característica de reducir hasta 10 veces el umbral de captación de los sabores frutales y de menta. En algunos países europeos ya se emplea este producto como agente edulcorante comercial.

Por otro lado, la miralina o miraculina es una glucoproteína que se extrae de la pulpa de la fruta tropical *Synsepalum dulcificum* con carbonato de sodio a pH 10.5; su peso molecular es de 44 000, en forma pura no tiene sabor dulce, pero después de consumirse transforma la percepción de los compuestos ácidos en muy dulces; esto se debe probablemente a que se une a los receptores de los corpúsculos gustativos y modifica su función. Tiene el inconveniente de que es muy sensible y tiende a la desnaturalización de manera rápida. Actualmente no tiene un uso comercial.

Finalmente, la monelina es un complejo proteínico de peso molecular de aproximadamente 11 000, con un punto isoelectrico de 9.03 y se extrae de la baya menispermácea *Dioscoreophyllum cumminsi*; no contiene histidina ni hidratos de carbono y sus cadenas polipeptídicas A y B, formadas por 44 y 50 aminoácidos, respectivamente, están unidas por enlaces no covalentes. Es soluble en agua, se desnaturaliza a pH extremos y con tratamientos térmicos intensos. Su poder edulcorante es de aproximadamente 2 500 veces <sup>+ que</sup> el de la sacarosa y la sensación de dulzura puede durar hasta 60 minutos. Actualmente no tiene una aplicación comercial.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anderson, G.H., Li, G.S.K., Jones, J.D. y Bender, F. 1975. "Effect of hydrogen peroxide treatment on the nutritional quality of rapeseed flour fed to weanling rats", *J. Nutr.*, 105: 317.
2. Anderson, G.H., Ashley, D.V.M. y Janes, J.D. 1976. "Utilization of L-methionine sulfoxide, L-methionine sulfone and cysteic acid by the weanling rat", *J. Nutr.*, 106: 1108.
3. Anfinsen, C.B. y Scheraga, H.A. 1975. "Experimental and theoretical aspects of protein folding", *Adv. Prot. Chem.*, 29: 205.
4. Annan, W.D. y Manson, W. 1980. "The production of lysinoalanine and related substances during processing of proteins", *Food Chemistry*, 6: 255.
5. Anónimo. 1967. "Soy fibers, a new approach to vegetable protein acceptability", *Nutr. Rev.*, 25: 305.
6. Aoki, H., Taniyama, O. e Inami, M. 1980. "Emulsifying properties of soy protein: Characteristics of 7S and 11S proteins", *J. Food Sci.*, 45: 534.
7. Augustine, M.E. y Baianu, I.C. 1987. "Basic studies of corn proteins for improved solubility and future utilization: A physicochemical approach", *J. Food Sci.*, 52: 649.
8. Ball, H.R., Jr. y Winn, S.E. 1982. "Acylation of egg white proteins with acetic and succinic anhydride", *Poultry Sci.*, 61: 1041.
9. Bijker, P.G., Koolmees, P.A. y van Logtestijn, J.G. 1983. "Tissue composition of mechanically deboned pork", *Meat Sci.*, 9: 257.
10. Bleumink, E. y Young, E. 1968. "Identification of the atopic allergen in cow's milk", *Int. Arch. Allergy*, 34: 521.
11. Buera, M.P., Pollio, M.L., Pilosof, A.M. y Bartholomai, G.B. 1983. "Cinética de la pérdida de solubilidad y de lisina disponible en harinas de porotos tratadas térmicamente", *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 23(2): 262.
12. Buera, M.P., Pilosof, A.M.R. y Bartholomai, G.B. 1984. "Kinetics of trypsin inhibitory activity loss in heated flour from bean, *Phaseolus vulgaris*", *J. Food Sci.*, 49: 124.
13. Bunjapamai, S., Mahoney, R.R. y Fagerson, I.S. 1982. "Determination of D-amino acids in

- some processed foods and effect of racemization on *in vitro* digestibility of casein", *J. Food Sci.*, 47: 1229.
14. Caldironi, H.A. y Ockerman, H.W. 1982. "Incorporation of blood proteins into sausage", *J. Food Sci.*, 47: 405.
  15. Circle, S.J. y Smith, A.K. 1972. "Processing soy flours, protein concentrates and protein isolates", en *Soybeans: Chemistry and Technology*, Ed. A.K. Smith y S.J. Circle, The Avi Publishing, Westport, Conn.
  16. Cronlund, A.L. y Woychik, J.H. 1987. "Solubilization of collagen in restructures beef with collagenases and  $\alpha$ -amylase", *J. Food Sci.*, 52: 857.
  17. Cuq, J.L., Besançon, P., Chartier, L. y Cheftel, F. 1978. "Oxidation of methionine residues of food proteins and nutritional availability of protein bound methionine sulfoxide", *Food Chem.*, 3: 85.
  18. Chang, K.C., Marshall, H.F. y Satterlee, L.D. 1982. "Sulfur amino acid stability, hydrogen peroxide treatment of casein, egg white, and soy isolate", *J. Food Sci.*, 47: 1181.
  19. Chang, K.C., Kendrick, J.G., Marshall, H.F. y Satterlee, L.D. 1985. "Effect of partial methionine oxidation on the nutritional quality of soy isolate and casein", *J. Food Sci.*, 50: 849.
  20. Chapman, D. 1969. "Physical studies of lipid-lipid and lipid-protein interactions", *Lipid*, 4(4): 251.
  21. Cherry, J.P. 1981. *Protein Functionality in Foods*, ACS Symposium Series 147, American Chemical Society, Washington, D.C.
  22. Chou, D.H. y Morr, C.V. 1979. "Protein-water interactions and functional properties", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56: 53A.
  23. Davis, A.B. y Hosney, R.C. 1979. "Grain sorghum condensed tannins. I. Isolation, Estimation, and selective adsorption by starch", *Cereal Chem.*, 56: 310.
  24. De Kanterewicz, R.J., Elizalde, B.E., Pilosof, A.M.R. y Bartholomai, G.B. 1987. "Water-oil absorption index (WOAI): A simple method for predicting the emulsifying capacity of food proteins", *J. Food Sci.*, 52: 1381.
  25. Dench, L., Rivas, N. y Caygill, L. 1981. "Selected functional properties of sesame (*Sesamum indicum* L.) flour and two protein isolates", *J. Sci. Food Agric.*, 32: 557.
  26. De Witt, J.N. 1981. "Structure and functional behavior of whey proteins", *Neth. Milk Dairy J.*, 35: 47.
  27. Ericsson, B., Hegg, P.O. y Martensson, K. 1983. "Protection of ovalbumin against irreversible heat denaturation by a cationic amphiphile at high concentration", *J. Food Technol.*, 18: 11.
  28. Featherston, W.R. y Rogler, J.C. 1975. "Influence of tannins on the utilization of sorghum grain by rats and chicks", *Nutr. Rep. Int.*, 11: 491.
  29. Feeney, R.E., Yamasaki, R.B. y Geoghegan, K.F. 1982. "Chemical modification of proteins: A overview", en *Modification of Proteins: Food, Nutritional and Pharmacological Aspects*, Ed. R.E. Feeney y J.R. Whitaker, Adv. Chem. Series 198, American Chem. Soc., Washington, D.C.
  30. Ferry, J.D. 1948. "Protein gels", *Adv. Protein Chem.*, 4:1.
  31. Finot, P.A. 1983. "Lysinoalanine in food proteins", *Nutr. Abstr. and Rev. Clin. Nutr.* 53(2): 67.
  32. Friedman, M., Zahnley, J.C. y Masters, P.M. 1981. "Relationship between *in vitro* digestibility of casein and its content of lysinoalanine and D-amino acids", *J. Food Sci.*, 46: 127.
  33. Friedman, M. y Masters, P.M. 1982. "Kinetics of racemization of amino acids residues in casein", *J. Food Sci.*, 47: 760.
  34. Friedman, M. 1982. "Lysinoalanine formation in soybean proteins: kinetics and mechanisms", en *Food Protein Deterioration, Mechanism and Functionality*, Ed. J.P. Cherry. Amer. Chemical Soc., Washington, D.C.
  35. Friedman, M., Levin, C.E. y Noma, A.T. 1984. "Factors governing lysinoalanine formation in soy proteins", *J. Food Sci.*, 49: 1282.
  36. Friedman, M., Gumbann, M.R. y Masters, P.M. 1984. "Protein alkali reactions: Chemistry, toxicology, and nutritional consequences", en *Nutritional and Toxicological Aspects of Food Safety*, Ed. M. Friedman, Plenum Press, Nueva York.
  37. Fujimaki, M. 1972. "Studies on roasting changes of proteins. Part I. Changes of casein and lysozyme during roasting", *Agr. Biol. Chem.*, 36: 416.



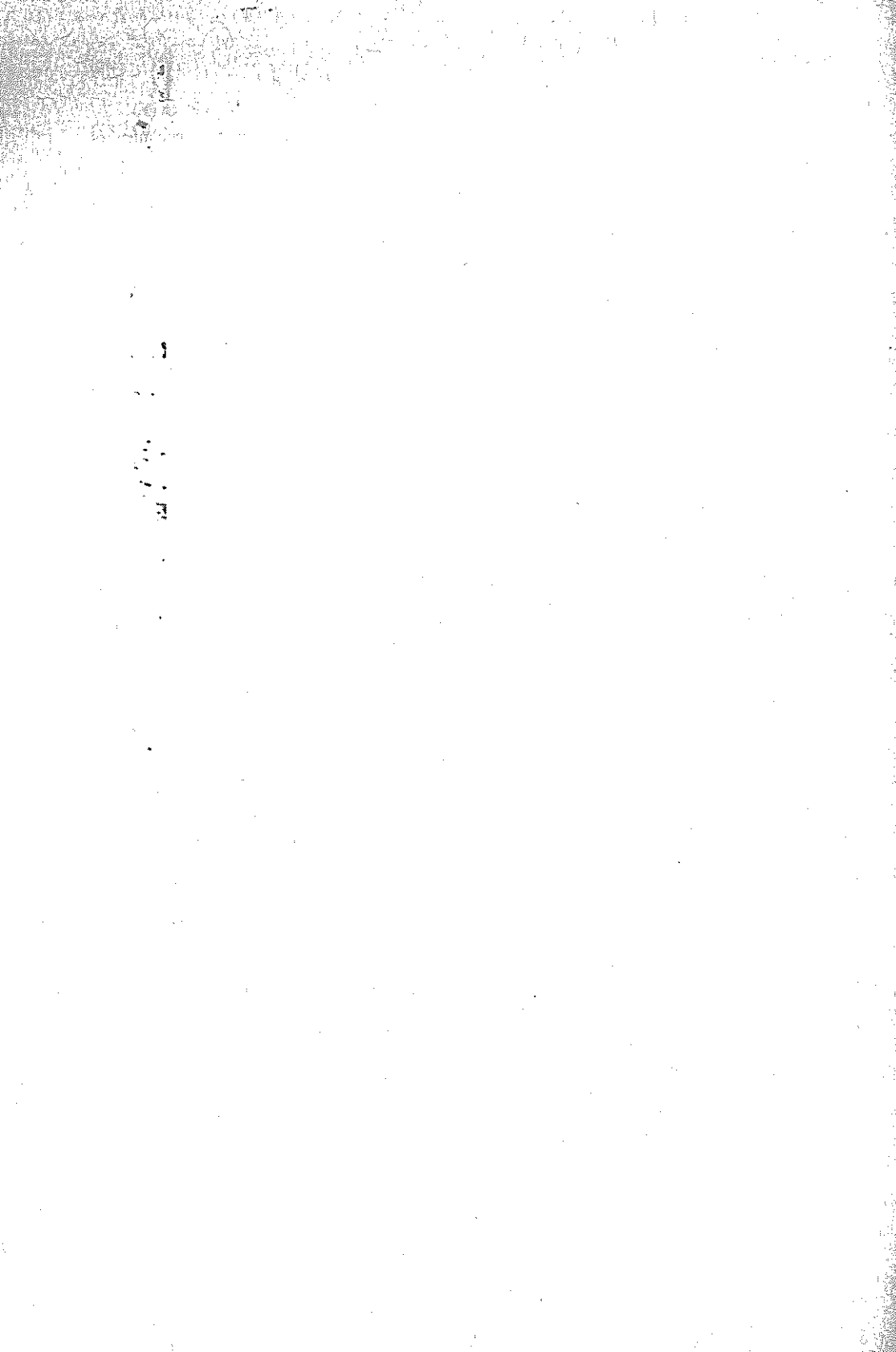
38. Fukushima, D. 1969. "Denaturation of soybean proteins by organic solvents", *Cereal Chem.*, 46: 156.
39. Gagne, C.M. y Acton, J.C. 1983. "Fiber constituents and fibrous food residue effects on the *in vitro* enzymatic digestion of protein", *J. Food Sci.*, 48: 734.
40. German, J., O'Neil, T. y Kinsella, J. 1985. "Film foaming and forming behavior of food proteins", *J. Am. Oil Chem. Sci.*, 62: 1358.
41. Gomes Areas, J.A. 1986. "Hydrophobic and electrostatic interactions on extrusion of protein isolates", *J. Food Sci.*, 51: 1311.
42. Gomes Areas, J.A. 1986. "Effect of lipid-protein interactions on hydration characteristics of defatted offal protein isolates", *J. Food Sci.*, 51: 880.
43. Gossett, P.W., Rizvi, S.S.H. y Baker, R.C. 1984. "Quantitative analysis of gelation in egg protein systems", *Food Technol.*, 38(5): 67.
44. Gregory, J.F., Ink, S.L. y Sartain, D.B. 1986. "Degradation and binding to food proteins of vitamin B-6 compounds during thermal processing", *J. Food Sci.*, 51: 1345.
45. Gulik, K.T. 1969. "Interaction of protein and lipids: structure and polymorphism of protein-lipid-water phases", *Nature*, 223: 1116.
46. Halling, P.J. 1981. "Protein-stabilized foams and emulsions", *CRC Food Sci. Nutr.*, 155: 155.
47. Hansen, P.M.T. 1971. "Reclamation of whey protein with carboxy-methylcellulose", *J. Dairy Sci.*, 54: 830.
48. Haraguchi, T., Abe, K., Arai, S., Homma, S. y Fujimaki, M. 1980. "Lysinoalanine formation in gluten: A conformational effect", *Agric. Biol. Chem.*, 14: 1951.
49. Harrington, W.F. y Von Hippel, P.H. 1961. "The structure of collagen and gelatin", *Adv. Protein Chem.*, 16: 1.
50. Hart, M.R. 1974. "Lye peeling of tomatoes using rotating rubber discs", *Food Technol.*, 28(12): 38.
51. Hasegawa, K., Okamoto, N., Ozawa, H., Kitajima, S. y Takodo, K. 1981. "Limits and sites of lysinoalanine formation in lysozyme,  $\alpha$ -lactalbumina and  $\alpha$ -casein by alkali treatment", *Agric. Biol. Chem.*, 45: 1695.
52. Hayakawa, S. y Nakai, S. 1985. "Relationships of hydrophobicity and net charge to the solubility of milk and soy proteins", *J. Food Sci.*, 50: 486.
53. Hayase, F., Kato, H. y Fujimaki, M. 1975. "Racemization of amino acids residues in proteins and poly (L-amino acids) during roasting", *J. Agr. Food Chem.*, 23: 491.
54. Hayase, F., Kato, H. y Fujimaki, M. 1979. "Racemization of amino acids residues in casein roasted with glucose and/or methyl linoleate", *Agr. Biol. Chem.*, 43(12): 2459.
55. Hayashi, F. y Kameda, I. 1980. "Racemization of amino acids residues during alkali-treatment of protein and its adverse effect on pepsin digestibility", *Agr. Biol. Chem.*, 44(4): 891.
56. Hermansson, A.M. y Lucisano, M. 1982. "Gel characteristics water binding properties of blood plasma gels and methodological aspects on the water binding of gel systems", *J. Food Sci.*, 47: 1955.
57. Hickson, D.W., Dill, C.W., Morgan, R.N., Suter, D.A. y Carpenter, Z.L. 1980. "A comparison of heat-induced gel strengths of bovine plasma and egg albumen proteins", *J. Animal Sci.*, 51: 69.
58. Hidalgo, J. y Hansen, P.M.T. 1971. "Selective precipitation of whey proteins with carboxy-methylcellulose", *J. Dairy Sci.*, 54: 1270.
59. Hildebrandt, G. y Hirst, L. 1985. "Determination of the collagen, elastin and bone content in meat products using television image analysis" *J. Food Sci.*, 50: 568.
60. Hillier, R.M., Lyster, R.L.J. y Cheeseman, G.C. 1980. "Gelation of reconstituted whey powders", *J. Sci. Food Agric.*, 31: 1152.
61. Hoffman, D.R. 1983. "Immunochemical identification of the allergens in egg white", *J. Allergy Clin. Immunol.*, 71: 481.
62. Holt, D.L., Watson, M.A., Dill, C.W., Alford, E.S., Edwards, R.C., Diehl, K.C. y Gardner, F.A. 1984. "Correlation of the rheological behavior of egg albumen to temperature, pH, and NaCl concentration", *J. Food Sci.*, 49: 137.
63. Horiuchi, T. y Fukushima, D. 1978. "Studies on enzyme-modified proteins as foaming agents:

- Effects of structure on foam stability", *Fd. Chem.*, 3: 35.
64. Hurrell, R.F. y Carpenter, K.J. 1977. "Nutritional significance of cross-link formation during food processing", *Adv. Exp. Med. Biol.*, 86B: 225.
  65. Iglesias, H.A. y Chirife, J. 1982. *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press, Nueva York.
  66. Ikura, K., Kometani, T., Yoshikawa, M., Sasaki, R. y Chiba, H. 1980. "Cross-linking of casein components by transglutaminase", *Agric. Biol. Chem.*, 44(7): 1567.
  67. Ikura, K., Kometani, T., Sasaki, R. y Chiba, H. 1980. "Cross-linking of soybean 7S y 11S proteins by transglutaminase", *Agric. Biol. Chem.*, 44(12): 2979.
  68. Ikura, K., Yoshikawa, M., Sasaki, R. y Chiba, H. 1981. "Incorporation of amino acids into food proteins by transglutaminase", *Agric. Biol. Chem.*, 45(11): 2587.
  69. Inda, A.E. y Rha, C. 1981. "Rupture properties of wheat gluten in simple tension: The role of hydrogen bonds", *J. Food Sci.*, 47: 177.
  70. Itôh, H., Kawashima, K. y Chibata, I. 1973. "Rapid microbiological assay of aminoacids", *Agric. Biol. Chem.*, 37: 2227.
  71. Jacobson, S.J. 1974. "Mechanism of cystine racemization in strong acid", *J. Org. Chem.*, 39: 1074.
  72. Johnson, D.W. 1970. "Functional properties of oilseed proteins", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47: 402.
  73. Johnson, E.A. y Brekke, C.J. 1983. "Functional properties of acylated pea protein isolates", *J. Food Sci.*, 48: 722.
  74. Joly, M. 1965. *A Physico-chemical Approach to the Denaturation of Proteins*. Academic Press, Nueva York.
  75. Jones, R.T. 1964. "The structure of proteins", en *Symposium on Foods: Proteins and their Reactions*. Ed. H.W. Schultz y A.F. Anglemeier, The Avi Publishing, Westport, Conn.
  76. Kabirulrah, M. y Wills, R.B.H. 1982. "Functional properties of acetylated and succinylated sunflower protein isolate", *J. Food Technol.*, 17: 235.
  77. Kakalis, L.T. y Regenstein, J.M. 1986. "Effect of pH and salts on the solubility of egg white protein", *J. Food Sci.*, 51: 1445.
  78. Kaltenbach, J.P., Ganote, C.E. y Carone, F.A. 1979. "Renal tubular necrosis induced by compounds structurally related to D-serine", *Exp. and Mol. Pathol.*, 30: 209.
  79. Kanazawa, K., Ashida, H. y Natake, M. 1987. "Autoxidizing process interaction of linoleic acid with casein", *J. Food Sci.*, 52: 475.
  80. Kasarda, D.D., Nimmo, C.K. y Kohler, G.O. 1978. "Proteins and the amino acid composition of wheat fractions", en *Wheat Chemistry and Technology*. Ed. Y. Pomeranz, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minn.
  81. Kato, A. y Nakai, S. 1980. "Hydrophobicity determined by a fluorescence probe method and its correlation with surface properties of proteins" *Biochem. Biophys. Acta*, 624: 13.
  82. Kato, A., Tsutsui, N., Kobayashi, K. y Nakai, S. 1981. "Effects of partial denaturation on surface properties of ovalbumin and lysozyme", *Agr. Biol. Chem.*, 45: 2755.
  83. Kauzmann, W. 1959. "Some factors in the interpretation of protein denaturation", *Adv. Protein Chem.*, 14: 1.
  84. Kinsella, J.E. 1976. "Functional properties of proteins in food: A survey", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 7: 219.
  85. Kinsella, J.E. 1981. "Relationships between structure and functional properties of food proteins", en *Food Proteins*, Ed. P.F. Fox y J.J. Condon, Applied Science Publishers, Londres y Nueva York.
  86. Kinsella, J.E. 1981. "Functional properties of proteins: possible relationships between structure and functions in foams", *Food Chem.*, 7: 273.
  87. Kohnhorst, A.L. y Mangino, M.E. 1985. "Prediction of the strength of whey protein gels based on composition", *J. Food Sci.*, 50: 1403.
  88. Kuntz, I.D. 1971. "Hydration of macromolecules. III. Hydration of polypeptides", *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 514.
  89. Lehninger, A.L. 1975. *Biochemistry*, Worth Publishers, Nueva York.
  90. Liao, S. Y. y Mangino, M.E. 1987. "Characterization of the composition, physicochemical and

- functional properties of acid whey protein concentrates", *J. Food Sci.*, 52: 1033.
91. Li-Chan, E. 1983. "Heat-induced changes in the proteins of whey protein concentrate", *J. Food Sci.*, 48: 47.
  92. Li-Chan, E., Nakai, S. y Wood, D.F. 1985. "Relationship between functional (fat binding, emulsifying) and physicochemical properties of muscle proteins. Effects of heating, freezing, pH and species", *J. Food Sci.*, 50: 1034.
  93. Lo, Y.C., Froning, G.W. y Arnold, R.G. 1983. "The water activity lowering properties of selected humectants in eggs", *Poultry Sci.*, 62: 971.
  94. Ma, C.Y. y Holme, J. 1982. "Effect of chemical modification on some physicochemical properties of heat coagulation of egg albumen", *J. Food Sci.*, 47: 454.
  95. Mangino, M.E., Fritsch, D.A., Liao, S.Y., Fayerman, A.M. y Harper, W.J. 1985. "The binding of n-alkanes as a predictor of whey protein functionality. New Zealand", *J. Dairy Sci. Technol.*, 20: 103.
  96. Masters, P.M. y Friedman, M. 1979. "Racemization of amino acids in alkali-treated food proteins", *J. Agric. Food Chem.*, 27: 507.
  97. Masters, P.M. y Friedman, M. 1980. "Amino acid racemization in alkali-treated food proteins—chemistry, toxicology, and nutritional consequences", en *Chemical Deterioration of Proteins*, Ed. J.R. Whitaker y M. Fijimaki, vol. 123, American Chemical Soc. Symposium Series, Washington, D.C.
  98. Matheis, R. y Whitaker, J.R. 1984. "Modification of proteins by polyphenol oxidase and peroxidase and their products", *J. Food Biochem.*, 8: 137.
  99. Matoba, T., Doi, E. y Yonezawa, D. 1980. "Digestibility of acetylated and succinylated proteins by pepsin-pancreatin and some intracellular peptidases", *Agric. Biol. Chem.*, 44: 2323.
  100. Matoba, T., Yonezawa, D., Nair, B.M. y Kito, M. 1984. "Damage of amino acid residues of proteins after reaction with oxidizing lipids: Estimation by proteolytic enzymes", *J. Food Sci.*, 49: 1082.
  101. Matoba, T., Shiono, T. y Kito, M. 1985. "Cross-linking of  $\alpha_s_1$  casein by sodium hypochlorite", *J. Food Sci.*, 50: 1738.
  102. Maxson, E.D., Rooney, L.W., Lewis, R.W., Clark, L.E. y Johnson, J.W. 1973. "The relationship between tannin content, enzyme inhibition, rat performance, and characteristics of sorghum grain", *Nutr. Rep. Int.*, 8: 146.
  103. Miller, G.A. y Lachance, P.A. 1973. "Proteins: chemistry and nutrition", *Food Prod. Develop.*, 7(12): 23.
  104. Miller, R., Spinell, J. y Babbitt, K. 1983. "Effect of heat and alkali on lysinoalanine formation in fish muscle", *J. Food Sci.*, 48: 296.
  105. Montejano, J.G., Hamann, D.D., Ball, H.R. y Lanier, T.C. 1984. "Thermally induced gelation of native and modified egg white rheological changes during processing; final strengths and microstructures", *J. Food Sci.*, 49: 1249.
  106. Morr, C.V. 1979. "Functionality of whey protein products. N. Zeal.", *J. Dairy Sci. Technol.*, 14: 185.
  107. Morr, C.V., German, B., Kinsella, J.E., Regenstien, J.M., Van Buren, J.P., Kilara, A., Lewis, B.A. y Mangino, M.E. 1985. "A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure", *J. Food Sci.*, 50: 1715.
  108. Motoki, M. y Nio, N. 1983. "Crosslinking between different food proteins by transglutaminase", *J. Food Sci.*, 48: 561.
  109. Nakai, S., Ho, L., Helbig, N., Kato, A. y Tung, M.A. 1980. "Relationship between hydrophobicity and emulsifying properties of some plant proteins", *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 13: 23.
  110. Nakai, S. y Powrie, W.D. 1981. "Modification of proteins for functional and nutritional improvements", en *Cereals: A Renewable Resource*, Ed. Y. Pomeranz y L. Munck. Amer. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, Minn.
  111. Nakamura, R., Sugiyama, H. y Sato, Y. 1978. "Factors contributing to the heat-induced aggregation of ovalbumin", *Agr. Biol. Chem.*, 42: 819.
  112. Nash, A.M. 1971. "Denaturation of soybean proteins by isoelectric precipitation", *Cereal*

- Chem.*, 48: 360.
113. Oh, H.I., Hoff, J.E. y Haff, L.A. 1985. "Immobilized condensed tannins and their interaction with proteins", *J. Food Sci.*, 50: 1652.
  114. Oh, H.I. y Hoff, J.E. 1987. "pH Dependence of complex formation between condensed tannins and proteins", *J. Food Sci.*, 52: 1267.
  115. Passy, N. y Mannheim, C.H. 1982. "Flow properties and water sorption of food powders. II. Egg powders", *Lebensm-Wiss. Technol.*, 15: 222.
  116. Paulis, J.W., Bietz, J.A. y Wall, J.S. 1975. "Corn proteins subunits: molecular weights determined by sodium dodecylsulfate polyacrilamide gel electrophoresis", *Agric. Food Chem.*, 23: 197.
  117. Paulsson, M., Hegg, P.O. y Castberg, H.B. 1986. "Heat-induced gelation of individual whey proteins a dynamic rheological study", *J. Food Sci.*, 51: 87.
  118. Peltonen-Shalaby, R. y Mangino, M.E. 1986. "Compositional factors that affect the emulsifying and foaming properties of whey protein concentrates", *J. Food Sci.*, 51: 91.
  119. Peng, I.C. y Nielsen, S.S. 1986. "Protein-protein interactions between soybean beta-conglycinin (B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>) and myosin", *J. Food Sci.*, 51: 588.
  120. Peterson, R.F. 1971. "Testing for purity in proteins by gel electrophoresis", *J. Agr. Food Chem.*, 19: 595.
  121. Phillips, L.G., Haque, Z. y Kinsella, J.E. 1987. "A method for the measurement of foam formation and stability", *J. Food Sci.*, 52: 1074.
  122. Pilosof, A.M.R., Boquet, R. y Bartholomai, G.B. 1985. "Kinetics of water uptake by food powders", *J. Food Sci.*, 50: 278.
  123. Romero, J. y Ryan, D.S. 1978. "Susceptibility of the major storage proteins of the bean, *Phaseolus vulgaris* L., to *in vitro* enzymatic hydrolysis", *J. Agric. Food Chem.*, 26: 784.
  124. Sato, Y., Hayakawa, S. y Hayakawa, M. 1981. "Preparation of blood globin through carboxymethyl cellulose chromatography", *J. Food Technol.*, 16: 81.
  125. Satterlee, L.D. y Chang, K.C. 1982. "Nutritional quality of deteriorated proteins", en *Food Protein Deterioration: Mechanisms and Functionality*, Ed. J.P. Cherry. ACS Symp. Ser. 206, American Chemical Society, Washington, D.C.
  126. Savoie, L. y Parent, G. 1983. "Susceptibility of protein fractions to lysinoalanine formation", *J. Food Sci.*, 948: 1876.
  127. Screenivasamurthy, V. 1967. "Detoxification of aflatoxin in peanut meal", *J. Assoc. Ofic. Agr. Chem.*, 50: 350.
  128. Scheraga, H.A. 1961. "Denaturation", en *Protein Structure*, Academic Press, Nueva York.
  129. Schmidt, R. 1981. "Gelation and coagulation", en *Protein Functionality in Foods*, ACS Symposium, Ser. 147, Ed. J.P., Cherry. Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.
  130. Shiga, K. y Nakamura, Y. 1987. "Relation between denaturation and some functional properties of soybean protein", *J. Food Sci.*, 52: 681.
  131. Shimada, K. y Matsushita, S. 1980. "Thermal coagulation of egg albumin", *J. Agric. Food Chem.*, 29: 15.
  132. Slump, P. y Schreuder, H.A.W. 1973. "Oxidation of methionine and cystine in foods treated with hydrogen peroxide", *J. Sci. Food Agric.*, 24: 657.
  133. Srinivasan, D. y Kinsella, J.E. 1982. "Effect of ions on protein conformation and functionality", en *Food Protein Deterioration: Mechanisms and Functionality*, Ed. J.P. Cherry, ACS Symp. Ser. 206, American Chemical Society, Washington, D.C.
  134. Sternberg, M., Kim, C.Y. and Schwende, F.J. 1975. "Lysinoalanine: Presence in foods and food ingredients", *Science*, 190: 992.
  135. Stoot, J.A. y Smith, H. 1966. "Microbiological assay of protein quality with *Tetrahymena pyriformis*", *Brit. J. Nutrition*, 20: 663.
  136. Sung, H.Y., Chen, H.J., Liu, T.Y. y Su, J.C. 1983. "Improvement of the functionalities of soy protein isolate through chemical phosphorylation", *J. Food Sci.*, 48: 716.
  137. Taguchi, T., Ishizaka, H., Tanaka, M., Nagashima, Y. y Amano, K. 1987. "Protein-protein interaction of fish myosin fragments", *J. Food Sci.*, 52: 1103.
  138. Takada, N. y Nelson, P. 1983. "Pectin-protein interaction in tomato products", *J. Food Sci.*, 48:

- 1408.
139. Tanford, C. 1868. "Protein denaturation. Part C. Theoretical models for the mechanism of denaturation", *Adv. Protein Chem.*, 23: 121.
140. Tanford, C. 1970. "Protein denaturation", *Adv. Protein Chem.*, 24: 1.
141. Taylor, S.L. 1980. "Food Allergy - The enigma and some potential solutions", *J. Food Protec.*, 43: 300.
142. Thompson, L.U., Tenebaum, A.V. y Hui, H. 1986. "Effect of lectins and the mixing of proteins on rate of protein digestibility", *J. Food Sci.*, 51: 150.
143. Tiemstra, P.J. 1968. "Degradation of gelatin", *Food Technol.*, 22: 1151.
144. Tsutsui, T., Li-Chan, E. y Nakai, S. 1986. "A simple fluorometric method for fat-binding capacity as an index of hydrophobicity of proteins", *J. Food Sci.*, 51: 1268.
145. Turgut, H. y Sink, J.D. 1983. "Factors affecting the emulsifying capacity of bovine muscle and muscle proteins", *J. Food Sci.*, 48: 841.
146. Tybor, P.T., Dill, C.W. y Landmann, W.A. 1975. "Functional properties of proteins isolated from bovine blood by a continuous pilot process", *J. Food Sci.*, 40: 155.
147. Vachon, C., Gauthier, S., Jones, J.D. y Savoie, L. 1982. "Enzymatic digestion method with dialysis to assess protein damage: application to alkali-treated proteins containing lysinoalanine", *Nutr. Res.*, 2: 675.
148. Vadehra, D.V. y Nath, K.R. 1973. "Eggs as a source of protein", *CRC Critical Rev. Food Technol.*, 4: 193.
149. Varunsatian, S., Watanabe, K., Hayakawa, S. y Nakamura, R. 1983. "Effects of  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  y  $Na^{++}$  on heat aggregation of whey protein concentrates", *J. Food Sci.*, 48: 42.
150. Verweij, H., Christianse, K. y Van Stevenick, J. 1982. "Ozone-induced formation of *O-O'*-dityrosine cross-links in proteins", *Biochem. Biophys. Acta.* 701: 180.
151. Voutsinas, L.P., Nakai, S. y Harwalkar, V.R. 1983. "Relationships between protein hydrophobicity and thermal functional properties of food proteins", *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 16: 185.
152. Wall, J.S. y Beckwith, A.C. 1969. "Relationship between structure and rheological properties of gluten proteins", *Cereal Sci. Today.*, 14: 16.
153. Watanabe, K., Matsuda, T. y Nakamura, R. 1985. "Heat-induced aggregation and denaturation of egg white proteins in acid media", *J. Food Sci.*, 50: 507.
154. Wetlaufer, D.B. 1973. "Symposium: Protein interactions in biosynthesis. Protein structure and stability. Conventional wisdom and new perspectives", *J. Food Sci.*, 38, 740.
155. Whitaker, J.R. 1972. *Principles of enzymology for the food science*. Marcel Dekker, Nueva York.
156. Whitaker, J.R. y Feeney, R.E. 1983. "Chemical and physical modification of proteins by the hydroxide ion", *CRC Critical Rev. Food Sci. Nutr.*, 19: 173.
157. Wolf, W.J. 1964. "Denaturation of soybean globulins by aqueous isopropanol", *Cereal Chem.*, 41: 328.
158. Wolf, W.J. y Tamura, T. 1969. "Heat denaturation of soybean 11S protein", *Cereal Chem.*, 46: 331.
159. Wolf, W.J. y Cowan, J.C. 1975. *Soybeans as a Food Source*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
160. Woodard, J.C. y Short, D.D. 1973. "Toxicity of alkali-treated soy protein in rats", *J. Nutr.*, 103: 569.
161. Woodward, S.A. y Cotterill, O.J. 1986. "Texture and microstructure of heat-formed egg white gels", *J. Food Sci.*, 51: 333.
162. Wright, D.J. y Wilding, P. 1984. "Differential scanning calorimetry study of muscle and its proteins: Myosin and its subframents", *J. Sci. Food Agric.*, 35: 357.
163. Zaitou, K., Eto, S. y Ohuyama, Y. 1981. "High performance liquid chromatographic determination of dityrosine in biological samples", *J. Chromato.*, 201: 621.



## 4 LÍPIDOS

- 4.1 INTRODUCCIÓN, 213
- 4.2 CLASIFICACIÓN, 213
- 4.3 ÁCIDOS GRASOS, 214
  - 4.3.1 *Ácidos grasos saturados*, 216
  - 4.3.2 *Ácidos grasos insaturados*, 217
- 4.4 ACILGLICÉRIDOS, 221
  - 4.4.1 *Mono y diacilglicéridos*, 222
  - 4.4.2 *Triacilglicéridos*, 222
- 4.5 POLIMORFISMO, 224
- 4.6 FOSFOGLICÉRIDOS, 227
- 4.7 CERAS, 229
- 4.8 ESTEROLES, 230
- 4.9 ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LAS GRASAS, 231
  - 4.9.1 *Índices*, 231
  - 4.9.2 *Otros análisis*, 232
- 4.10 MANUFACTURA DE GRASAS Y ACEITES, 233
  - 4.10.1 *Desgomado*, 236
  - 4.10.2 *Neutralización*, 236
  - 4.10.3 *Decoloración*, 237
  - 4.10.4 *Desodorización*, 237
  - 4.10.5 *Hibernación*, 238

- 4.11 PROCESOS DE MODIFICACIÓN DE GRASAS Y ACEITES, 238
  - 4.11.1 *Hidrogenación*, 239
  - 4.11.2 *Transesterificación*, 244
  - 4.11.3 *Fraccionamiento*, 247
  
- 4.12 DETERIORO DE LOS LÍPIDOS, 247
  - 4.12.1 *Lipólisis*, 247
  - 4.12.2 *Autoxidación*, 248
  - 4.12.3 *Antioxidantes*, 259
  
- 4.13 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LAS GRASAS, 267
  
- 4.14 DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE OXIDACIÓN, 267
  - 4.14.1 *Evaluación sensorial*, 267
  - 4.14.2 *Índice de peróxido*, 268
  - 4.14.3 *Método del ácido tiobarbitúrico*, 268
  - 4.14.4 *Otros métodos*, 269
  
- 4.15 REVERSIÓN, 269
  
- 4.16 ASPECTOS NUTRICIONALES DE LAS GRASAS PROCESADAS, 270
  
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 274



## 4 LÍPIDOS

### 4.1 INTRODUCCIÓN

La palabra lípido proviene del griego *lipos*, que significa grasa y cuya aplicación no ha sido bien establecida; originalmente, se definía como "una sustancia insoluble en agua, pero soluble en disolventes orgánicos, tales como cloroformo, hexano y éter de petróleo"; bajo esta consideración de solubilidad, hay muchos otros compuestos, como terpenos y carotenoides que también están incluidos. Sin embargo, algunos autores contemplan como lípido sólo aquellas moléculas que son derivados reales o potenciales de los ácidos grasos y sustancias relacionadas, con lo cual se excluyen terpenos, carotenoides y colesterol, pero no los ésteres de este último. Según esta segunda definición, los aceites y las grasas se consideran por antonomasia como lípidos.

A pesar de las discrepancias que existen sobre la naturaleza química de los lípidos, la clasificación con base en la solubilidad es la más vigente. Es un grupo de compuestos generalmente constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno, que integran cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas, aunque en ocasiones también contienen fósforo y nitrógeno.

Los lípidos desempeñan muchas funciones en los tejidos; además de que son una fente energética importante (cada gramo genera 9 kcal), muchos de ellos cumplen una actividad biológica; por ejemplo, unos son parte estructural de las membranas celulares y de los sistemas de transporte de diversos nutrimentos, otros son vitaminas y hormonas, algunos son pigmentos, etc. También actúan como aislantes naturales en el hombre y en los animales ya que, por ser pobres conductores del calor, el tejido adiposo mantiene estable la temperatura del organismo.

Las grasas y los aceites son los principales lípidos que se encuentran en los alimentos contribuyendo a la textura y en general a las propiedades sensoriales del producto. Las principales fuentes son los tejidos animales y las semillas oleaginosas, ya que las frutas y las hortalizas presentan normalmente muy bajas concentraciones, con algunas excepciones como el aguacate, las aceitunas y algunos tipos de nueces.

### 4.2 CLASIFICACIÓN

El número de sustancias consideradas como lípidos es muy grande y la manera de clasificarlas resulta en ocasiones difícil; existen diversos métodos para este fin, cada uno

CUADRO 4.1 *Clasificación de los lípidos*

- 
- A. Lípidos simples. Ésteres de ácidos grasos y alcoholes
    - 1. Grasas y aceites. Ésteres de glicerol con ácidos monocarboxílicos
    - 2. Ceras. Ésteres de alcoholes monohidroxilados y ácidos grasos
  - B. Lípidos compuestos. Lípidos simples conjugados con moléculas no lipídicas
    - 1. Fosfolípidos. Ésteres que contienen ácido fosfórico en lugar de un ácido graso, combinado con una base de nitrógeno
    - 2. Glucolípidos. Compuestos de carbohidratos, ácidos grasos y esfingosinol, llamados también cerebrósidos
    - 3. Lipoproteínas. Compuestos de lípidos y proteínas
  - C. Compuestos asociados
    - 1. Ácidos grasos (derivados de los lípidos simples)
    - 2. Pigmentos
    - 3. Vitaminas liposolubles
    - 4. Esteroles
    - 5. Hidrocarburos
- 

con sus propias ventajas y desventajas, pero todos ellos basados en alguna de las propiedades físicas o químicas que los caracterizan.

El más común es dividirlos en tres grandes grupos en función de su estructura química (véase el cuadro 4.1). Los simples abarcan las grasas y los aceites y por lo tanto resultan ser los más abundantes e importantes para el tecnólogo de alimentos. Los lípidos compuestos son aquellos que están integrados por una parte lipídica y otra que no lo es, unidas covalentemente; destacan los fosfolípidos y los glucolípidos; en ocasiones también se incluyen las lipoproteínas, pero dado que sus integrantes (proteínas y lípidos) se enlazan hidrófoba y electrostáticamente, algunos autores no los consideran en este grupo. Finalmente, los lípidos derivados o asociados son todos aquellos que no se ubican en ninguna de las subdivisiones anteriores; en esta categoría están los ácidos grasos libres, los carotenoides, las vitaminas liposolubles, el colesterol, etcétera.

Otra clasificación es la que toma en cuenta su capacidad para producir jabones: aquellos que los forman se llaman saponificables y los que no, insaponificables; el proceso de saponificación es una reacción de esterificación que se utiliza en muchos de los análisis de lípidos y que consiste en hacerlos reaccionar con hidróxido de potasio para que se generen los ésteres de los ácidos grasos, llamados jabones. Los lípidos saponificables comprenden las grasas, los aceites, las ceras, los fosfolípidos y los fosfátidos, mientras que los insaponificables son básicamente los esteroles, los hidrocarburos, los pigmentos y las prostaglandinas.

Existen otras clasificaciones, como la que los divide en polares y no polares; los polares (ácidos grasos, fosfoglicéridos, esfingolípidos, etc.) se orientan espontáneamente con el grupo polar hacia el agua pues contienen en su molécula una parte hidrófila y otra hidrófoba, y los polares permanecen asociados y no se orientan en la interfase acuosa, como ocurre con los hidrocarburos alifáticos; no se suspenden, no se emulsionan y son insolubles en la fase acuosa.

### 4.3 ÁCIDOS GRASOS

Como se indicó más arriba, las grasas y los aceites constituyen los lípidos más abundantes e importantes en el estudio de los alimentos; ambos grupos están constituidos por

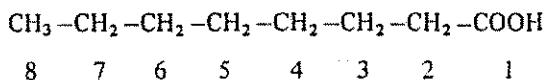
prácticamente 100% de triacilglicéridos, los que a su vez son ésteres de ácidos grasos con glicerol. Consecuentemente, dichos ácidos representan un alto porcentaje de la composición de los triacilglicéridos y de las grasas y los aceites. Las diferencias de estabilidad (vg. tendencia a la oxidación), el comportamiento, la plasticidad, el estado físico, el patrón de cristalización, el índice de yodo, la temperatura de solidificación, etc. de las grasas y los aceites se deben fundamentalmente a la presencia y a la concentración de los ácidos grasos constituyentes.

En muchos casos, estos compuestos también están esterificados de una manera diferente, como parte de algunos pigmentos; el carotenoide luteína de la flor de cempasúchil (*Tagetes erecta*) tiene sus posiciones 3 y 3' llenas con los ácidos palmítico y linolénico, respectivamente; en algunas variedades de chiles (ajís), la capsantina se encuentra como el correspondiente éster laúrico.

Tradicionalmente, los ácidos grasos se definieron como ácidos monocarboxílicos de cadena alifática con número par de átomos de carbono, que podían ser saturados o insaturados; sin embargo, en la medida en que las técnicas de análisis cualitativo y cuantitativo mejoraron, se identificaron muchos otros con estructuras diferentes, tales como ácidos cíclicos, ramificados, hidroxilados, con número non de átomos de carbono, etc., de tal manera que en la actualidad se conocen más de 400 que se localizan en los tejidos animal y vegetal, así como en ciertos microorganismos. Aun cuando son muchos, la mayoría de ellos se encuentran en muy bajas concentraciones, por lo que en realidad no influyen en las características físicas y químicas de los productos que los contienen.

En cuanto a los ácidos grasos que comúnmente se localizan en los alimentos, su número se reduce considerablemente y sólo resaltan por su importancia los que se muestran en los cuadros 4.2 y 4.3; generalmente se encuentran esterificados integrando los triacilglicéridos y cuando se llegan a encontrar en estado libre es porque muy probablemente ocurrió una hidrólisis del enlace éster; la mayoría de éstos son ácidos monocarboxílicos de cadena lineal, con número par de átomos de carbono ya que su metabolismo se lleva a cabo mediante moléculas de carbono pares, como es la acetilcoenzima A.

Su nomenclatura se basa principalmente en el empleo de los nombres comunes, tales como butírico, cáprico, etc. o bien añadiendo la terminación "oico" a la raíz griega que indica el tamaño de la cadena de átomos de carbono; su numeración generalmente comienza a partir del grupo carboxilo cuyo carbono corresponde al número uno:



La composición de ácidos grasos de algunos productos de origen animal varía con diversos factores; por ejemplo, la yema de huevo incrementa su proporción de ácido linoleico en la medida en que la dieta que las aves reciben sea más rica en ácidos poliinsaturados; sin embargo, la concentración del palmítico y del esteárico no cambia con la alimentación. En el caso de la leche ocurre algo similar: se puede incrementar su contenido de ácidos linoleico y linolénico cuando a la vaca se le suministra poliinsaturados protegidos con una proteína; de esta manera atraviesan el rumen sin ser alterados y se incorporan a la síntesis de triacilglicéridos. En los peces se puede llegar a reducir los ácidos grasos altamente insaturados (vg. C 22:6) mediante una dieta pobre, con lo cual se aumenta la estabilidad de los aceites a la oxidación.

Los ácidos grasos se producen industrialmente a partir de diversas fuentes de grasas, y

se utilizan en la elaboración de diversos aditivos para la industria alimentaria. Algunos monoésteres del glicerol presentan una actividad antimicrobiana contra bacterias y ciertas levaduras. Los ácidos de 10 a 18 átomos de carbono se emplean como emulsionantes en forma directa o como sus respectivos ésteres de sorbitana; destacan el palmitato, el oleato y el estearato. Además, las sales de calcio y de magnesio del palmítico y del esteárico se usan como antiaglomerantes en vegetales deshidratados y en otros productos secos porque son insolubles en agua y porque al recubrir las partículas sólidas, repelen el agua y evitan la aglomeración.

CUADRO 4.2 Ácidos grasos saturados

Nombre trivial	Nombre científico	Fórmula	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Butírico	Butanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-5.9	164
Caproico	Hexanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-3.4	206
Caprílico	Octanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16.7	240
Cáprico	Decanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31.6	271
Láurico*	Dodecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44.2	130
Mirístico*	Tetradecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54.4	149
Palmitico*	Hexadecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63.0	167
Estearico*	Octadecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69.4	184
Araquídico	Eicosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	76.0	204
Behénico	Docosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	79.9	—
Lignocérico	Tetracosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	84.2	—
Cerótico	Hexacosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	87.7	—

\* Ácidos grasos saturados más comunes en alimentos.

### 4.3.1 ÁCIDOS GRASOS SATURADOS

Este grupo de compuestos está constituido principalmente por ácidos de cuatro a 24 átomos de carbono; su temperatura o punto de fusión aumenta con el peso molecular o tamaño de la molécula; así, los de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_8$  son líquidos a 25°C, mientras que los de  $\text{C}_{10}$  en adelante son sólidos (cuadro 4.2); su solubilidad en agua es inversamente proporcional al peso molecular. Entre los más comunes está el ácido láurico, que abunda en el aceite de coco, y el palmítico, que se encuentra en los lípidos de la palma (véase el cuadro 4.4); sólo la grasa de la leche (o la mantequilla) contiene ácido butírico y por eso se le da el nombre de grasa butírica; esta característica se emplea para identificar y cuantificar la presencia de grasa láctea en los productos o la adulteración de la misma.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	ác. butírico o butanoico
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	ác. caproico o hexanoico
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	ác. caprílico u octanoico
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	ác. cáprico o decanoico
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	ác. láurico o dodecanoico
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	ác. mirístico o tetradecanoico
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	ác. palmítico o hexadecanoico
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	ác. esteárico u octadecanoico
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	ác. araquídico o eicosanoico

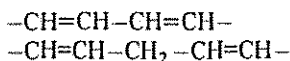
Los de cadena corta (menos de  $C_{10}$ ) contribuyen al aroma y al sabor de los derivados lácteos, pero esto depende de su concentración: cuando es muy alta normalmente se refiere a un problema de rancidez hidrolítica, que en muchos casos es indeseable; cuando es baja, contribuye a las propiedades sensoriales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

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

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

### 4.3.2 ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS

Debido a la presencia de insaturaciones, estos compuestos tienen una gran reactividad química ya que están propensos a transformaciones oxidativas y de isomerización. Son muy abundantes en los aceites vegetales y marinos, su temperatura de fusión disminuye con el aumento de las dobles ligaduras y ésta es siempre menor que la de los saturados para una misma longitud de cadena (cuadro 4.3). Los que contienen sólo una insaturación se llaman monoenoicos o monoinsaturados, y a los de más de una se les denomina polienoicos o poliinsaturados; en el primer caso, la mayoría de ellos presentan la doble ligadura entre los átomos de carbono 9 y 10. Por su parte, en forma natural, los poliinsaturados tienen sus dobles ligaduras como no conjugadas; es decir, están separadas por un grupo metileno, como ocurre con los ácidos linoleico, linolénico y araquidónico; lo contrario a esta distribución es la conjugación, en la que no existe dicho metileno de por medio.



sistema de dobles ligaduras conjugadas  
sistema de dobles ligaduras no conjugadas

Las insaturaciones presentan dos tipos de isomerismo: geométrico, *cis*, *trans*, y posicional, según sea la localización de la doble ligadura en la cadena de átomos de carbono. En estado natural, la mayoría de ellos son *cis*, mientras que los *trans* se encuentran en grasas

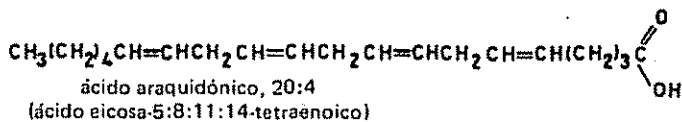
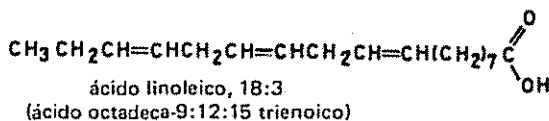
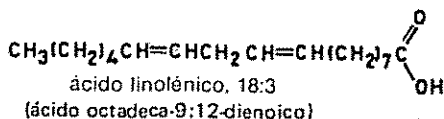
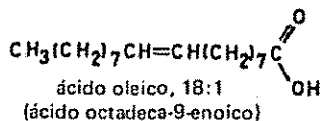
CUADRO 4.3 Ácidos grasos insaturados más comunes en alimentos

Nombre trivial	Nombre científico	Fórmula	Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )
Palmitoleico	Hexadeca-9-enoico	$C_{15}H_{29}COOH$	- 0.5
Oleico	Octadeca-9-enoico	$C_{17}H_{33}COOH$	13.0
Linoleico	Octadeca-9:12-dienoico	$C_{17}H_{31}COOH$	- 5.0
Linolénico	Octadeca-9:12:15-trienoico	$C_{17}H_{29}COOH$	-11.0
Araquidónico	Eicosa-5:8:11:14-tetraenoico	$C_{19}H_{31}COOH$	-49.5
Vaccénico	Octadeca-11-enoico	$C_{17}H_{33}COOH$	39.5
Gadoleico	Eicosa-11-enoico	$C_{19}H_{37}COOH$	23.5
Erúcico	Docosa-13-enoico	$C_{21}H_{40}COOH$	38.0
Brasídico	Docosen-13-enoico	$C_{21}H_{40}COOH$	—
Cetoleico	Docosen-11-enoico	$C_{21}H_{40}COOH$	—

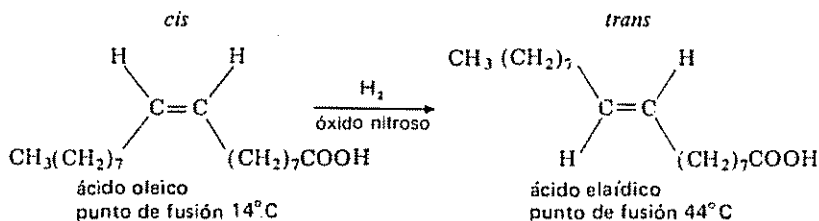
CUADRO 4.4 Composición de ácidos grasos de diversos aceites y grasas

*Butírico	Caproico	Capélfico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Mirisoleico	Pentadecanoico	Palmitico	Palmitoleico	Margarínico	Margaroleico	Estéarico	Oléico	Linoleico	Linoléico	Araquídico	Gráboleico	Eicosatenoico	Behénico	Erúico	Lignocérico	Índice de yodo	Índice de saponificación	
4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	14:1	15:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	20:2	22:0	22:1	24:0			
	0.4	6.0	5.1	42.2	16.8			9.3				3.5	14.2	2.4		0.1						13-18	247-251	babasú
3.6	2.2	1.2	2.5	2.9	10.8	0.8	2.1	26.9	2.0	0.7		12.1	28.5	3.2	0.4		0.1					25-42	220-240	mantequilla
				0.1	0.8	0.2	0.1	25.3	7.2	0.1	0.1	6.5	37.7	20.6	0.8	0.2	0.3					74-80		pollo
					0.1			26.3	0.4	0.3		33.8	34.4	3.1		1.3	0.1		0.2			33-40	190-200	cacao
	0.5	7.1	6.0	47.1	18.5			9.1				2.8	6.8	1.9	0.1	0.1						7-12	250-264	coco
					0.1			10.9	0.2	0.1		2.0	25.4	59.6	1.2	0.4			0.1			118-128	187-193	maíz
				0.1	0.7			21.6	0.6	0.1	0.1	2.6	18.6	54.4	0.7	0.3			0.2			98-118	189-198	algodón
			0.1	0.1	1.5		0.1	26.0	3.3	0.4	0.2	13.5	43.9	9.5	0.4	0.2	0.7	0.1				48-65	190-202	manteca de cerdo
								9.0	0.6			2.7	80.3	6.3	0.7	0.4						76-88	188-196	oliva
				0.1	1.0			44.4	0.2	0.1		4.1	39.3	10.0	0.4	0.3			0.1			50-55	195-205	palma
				0.2	1.0			39.8	0.2			4.4	42.5	11.2	0.2	0.4			0.1			56 mín.		palma. (oleína)
				0.7	1.5			55.8				4.8	29.6	7.2	0.1	0.4			0.1			48 máx.		palma. (estearina)
	0.2	3.3	3.4	48.2	16.2			8.4				2.5	15.3	2.3		0.1	0.1					14-19	245-255	palmisté
	0.2	4.3	3.7	42.6	12.4			8.4				2.5	22.3	3.4		0.1	0.1					25-31		palmisté. (oleína)
	0.1	2.4	3.2	55.2	19.9			8.1				3.3	6.9	0.8		0.1						6-9		palmisté. (estearina)
					0.1			11.1	0.2	0.1	0.1	2.4	46.7	32.0		1.3	1.6		2.9		1.5	84-100	188-195	cacahuete
					0.1			3.8	0.3			1.2	18.5	14.5	11.0	0.7	6.6	0.7	0.5	41.1	1.0	100-115	170-180	colza
					0.1			6.8	0.1			2.3	12.0	77.7	0.4	0.3	0.1		0.2			140-150	188-194	cártamo
					0.1			3.6	0.1			5.2	81.5	7.3	0.1	0.4	0.2		1.2		0.3	82-92		cártamo. (ác. oleico)
					0.1			10.6	0.1	0.1		4.0	23.2	53.7	7.6	0.3			0.3			123-139	189-195	soya
					0.1			7.0	0.1	0.1		4.5	18.7	67.5	0.8	0.4	0.1		0.7			125-140	188-194	girasol
				0.1	3.2	0.9	0.5	24.3	3.7	1.5	0.8	18.6	42.6	2.6	0.7	0.2	0.3					40-55	190-199	sebo

hidrogenadas comerciales y en algunas provenientes de rumiantes; la mantequilla contiene aproximadamente 2% de ácidos grasos *trans* que se sintetizan por un proceso de biohidrogenación efectuado en el rumen de la vaca. Cabe indicar que los isómeros *trans* son termodinámicamente más factibles y estables que los *cis*.



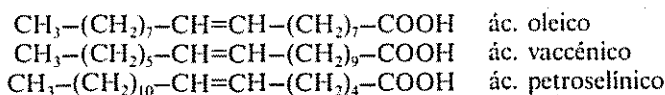
En términos generales, los insaturados de configuración *cis* presentan temperaturas de fusión menores que los correspondientes *trans* para el mismo tamaño de molécula; esto se observa entre el ácido oleico, que aun a bajas temperaturas permanece líquido, y el ácido eláidico (que se sintetiza en la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



El número de posibles isómeros geométricos de un ácido graso aumenta considerablemente cuando existe más de una doble ligadura; con dos se generan cuatro isómeros: *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-cis* y *trans-trans*. La presencia de cada uno de ellos influye considerablemente en las características físicas y químicas de los lípidos y su determinación se puede llevar a cabo con métodos espectroscópicos en el infrarrojo.

Como se indicó más arriba, el isomerismo posicional está relacionado con la localización de las dobles ligaduras. Los sistemas no conjugados son los más comunes; sin

embargo, con tratamientos térmicos en presencia de álcalis, se transforman en sistemas conjugados que son más reactivos y fácilmente oxidables. En el caso de los ácidos monoinsaturados se observa que la doble ligadura puede encontrarse en diferentes posiciones; por ejemplo, el ácido vaccénico (octadeca-11-enoico, que se localiza en pequeñas concentraciones en la mantequilla) y el ácido petroselinico (octadeca-6-enoico) son los isómeros posicionales del ácido oleico (octadeca-9-enoico); por otra parte, el ácido elaeostearico (octadeca-9,11,15-trienoico) es el isómero posicional del ácido linoléico (octadeca-9,12,15-trienoico).



Generalmente, los aceites líquidos a la temperatura ambiente tienen mayor contenido de ácidos grasos insaturados que las grasas sólidas, pero no es correcto afirmar que los primeros son ricos en insaturados, o que en las segundas abundan los saturados. El estado físico de los lípidos no necesariamente indica su grado de insaturación, ya que también influyen en forma decisiva otros factores como el tamaño, o longitud, de los ácidos que contenga. En el cuadro 4.5 se muestra una relación porcentual de los contenidos de ácidos saturados e insaturados de diversas grasas y aceites; normalmente, los aceites de peces de agua fría contienen el mayor porcentaje de insaturados, el pollo contiene más que el cerdo, y éste a su vez más que la res.

Los lípidos con una concentración alta de ácidos linoleico y linoléico, como los de soya, maíz y sorgo (cuadro 4.4), presentan puntos de fusión bajos y elevados índices de yodo que indican una gran susceptibilidad a las reacciones de oxidación. En los aceites provenientes de algunas especies marinas existe una relación entre el grado de insaturación y la temperatura del medio en que habita el animal: a medida que las aguas son más frías, la insaturación va aumentando para que los lípidos puedan permanecer líquidos en esas condiciones; por esta razón, entre todos los aceites comestibles, los de pescado son los más

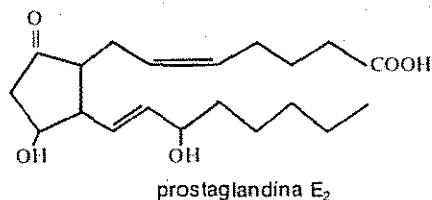
CUADRO 4.5 *Distribución de ácidos grasos insaturados y saturados en diferentes aceites y grasas comestibles*

	% del total	
	Insaturados	Saturados
Soya	84.6	15.4
Mantequilla	35.0	65.0
Coco	8.9	91.1
Maíz	86.4	13.6
Algodón	74.5	25.5
Cerdo	58.1	41.9
Palma	49.7	50.1
Cacahuate	80.6	19.4
Sorgo	83.0	17.0
Oliva	87.9	12.1
Pollo	70.0	30.0



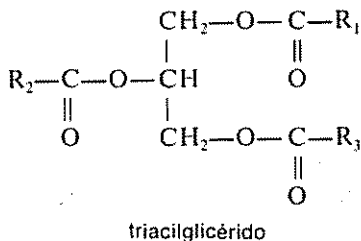
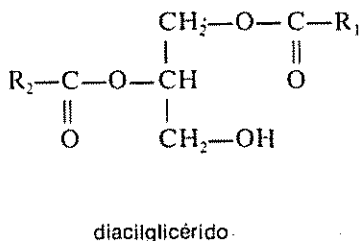
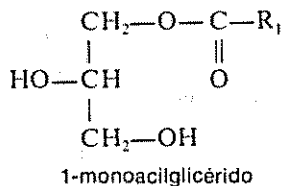
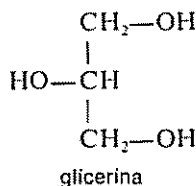
sensibles al deterioro oxidativo. Por ejemplo, en el aceite de arenque se encuentran ácidos grasos con cinco insaturaciones (eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoico) y hasta con seis (docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoico) que representan más de 10% del total de ácidos grasos. Como una nota adicional, cabe indicar que este ácido hexainsaturado se localiza principalmente en los fosfolípidos, por lo que esta fracción lipídica es la más propensa a las transformaciones de oxidación.

Al igual que ocurre con los aminoácidos indispensables, el linoleico está considerado como ácido graso indispensable que requiere de un consumo continuo, ya que no se sintetiza en el organismo; se recomienda que represente de 1 a 2% de los lípidos totales ingeridos. Se encuentra en un gran número de aceites y es de hecho, uno de los ácidos más abundantes en el maíz, el algodón, el sorgo y la soya (cuadro 4.4); forma parte constitutiva de la membrana de diferentes tejidos celulares, es precursor del ácido araquidónico (también considerado indispensable) que se requiere para darle rigidez a la mitocondria de las células, y se utiliza en la síntesis de las hormonas prostaglandinas. Entre las funciones que desempeñan los ácidos grasos indispensables está el mantenimiento de la piel, del pelo y del sistema reproductivo, así como la regulación del metabolismo del colesterol.



#### 4.4 ACILGLICÉRIDOS

Los acilglicéridos, lípidos neutros o sin carga, son los productos derivados de la reacción de esterificación entre el glicerol y una, dos o tres moléculas de ácidos grasos; los átomos de carbono del glicerol se numeran 1, 2 y 3, o  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha'$ . La nomenclatura de los acilglicéridos se basa en la llamada numeración estereoespecífica (que en inglés se designa con las letras "sn", de *stereospecific numbers*), en la que los sustituyentes de la molécula se designan 1, 2, y 3, y el 2 está a la izquierda del plano de átomos de carbono.



#### 4.4.1 MONO Y DIACILGLICÉRIDOS

Tanto los mono como los diacilglicéridos representan una fracción muy pequeña de los constituyentes de las grasas y los aceites; de hecho, cuando se encuentran en una proporción mayor que la normal es indicación de una posible hidrólisis de los triacilglicéridos y la consecuente liberación de ácidos grasos; la acción de las diversas lipasas provoca su síntesis en los alimentos. Ambos grupos de sustancias se encuentran en las membranas de los glóbulos de grasas, como ocurre con la leche.

Comercialmente se producen por una reacción de esterificación directa entre el glicerol y los ácidos grasos, o por medio de transesterificaciones entre grasas y glicerol.

Los mono y los diacilglicéridos, así como muchos de sus derivados, se usan mucho como emulsionantes pues tienen una parte hidrófoba y otra hidrófila; desarrollan un determinado valor de BHL que depende de su estructura química y según esto, tienen una aplicación específica.

Algunos monoacilglicéridos manifiestan una fuerte actividad antimicrobiana contra bacterias Gram positivas y algunas levaduras; en este sentido, los monoacilglicéridos con ácidos grasos de cadena media son muy efectivos. El monolaurato de glicerilo se ha usado en carnes y pescados contra estafilococos y estreptococos y en ocasiones contra *Clostridium botulinum*.

#### 4.4.2 TRIACILGLICÉRIDOS

Son los acilglicéridos más abundantes en la naturaleza y los principales componentes de todas las grasas y aceites ya que representan más del 95% de su composición; el tejido adiposo de los mamíferos está constituido por aproximadamente 98% de triacilglicéridos; se puede considerar que la hidrólisis de 100 g de éstos produce cerca de 95 g de ácidos grasos.

Su nomenclatura depende de los ácidos, de tal manera que cuando contienen un solo tipo se llaman triacilglicéridos simples y cuando poseen dos o tres ácidos se consideran como mixtos; los nombres de los primeros se forman añadiendo el sufijo "ina" a la raíz que denota el ácido graso que contiene: triestearina, tripalmitina y trioleína, corresponden a triacilglicéridos que contienen sólo ácido esteárico, palmítico y oleico, respectivamente; también se pueden nombrar usando la terminación "acilglicérido", en cuyo caso se llamarían: triestearilacilglicérido, tripalmitilacilglicérido y trioleilacilglicérido.

Por otra parte, la nomenclatura de los mixtos se basa en indicar consecutivamente los tres ácidos grasos, utilizando la terminación "il" o "ato" para cada uno; cuando se hace en forma ordenada se llama enumeración estereoespecífica, y se denota con el prefijo "sn" que se escribe antes del nombre del compuesto. Por ejemplo, un triacilglicérido con los ácidos linoleico, esteárico y palmítico en posiciones 1, 2 y 3 respectivamente, se denomina sn-gliceril-1-linoleato-2-estearato-3-palmitato, o bien, linoleo-estearo-palmitina, o 1-linoleil-2-estearil-3-palmitina. Los que contienen dos ácidos grasos iguales y uno desigual se designan con el prefijo "di", o bien se numeran las posiciones donde se encuentran dichos ácidos:  $\beta$ -palmitil- $\alpha$ ' diestearina equivale a la 2-palmitil-1,3-diestearina; en muchos casos se omiten las posiciones de los ácidos, en cuyo caso este compuesto sería la diestearopalmitina o palmitidil diestearina.

Las características físicas y químicas de los triacilglicéridos dependen fundamentalmente del tipo, la concentración y la forma de distribución de sus ácidos grasos en las tres posiciones. Las posibles combinaciones son muy variadas; por ejemplo, en caso de tener sólo dos ácidos grasos (A y B), se obtienen seis combinaciones isoméricas (AAB, ABA,

ABB, BBA, BAA y BAB), y cuando tiene tres se forman hasta 18 combinaciones. Por ejemplo, en el caso de la manteca de cacao que tiene 10 ácidos grasos como principales constituyentes, se pueden tener hasta 550 posibles combinaciones de triacilglicéridos; sin embargo, 80% de éstos son los triacilglicéridos disaturados palmítico-oleico-palmítico, palmítico-oleico-esteárico y esteárico-oleico-esteárico.

La distribución de ácidos en los triacilglicéridos mixtos ha sido motivo de muchas investigaciones, de las que se han desprendido diferentes hipótesis para explicar este fenómeno. Una de las primeras es la del "triacilglicérido simple", que supone que cada triacilglicérido contiene un solo tipo de ácido graso, por lo que debe existir igual número de triacilglicéridos que de ácidos grasos. Otra teoría es la de la "distribución homogénea", en la que se establece que los ácidos grasos están equitativamente distribuidos en concentraciones iguales en cada uno de los triacilglicéridos.

La "distribución al azar" se basa en la probabilidad, y la factibilidad de que un ácido graso se encuentre en un triacilglicérido depende directamente de su concentración; por ejemplo, en una grasa hipotética que contenga 50% de ácidos grasos saturados (S) y 50% de insaturados (I), los posibles triacilglicéridos (T) que se obtienen pueden calcularse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} TS_3 &= (0.5)^3 \times 100 = 12.5\% \\ TS_2I &= (0.5)^2 \times (0.5) \times 3 \times 100 = 37.5\% \\ TSI_2 &= (0.5)^2 \times (0.5) \times 3 \times 100 = 37.5\% \\ TI_3 &= (0.5)^3 \times 100 = 12.5\% \end{aligned}$$

donde  $TS_3$  significa un triacilglicérido con tres ácidos grasos saturados,  $TS_2I$  uno con dos saturados y uno insaturado, etc. Muchos lípidos se desvían completamente de este sistema de distribución, sobre todo en lo referente a la fracción  $TS_3$ , por lo que esta teoría ha sido abandonada.

Cabe hacer mención de que las fracciones  $TS_2I$  y la  $TI_2S$  pueden estar en dos formas isoméricas;  $TSIS$ ,  $TSSI$  y  $TISI$ ,  $TIIS$ , respectivamente. El cuadro 4.6 muestra la concentración de algunos de estos isómeros en cinco grasas.

Otra teoría es la llamada "distribución 1,3 al azar, 2 al azar", en la cual se considera que las posiciones 1 y 3 del triacilglicérido están ocupadas por el mismo tipo de ácido graso, mientras que la 2 lo está por otro diferente. Los principales grupos de triacilglicéridos que constituyen una grasa se pueden separar por métodos de cristalización fraccionada; la determinación de la distribución de sus ácidos grasos se efectúa con un análisis estereoespecífico, en el cual se aprovecha la especificidad de acción de varias enzimas hidrolíticas, la lipasa pancreática y algunos agentes químicos hidrolizan los triacilglicéridos para producir 1,2-diacilglicérido, 2,3-diacilglicérido, 2-monoacilglicérido y ácidos grasos libres. A su vez, cada una de estas fracciones tiene una diferente capacidad de reaccionar con otros compuestos, o de ser atacada por una enzima específica como la fosfolipasa A del veneno de víbora que actúa exclusivamente en la posición 2 de los diacilglicéridos.

Mediante estos estudios se ha logrado elucidar la composición de los triacilglicéridos de diversos orígenes. Se sabe que existen ciertas tendencias, como, por ejemplo el hecho de que en las grasas de origen animal los ácidos palmítico y esteárico están en las posiciones 1 y 3, mientras que la 2 contiene un insaturado, o ácido mirístico; la excepción a esto es la manteca de cerdo que concentra el palmítico en el carbono 2, el esteárico en el 1 y el linoleico y linoléico en el 3. En la grasa láctea los ácidos de menos de 10 átomos de carbono se ubican principalmente en la posición 3.

CUADRO 4.6 *Tipos de triacilglicéridos y sus formas isoméricas en diferentes grasas*<sup>90</sup>

Grasas	Tipo (% en peso)				Isómeros (% en peso)			
	TS <sub>3</sub>	TS <sub>2</sub> I	TSI <sub>2</sub>	TI <sub>3</sub>	TSIS	TSSI	TISI	TIIS
Cerdo	2.5	22.4	55.7	19.4	1.0	21.4	46.9	8.8
Cacahuate	0.1	9.9	42.5	47.5	9.3	0.6	0.7	41.8
Res	12.6	43.7	35.3	8.4	30.6	13.1	3.4	31.9
Cacao	7.1	67.5	23.3	2.1	65.0	2.5	0.2	23.1
Soya	0.0	3.7	31.0	65.3	3.7	0.0	0.0	31.0

Por otra parte, en algunos aceites de origen vegetal se observa que los ácidos insaturados normalmente se ubican en la posición 2, mientras que los saturados se distribuyen entre la 1 y la 3, aunque esto no es una regla general. La manteca de cacao tiene un alto porcentaje, 67.5% (cuadro 4.6), de los acilglicéridos disaturados TS<sub>2</sub>I, en los que el ácido oleico se encuentra en la posición 2, y los ácidos saturados en la 1 y 3, produciendo una gran cantidad de palmitoil-oleil-estearil. Los aceites de soya y de cacahuate tienen una gran proporción de triacilglicéridos insaturados TI<sub>3</sub>.

CUADRO 4.7 *Composición de triacilglicéridos del aceite de palma*

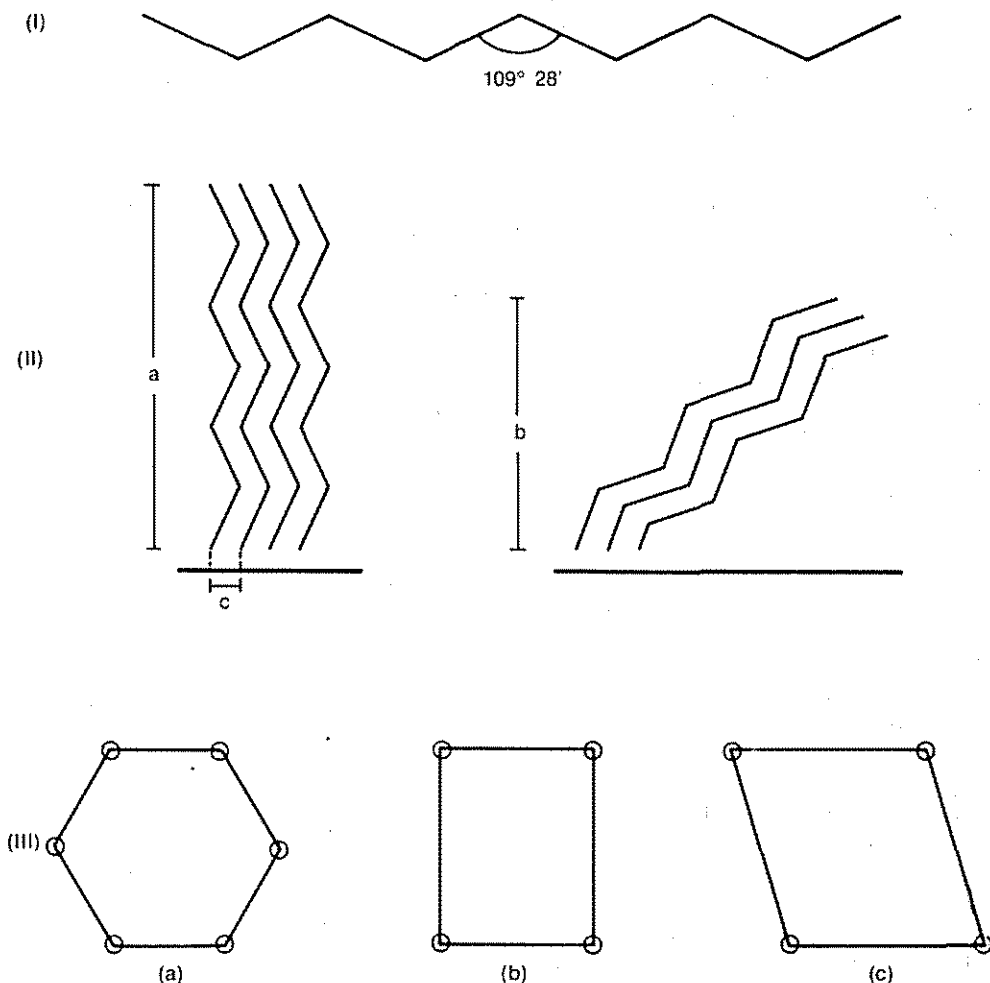
	Temperatura de fusión (°C)
Tripalmitina	65.0
Dipalmitoestearina	63.0
Dipalmitoleína	34.5
Oleopalmitoestearina	31.0
Palmitodioleína	18.0
Oleína y linoleína	15.0

Cada fracción de triacilglicéridos presente en un aceite tiene una diferente temperatura de fusión; por ejemplo, en el caso del aceite de palma se han identificado seis grandes grupos de ésteres (véase el cuadro 4.7) que se pueden fraccionar con un buen manejo de la temperatura que favorezca la cristalización de cada uno de ellos.

#### 4.5 POLIMORFISMO

Como ocurre con otras sustancias, cuando los aceites y las grasas se enfrían por debajo de su punto de solidificación son capaces de adquirir varias estructuras tridimensionales o cristales; éstos tienen la misma composición química, pero presentan propiedades físicas muy diferentes entre sí, sobre todo en relación con el tamaño del cristal y con su temperatura de fusión.

El polimorfismo es un fenómeno mediante el cual las grasas cambian de tipo de cristal hasta llegar al que es termodinámicamente más estable; esta transformación depende de



**Figura 4.1** (I) Cadena de carbonos de los ácidos grasos saturados; (II) cadenas de ácidos grasos con diferente inclinación, que muestran los espaciados largos, a y b, y los espaciados cortos, c; (III) arreglos hexagonal (a), ortorrómbico (b) y triclinico (c) de los cristales de los triacilglicéridos.

diversos factores, pero principalmente de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura final, y, en su caso, del disolvente utilizado. El polimorfismo se observa en el estado sólido sin que exista fusión del lípido.

Es importante conocer estas transformaciones ya que las características de cada polimorfo se reflejan a su vez en las de las grasas y aceites, causando en algunos casos serios problemas de estabilidad en los alimentos.

Para simplificar el estudio de este fenómeno se han empleado sustancias sencillas, como son los triacilglicéridos monoácidos saturados con número par de átomos de

carbono, tales como la triestearina, la tripalmitina, la trimiristina y la trilaurina; la aplicación de análisis mediante técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido y otras, ha proporcionado la información que ha hecho posible un conocimiento más preciso del polimorfismo.

Cada cristal produce dos tipos distintos de patrones de difracción de rayos X: los espaciados cortos y los espaciados largos. Los primeros se refieren al ancho de las celdas unitarias de los triacilglicéridos, se relacionan con el grado de interacción y con la forma de acoplamiento de las cadenas alifáticas. Los segundos están en función de la longitud, de la multiplicidad y de la inclinación de la cadena sobre su base. Igualmente, con los estudios en el infrarrojo se pueden deducir los arreglos internos de las moléculas y consecuentemente del tipo de cristal. Con base en estos análisis se han identificado diversas distribuciones de empaquetamiento de las cadenas, entre las que destacan la hexagonal, la ortorrómbica y la triclinica, comúnmente designadas como  $\alpha$ ,  $\beta'$  y  $\beta$  (Fig. 4.1).

En el cuadro 4.8 se muestran los puntos de fusión de los tres cristales producidos con los cuatro triacilglicéridos monoácidos ya mencionados, así como datos de sus espaciados largos y cortos. Se pueden obtener varias conclusiones: *a*) la forma  $\alpha$ , con su empaquetamiento hexagonal, es la menos densa y por tanto la de menor punto de fusión en todos los casos; *b*) la  $\beta$ , por ser un cristal triclinico, tiene el mayor valor de los espaciados cortos, el empaquetamiento más denso y el mayor punto de fusión; es la más estable de las tres formas, y a la que termodinámicamente se tiende; *c*) la  $\beta'$  tiene características intermedias de las dos anteriores, y *d*) el punto de fusión aumenta con el tamaño del ácido graso que contenga el triacilglicérido, sin importar el polimorfo de que se trate.<sup>60</sup>

Por lo anterior, generalmente en la literatura se define el punto de fusión de las grasas y de los aceites como el del polimorfo más estable, que corresponde al  $\beta$ .

Para entender mejor el polimorfismo de un acilglicérido, se tomará como modelo la triestearina en estado fundido:

1. Al enfriarla por debajo de la temperatura ambiente, cristaliza como  $\alpha$  con un espaciado corto de 4.2 Å y un alto grado de libertad de movimiento ya que sus celdas unitarias son las menos densas.

2. Si la  $\alpha$  se calienta hasta fundirla a 54°C, se transforma en el polimorfo  $\beta$  que es el más estable, tiene un espaciado corto de 4.6 Å y una temperatura de fusión de 73°C.

3. Si el acilglicérido fundido se enfría sólo unos cuantos grados por encima de la temperatura de fusión de la forma  $\alpha$ , y se conserva en estas condiciones, se induce la forma  $\beta'$  que se detecta por difracción de rayos X con la aparición de espaciados cortos de 3.8 Å y 4.2 Å.

CUADRO 4.8 Datos de rayos X y puntos de fusión de las tres formas polimórficas de una serie de triacilglicéridos<sup>7</sup>

	Puntos de fusión (°C)			Espaciados largos de rayos X (Å)			Espaciados cortos de rayos X (Å)	
	$\alpha$	$\beta'$	$\beta$	$\alpha$	$\beta'$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Triestearina	54.0	64.0	73.1	50.6	47.2	45.0	4.2	4.6
Tripalmitina	44.7	56.6	66.4	45.6	42.6	40.6	4.2	4.6
Trimiristina	33.0	46.5	57.0	41.2	37.6	35.8	4.2	4.6
Trilaurina	15.0	35.0	46.4	35.6	32.9	31.2	4.2	4.6

4. Al calentar esta última forma, se produce una transición hasta llegar al polimorfo más estable que es el  $\beta$ .

Se puede observar que en el caso de la triestearina existe una diferencia de  $19^{\circ}\text{C}$  entre los puntos de fusión de las formas  $\alpha$  y  $\beta$ , mientras que en el de la trilaurina es de  $31^{\circ}\text{C}$ .

Los estudios con triacilglicéridos monoácidos resultan sencillos ya que sólo existe un ácido graso; sin embargo, éstos se dificultan cuando se trata de una grasa o un aceite con muchos ácidos y consecuentemente con un gran número de triacilglicéridos. A pesar de esta complejidad, en cada lípido siempre predomina un grupo de triacilglicéridos que son los que determinan el tipo de polimorfo que se produce. Mientras más semejantes sean dichos ésteres, más se producirán los cristales  $\beta$  estables, como ocurre con el maíz, la soya, la oliva, el coco y la manteca de cerdo. Por otra parte, los  $\beta'$  son de menor tamaño y se inducen cuando la mezcla de triacilglicéridos tiene una composición más heterogénea; se encuentran en la leche, la margarina, el algodón y la palma. Cabe indicar que el polimorfo  $\beta$  es el más difícil de producir, aunque es el más estable, mientras que el  $\alpha$  se induce más fácilmente a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión.

En la manteca de cacao se presenta un caso especial de polimorfismo que produce cristales con puntos de fusión desde  $17$  hasta  $35.5^{\circ}\text{C}$ ; esta grasa se usa principalmente en la elaboración de chocolates, por lo que debe fundir a temperaturas cercanas a la del cuerpo humano para que al ingerirla se licue en la boca. Se caracteriza por su alto contenido de palmito-óleo-estearina que representa  $65\%$  de sus triacilglicéridos (cuadro 4.6), los que tienen la peculiaridad de cristalizar hasta en seis distintas formas; tres de éstas son las más importantes y se denominan  $\alpha$ -2,  $\beta$ '-2 y  $\beta$ -3. Por ejemplo, un enfriamiento brusco produce cristales muy inestables de bajo punto de fusión que se transforman rápidamente en otro tipo; el calentamiento de la manteca por un corto tiempo induce la producción de cristales  $\beta$ -2 que en las grasas comerciales permanecen hasta por 30 días, tienen un punto de fusión de  $27$ - $29^{\circ}\text{C}$  y tienden al cambio hacia el polimorfo  $\beta$ -3 que es el de mayor punto de fusión,  $35.5^{\circ}\text{C}$ , y el más estable; por esta razón, en la manufactura del chocolate se requiere de una cierta manipulación técnica para obtener la manteca en la forma cristalina más adecuada, de manera que no sufra transformaciones polimórficas durante el almacenamiento; generalmente estos cristales se logran mediante un adecuado atemperado que consiste en mantener la grasa a  $32^{\circ}\text{C}$  y después enfriarla rápidamente y conservarla a  $16^{\circ}\text{C}$ ; si se aplica una temperatura mayor que la adecuada, se forman otros cristales indeseables y se presenta la eflorescencia grasa (*fat bloom*) que consiste en la deposición de cristales blancos o grises en la superficie del chocolate, provocando un aspecto muy indeseable.

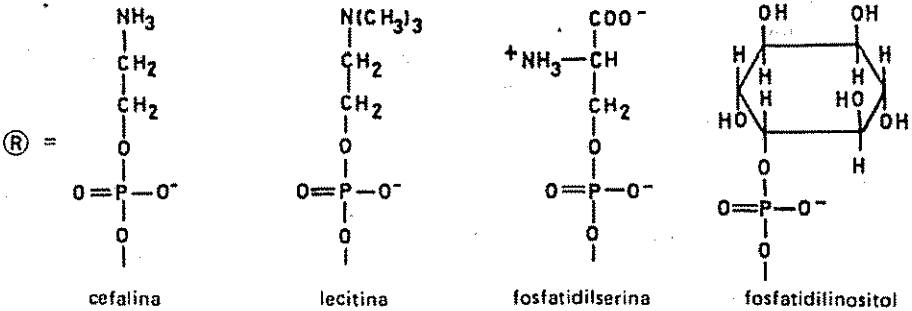
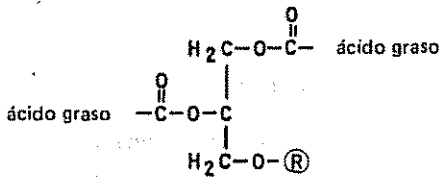
El polimorfismo también se presenta en la elaboración de diversos productos como las grasas vegetales o *shortenings*, las margarinas, los sebos y otros derivados lipídicos. La reducción de este fenómeno se puede lograr mediante un proceso de atemperado propio para cada sistema.

## 4.6 FOSFOGLICÉRIDOS

Los fosfoglicéridos o gliceril fosfátidos son diacilglicéridos que contienen una molécula de ácido fosfórico unida al glicerol mediante un enlace éster; a su vez, al ácido se le enlaza una base (que puede ser nitrogenada, como la colina o la etanolamina), el aminoácido serina o un alcohol, como el inositol. Por tener un átomo de carbono asimétrico son ópticamente activos, aunque la mayoría pertenece al enantiómero de la serie  $\alpha$ . En casi todos ellos, el ácido graso en posición  $\alpha$  es saturado (vg. palmítico o esteárico) o monoinsaturado (oleico), mientras que el que está en posición  $\beta$  es insaturado (linoleico, linolénico o araquidónico).

Los fosfolípidos tienen una gran importancia biológica debido a que intervienen en diversos pasos del metabolismo; son parte integral de las membranas y de otros constituyentes de las células, ya que representan hasta 90% de la fracción lipídica de la mitocondria.

Los lípidos de la yema del huevo contienen 66% de triacilglicéridos, 5% de colesterol y 28% de fosfolípidos; a su vez, estos últimos están constituidos por aproximadamente 73% de fosfatidilcolina, 15% de fosfatidiletanolamina, 6% de lisofosfatidilcolina, 2.5% de esfingomielina, 2% de lisofosfatidiletanolamina y 1% de plasmalógeno. Por su parte, los fosfolípidos de los peces de agua fría contienen una proporción alta de ácidos poliinsaturados como el C 22:6, que al oxidarse genera el *cis*-4-heptenal, responsable del olor característico que se induce en la refrigeración; cuando el pez se somete a una dieta pobre, la concentración de fosfolípidos se reduce puesto que el animal los utiliza como fuente de energía y de esta manera el aceite se vuelve más estable a la oxidación. En el caso de la leche, los fosfolípidos equivalen a 0.2-1.0% del total de la fracción grasa y están integrados por 34.5% de fosfatidilcolina, 31.8% de fosfatidiletanolamina y 22.5% de esfingomielina; se localizan fundamentalmente en la membrana de los glóbulos de grasa (aproximadamente 60% del total) en donde desempeñan un papel emulsionante que los estabiliza en el seno de la leche.



Debido a su elevada insaturación, los fosfoglicéridos se oxidan fácilmente e inician muchas de las reacciones de deterioro en grasas y aceites; sin embargo, en algunos casos funcionan como antioxidantes naturales que protegen a los lípidos que los contienen; es decir, dependiendo de su concentración, estos compuestos pueden actuar como antioxidantes, o como prooxidantes. El tejido muscular contiene de 0.5 a 1.0% de fosfolípidos (fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, fosfatidilinositol y un fosfolípido ácido que es la cardiolipina), cuyos ácidos grasos son mucho más insaturados que los de los triacilglicéridos del músculo y que los del propio tejido adiposo; la oxidación puede



iniciarse precisamente en esta fracción de la carne, lo cual genera aldehídos que a su vez intervienen en mecanismos de oscurecimiento no enzimático.

Por otra parte, también es interesante anotar que la hidrólisis del enlace éster de los fosfolípidos es más rápida que la que se lleva a cabo con los distintos triacilglicéridos. Además, contrariamente a lo que varios autores han establecido, se considera que los ácidos grasos libres provenientes de la lipólisis de los fosfolípidos inhiben la oxidación de las grasas.<sup>80</sup>

Los fosfoglicéridos, principalmente la lecitina, desempeñan un papel muy importante en las propiedades de textura de los alimentos; actúan como emulsionantes debido a que su molécula contiene una parte hidrófoba y otra hidrófila. El grupo fosfato y la base nitrogenada interaccionan con la fase acuosa, mientras que las cadenas hidrocarbonadas lo hacen con la lipida, con lo cual se logra un contacto físico más estrecho entre las dos fases inmiscibles.

CUADRO 4.9 *Composición aproximada de la lecitina comercial de la soya*<sup>58</sup>

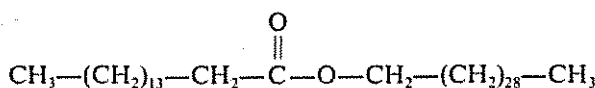
<i>Fracción</i>	<i>%</i>
Aceite de soya	35
Fosfatidilcolina	16
Fosfatidiletanolamina	14
Fosfatidilinositol	10
Fitoglucolípidos y otros fosfátidos	17
Hidratos de carbono	7
Humedad	1
<i>Total</i>	<i>100</i>

Comercialmente, la lecitina se obtiene como subproducto de la refinación del aceite de soya; en realidad es una mezcla de diversos fosfátidos (véase el cuadro 4.9); su uso más importante es como antioxidante y emulsionante, sobre todo en productos infantiles y de la confitería.

#### 4.7 CERAS

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

Las ceras que cubren la epidermis de las frutas regulan la transpiración, actúan como barrera a los gases atmosféricos indeseables, son repelentes al agua y protegen el fruto contra la acción dañina de los insectos. Por ejemplo, las de la manzana se encuentran en una concentración de 1.5 mg por cm<sup>2</sup> de epidermis, y son ricas en ácidos grasos de 20 a 35 átomos de carbono; cabe aclarar que estos compuestos generalmente están asociados a parafinas, alcoholes, cetonas y otras sustancias de alto peso molecular.



ác. palmítico — | — alcohol miricílico

palmitato de miricilo encontrado en la cera de abeja

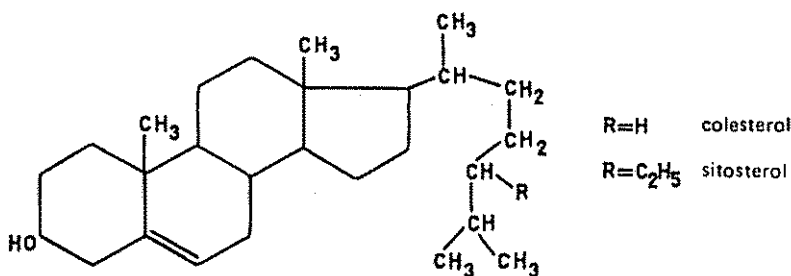
#### 4.8 ESTEROLES

Estas sustancias están integradas por el grupo químico llamado perhidrociclopentanofenantreno, una cadena hidrocarbonada y un alcohol. Se encuentran tanto en el reino vegetal como en el animal; en el primer caso reciben el nombre genérico de fitosteroles, entre los que destacan el sitosterol y el estigmasterol; por su parte, el colesterol es el esteroles animal más abundante e importante; se encuentra como parte integral de las membranas celulares y es de vital importancia en la síntesis de un gran número de hormonas, así como de la vitamina D.

Es interesante hacer notar que del colesterol que se encuentra en el organismo humano (vg. en la sangre de 150 a 300 mg por 100 ml), sólo aproximadamente 35% proviene de la dieta y el resto es sintetizado en el hígado según la ruta del ácido mevalónico.

En la yema del huevo, el colesterol representa 5% del total de los lípidos, lo que equivale aproximadamente a 225-275 mg por cada huevo. En la leche está en una concentración de 120 mg por litro, y se asocia principalmente a la membrana del glóbulo de grasa (aproximadamente 85% del total); por esta razón, el contenido de grasa se relaciona directamente con el de colesterol. La carne de bovino y la de pescado presentan cerca de 75 mg de este esteroles por cada 100 g de porción comestible.

Se considera que el consumo excesivo de colesterol y de grasas saturadas incrementa el contenido del primero en la sangre, lo que a su vez puede provocar la deposición de plaquetas lipídicas que causan la aterosclerosis en las paredes arteriales; esto se relaciona con el transporte sanguíneo y con enfermedades cardiovasculares.



## 4.9. ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LAS GRASAS

Existe un gran número de análisis para evaluar las características físicas y químicas de las grasas a lo que continuamente se añaden nuevos procedimientos, sobre todo instrumentales, que son más rápidos y exactos; sin embargo, los tradicionalmente empleados son de rutina en muchos laboratorios e industrias y se usan para llevar a cabo un control de calidad adecuado. Los resultados de estos análisis ofrecen mucha información sobre la naturaleza, el origen y el posible comportamiento de la grasa en diferentes condiciones de almacenamiento y procesamiento. A continuación se discuten los métodos más comunes.

### 4.9.1 ÍNDICES

*Índice de acidez:* es el número de miligramos de KOH necesarios para saponificar los ácidos grasos libres de una grasa y se expresa generalmente como porcentaje de ácidos grasos calculados en términos del ácido oleico.

*Índice de hidroxilo:* es el peso en miligramos de KOH necesario para neutralizar el ácido acético que puede combinarse por acetilación con 1 gramo de muestra.

*Índice de Polenske:* es el número de mililitros de KOH 0.1N necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles insolubles en agua de 5 gramos de una grasa.

*Índice de Reichert-Meissl:* es el número de mililitros de NaOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles y solubles en agua de 5 gramos de grasa; se emplea para caracterizar las grasas lácteas ya que mide la cantidad de ácidos de menos de 12 átomos de carbono, abundantes en la leche.

*Índice de saponificación:* es el peso en miligramos de KOH que se requiere para saponificar completamente 1 gramo de grasa; este índice es inversamente proporcional al peso molecular promedio de los ácidos grasos.

*Índice de solidificación de ácidos grasos (titer):* este análisis se usa para determinar el punto de congelación de una grasa, por lo que se expresa en términos de temperatura. Originalmente se desarrolló para evaluar los ácidos grasos que se utilizan en la manufactura de jabones; consiste en saponificar una grasa para obtener los ácidos grasos correspondientes, los cuales se acidifican, se purifican y se enfrían lentamente hasta que cristalizan. En este punto se mide la temperatura; el valor del *titer* ofrece información sobre la intensidad de la hidrogenación que reciben los aceites comerciales.

*Índice de sólidos grasos:* las grasas sólidas son una mezcla de diferentes triacilglicéridos que forman una matriz cristalina en la que queda atrapada una porción de aceite líquido de manera semejante a lo que sucede con el agua en una esponja. Si la grasa se enfría a  $-30^{\circ}\text{C}$ , se provoca una solidificación completa, y a medida que se calienta se induce la formación de una mezcla de lípidos que se encuentra en estado líquido y sólido, cuya relación depende de la temperatura final que se alcance. Por otra parte, los componentes sólidos se expanden de modo muy diferente a como lo hacen los líquidos y la máxima expansión se alcanza cuando una grasa sólida se vuelve líquida.

En la figura 4.2 se muestran los cambios del volumen específico (inverso de la densidad) de una grasa con respecto a la temperatura; esto nos permite calcular el porcentaje de sólidos a una cierta temperatura, lo que se logra al extrapolar la línea de sólidos y la línea líquida hacia la coordenada del volumen específico.<sup>95</sup> La cantidad de sólidos es igual a la fracción de la grasa que no se ha fundido y el cálculo se hace como sigue: % sólidos grasos =  $BC/AC$ . El cuadro 4.10 muestra los valores de este índice para varias grasas a diferentes temperaturas.

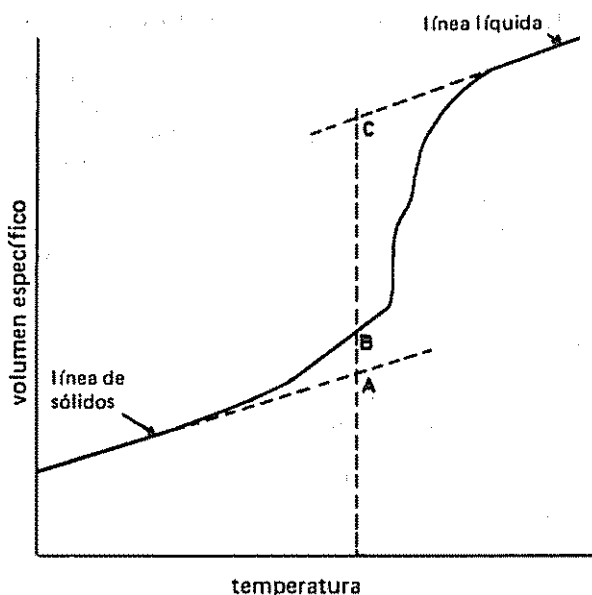


Figura 4.2 Curva dilatométrica de una grasa.<sup>95</sup>

*Índice de yodo:* es el número de gramos de yodo que reaccionan con 1 gramo de lípidos, y es una medida del promedio de insaturaciones que contienen los aceites y las grasas. Por tratarse de un análisis un poco empírico, debe hacerse en condiciones muy precisas para obtener resultados reproducibles; no ofrece información respecto de la distribución y localización de las dobles ligaduras, por lo que no se usa para determinar la composición y la naturaleza de la grasa. Este análisis se utiliza en la industria para conocer rápidamente el grado de insaturación de un aceite antes de su hidrogenación.

#### 4.9.2 OTROS ANÁLISIS

*Temperatura o punto de fusión:* solamente las grasas constituidas por muy pocas clases de

CUADRO 4.10 Valores de ISG de algunas grasas naturales

Grasa	Punto de fusión (°C)	Valores de ISG				
		10	21.1	26.7	33.3	37.8
Mantequilla	36.1	32	12	9	3	0
Manteca de cacao	29.5	62	48	8	0	0
Aceite de coco	26.1	55	27	0	0	0
Manteca de cerdo	43.3	25	20	12	4	2
Aceite de palma	39.4	34	12	9	6	4
Aceite de semilla de palma	28.9	49	33	13	0	0
Manteca de becerro	47.8	39	30	28	23	18

CUADRO 4.11 *Materias primas para la extracción de aceites y grasas*

Aceituna	Soya
Ajonjolí	Lino
Algodón	Palma
Cacahuate	Cerdo
Cacao	Peces
Cártamo	Germen de maíz
Coco	Salvado de arroz
Colza	Orujo de aceituna
Girasol	Pepita de uva
Palmiste	

triacilglicéridos tienen su temperatura de fusión bien definida. A medida que aumenta el número de estos ésteres, el punto de fusión se convierte verdaderamente en un intervalo de temperatura, ya que cada acilglicérido tiene el suyo propio. Éste es una constante física de cada grasa que es preciso conocer, sobre todo en el caso de las que se emplean para elaborar alimentos; en la fabricación de chocolates se requieren lípidos con un punto de fusión ligeramente menor que la temperatura del cuerpo humano para que pueda derretirse suavemente en la boca en un intervalo de temperatura lo más pequeño posible.

Las mezclas de varios triacilglicéridos tienen un punto de fusión menor que el predecible o calculado con base en sus puntos de fusión individuales; el de los mono y diacilglicéridos es mayor que el de los triacilglicéridos de una composición similar de ácidos grasos.

*Temperatura de formación de humos o punto de humo:* es la temperatura a la cual se producen compuestos de descomposición en una cantidad suficiente para volverse visibles.

*Prueba del frío:* se aplica fundamentalmente para determinar la eficiencia del proceso de hibernación. Se mantiene una muestra de aceite en un baño de hielo a 0°C y se mide el tiempo que permanece transparente. Los triacilglicéridos de alto punto de fusión son los responsables de que el aceite se enturbie durante el enfriamiento; en caso de que el aceite se utilice en productos que requieran refrigeración, deberán eliminarse. En términos generales, si el aceite se mantiene transparente durante cinco horas y media, se considera de buena calidad.

#### 4.10 MANUFACTURA DE GRASAS Y ACEITES

Las grasas y los aceites de uso comercial en alimentos provienen de diversas fuentes, unas más tradicionales que otras, pero existen muchas materias primas de donde se pueden extraer estos lípidos (véase el cuadro 4.11).

Las grasas provienen de los animales sacrificados, cuyo tejido adiposo se somete a un proceso térmico para romper las células y liberar su contenido; los aceites vegetales se producen a partir de las semillas oleaginosas, por prensado o con diferentes disolventes como el hexano, o por una combinación de ambos. En la primera extracción se obtienen grasas y aceites, llamados crudos, que contienen una cierta cantidad de impurezas tales como ácidos grasos libres, proteínas, hidratos de carbono, agua, fosfátidos y otros, que contribuyen al color, sabor, olor, inestabilidad, espumado y otras características indeseables. Sin embargo, cabe aclarar que algunas de ellas son deseables, como los tocoferoles

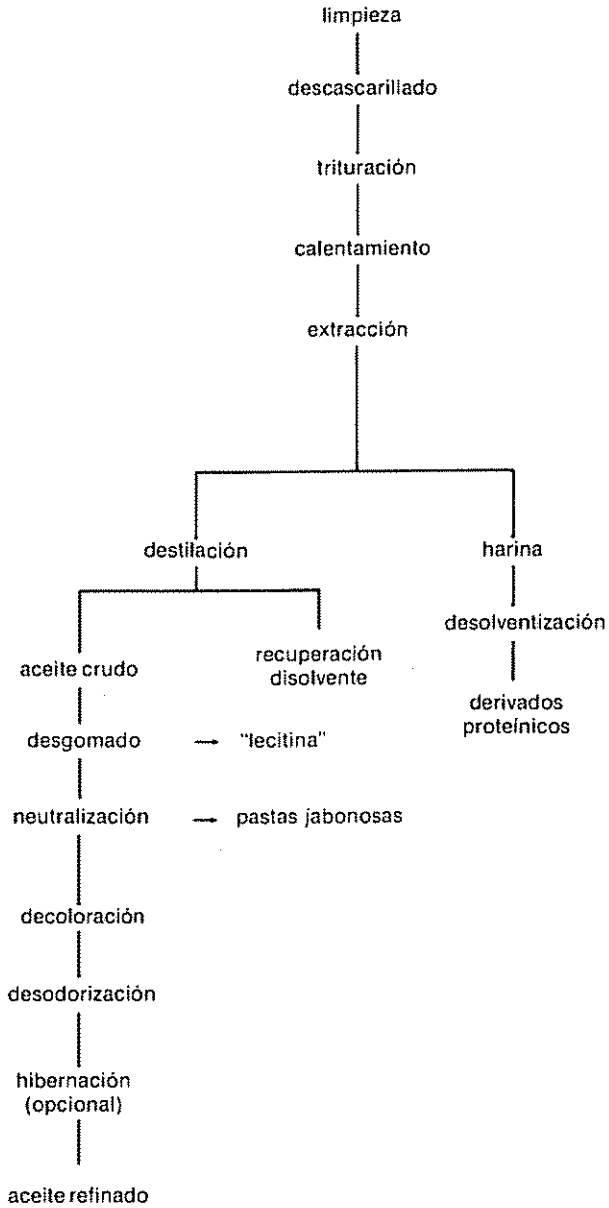
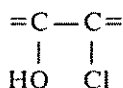


Figura 4.3 Obtención industrial del aceite de soja.

que tienen actividad de vitamina E, y la lecitina, pero durante la refinación se pierde una gran proporción de ellos.

A continuación se describen genéricamente los pasos más importantes de la refinación o purificación de los aceites de origen vegetal, como el de la soya (Fig. 4.3). Para cada caso particular, varían las condiciones y en ocasiones se puede incluso eliminar algunas etapas de este proceso.

La soya se recibe en la planta, se limpia, se descascarilla y se tritura, para finalmente acondicionarla, con un calentamiento, para el paso de la extracción; esta última puede ser efectuada por percolación, por inmersión o por una combinación de ambas, normalmente en forma continua. Antiguamente se usaban como disolventes el sulfuro de carbono y el tricloroetileno, pero se desecharon porque el primero es muy inflamable y de olor desagradable y el segundo ataca los metales y, además, forma clorhidrinas que presentan cierta toxicidad. En la actualidad se emplea el hexano en la gran mayoría de las industrias aceiteras, aunque requiere de algunas precauciones ya que es muy volátil y produce mezclas explosivas con el aire.



grupo común de las clorhidrinas

Después de la extracción del aceite, queda como residuo la harina de soya que se utiliza para la obtención de diversos productos con un elevado contenido de proteínas, como son los llamados concentrados y aislados (véase el capítulo 13). La mezcla aceite-disolvente, conocida comúnmente como "miscela", se somete a una destilación a temperaturas menores de 110°C durante un tiempo corto para separar el aceite crudo y el hexano que se emplea nuevamente en el proceso extractivo.

El aceite crudo contiene una gran cantidad de impurezas que se eliminan en los pasos que a continuación se describen y que en su conjunto integran la refinación. Después de esta purificación los aceites presentan una composición diferente a la del aceite crudo (véase el cuadro 4.12).

CUADRO 4.12 *Composición promedio de los aceites crudo y refinado de soya*<sup>88</sup>

	Crudo	Refinado
Triacilglicéridos (%)	95-97	> 99
Fosfátidos (%)	1.5-2.5	0.003-0.015
Materia insaponificable (%)	1.6	0.3
Esteroles (%)	0.33	0.13
Tocoferoles (%)	0.15-0.21	0.11-0.18
Escualeno (%)	0.014	0.01
Ácidos grasos libres (%)	0.3-0.7	< 0.05
Metales		
Hierro (ppm)	1-3	0.1-0.3
Cobre (ppm)	0.03-0.05	0.02-0.06

#### 4.10.1 DESGOMADO

Este proceso consiste en la extracción acuosa de diversos compuestos hidrosolubles, tales como proteínas, hidratos de carbono y fosfátidos, que es posible separar ya que establecen una fase inmiscible con el aceite; además de estas sustancias, también se extrae el agua que originalmente contiene la materia prima. No todos los aceites se someten al desgomado ya que algunos, como, por ejemplo, el de oliva, no lo requieren, debido a su composición.

Para llevar a cabo esta operación, se le añade al lípido 2-3% de agua y se calienta la mezcla a 60-70°C; la fracción acuosa se separa por centrifugación o por una decantación lenta. Este paso es indispensable pues es muy importante eliminar los fosfátidos, dado que, aun en concentraciones bajas, provocan serios problemas en el almacenamiento, la refinación y la conservación del aceite, como por ejemplo, una decantación en los tanques de almacenamiento, mayor susceptibilidad a la oxidación, formación de espumas durante el calentamiento, etcétera.

El desgomado del aceite de soya y en ocasiones el de maíz, se practica mucho debido a que sus fosfátidos se hidratan, esponjan y precipitan, sobre todo si se incrementa la temperatura; éstos se recuperan por centrifugación y se deshidratan. El producto resultante se conoce comercialmente como "lecitina", aunque en realidad contiene una baja proporción de este fosfolípido (cuadro 4.9).

Los fosfátidos de la soya representan de 2.5 a 3.5% del contenido de aceite; en el cacahuate (maní) y el algodón esta fracción corresponde a 0.9-1.3% y 1.0-2.0%, respectivamente. El valor de la lecitina comercial depende de su contenido de fósforo, elemento que en promedio representa aproximadamente 3.9% de un fosfolípido puro.

#### 4.10.2 NEUTRALIZACIÓN

Este tratamiento se efectúa básicamente para eliminar los ácidos grasos libres que contengan los aceites, pero también reduce los monoacilglicéridos y los fosfolípidos que pudieran haber quedado después del desgomado. Si se deja pasar mucho tiempo después de moler las semillas, se incrementa considerablemente la cantidad de ácidos grasos libres, ya que las lipasas actúan más fácilmente sobre los triacilglicéridos y liberan los ácidos correspondientes.

El método clásico se basa en una reacción de saponificación que se lleva a cabo por la adición de hidróxido de sodio al 12-15% en la cantidad precisa para que sólo reaccione con los ácidos grasos libres, cuya concentración se determina previamente. Este procedimiento se puede efectuar en forma continua o en sistemas discontinuos. El aceite se mezcla con la sosa y se calienta, a través de un cambiador de calor, hasta 60-70°C para acelerar la reacción; se produce así una pasta jabonosa o *soap stock* que se separa por centrifugación y se emplea en la fabricación de jabones, en la obtención de ácidos grasos y en ocasiones, en la elaboración de alimento para ganado, después de un tratamiento con ácido sulfúrico.

En estas condiciones, el aceite todavía contiene una cierta concentración de jabones; éstos se separan con un lavado subsecuente que consiste en mezclar el aceite con agua caliente y someterlo a una nueva centrifugación intensa.

Cuando la cantidad de ácidos grasos libres es muy grande, se forman muchas pastas jabonosas que resulta difícil separar; por esto, en ocasiones, en lugar de neutralizar se emplean sistemas de destilación por arrastre con vapor a vacío y a temperaturas hasta de 250°C. De esta manera se eliminan los ácidos grasos libres, así como otras sustancias de peso molecular bajo que imparten olores indeseables.

En general, los aceites bien neutralizados contienen menos de 0.1% de ácidos grasos



libres (medido como índice de acidez en términos del ácido oleico); es muy importante mantener esta concentración en niveles bajos, sobre todo si el aceite se destina a la hidrogenación, proceso en el cual es suficiente una pequeña cantidad de ácidos grasos libres para envenenar el catalizador.

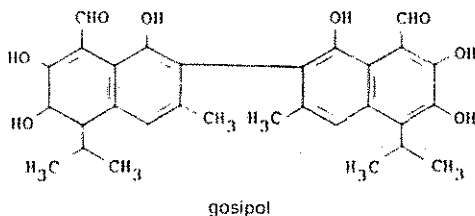
#### 4.10.3 DECOLORACIÓN

Este tratamiento se le da a los aceites después de haberlos neutralizado para eliminar las sustancias que le imparten un determinado color, aunque en los pasos anteriores también se extraen muchas de ellas. El método más común se basa en un proceso de adsorción que utiliza diversos agentes adsorbentes, principalmente arcillas neutras, arcillas ácidas activadas o carbón activado. Las neutras son derivados de la bentonita  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot n(H_2O)$ , y cuando se tratan con ácido sulfúrico o clorhídrico se producen las ácidas; pero el carbón activado es el más efectivo, aunque tiene el inconveniente de que es muy caro y de que retiene una gran cantidad de aceite; por esta razón, para lograr mejores resultados en la decoloración, a veces se mezclan arcillas neutras con 5-10% de carbón activado.

El poder decolorante de estos materiales depende de muchos factores, pero sobre todo de la forma microcristalina que presenten y de las impurezas que contengan. Las tierras tratadas con ácidos se deben lavar bien pues de otra manera llegan a conferir cierta acidez al aceite.

El proceso consiste en calentar la mezcla del agente adsorbente y el aceite a 80-90 °C durante un corto tiempo (de 15 a 20 minutos) para eliminar la humedad y activar el material; posteriormente se hace circular por un filtro prensa, para obtener por un lado el aceite y por el otro el adsorbente que puede regenerarse para volverlo a usar. En forma ideal, esta etapa se debería llevar a cabo en condiciones de vacío para evitar la acción dañina del oxígeno.

Los principales pigmentos que deben separarse son las xantofilas, los carotenoides y las clorofilas; estas últimas requieren de arcillas ácidas o carbón activado. El gosispol del aceite de algodón y el  $\beta$ -caroteno son compuestos que no se eliminan por adsorción, pero el primero es sensible al calor y se destruye durante los diferentes tratamientos térmicos que recibe el aceite en su manufactura.



La eficiencia de este paso se reduce cuando hay presencia de lípidos oxidados; los aceites ya decolorados pueden desarrollar algunos colores indeseables en el almacenamiento debido a reacciones de oxidación y de polimerización de los ácidos grasos insaturados.

#### 4.10.4 DESODORIZACIÓN

Este paso elimina las sustancias volátiles responsables de los olores indeseables del aceite que provienen generalmente de las reacciones de oxidación; en su mayoría son cetonas o

aldehídos de peso molecular bajo y, en ocasiones, ácidos grasos libres de menos de 12 átomos de carbono que se encuentran en concentraciones muy bajas del orden de 0.001 a 0.01%. El proceso consiste en calentar el lípido a 150-160°C y hacerle circular una corriente de vapor desaereado que arrastra los compuestos indeseables; esto es posible ya que existe una gran diferencia entre la volatilidad de estos últimos y la de los triacilglicéridos y constituyentes de la grasa. En general, se efectúa a presión reducida (aproximadamente 5 mm de Hg) para evitar el deterioro del aceite, aunque en ocasiones se añaden antioxidantes o agentes secuestradores, como el ácido cítrico para eliminar la acción catalizadora de los metales en los mecanismos de oxidación.

En este punto el aceite queda listo para su envasado y distribución comercial; sin embargo, algunos todavía se someten a un último paso que es la hibernación, pero esto depende de la naturaleza de los triacilglicéridos que contengan.

#### 4.10.5 HIBERNACIÓN

Este proceso, también conocido como enfriamiento o "winterización" (anglicismo), es opcional y es una forma muy especializada de cristalización fraccionada cuya finalidad es eliminar los triacilglicéridos saturados de punto de fusión alto y evitar que el lípido se enturbie al enfriarse. Las fracciones con ácidos grasos saturados y algunas otras que llegan a cristalizar en la refrigeración, causan una apariencia indeseable en los productos alimenticios que contienen aceites y que requieren de almacenamiento a baja temperatura. Tradicionalmente, la hibernación se efectúa mediante: *a)* enfriamiento rápido hasta 15°C que va acompañado de una agitación para favorecer la producción de cristales pequeños; *b)* cristalización controlada en tanques a 5-7°C en los que el aceite permanece inmóvil de 24 a 36 horas, y *c)* eliminación de los cristales mediante un filtro prensa.

Sin embargo, existe otro sistema más rápido y barato que utiliza disolventes como el hexano y que consiste en los siguientes pasos: *a)* disolución del aceite en el disolvente volátil; *b)* enfriamiento para inducir la cristalización de los acilglicéridos saturados; *c)* separación de los cristales mediante una filtración, y *d)* destilación para eliminar el disolvente de las fases líquida y sólida. Este método siempre se lleva a cabo con el aceite decolorado y antes de la desodorización.

La hibernación es de mucha importancia en aceites cuyo contenido de triacilglicéridos saturados es alto, como son los de oliva, algodón y pepita de uva. Debido a que normalmente la porción cristalizada contiene una gran proporción de ácido esteárico, se conoce como estearina.

La eficiencia de este proceso se determina con la prueba del frío descrita en la sección 4.9.2; se considera que se ha logrado una buena hibernación cuando el aceite permanece transparente durante cinco horas y media a 0°C.

### 4.11 PROCESOS DE MODIFICACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

Los aceites que se obtienen comercialmente mediante los procesos ya descritos pueden someterse a ciertas transformaciones químicas que modifican sus propiedades originales en otras más funcionales y apropiadas para la fabricación de alimentos; en algunos se requiere que los lípidos tengan una cierta tendencia a la cristalización, en otros, un determinado punto de fusión, ciertas propiedades de untuosidad, y así sucesivamente. Algunas de las modificaciones más importantes son la hidrogenación, la transesterificación y el fraccionamiento; en los últimos años se ha incrementado enormemente el cúmulo de conocimientos sobre estas reacciones, y ahora es posible ejercer un buen control sobre

cada una de ellas; esto permite elaborar grasas y aceites de acuerdo con las necesidades del consumidor.<sup>13</sup>

Actualmente se han desarrollado lípidos que resisten la oxidación y la hidrólisis, y que pueden permanecer líquidos o sólidos en un cierto intervalo de temperatura; éstos se usan en el frío de papas y el tostado de cacahuates, en aderezos, como agentes acarreadores de sabores y vitaminas, etc.<sup>13</sup> Debido a la escasez y lo alto del precio del cacao, también se han elaborado sustitutos de la grasa de esta semilla; por ejemplo, las margarinas y muchos productos similares se han fabricado gracias a estas tecnologías.

#### 4.11.1 HIDROGENACIÓN

Mediante este proceso, que fue desarrollado a principios de este siglo en Europa y que desde entonces se ha difundido ampliamente en todo el mundo, se transforman los aceites líquidos en semisólidos, más fácilmente manejables y con una vida de anaquel más larga. Al de soya que es el aceite que más se emplea como materia prima, pues contiene una alta proporción de ácidos grasos insaturados, como el linoleico, que lo hacen muy susceptible a la oxidación, la hidrogenación lo convierte en margarina que puede conservarse por periodos muy largos.

Durante la hidrogenación los ácidos grasos insaturados están sujetos fundamentalmente a tres transformaciones químicas: *a*) la saturación de una proporción determinada de las dobles ligaduras; *b*) la isomerización *cis-trans* de otra parte de dichos ácidos, y *c*) la isomerización posicional de algunas insaturaciones, que se lleva a cabo en menor intensidad que los otros dos cambios (Fig. 4.4).

Las características físicas y químicas de los lípidos hidrogenados depende de la intensidad con que se presenta cada una de estas reacciones.

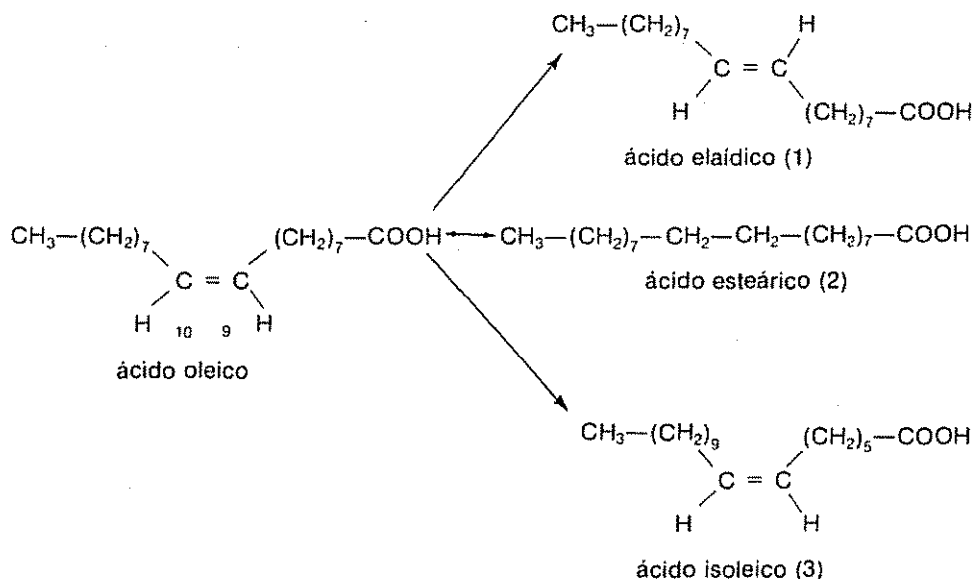


Figura 4.4 Transformaciones del ácido oleico durante su hidrogenación: (1), isomerización geométrica; (2), saturación y (3) isomerización posicional.

Este proceso se puede efectuar en sistemas continuos, pero comúnmente se emplean los de lote (*batch*). El reactor se carga con el aceite y se le añade de 0.03 a 0.10% de catalizador; se calienta a una temperatura que va desde 140 hasta 225 °C y se inyecta hidrógeno gaseoso a una presión de 1 a 4 atmósferas (15 a 60 lb/in<sup>2</sup>); se agita continuamente para homogeneizar el catalizador en el líquido y ayudar a disolver mayor cantidad del gas. En resumen, la reacción sucede en un sistema trifásico: el catalizador sólido, los triacilglicéridos líquidos y el hidrógeno gaseoso con una solubilidad limitada.

Una vez iniciada la reacción se genera una gran cantidad de calor (es una transformación exotérmica), por lo que el reactor necesita un buen sistema de enfriamiento para controlar adecuadamente la temperatura. El calor generado es suficiente para incrementar aproximadamente 1.6 °C por cada unidad que se reduce el índice de yodo. El avance de la hidrogenación se controla fácilmente y se puede interrumpir en cualquier momento; para medirlo se extrae una muestra de manera periódica y se determina el índice de refracción que está en función de las dobles ligaduras presentes. Una vez alcanzado el grado de transformación necesario, se detiene el suministro del gas y se enfría hasta unos grados por encima de la temperatura de fusión para mantenerlo líquido y se pasa por un filtro prensa en donde se recupera el catalizador.

Es muy importante controlar la intensidad de la hidrogenación ya que si ésta es excesiva se provoca la formación de grasas duras y quebradizas compuestas exclusivamente por triacilglicéridos saturados.

La insaturación de un aceite se expresa en términos del índice de yodo; para reducir éste mediante la hidrogenación en una unidad de una tonelada de aceite, se requiere de aproximadamente un metro cúbico de hidrógeno puro y seco medido a 15 °C y 760 mm de Hg. El porcentaje ganado en peso de un aceite por la incorporación del hidrógeno puede ser calculado aproximadamente dividiendo la reducción del índice de yodo entre 127.

Como ejemplo, baste mencionar que el aceite de soya con un índice de yodo de 123 a 139 es un líquido aun a bajas temperaturas, pero cuando se hidrogena hasta un índice de yodo de 100, se convierte en un sólido suave que funde a 30 °C; si se satura completamente, se produce un sólido quebradizo con un punto de fusión de 68 °C. De manera semejante, el aceite de palma (con aproximadamente 50% de ácidos grasos saturados y un índice de yodo de 50 a 55) funde a 34-36 °C, pero alcanza 42-44 °C cuando el índice de yodo se reduce en 8 puntos y hasta en 58 °C al saturarse completamente.

El aceite empleado para la hidrogenación debe estar bien refinado y con un mínimo de materiales extraños; de preferencia se desea que el contenido de agua no sea mayor de 0.05% ya que si es superior en las condiciones de operación puede inducir la hidrólisis de los triacilglicéridos y la liberación de ácidos grasos que, además de envenenar el catalizador, se concentran en el espacio superior del reactor e impiden la circulación del hidrógeno; los fosfolípidos, los metales, los jabones, el fósforo y el azufre llegan a bloquear la superficie activa del catalizador y reducen su eficiencia. La oxidación de los lípidos insaturados produce hidroperóxidos que se descomponen fácilmente en sustancias que se absorben sobre el metal, de tal manera que reducen la eficiencia del proceso; las grasas con índices de peróxido muy altos (más de 30 meq/kg) inhiben la hidrogenación debido a que los productos oxidados se absorben con mayor facilidad que los propios triacilglicéridos.<sup>11</sup>

También se requiere de un control estricto sobre la pureza y la calidad del hidrógeno ya que es preciso que esté bien seco y libre de gases indeseables como amoníaco, anhídrido carbónico y azufre, todos ellos agentes que envenenan el catalizador.

En relación con el catalizador, el níquel finamente dividido es uno de los que más se utilizan; se obtiene por reducción seca o húmeda del sulfato de níquel o al tratar las mezclas de aluminio-níquel con sosa para extraer el primero y dejar una masa esponjosa y

porosa del segundo; después se lava y se seca en ausencia de aire; el producto que queda presenta una área activa muy grande. En estas condiciones, este catalizador contiene cristalitas de níquel de 50 a 100 Å que proporcionan una superficie específica de 90 m<sup>2</sup>/g.

Existen otros elementos químicos que también son catalizadores pero que se emplean en hidrogenaciones especiales; entre éstos destacan los del grupo del platino cuya efectividad, en orden decreciente es: paladio, rodio y platino; sin embargo, no se suelen emplear comercialmente porque son muy costosos y sensibles al envenenamiento con plomo, arsénico y azufre;<sup>73</sup> en particular, el paladio favorece la hidrogenación selectiva e induce una gran producción de isómeros posicionales y geométricos. El cobre es otro metal que se ha empleado en ciertas condiciones, sobre todo si se desea una alta selectividad en la hidrogenación.

La llamada hidrogenación selectiva se basa en que los ácidos grasos más insaturados son más afines al catalizador y, por lo tanto, se convierten primero; es decir, el linoléico (triinsaturado) se transforma en linoleico (diinsaturado) antes de que este segundo se vuelva oleico (monoinsaturado) y, a su vez, éste último se convierte en esteárico sólo después de que desaparece el linoleico; esta secuencia de reacciones se observa en la figura 4.5 y en el cuadro 4.13 que ejemplifican el caso del aceite de soya. Esta reacción se caracteriza por tener un alto grado de isomerización *cis-trans* y un mínimo en la caída del índice de yodo;<sup>96</sup> cabe recordar que los ácidos grasos *trans* (vg. ácido elaídico, pf 44 °C) tienen puntos de fusión mucho mayores que los *cis* (vg. ácido oleico, pf 14 °C) por lo que su presencia aumenta la temperatura de fusión de la grasa, aunque la insaturación, o índice de yodo, sea alta. Sin embargo, hay catalizadores, como el tricarbonilo de cromo, que hidrogenan selectivamente sin causar mucha isomerización.

La selectividad se favorece cuando: *a*) la concentración de hidrógeno se mantiene baja en la superficie del catalizador; *b*) se utilizan temperaturas de 160 a 200 °C; *c*) se emplea una mayor cantidad de catalizador; *d*) se agita lentamente; *e*) la presión es baja, del orden de 0.5

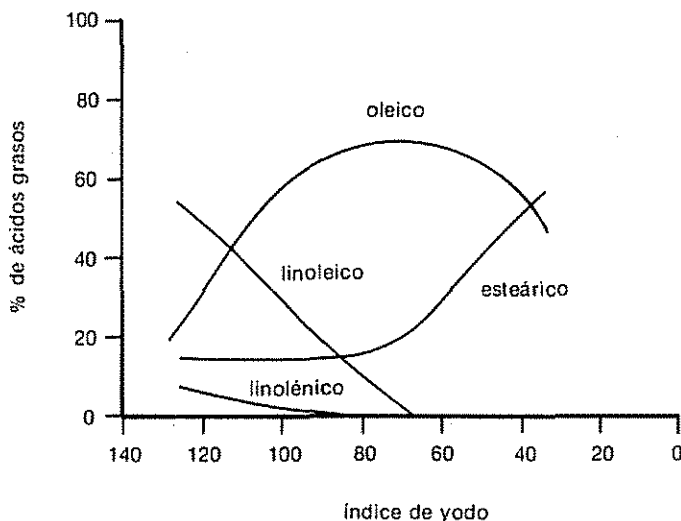


Figura 4.5 Cambios en la composición del aceite de soya durante la hidrogenación.

CUADRO 4.13 Composición de ácidos grasos en el aceite de soya<sup>94</sup>

Ácido graso (%)	Índice de yodo				
	129	107	87	76	5
Palmitico	11	11	11	11	11
Estéarico	4	4	5	7	83
<i>cis</i> -Oleico	27	27	26	24	0
<i>trans</i> -Oleico	0	21	41	52	6
Linoleico	50	34	16	6	0
Linolénico	8	3	1	0	0
Punto de fusión (°C)	—	27.2	32.7	37.7	62.7

a 1.0 atmósferas, y *f*) se emplean catalizadores muy específicos, tales como algunos derivados carbonilos de cromo, fierro y cobalto [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , y  $\text{Co}(\text{CO})_8$ ]. El efecto de la concentración del catalizador, de la temperatura y de la presión se muestran en la figura 4.6.

Como se indicó más arriba, durante la hidrogenación no sólo sucede la saturación de los dobles enlaces, sino también la isomerización posicional y geométrica de los mismos. La formación de los isómeros *trans* es muy importante ya que se comportan físicamente (vg. temperatura de fusión) como una unión saturada; por ejemplo, el ácido linoleico en estado natural es *cis-cis*, pero si uno de sus dobles enlaces se isomeriza se produce el

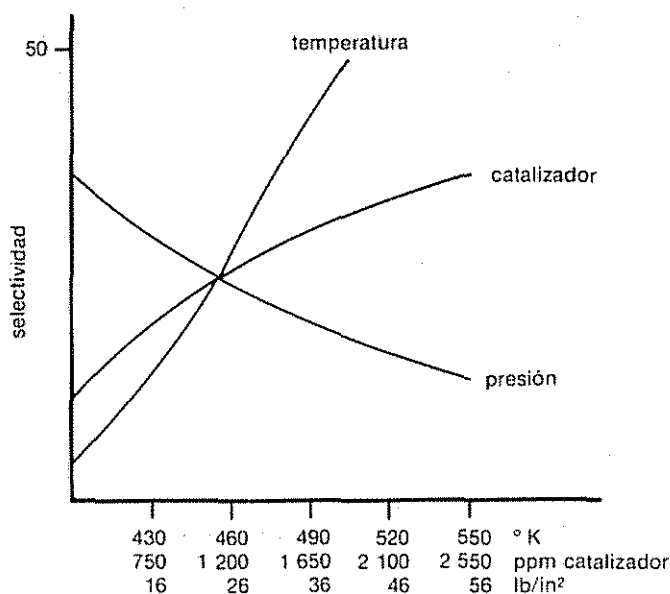


Figura 4.6 Relación de selectividad e hidrogenación para el ácido linoleico en función de la temperatura, del catalizador y de la presión de operación.

*cis-trans* o *trans-cis*, que tiene un punto de fusión semejante al del ácido oleico (que es *cis*).

El efecto de este fenómeno se puede apreciar perfectamente en la producción de margarinas que, contrariamente a lo que se supone, sólo aumenta de manera mínima su proporción de ácidos saturados; estos productos son sólidos debido, en gran medida, a su alto contenido de ácidos grasos *trans*.<sup>83</sup> En los aceites naturales, que no han sufrido tratamiento de hidrogenación, se encuentra hasta 0.15% de estos isómeros; sin embargo, se ha comprobado que en las margarinas comerciales se tiene un promedio de 21.7% de los mismos (desde 9.9 a 28.7 g por cada 100 g de productos).<sup>93</sup>

En el aceite de maíz hidrogenado se presenta la tendencia a concentrar (aproximadamente 85%) el ácido eláidico en la posición  $\beta$  de los triacilglicéridos; en estado natural, ese sitio generalmente está ocupado por 70% de ácido linoleico, lo cual indica que en esa posición ocurre una hidrogenación (de ácido linoleico a oleico) y una isomerización (de oleico a eláidico) simultáneamente.<sup>87</sup>

En el cuadro 4.13 se muestra el incremento de la concentración del ácido eláidico (*trans*-oleico) en el aceite de soya con distintos valores del índice de yodo o de hidrogenación; se observa que en estado natural ( $IY = 129$ ) la concentración de este isómero es de cero, pero que aumenta paralelamente con el punto de fusión a medida que el aceite se hidrogena. Cuando el índice de yodo es de 5, sólo se conserva una pequeña fracción de ácido eláidico ya que la mayoría de los ácidos oleico, linoleico y linoléico se convirtieron en ácido esteárico.

De todos los posibles isómeros (*cis-trans*, *trans-trans*, *trans-cis*, etc.) que pueden sintetizarse con los diferentes ácidos, los monoenoicos con el doble enlace en *trans* en el carbono 9 o 12 son los más comunes; por su parte, los dienos *trans-trans* del ácido linoleico se encuentran en baja concentración, menos de 1.0%, del total de ácidos grasos.<sup>28,74</sup>

El tercer efecto de la hidrogenación sobre los ácidos grasos es la isomerización posicional de sus dobles ligaduras; por ejemplo, el ácido oleico tiene su insaturación entre los átomos de carbono 9 y 10, pero ésta se puede correr y formar los correspondientes isómeros con dobles ligaduras en los carbonos 8 y 9 o 10 y 11; a los nuevos ácidos se les designa con el prefijo *iso*, como el ácido *iso*-oleico, *iso*-linoleico, etc., que indica que tienen sus insaturaciones en carbonos diferentes a los normales.

Por todo lo expuesto, se deduce que el punto de fusión de un aceite parcialmente hidrogenado depende directamente del grado de saturación que se obtenga, así como de la concentración de todos los isómeros producidos.

Además de todas estas transformaciones que sufren los ácidos grasos insaturados, existen otros muchos compuestos con dobles ligaduras que también se hidrogenan y se isomerizan; entre éstos se encuentran algunos que tienen grupos cromóforos, como los carotenoides, y las vitaminas liposolubles, principalmente la A.

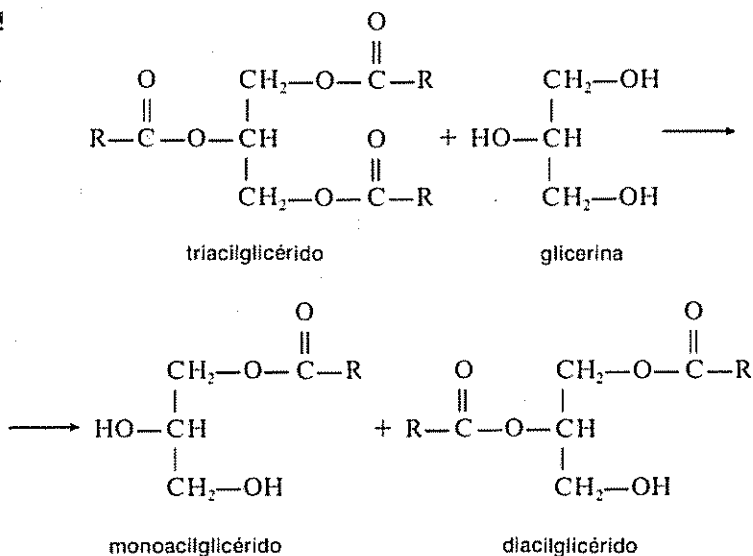
Existen algunas teorías para explicar los cambios de las grasas en relación con su saturación selectiva y su isomerización. Una de ellas es la que propone Pushpinder (1980); en ella se sugiere que cada catalizador tiene una cierta capacidad de absorber hidrógeno; cuando está saturado promueve la hidrogenación de cualquier doble enlace sin ningún efecto selectivo; si se da el caso de que hay poco gas, se incrementa el tiempo de residencia del ácido graso en el catalizador y la molécula parcialmente hidrogenada puede seguir diversos pasos alternativos, tomando y cediendo hidrógeno, en reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, por lo que el doble enlace puede cambiar de posición para dar lugar a isómeros *cis-trans* y posicionales.

Con este mecanismo, cualquier factor que afecte la cantidad de hidrógeno del catalizador (como puede ser la temperatura, la agitación, la concentración del catalizador y la presión) influirá en la reacción. Las temperaturas elevadas aumentan la velocidad de

reacción y causan una remoción más rápida del hidrógeno absorbido en el catalizador dando lugar a una mayor selectividad. De igual manera, la selectividad de la hidrogenación se favorece si hay poca agitación, baja presión y alta concentración del catalizador,

#### 4.11.2 TRANSESTERIFICACIÓN

Junto con la hidrogenación, el proceso de transesterificación es de los más empleados para modificar los lípidos y así lograr las propiedades físicas, químicas y de estabilidad deseadas en las grasas y los aceites empleados en la industria alimentaria; es parte de un grupo de tres mecanismos conocidos como interesterificación, que implica la movilización de los radicales acilo de los acilglicéridos; uno de ellos es la acidólisis, que se efectúa entre un éster y un ácido; el otro es la alcoholólisis que se lleva a cabo entre grasas y alcoholes, y que se emplea en la producción de mono y diacilglicéridos al hacer reaccionar triacilglicéridos con glicerina:



El tercero, que es la transesterificación, es el intercambio de los grupos acilo de una mezcla de ésteres; Friedel-Crafts descubrió este mecanismo en 1865. La figura 4.7 muestra una reacción muy sencilla con la tripalmitina y la trioleína, en la cual se observa, con base sólo en la probabilidad, la distribución de los diversos triacilglicéridos que se pueden formar; sin embargo, en una grasa comercial en la que existe un gran número de ésteres, las posibilidades de intercambio son muy grandes y su estudio resulta demasiado complejo. Esta reacción no sólo sucede entre dos o más triacilglicéridos (intertransesterificación), sino que se puede llevar a cabo con uno solo (intratansesterificación).<sup>86</sup>

Este proceso se emplea en la elaboración de un gran número de grasas, principalmente la de cerdo, en la que el elevado contenido de ácido palmítico se concentra en la posición 2 y provoca la formación de cristales  $\beta$  indeseables, de tamaño grande, que causan una



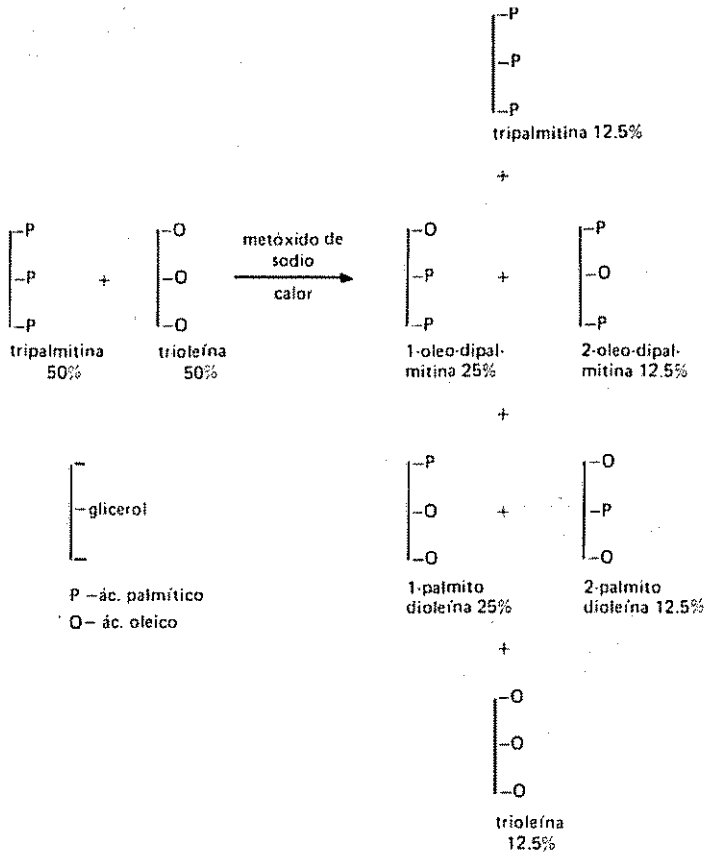


Figura 4.7 Interesterificación al azar de una mezcla de tripalmitina y trioleína.

textura arenosa poco aceptable por el consumidor y que se conoce como "granado". Es conocido que en las mezclas de los acilglicéridos en donde los ácidos grasos están distribuidos homogéneamente, se inhibe la formación de cristales  $\beta$  y se favorecen los  $\beta'$  de menor tamaño. La transesterificación causa que el ácido palmítico se desplace y emigre para localizarse también en los carbonos 1 y 3; el producto así obtenido tiene valores de índice de sólidos grasos y propiedades cristalográficas que lo hacen más adecuado para ser usado principalmente en la industria de la repostería.

Los cristales  $\beta$  de esta grasa tienen el inconveniente de incorporar poca agua en el batido de las masas y de no retenerla en el horneado, lo que ocasiona que el volumen del producto final sea pequeño; por lo contrario, los  $\beta'$  no presentan este problema y por eso se prefieren en la repostería.

Originalmente la transesterificación se llevaba a cabo calentando la grasa a temperaturas hasta de 250 °C durante varias horas, pero esto, además de provocar reacciones secundarias de polimerización y de descomposición muy indeseables, tiene el inconveniente del largo tiempo que se requiere. Posteriormente se han desarrollado varios catalizadores muy efectivos que hacen posible que proceda aun a temperaturas de refrigeración. Sin

embargo, la mayoría de los procesos industriales trabajan en el intervalo de 55 a 135 °C.

Los catalizadores empleados son cinc, estaño, ácidos sulfúrico y sulfónico, acetatos, carbonatos, cloruros y nitratos de sales metálicas, hidróxidos de sodio, litio y potasio, aleaciones de sodio y potasio, amidas de sodio y, finalmente, metóxido de sodio; este último es el más común y se utiliza generalmente a temperaturas de 50 a 120 °C en una concentración de 0.05 a 0.5%, y se requiere un tiempo máximo de reacción de dos horas. La cantidad del catalizador alcalino no debe ser excesiva ya que de otra manera provoca la saponificación de las grasas y la formación de muchos jabones. Además, hay que tomar en cuenta que algunos productos, como el metóxido de sodio, son muy propensos a la inactivación o envenenamiento causado por el agua (0.01% es suficiente), por ácidos grasos libres (0.05%) y por peróxidos (0.5%); una pequeña cantidad de agua es suficiente para detener el proceso ya que ésta reacciona muy fácilmente con el catalizador y lo descompone; por estas razones, el lípido que se use como materia prima debe estar bien refinado y muy seco.

La llamada transesterificación al azar se efectúa cuando en la grasa ocurre un intercambio de grupos acilo hasta alcanzar el equilibrio establecido por las leyes probabilísticas de la distribución. Sin embargo, en la práctica esto no sucede ya que no todas las posiciones de los triacilglicéridos se esterifican con igual facilidad: las internas o las de los hidroxilos secundarios lo hacen con mayor dificultad que las otras dos.<sup>25</sup> Este tipo de transformación sucede cuando se mantiene la grasa en estado líquido en contacto con el catalizador durante todo el tiempo que dura la reacción (Fig. 4.8).

Por su parte, con la transesterificación dirigida se logra una distribución de ácidos grasos diferente a la anterior, lo cual se alcanza al desplazar el equilibrio de la reacción a una temperatura en la que los triacilglicéridos trisaturados cristalizan y precipitan de la fase líquida. A su vez esto provoca un cambio en la composición de los ácidos grasos

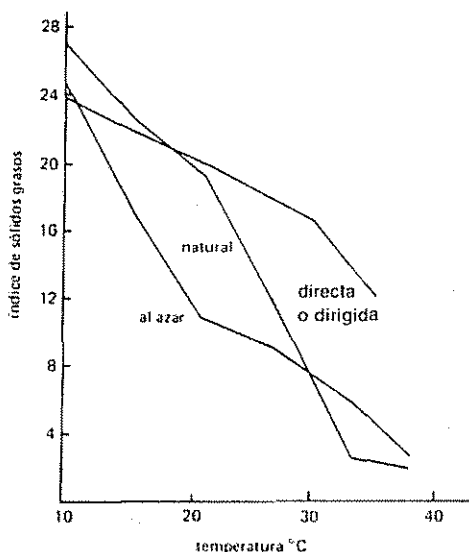


Figura 4.8 Cambios en el índice de sólidos grasos (ISG) de la manteca de cerdo a través de diferentes transesterificaciones.<sup>86</sup>

disponibles para la esterificación, lo que ocasiona la formación de más triacilglicéridos trisaturados para restablecer el equilibrio. La operación continúa hasta llegar a la reducción deseada de los ácidos grasos saturados y alcanzar la composición requerida de la fase líquida. Como este mecanismo se lleva a cabo a baja temperatura, de 30 a 40 °C, la velocidad con la que se efectúa es reducida, por lo que requiere de muchas horas.

#### 4.11.3 FRACCIONAMIENTO

Como su nombre lo indica, este proceso consiste en la separación, mediante algún método físico, de dos o más fracciones de un lípido. Esto se puede entender fácilmente al analizar el cuadro 4.7 en el que se muestran los principales grupos de triacilglicéridos del aceite de palma; en general, se llegan a separar tres fracciones de acuerdo con su temperatura de fusión: una de 15 a 18 °C, otra de 31 a 34.5 °C y finalmente una tercera de 63 a 65 °C.

Este fraccionamiento de las grasas se efectúa mediante la adición de disolventes o con la ayuda de agentes tensioactivos; el principio es un enfriamiento controlado y una separación de los cristales, como ya fue descrito en el proceso de hibernación.

Con este sistema se obtienen, a partir de aceites de palma y de soya, productos como oleína, estearina y otros, que han sido utilizados como sustitutos de grasas más costosas, como la de cacao.

#### 4.12 DETERIORO DE LOS LÍPIDOS

Las grasas y los aceites pueden sufrir diferentes transformaciones que además de reducir el valor nutritivo del alimento producen compuestos volátiles que imparten olores y sabores desagradables; esto se debe a que el enlace éster de los acilglicéridos es susceptible a la hidrólisis química y enzimática, y a que los ácidos grasos insaturados son sensibles a reacciones de oxidación. El grado de deterioro depende del tipo de grasa o de aceite; en términos generales, los que más fácilmente se afectan son los de origen marino, seguidos por los aceites vegetales y finalmente por las grasas animales.

El término rancidez se usa para describir los diferentes mecanismos a través de los cuales se alteran los lípidos y se ha dividido en dos grupos: lipólisis o rancidez hidrolítica y autooxidación o rancidez oxidativa; la primera se debe básicamente a la acción de las lipasas que liberan ácidos grasos de los triacilglicéridos, mientras que la segunda se refiere a la acción del oxígeno y de las lipoxigenasas sobre las insaturaciones de los ácidos grasos.<sup>24</sup>

Existe una tercera forma de deterioro que se produce por un fenómeno llamado reversión, cuyo mecanismo es poco conocido; a pesar de que se presenta en algunos lípidos cuando se almacenan en ciertas condiciones, tiene menos importancia que los dos anteriores.

A continuación se discuten los principales aspectos de los tres mecanismos de alteración de las grasas y de los aceites.

##### 4.12.1 LIPÓLISIS

Mediante esta reacción, catalizada por las enzimas lipolíticas llamadas lipasas (EC 3.1.1.3), y en ciertas condiciones, por efecto de las altas temperaturas, se liberan ácidos grasos de los triacilglicéridos y de los fosfolípidos. En las semillas crudas de las oleaginosas se presenta una fuerte actividad lipásica, cuya función biológica es aprovechar los lípidos que sirven para suministrar nutrimentos y así fortalecer la germinación. Durante la

extracción industrial del aceite de soya, el primer paso es triturar la semilla con lo cual se favorece la acción de estas enzimas: se hidroliza el enlace éster, se producen ácidos grasos libres y se incrementa el índice de acidez; dichos ácidos grasos libres deben eliminarse en la refinación, ya que de otra manera pueden provocar muchos problemas; por ejemplo, en estas condiciones son más sensibles a la autooxidación que en forma esterificada; además, si en los aceites que se emplean para freír hay una concentración de 1.0% de ácidos grasos libres, esto provoca que la temperatura de formación de humo se reduzca 65-80 °C.

En el caso de los aceites vegetales (soya, cacahuete, maíz, etc.), los ácidos grasos liberados por la lipasa son de más de 14 átomos de carbono, poco volátiles y por lo tanto no se perciben por el olfato; su presencia sólo se puede advertir mediante la determinación del índice de acidez y de otras características.

Sin embargo, en la leche, los ácidos grasos generados por su correspondiente lipasa son de cadena corta (butírico, caproico, caprílico y láurico), más volátiles, con olores peculiares y responsables del deterioro sensorial de estos productos; en este caso, la lipólisis también recibe el nombre de rancidez hidrolítica, ya que se percibe olfativamente. Aunque en este caso la lipólisis es indeseable, en algunos quesos es totalmente deseable y hasta se añaden lipasas microbianas o algunos microorganismos con fuerte actividad lipolítica.

La lipasa de la leche está asociada de manera natural con las micelas de caseína y cuando se efectúa la homogeneización se pone en contacto la enzima con los glóbulos de grasa, de manera que si no se pasteuriza o esteriliza inmediatamente, se favorece la lipólisis.

Los ácidos grasos liberados son solubles en grasas y los de menor peso molecular en agua; en el pH de 6.7 de la leche, los ácidos más hidrosolubles se encuentran principalmente como sales debido a que su pK es de aproximadamente 4.8. Los olores y sabores provocados por las sales son menos intensos que los de los ácidos en forma libre. En el caso de la mantequilla, que tiene un elevado porcentaje de grasa, hay menos transferencia de ácidos grasos libres a la fase acuosa y por lo tanto el olor es más intenso, ya que no se producen sales.

A diferencia de otras reacciones enzimáticas, la lipólisis se puede efectuar en condiciones de actividad acuosa muy baja, como la que prevalece en la harina de trigo; esto se debe a que, si los triacilglicéridos están en estado líquido, tienen una gran movilidad y pueden, consecuentemente, favorecer el contacto con la lipasa y provocar la reacción.

En la carne y el pescado congelados ocurren diversos cambios que provocan la generación de olores indeseables y que provienen no sólo de la oxidación de la grasa sino también de la lipólisis.<sup>82</sup>

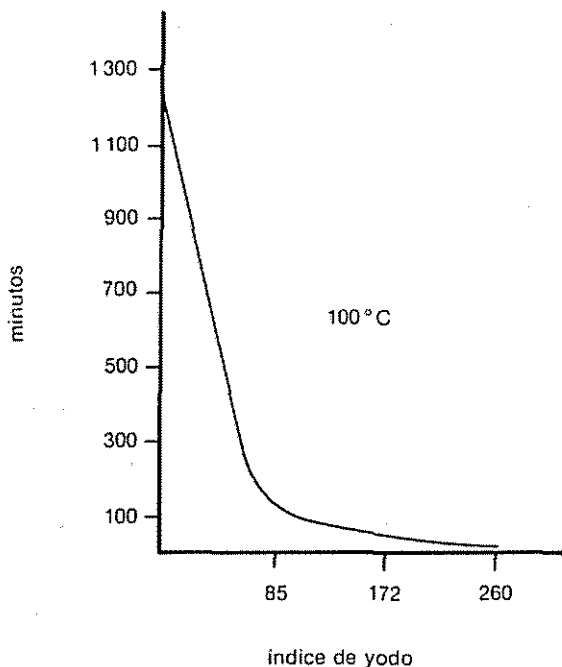
La hidrólisis de los acilglicéridos no sólo se efectúa por acción enzimática; también la provocan las altas temperaturas en presencia de agua, como ocurre durante el freído de los alimentos.

Por otra parte, muchos hongos y levaduras que se encuentran comúnmente como contaminaciones, dado su sistema enzimático llegan a ocasionar severos problemas de lipólisis.

#### 4.12.2 AUTOXIDACIÓN

Esta transformación es una de las más comunes de los alimentos que contienen grasas y otras sustancias insaturadas; consiste principalmente en la oxidación de los ácidos grasos con dobles ligaduras, pero se llega a efectuar con otras sustancias de interés biológico, como la vitamina A.

Recibe el nombre de autooxidación pues es un mecanismo que genera compuestos que



**Figura 4.9** Tiempo para absorber 1 g de oxígeno por kilogramo de los ésteres metílicos de los ácidos esteárico ( $i_y=0$ ), oleico ( $i_y=85.6$ ), linoleico ( $i_y=172.4$ ) linolénico ( $i_y=260.4$ ).

a su vez mantienen y aceleran la reacción; entre los productos sintetizados se encuentran algunos de peso molecular bajo que le confieren el olor característico a las grasas oxidadas, y otros cuya toxicidad todavía está en estudio. La autooxidación se favorece a medida que se incrementa la concentración de ácidos grasos insaturados (o el índice de yodo); esto se ha comprobado en sistemas modelo de ésteres metílicos de los ácidos esteárico, oleico, linoleico y linolénico, que absorben oxígeno con un patrón como el que se muestra en la figura 4.9; esto indica que los más insaturados necesitan menos tiempo para absorber la misma cantidad de gas y, por consiguiente, se oxidan más rápido. Por lo tanto, las grasas y los aceites con mayor índice de yodo se deterioran más fácilmente, de ahí la importancia de la hidrogenación para estabilizarlos.

Debido a que los fosfolípidos contienen una concentración alta de ácidos grasos poliinsaturados, la oxidación de los lípidos se inicia generalmente en esta fracción (cuando está presente); de hecho, son más susceptibles a esta reacción que los propios triacilglicéridos, como se ha comprobado en el caso de la carne.<sup>2,27</sup>

La autooxidación requiere de una energía de activación ( $E_a$ ) de 20 a 35 kcal/mol; en sistemas modelo de linoleato de metilo se ha visto que puede ser de 20 kcal/mol; se demostró, además, que la ecuación de Arrhenius no se puede usar para predecir adecuadamente la cinética correspondiente.<sup>42</sup> Aunque la  $E_a$  sea baja, comparada con otras reacciones (capítulo 5), generalmente necesita de catalizadores que la inicien ya que el oxígeno en su estado normal de triplete (sus dos electrones más externos tienen un spin igual) es muy poco electrófilo y por sí solo no actúa sobre los dobles enlaces; sin embargo,

cuando los spin son diferentes se presenta una fuerte repulsión entre ellos, el átomo de oxígeno se encuentra en un estado excitado y se vuelve muy electrófilo; a esta configuración electrónica se le llama singulete y es lo suficientemente reactiva como para unirse directamente a los ácidos grasos, lo cual se facilita porque estos últimos también están como singuletes. La clorofila, las hemoproteínas (hemoglobina y mioglobina) y algunos colorantes sintéticos actúan como fotosintetizadores y facilitan la conversión del triplete del oxígeno al singulete.

Lo mismo que sucede con otras transformaciones químicas, las altas temperaturas aceleran la autooxidación especialmente por encima de 60°C, de tal manera que la velocidad se duplica por cada 15°C de aumento; cabe aclarar que la refrigeración y aun la congelación no necesariamente la inhiben ya que la presencia de catalizadores y la disponibilidad de los reactivos puede provocar que se lleve a cabo en estas condiciones.

El cobre y el hierro inician esta transformación en concentraciones menores de 1 ppm, por lo que es muy importante evitar todo contacto con recipientes o equipo elaborado con estos metales; el primero tiene más especificidad para catalizar la oxidación de las grasas lácteas, y el segundo para los aceites vegetales. Los ácidos grasos libres solubilizan estos iones y facilitan su acción catalizadora pues provocan un mayor contacto con el lípido. En este sentido, y como se indicó al revisar la lipólisis, dichos ácidos grasos provenientes de la hidrólisis de los triacilglicéridos son más susceptibles a la oxidación que cuando se encuentran como ésteres. Se ha comprobado que el aceite de soya contiene de 0.05 a 0.7% de los ácidos esteárico, oleico, linoleico y linoléico en estado libre que actúan como prooxidantes; también se ha identificado una fracción del monoglicérido  $\alpha$ -monolinoleína que en concentración de 0.01% acelera igualmente la autooxidación.<sup>57</sup>

Los peróxidos provenientes de grasas oxidadas también producen esta reacción, por lo que no es conveniente mezclar estas grasas con otras frescas; la energía radiante del ultravioleta es también un importante agente que favorece estos cambios.

La actividad acuosa desempeña un papel muy importante en la velocidad de la autooxidación, como se observa en la figura 1.7; se considera que a valores de  $a_w$  de aproximadamente 0.4 existe la capa monomolecular BET que actúa como filtro y no deja pasar oxígeno hacia las partes internas donde están los lípidos; a  $a_w < 0.4$  se pierde dicha capa protectora y la oxidación se acelera; cuando  $a_w$  se encuentra entre 0.4 y 0.8 se favorece la reacción debido a que se incrementa la movilidad de los reactivos, se solubilizan los metales catalizadores y se exponen nuevas superficies del alimento por el aumento de volumen causado por la hidratación. Finalmente, a valores de  $a_w > 0.8$ , la oxidación se inhibe por efecto de la hidratación y dilución de los metales y, en ciertos casos, por su precipitación como hidróxidos.

Éstos son los principales parámetros que propician esta transformación, aunque existen otros, como es el caso de los sulfitos, cuya oxidación favorece la de los lípidos.<sup>43, 47</sup>

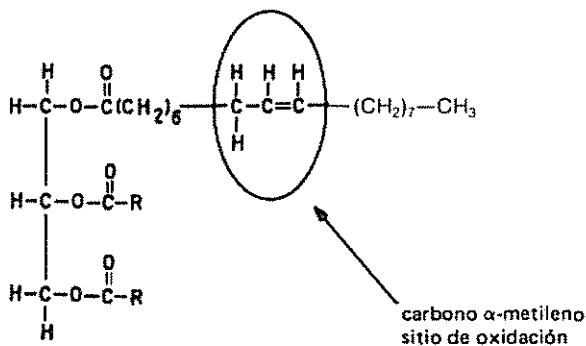
Se puede observar que son muchos los factores que aceleran esta reacción y que combinadamente tienen un efecto intenso. Se conoce que su mecanismo funciona a través de la producción de radicales libres y que tiene un gran número de derroteros; sin embargo, para efectos didácticos se considera que se lleva a cabo en tres etapas; iniciación, propagación y terminación, de acuerdo con el cuadro 4.14.

Debido a que varían el número y la concentración de los ácidos grasos que pueden contener las grasas, resulta muy difícil estudiar su oxidación en conjunto, por lo cual se emplean sistemas modelo de un sólo ácido graso. Por ejemplo, en las figuras 4.10 y 4.11 se muestran los mecanismos de oxidación de los ácidos linoleico y oleico, respectivamente. En el primer caso, el metileno del grupo 1,4-pentadieno (del carbono 11) presenta sus dos hidrógenos altamente activados por la influencia de los dos dobles enlaces adyacentes; esto

CUADRO 4.14 Mecanismo de oxidación de lípidos

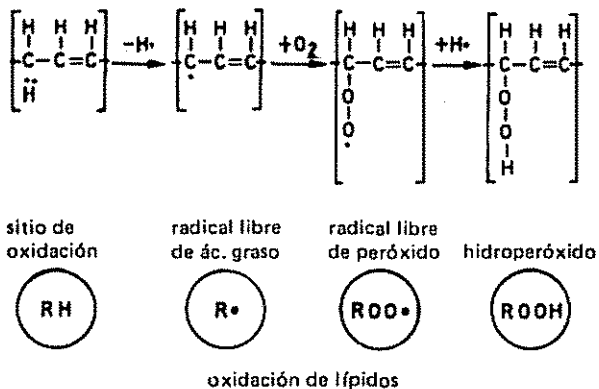
Iniciación	$RH$	$\longrightarrow$	$R' + H'$	Radical libre
Propagación	$R' + O_2$	$\longrightarrow$	$ROO'$	Radical hidropéroxido
	$ROO' + RH$	$\longrightarrow$	$R' + ROOH$	Hidropéroxido
Terminación	$R' + R'$	$\longrightarrow$	$RR$	Compuestos muy estables
	$R' + ROO'$	$\longrightarrow$	$ROOR$	
	$ROO' + ROOR +$	$\longrightarrow$	$ROOR + O_2$	
	$RO' + R'$	$\longrightarrow$	$ROR$	
	$2 RO' + 2 ROO'$	$\longrightarrow$	$2 ROOR + O_2$	

hace que la energía de un fotón sea suficiente para producir un radical ( $R'$ ) al actuar sobre uno de los hidrógenos. Debido a su distribución electrónica inestable (I), se transforma rápidamente en dos híbridos de resonancia conjugados más estables (II) y (III) en equilibrio que, en presencia de oxígeno, generan los correspondientes radicales hidropéroxidos ( $ROO'$ ; IV y V); finalmente, estos últimos pueden interactuar con un ácido graso insaturado ( $RH$ ) y producir dos hidropéroxidos ( $ROOH$ ; VI y VII), y además regenerar el radical ( $R'$ ).



R = grupo ácidos grasos

triacilglicérido insaturado en el que se muestra su sitio de oxidación



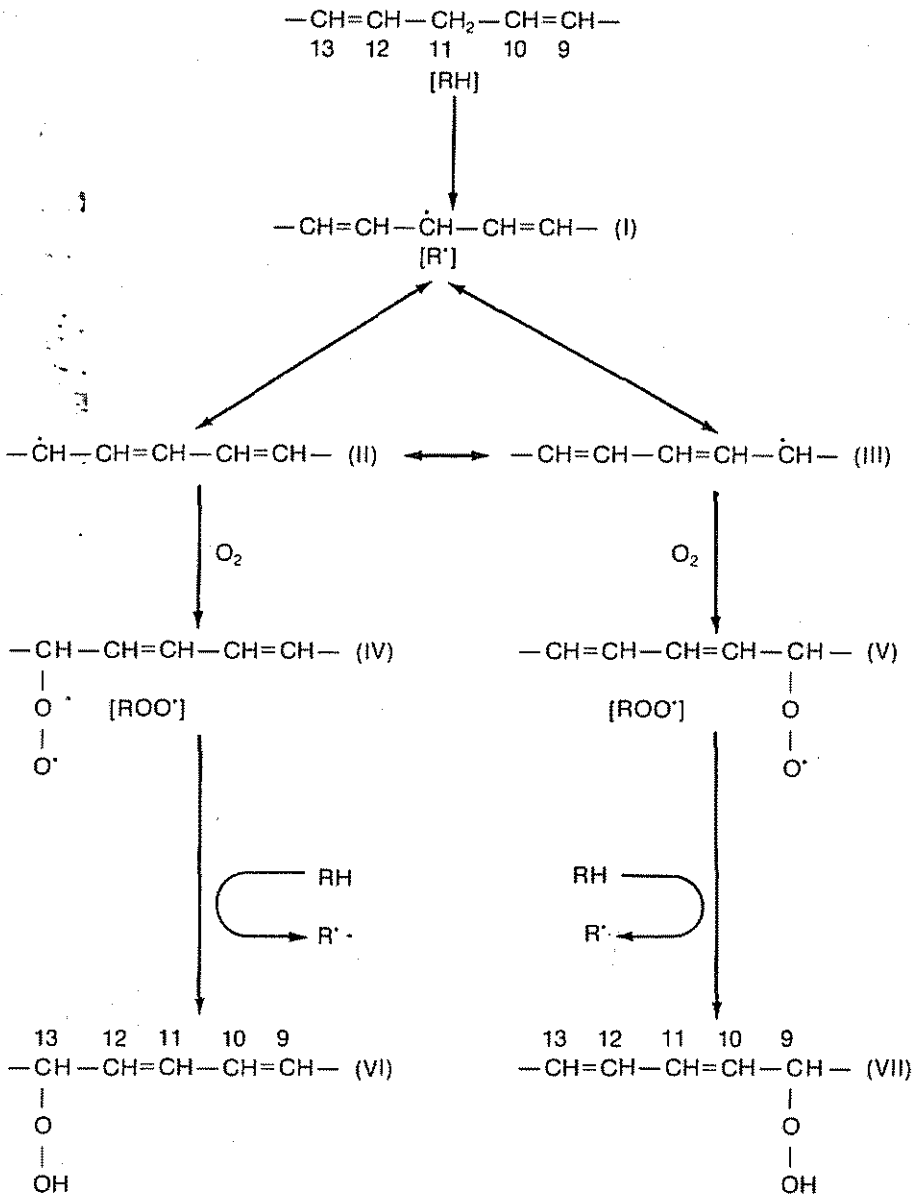


Figura 4.10 Mecanismo de oxidación del ácido linoleico.



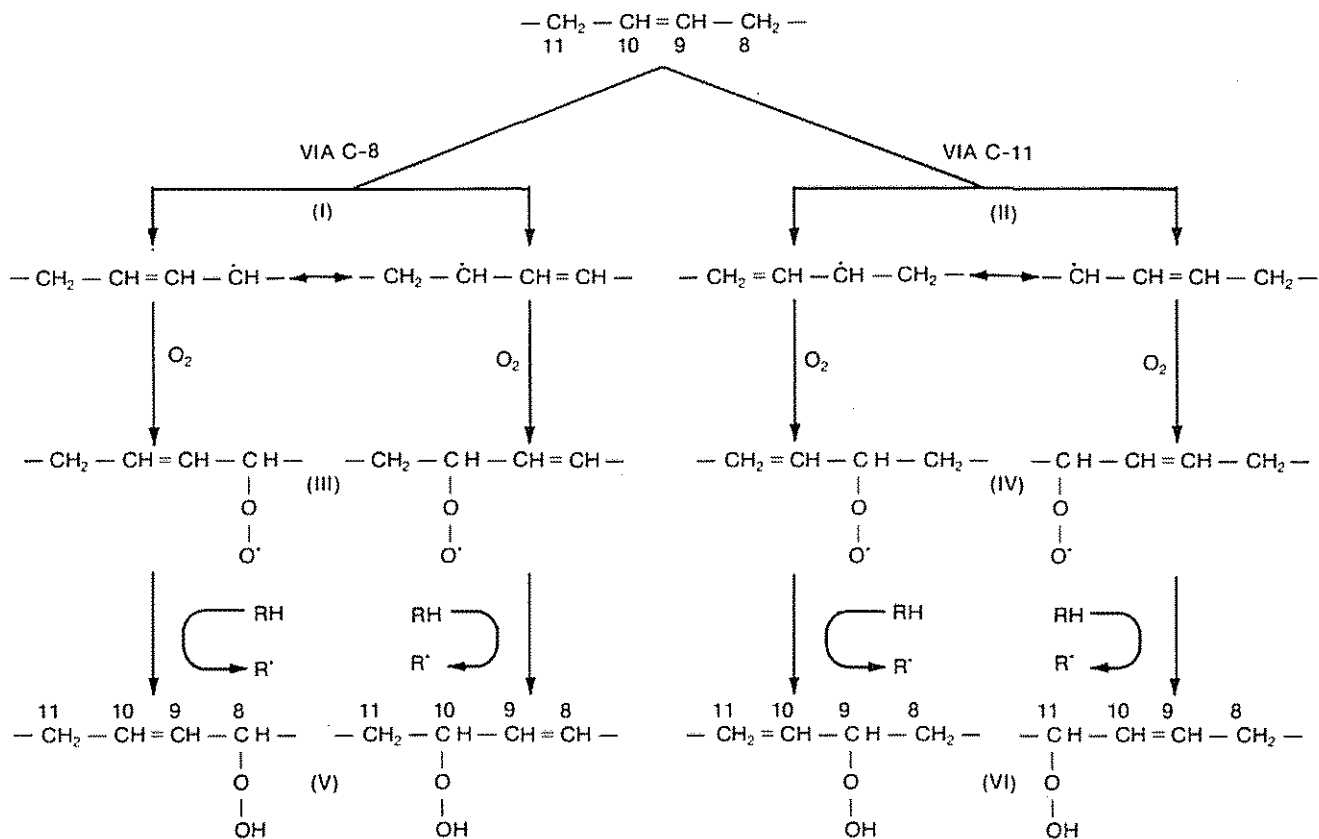
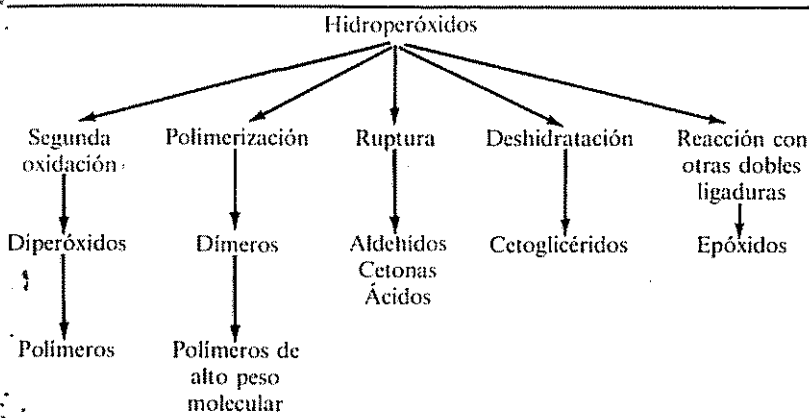


Figura 4.11. Mecanismo de oxidación del ácido oleico.

CUADRO 4.15 *Sustancias producidas a partir de hidroperóxidos*

Este mecanismo puede aplicarse de manera semejante al ácido linolénico, pero en este caso se requiere menos energía debido a la fuerte influencia de sus dos grupos 1,4-pentadieno que hace altamente reactivos los hidrógenos metilénicos.

Por su parte, por contener sólo un doble enlace, la oxidación del ácido oleico necesita mucha más energía que en los casos anteriores (Fig. 4.11); la generación de los radicales puede hacerse por la extracción de un hidrógeno de cualquiera de los dos carbonos  $\alpha$  (8 y 11) de la insaturación; al producirse éstos, inmediatamente establecen dos híbridos resonantes (I) y (II). Los pasos siguientes de formación de radicales hidroperóxidos (III) y (IV), de hidroperóxidos (V) y (VI), y de los radicales ácido graso son semejantes a los descritos para el ácido linoleico.

Como se observa en el cuadro 4.14, la etapa de propagación genera hidroperóxidos, que por ser muy reactivos, propician otras transformaciones, como su ruptura y la consecuente producción de nuevos radicales que alimentan la reacción, su interacción con otras moléculas, etc.; en el cuadro 4.15 se muestran los principales caminos que siguen estos compuestos, lo cual depende de diversos factores, tales como la temperatura, la disponibilidad de otras sustancias, los catalizadores, la energía radiante, etcétera.

En el caso de la ruptura de los hidroperóxidos, el primer paso es la escisión de su unión oxígeno-oxígeno y la consecuente síntesis del radical alcoxí correspondiente, que para el caso del ácido oleico se muestra en la figura 4.12. El segundo es la ruptura del enlace carbono-carbono, que puede efectuarse en dos posiciones, una a la derecha y otra a la izquierda del carbono donde está el grupo alcoxí; cuando se efectúa a la derecha, generalmente se produce un aldehído y un ácido, y cuando se lleva a cabo a la izquierda, un

CUADRO 4.16 *Compuestos formados por la ruptura de los 4 hidroperóxidos del ácido oleico.*

Hidroperóxido	Aldehído	Ácido	Hidrocarburo	Cetoácido
8	2-Undecenal	Heptanoico	Decanal	8-Ceto-octanoico
9	2-Decenal	Octanoico	Nonanal	9-Ceto-nonanoico
10	Nonanal	9-Ceto-nonanoico	Octano	10-Ceto-8-decenoico
11	Octanal	10-Ceto-decanoico	Heptano	11-Ceto-9-undecenoico

hidrocarburo y un cetoácido (oxoácido). En la figura 4.12 se muestran los cuatro compuestos sintetizados por el hidroperóxido 8 del ácido oleico, y en el cuadro 4.16, el resumen de los que se forman a partir de los hidroperóxidos 8, 9, 10 y 11 de este mismo ácido graso.

Este mecanismo de descomposición se aplica también a los hidroperóxidos provenientes de los ácidos linoleico y linolénico, pero en estos casos, por el número de dobles ligaduras, su estudio se hace muy complejo;<sup>23</sup> cabe destacar que la descomposición de los hidroperóxidos del ácido linoleico produce el 2,4-decadienal,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$ , característico de las grasas rancias.

Los compuestos resultantes de esta descomposición son a su vez muy activos y pueden seguir otras rutas químicas que implican reacciones de oxidación, ruptura, ciclización, etc., en las que se sintetiza una gama muy amplia de sustancias que se encuentran en los volátiles de los lípidos deteriorados. Por ejemplo, los alcoholes se transforman en ácidos o

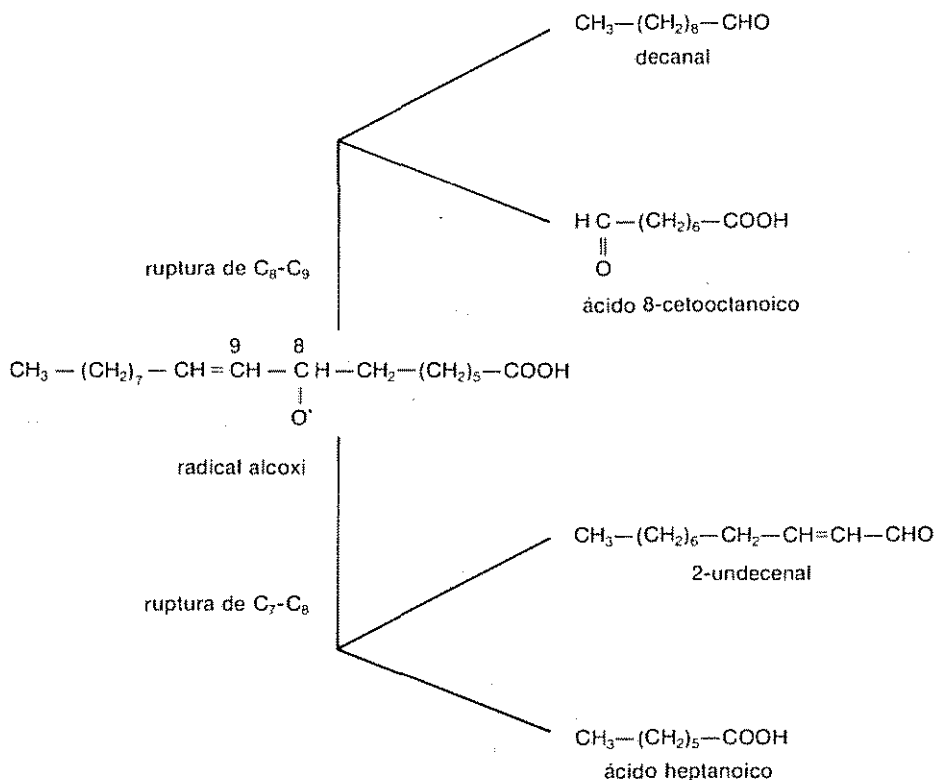
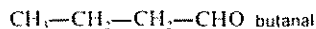
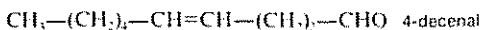
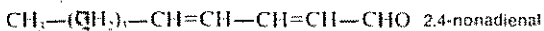
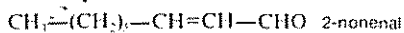
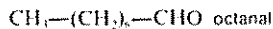
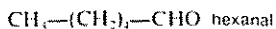


Figura 4.12 Ruptura del radical alcoxilo del ácido oleico.

en cetonas; los aldehídos insaturados se oxidan a hidroperóxidos cuya ruptura da origen a aldehídos y dialdehídos de menor tamaño, y el 2,4-decadienal se puede romper en

moléculas como 2-octenal, acetaldehído, glioxal y 2-octeneno; se puede presentar también otra serie de cambios químicos.

Todos estos mecanismos generan compuestos como hexanal, heptanal, octanal, nonanal, undecanal, 2-nonenal, 2-decenal, 2-undecenal, 3-hexenal, 4-decenal, 2,3-nonadienal, 2,4-decadienal, 1-buten-3-ona, y muchos otros que son los responsables de los olores típicos de las grasas que han sufrido la reacción de autoxidación. Por ejemplo, a menos de 250 °C el linoleato de metilo se degrada y forma gran cantidad de hexanal y de ésteres, pero a una temperatura mayor se genera 2,4-decadienal;<sup>29</sup> el linoleato, cuando se oxida, produce una mezcla de hidroperóxidos, principalmente los isómeros 9 y 16, además de los 12 y 13, los que a su vez se descomponen en sustancias como decatrienal, octanoato de metilo, etano, butanal, etcétera.<sup>15, 16</sup>



La concentración de hexanal está directamente relacionada con el grado de oxidación del ácido linoleico y su determinación cromatográfica se ha empleado como una medida indirecta de la rancidez en diferentes alimentos (Fig. 4.13).<sup>81</sup>

Además de su descomposición, los peróxidos actúan sobre algunas proteínas generando sustancias cuya naturaleza química puede ser dañina para el hombre. Su efecto en estos nutrimentos es muy importante ya que se reduce su calidad como tales debido a pérdidas de ciertos aminoácidos, como metionina, triptofano, histidina y lisina;<sup>51</sup> la histamina se produce por la interacción de los hidroperóxidos con la histidina, mientras que la metionina se oxida a su correspondiente sulfóxido. La peroxidación también provoca la polimerización, la agregación y la fragmentación de los polipéptidos, lo que a su vez se refleja en las propiedades funcionales pues causa transformaciones en la hidrofobicidad y la solubilidad.<sup>85</sup> Estos cambios se han observado en diversos sistemas modelo, como el de ácido linoleico y caseína; la oxidación del ácido provoca, a su vez, que la proteína pierda aminoácidos, se vuelva menos aprovechable y se polimerice.<sup>35</sup> Estas transformaciones causan que las enzimas pierdan su actividad biológica.

La polimerización de las proteínas (véase el capítulo 3) se lleva a cabo ya sea mediante enlaces covalentes carbono-carbono, que se establecen al condensarse los grupos amina (vg. de la lisina) con los dialdehídos provenientes de la oxidación (vg. malonaldehído), o bien, por un mecanismo que implica los radicales libres de las proteínas;<sup>22, 45</sup> este segundo es de importancia en los alimentos deshidratados y sobre todo en los de humedad intermedia.<sup>36</sup> En el cuadro 4.17 se muestra una posible ruta de acción entre las proteínas y los radicales grasos; R' no rompe el enlace disulfuro, pero sí genera radicales de azufre en las proteínas que contienen sulfhidrilos libres; a su vez, el radical P' es muy reactivo y sigue diversas rutas que dependen de las condiciones de temperatura, de la presencia de oxígeno, etc.; P', al igual que R', tiene muchas posibilidades; una de ellas es la reacción consigo mismo para producir un polímero P'-P', o la propagación del proceso de deterioro.

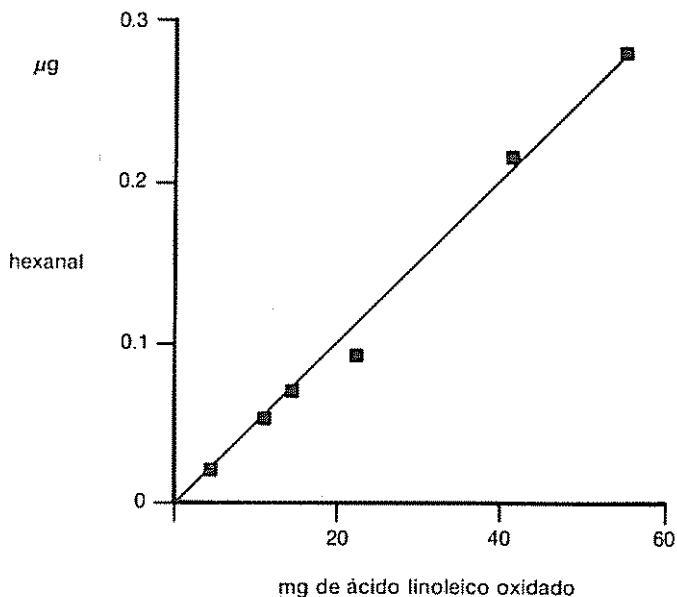
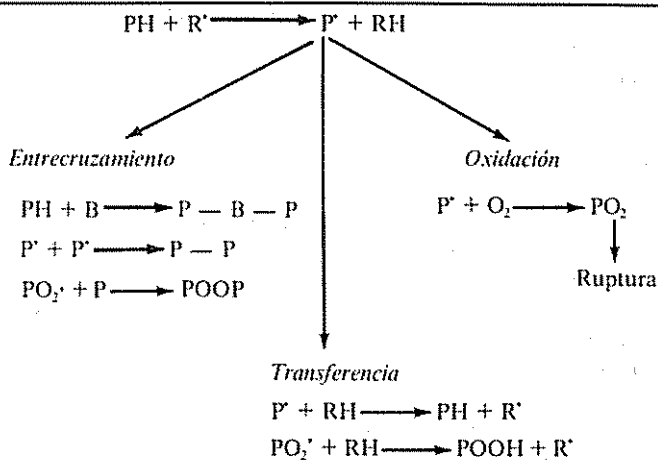


Figura 4.13 Correlación entre la cantidad de ácido linoleico oxidado y el n-hexanal generado durante el almacenamiento de 80 g de arroz.<sup>81</sup>

CUADRO 4.17 Posibles interacciones de proteínas y lípidos oxidados<sup>20</sup>



PH = proteína; R' = radical no proteico; P' = radical proteico ( $-\overset{\cdot}{\text{C}}-$ ) o ( $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$ ); B = productos de ruptura.

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{C} \qquad \qquad \qquad \text{C} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{S}'
 \end{array}$$

En estas transformaciones se ha comprobado que las proteínas miofibrilares se hacen insolubles y se desnaturalizan;<sup>10</sup> durante el congelamiento de la carne suceden reacciones que modifican la textura y las capacidades de retención de agua y de emulsificación, y causan mermas cuando el producto se fríe debido a la insolubilización de los polipéptidos; se considera que esta desnaturalización está causada por *a*) el efecto mecánico de los cristales de hielo en las células y membranas; *b*) la deshidratación de las proteínas; *c*) el aumento de la concentración de solutos en la fase acuosa no congelada; *d*) la actividad enzimática; *e*) la reacción de las proteínas con ácidos grasos libres y otros lípidos, y *f*) la reacción de las proteínas con lípidos oxidados.<sup>52,78</sup>

Se puede concluir que la oxidación de las proteínas causa su polimerización y su insolubilización, así como la ruptura de la cadena, la destrucción de aminoácidos y la producción de compuestos de adición que provocan cambios en las propiedades funcionales de estos polímeros.<sup>20,21</sup>

La oxidación del colesterol también se efectúa cuando se expone al oxígeno del aire, produciéndose más de 70 compuestos que ya se han identificado;<sup>83</sup> esta reacción se ha observado en el almacenamiento del huevo, proceso mediante el cual se sintetizan diversos óxidos.<sup>40,61</sup> Muchas de las sustancias que así se generan han demostrado ser tóxicas y presentan efectos biológicos indeseables en los animales de laboratorio. Algunos inhiben la propia biosíntesis del colesterol e inducen la muerte celular por un mal funcionamiento de la membrana (angiotoxicidad y citotoxicidad), la que a su vez ocasiona aterosclerosis; otros de estos compuestos son mutagénicos. Por otra parte, el colesterol también se transforma mediante un proceso de fotooxidación por efecto de la luz fluorescente, lo cual depende de la longitud de onda, el tiempo de exposición, la temperatura, la distancia a la fuente luminosa, los contenidos de cloruro de sodio y de  $\beta$ -caroteno, etcétera.<sup>48</sup>

El malonaldehído o dialdehído malónico,  $\text{OHC}-\text{CH}_2\text{CHO}$ , es uno de los principales productos de la ruptura de los hidroperóxidos provenientes de la oxidación de los ácidos linoleico y araquidónico, y su cuantificación es la base de algunos análisis para detectar el deterioro de las grasas, como ocurre con el método del ácido tiobarbitúrico. Se conoce que la producción del malonaldehído y la ruptura de los lípidos procede aun a temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$ ; sin embargo, la primera es inhibida por los antioxidantes, mas no la segunda.<sup>5</sup> En algunos sistemas modelo se ha visto que este aldehído reacciona con la lisina, la histidina, la tirosina, la arginina y la metionina, por lo que es de suponer que estos aminoácidos son los más dañados cuando ocurre una oxidación de grasas en alimentos ricos en proteínas, como carne, huevo y leche. Algunas investigaciones sugieren que la insolubilización de los polipéptidos no sólo se relaciona con intensos tratamientos térmicos, sino que también se debe a una interacción proteína-proteína originada por radicales libres provenientes de la oxidación de grasas y por reacciones con el malonaldehído; por ejemplo este dialdehído y la miosina de la carne reaccionan en forma irreversible a través de los residuos de lisina de la proteína aun a temperaturas de  $-20^\circ\text{C}$ , causando fuertes alteraciones en las propiedades físicas y químicas del polipéptido.<sup>37</sup>

Además de la autooxidación, los ácidos grasos, saturados o insaturados, pueden sufrir reacciones de descomposición cuando se someten a temperaturas elevadas, en presencia o en ausencia de oxígeno. La degradación de los saturados con oxígeno implica la formación de monohidroxiperóxidos, cuya ruptura produce sustancias de peso molecular bajo, responsables de ciertos olores característicos; algunas de éstas son semejantes a las que se identifican en las reacciones de oxidación. Por otra parte, el calentamiento a más de  $200^\circ\text{C}$  de triacilglicéridos que sólo contienen ácidos grasos saturados, y en ausencia de oxígeno, provoca la ruptura de los ésteres y la formación de compuestos como cetonas, hidrocarburos, aldehídos, acroleína, monóxido y dióxido de carbono, etcétera.<sup>9</sup>

## 4.12.3 ANTIOXIDANTES

Existen muchas sustancias que se encuentran naturalmente en los alimentos, o que se producen durante su procesamiento, que tienen la capacidad de evitar o reducir la intensidad de las reacciones de oxidación. El grupo de los tocoferoles, o vitamina E, presenta esta propiedad, con la peculiaridad de que su poder antioxidante es inverso al de su función biológica (véase el capítulo 6); éstos, junto con la lecitina, integran los antioxidantes naturales más importantes que se encuentran en los lípidos, pero que se pierden durante la refinación de los aceites comestibles. Cabe indicar que la lecitina, por contener ácidos grasos altamente insaturados, llega a funcionar como prooxidante cuando está en concentraciones elevadas.

Por su parte, los compuestos fenólicos, como las isoflavonas genisteína, daidzeína y gliciteína, al igual que los ácidos cafeico, clorogénico, ferúlico y cumárico, presentan estas propiedades.<sup>67,68</sup> Recientemente, se purificó una proteína de la leche de vaca que está unida a una molécula de riboflavina (peso molecular del complejo 38 000), que presenta la función de antioxidante natural.<sup>69</sup> En sistemas modelo se ha comprobado que los derivados de la reacción de Maillard llegan a inhibir la oxidación de los lípidos de la carne y de otros alimentos, pero no así la del pescado en congelación;<sup>3</sup> esta actividad se debe a que en la transformación de oscurecimiento se generan muchos compuestos que contienen grupos carbonilos reductores que establecen condiciones inadecuadas para la oxidación. En el nivel experimental se ha utilizado incluso el pigmento cárnico dinitrosilferrohemo-cromo para evitar la oxidación de algunas carnes, como la de cerdo.<sup>77</sup> También se ha visto que los nitritos usados en los derivados cárnicos tienen un efecto antioxidante, cuyo mecanismo de acción no es del todo conocido; sin embargo, se sugiere que interactúan con los lípidos directamente o que se unen a los prooxidantes naturales, como el hierro; se han encontrado diferencias significativas en el sabor de las carnes con o sin nitritos.<sup>17,26</sup>

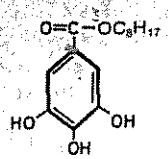
Los compuestos mencionados generalmente se encuentran en concentraciones bajas y su efectividad como antioxidante es muy pobre; por esta razón, en muchos casos es preciso recurrir a sustancias sintéticas más potentes. Hay que recordar que la hidrogenación satura parcialmente el aceite y por tanto le confiere una mayor estabilidad, por lo que éste es otro mecanismo de conservación de lípidos insaturados, como el de soya.<sup>92</sup>

Existen dos categorías fundamentales de compuestos que se utilizan para evitar el deterioro oxidativo de los lípidos: los donadores de protones y los secuestradores. Entre los primeros están el butilhidroxianisol (BHA), el butilhidroxitolueno (BHT), la terbutilhidroxiquinona (TBHQ) y el galato de propilo (véanse el cuadro 4.18 y la figura 4.14); éstos no detienen la formación de los radicales que se generan en la oxidación, sino que al reaccionar con ellos los estabiliza y se producen radicales del antioxidante que son menos activos. Es decir, se consumen en la reacción y por lo tanto la estabilidad del lípido siempre va a depender de la cantidad residual de aditivo que contenga.

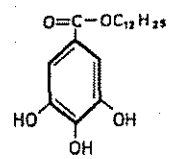
Estos compuestos contienen una o más funciones hidroxilo y actúan en los pasos de

CUADRO 4.18 *Antioxidantes empleados en alimentos*

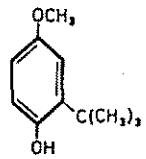
Butilhidroxianisol (BHA)	Goma o resina de guayaco
Butilhidroxitolueno (BHT)	2,4,5-Trihidroxibutirofenona
Galato de propilo	4-Hidroximetil-2,6-diterbutifenol
Butilhidroxiquinona (BHQ)	Ác. tioidiopropiónico
Tocoferoles	Tioidiopropionatos
Lecitina	Terbutilhidroxiquinona (TBHQ)



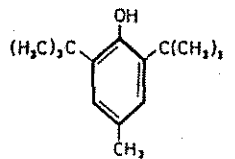
galato de octilio



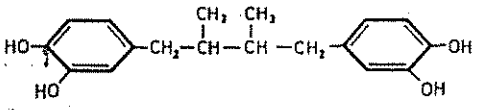
galato de laurilo  
galato de dodecilo



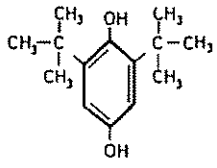
BHA  
butilhidroxianisol  
3-terbutil-4-hidroxianisol



BHT  
butilhidroxitolueno  
2-6-diterbutil-4 metilfenol



NDGA  
ác. nordihidro guayarético  
4-4(2,3-dimetiltetrametileno) dipirocatecol



TBHQ  
2-5-di(terbutil) hidroquinona

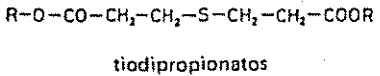


Figura 4.14 Fórmulas de los antioxidantes usados en la industria alimentaria.

iniciación y propagación de la oxidación, pues ceden un átomo de hidrógeno tanto a los radicales ácido graso (R<sup>•</sup>) como a los hidroperóxidos (ROO<sup>•</sup>), restaurando el primero al ácido (RH) y formando el correspondiente hidroperóxido (ROOH) con el segundo; en la figura 4.15 se observan estos dos mecanismos en un galato que actúa sobre los dos radicales provenientes del ácido oleico; una vez que el antioxidante cede un protón se convierte en radical, el cual puede interactuar con otro igual para regenerar una molécula original de antioxidante y otra inactiva de quinona. Los radicales de los antioxidantes son estables debido a su resonancia y, por ende, no promueven la oxidación como lo hacen los radicales de los ácidos grasos. Cada uno de lo hidroxilos tiene una potencia distinta y se ha visto que la sustitución de los grupos alcoholo en la posición *orto* o *para* aumenta considerablemente la actividad.

Es muy importante considerar que muchos de ellos actúan como prooxidantes cuando se encuentran en concentraciones elevadas y entonces su efecto se vuelve dañino; esto se ha observado principalmente con el  $\alpha$ -tocoferol y con la lecitina. Además, también se ha comprobado que el ácido ascórbico, en presencia de metales de transición, ejerce igualmente una acción prooxidante.<sup>8,39</sup>

Entre todos los antioxidantes, el BHA y el BHT, ambos liposolubles, son los que más se emplean. El primero es en realidad una mezcla de dos isómeros, el 3-terbutil-4-hidroxianisol y el 2-terbutil-4-hidroxianisol; tiene un valor de DL<sub>50</sub> (dosis letal media) oral para ratas de 2.2 g/kg, con la ventaja de que el cuerpo humano lo elimina rápidamente (aproximadamente 80% en 24 horas); es más efectivo para estabilizar emulsiones que aceites puros ya que por ser lipófilo, se concentra más cerca de la membrana de las micelas donde se lleva a cabo la oxidación.

Por su parte, el BHT tiene una DL<sub>50</sub> oral para ratones de 1.04 g/kg, pero el organismo humano lo absorbe en pequeñas cantidades; en los últimos años se han publicado diversos



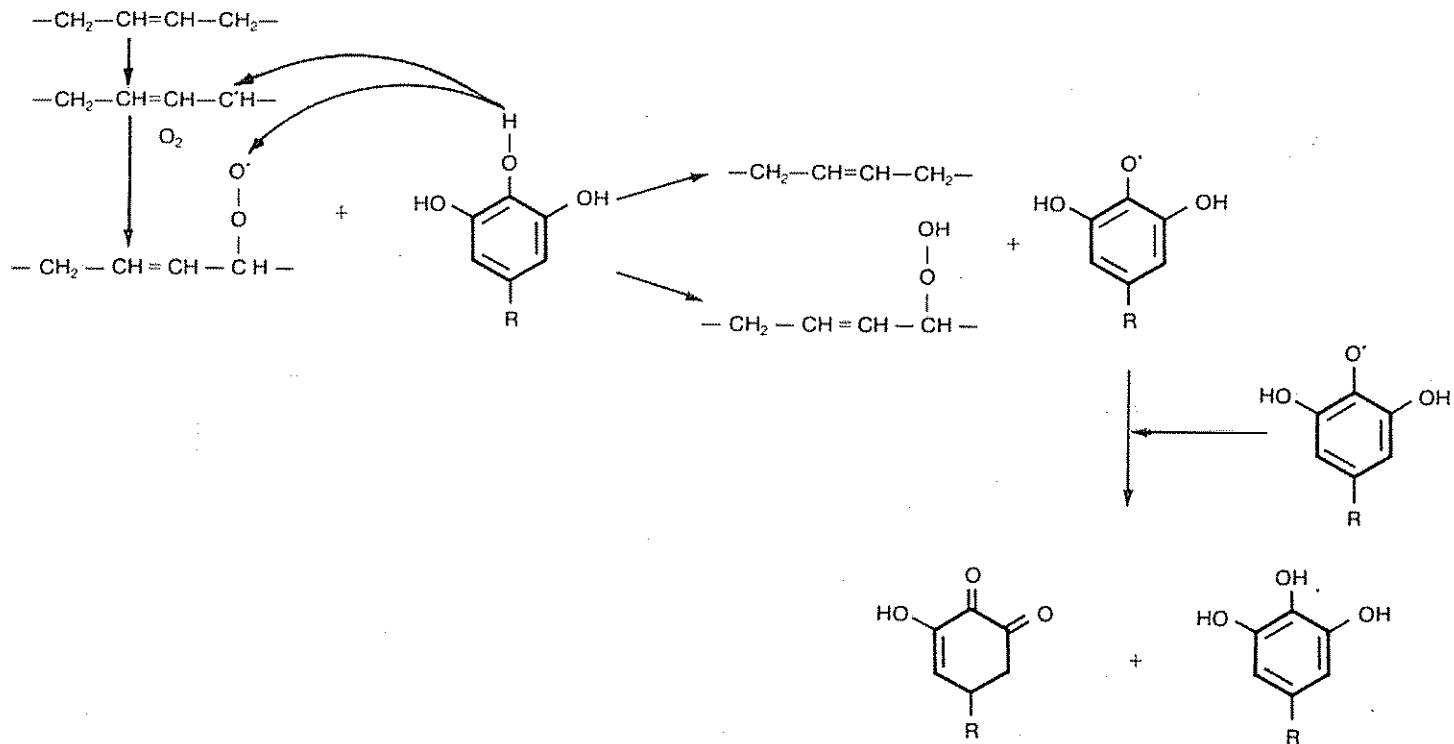


Figura 4.15. Mecanismo de acción del galato sobre los radicales de ácido oleico.

trabajos que demuestran su efecto tóxico, por lo que algunos países están considerando si lo siguen empleando o no.<sup>33,65,97</sup>

La terbutilhidroquinona (TBHQ) es otro compuesto que en los últimos años ha adquirido mucha popularidad, con la propiedad de que es más soluble en agua que los dos anteriores. Los galatos son ésteres del ácido gálico y los que más se emplean son los de propilo, octilo y dodecilo; el incremento del tamaño de la cadena alifática los hace más liposolubles, de tal suerte que el de propilo es algo soluble en agua; tienen la peculiaridad de producir una coloración azul en los alimentos que contienen hierro.

El ácido nordihidroguayarático (NDGA) se obtiene de la planta desértica *Larrea divaricata*, es un buen antioxidante en algunas aplicaciones muy específicas, pero se usa poco por su alto costo y por que presenta cierta toxicidad.

Existen diversos métodos para la identificación y cuantificación de estos compuestos (vg. colorimétricos, cromatografía en placa, etc.), pero recientemente se han desarrollado otros de cromatografía de gases que detectan concentraciones tan pequeñas como 10 ppm.<sup>56</sup>

Su empleo es muy variado y antes de seleccionar alguno de ellos se deben considerar varios aspectos: cada uno actúa con diferente efectividad para un mismo lípido, como lo muestra la figura 4.16 y no funcionan igual si se trata de un aceite puro o de una emulsión.<sup>66</sup> En general, la mayoría de ellos se usa en concentraciones de 100 a 200 ppm del contenido de aceite de un alimento; las principales consideraciones que se deben tomar en cuenta al seleccionar un antioxidante son las siguientes:<sup>79</sup>

**Potencia.** Cada uno de ellos presenta una capacidad o potencia para inhibir la rancidez

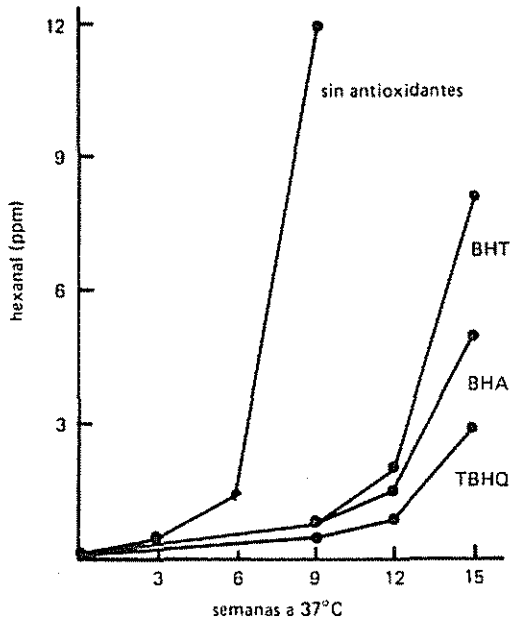


Figura 4.16 Relación de producción de hexanal en trigo tratado con diferentes antioxidantes a una concentración de 40 ppm.<sup>18</sup>

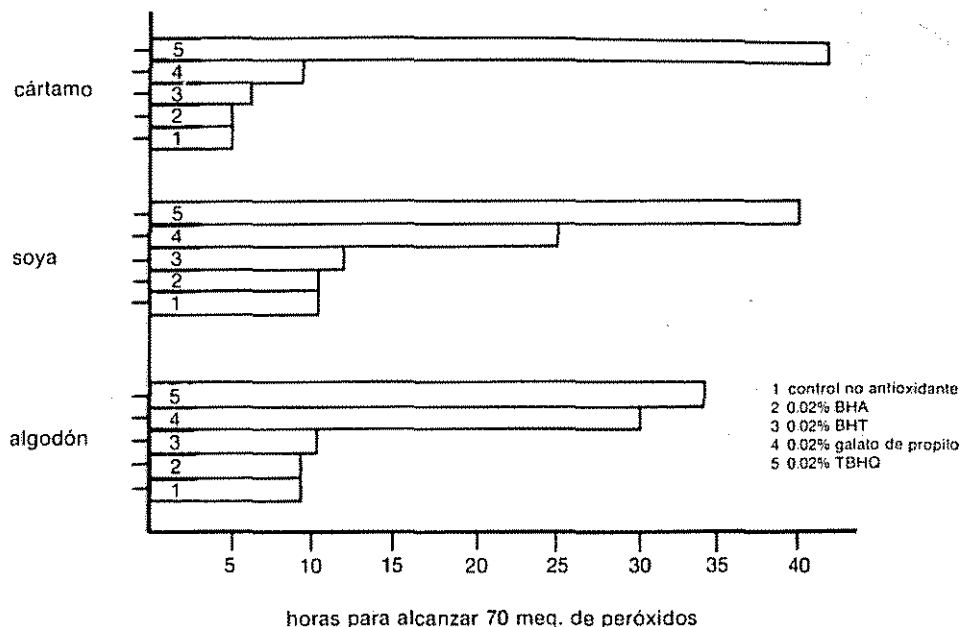


Figura 4.17 Efecto de los antioxidantes en la estabilidad de los aceites de cártamo, soya y algodón.

en un determinado sistema lipídico, lo cual depende de la facilidad de donación de protones de acuerdo con su molécula y del medio que lo rodea; esto es, esta característica varía con la naturaleza química del producto en que se use. El TBHQ ha desplazado al BHA y al BHT por presentar una mayor potencia en los aceites vegetales, tales como el de cártamo, el de soya y el de algodón (Fig. 4.17). Igualmente, es muy importante considerar el efecto sinérgico que se observa con las diferentes mezclas, como se demuestra a la Fig. 4.18.

**Solubilidad.** Para que cumplan con su función, los antioxidantes se deben solubilizar adecuadamente en la fase lipídica, ya que de otra manera no podrían actuar sobre los radicales libres. Cada uno de estos compuestos tiene una relación hidrófila/lipófila que determina su solubilidad; aquellos que son más hidrófilos, como el galato de propilo y en menor grado el TBHQ, son adecuados para los sistemas con muy poca agua, como son los aceites y las grasas puras. Por otra parte, los aderezos y los productos cárnicos embutidos, con un porcentaje elevado de agua, requieren de antioxidantes lipófilos, como BHA, BHT, galato de dodecilo y tocoferoles.

La solubilidad y la distribución homogénea del antioxidante es muy importante; en ocasiones, aunque se adicione se inicia la autooxidación en los sitios internos del alimento que carecen del aditivo por una deficiente homogeneización. La mayoría de los antioxidantes se usan en una concentración menor de 200 ppm, situación que es complicada, ya que resulta difícil solubilizar y distribuir esta fracción tan pequeña en un aceite puro, o más aún, en un alimento con una composición muy compleja.

**Concentración inadecuada.** Generalmente los niveles de concentración de antioxidante permitidos por las legislaciones son los adecuados para obtener una buena estabilidad de

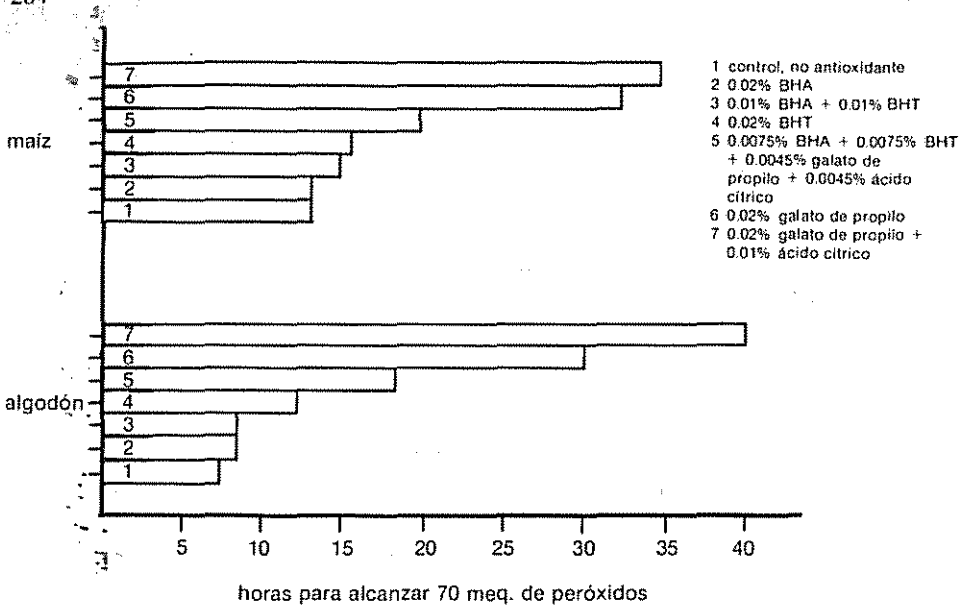


Figura 4.18 Efecto sinérgico de los antioxidantes en la estabilidad de los aceites de maíz y algodón.

los aceites. Su efectividad varía según la cantidad que se emplee; tanto un exceso como una deficiencia acarrearán problemas de estabilidad.

**Tendencia a la coloración.** En determinadas circunstancias, los antioxidantes llegan a producir compuestos coloridos indeseables en los alimentos. El caso típico del galato de propilo es ejemplo de ello: este compuesto, en presencia de concentraciones muy bajas de hierro, produce un complejo azul-negro en una reacción tan sensible que se lleva a cabo con el propio hierro de la mioglobina de la carne en los embutidos. En los alimentos que tienen una composición compleja es factible que se induzca esta interacción en la fase acuosa ya que es allí donde se encuentra el hierro. Además, el galato de propilo no debe almacenarse en recipientes metálicos o usarse en productos cuya elaboración requiere de equipos que no sean de acero inoxidable.

Por otra parte, los propios antioxidantes pueden oxidarse, polimerizarse y generar complejos ligeramente oscuros; esta transformación se acelera con la luz y las altas temperaturas, pero generalmente no disminuye su poder protector. Cuando el BHA está en contacto con altas concentraciones de iones alcalinos, como sodio o potasio, desarrolla una tonalidad rosa; esto se ha observado en las mantecas que no se refinan adecuadamente y que aún contienen un exceso de jabones y de hidróxido de sodio.

**Adición fuera de tiempo.** Es muy importante recordar que la acción de los antioxidantes es preventiva, ya que no tienen efecto en las grasas oxidadas; por esta razón, se deben añadir antes de que aparezcan los primeros indicios de la autooxidación.

**pH del alimento.** En general, los antioxidantes fenólicos tienen más carácter ácido que básico, por lo que son más compatibles en productos con pH menor de 7; algunos, como el galato de propilo, se inactivan en condiciones alcalinas como ocurre en las mantecas usadas en la panificación, que son de naturaleza alcalina; sin embargo, en estas condiciones las mezclas de BHA y BHT son más estables.

**Temperatura del proceso.** Cada antioxidante tiene una temperatura a la que se volatiliza, lo cual es preciso tomar muy en cuenta si se emplea en aceites para freír, pues esta operación se lleva a cabo entre 180 y 220 °C; si por efecto de la alta temperatura se pierde el antioxidante, ocurre que el lípido se vuelve más susceptible a la oxidación. La figura 4.19 muestra la volatilidad de algunos de estos compuestos bajo diferentes condiciones de presión y de temperatura.

**Estabilidad en el almacenamiento.** Es necesario considerar que los antioxidantes sufren cambios químicos en el almacenamiento y que sus soluciones llegan incluso a cristalizar lo que ocasiona una reducción de su poder. Además, también pueden oxidarse bajo las mismas condiciones que alteran a los lípidos (vg. luz, alta temperatura y metales).

**Modo de aplicación.** La aplicación del antioxidante, según el alimento o la función que se quiera de él, se hace de alguna de las siguientes maneras.

a) Adición directa. El antioxidante o la mezcla de ellos en forma del polvo o líquido se incorpora a la grasa o al aceite directamente por medio de un sistema mecánico para homogeneizarlo en el seno del producto. El calentamiento y la agitación facilitan su incorporación, pero al mismo tiempo favorecen la autooxidación, por lo que esto debe hacerse incluyendo la menor cantidad de oxígeno posible. En el caso de grandes volúmenes de aceite o grasas, el aditivo se puede añadir con una bomba dosificadora conectada directamente a la línea que transporta el lípido caliente, justo antes del envasado.

b) Adición por aspersión. Este sistema se emplea para productos de forma irregular y de tamaño variable, en cuya superficie se puede producir la rancidez, como es el caso de las nueces; de esta manera se adiciona el mínimo requerido de antioxidante sin alterar las características sensoriales del alimento. Como el equipo es metálico, generalmente no se recomienda el galato de propilo, sino más bien mezclas de BHA, BHT y algún agente quelante como ácido cítrico.

c) Uso de acarreadores. En ocasiones se emplea un componente de los alimentos para incorporar el antioxidante como ocurre cuando se disuelve en los condimentos y las especias que deben ser homogeneizados en los productos cárnicos. En otros casos, se mezcla con

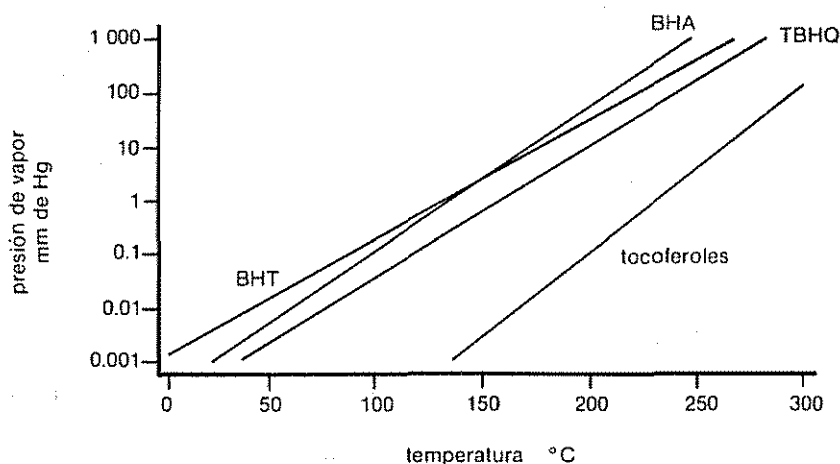


Figura 4.19 Volatilidad de diversos antioxidantes en función de la temperatura.

la sal común que se aplica en la superficie de las galletas. Los antioxidantes también se usan mezclados con alguna goma, o con un emulsionante, de manera que se pueden utilizar en el exterior de los alimentos muy húmedos, como son las carnes.

d) Materiales de empaque. Muchos alimentos se conservan mejor cuando su envase está tratado con algún antioxidante, ya que éste puede emigrar hacia el producto, o inhibir la autoxidación en caso de que la grasa se vaya al envase.

Se ha comprobado que la efectividad de los antioxidantes aumenta considerablemente cuando se combinan entre sí; es decir, existe un efecto sinérgico; las mezclas de BHA, BHT, TBHQ y galato de propilo han mostrado ser más efectivas que cualquiera de ellos en forma individual en la misma concentración. Por otra parte, también existen sistemas de antioxidantes que se emplean en atmósferas de gases inertes con lo cual se consigue un efecto potenciador; éste es el caso del BHA con EDTA que se usa para prolongar la vida de anaquel de los aderezos, a los cuales se les inyecta nitrógeno.<sup>92</sup>

Como se indicó más arriba, además de los antioxidantes mencionados, se pueden usar algunos secuestradores de metales con el mismo fin; su acción consiste en que forman un complejo o quelato que ocupa todos los sitios de coordinación, lo que hace que precipiten los metales o se inhiba su reactividad. Entre los agentes químicos más empleados se encuentran algunos ácidos (y ciertas sales), tales como fosfórico, cítrico, tartárico y ascórbico; también se han usado otros como el ácido tiodipropiónico y varios de sus ésteres; incluso en el nivel experimental se ha visto que los ácidos nucleicos presentan una acción positiva sobre los tocoferoles para inhibir la oxidación del linoleato de metilo.<sup>91</sup>

Generalmente estos compuestos se usan de manera conjunta con los antioxidantes para aprovechar el efecto sinérgico entre ellos; de hecho, muchos de los productos comerciales que se usan en la industria son mezclas como las siguientes: 20% BHA, 6% galato de propilo y 4% ácido cítrico, todo disuelto en 70% de propilenglicol; 20% BHA y 20% BHT disuelto en 60% de aceite de maíz; 4% BHA, 14% BHT, 4% galato de propilo, 6% ácido cítrico, 28% monooleato de glicerilo, 16% propilenglicol y 28% aceite de maíz; y 20% TBHQ, 10% ácido cítrico y 70% propilenglicol.

Como cada sistema de aceite o grasa requiere de una determinada combinación, es necesario llevar a cabo ciertas pruebas antes de seleccionar un antioxidante; en la figura 4.18 se muestra la efectividad de algunas combinaciones de estos aditivos en aceites de maíz y algodón; por ejemplo, se sabe que el aceite de palma es muy susceptible a la oxidación, no por sus ácidos grasos, sino por su alto contenido de carotenos, por lo que la mezcla de BHA con ácido cítrico ha resultado exitosa.<sup>79</sup>

Hay que hacer notar que no todas las combinaciones de antioxidante con secuestrador son benéficas; por lo contrario, en algunos casos promueven incluso la oxidación, como se observa con la mezcla EDTA-citrato. Estos compuestos incrementan la solubilidad y el potencial de oxidación-reducción del hierro y favorecen la acción catalítica del metal; es decir, los quelatos EDTA-Fe y citrato-Fe son muy activos en ciertos sistemas y propician la autoxidación.<sup>49</sup> Por su parte, los fosfolípidos (vg. lecitina) actúan como prooxidante o antioxidante dependiendo de la solubilidad del quelato que se forma.

Cabe indicar que algunos antioxidantes también presentan una actividad antimicrobiana; tal es el caso del BHA que inhibe el crecimiento de diversas bacterias Gram negativas de los géneros *Salmonella*, *Escherichia*, *Pseudomonas* y *Vibrio*,<sup>63</sup> así como Gram positivas, *Staphylococcus*, *Bacillus* y *Clostridium*<sup>71</sup> y de hongos productores de aflatoxinas;<sup>19</sup> de igual forma, el TBHQ ha mostrado estas mismas propiedades contra ciertos microorganismos fermentativos y algunos patógenos.<sup>72</sup>

La aplicación de estos antioxidantes, que a la vez tienen actividad antimicrobiana, resulta muy interesante; sin embargo, hay que considerar que, por ejemplo, el BHA es muy

soluble en lípidos y que su coeficiente de participación entre el lípido y la bacteria favorecería el primero y perdería su actividad contra la segunda.

Estos estudios son únicamente de laboratorio y todavía queda mucho por investigar para su aplicación en un alimento ya que normalmente para la inhibición del microorganismo se requiere de una concentración mucho mayor que cuando se aplica estrictamente como antioxidante.

#### 4.13 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LAS GRASAS

Existen varios tipos de análisis de grasas para predecir su estabilidad a la oxidación en el almacenamiento, entre los cuales los más comunes son:

*Método del oxígeno activo.* La muestra, de 30 g aproximadamente, se calienta a 100 °C en un tubo de ensayo y se le hace pasar una corriente de aire a una velocidad controlada; se determina el índice de peróxido continuamente y el valor del oxígeno activo se expresa como el tiempo requerido para que la grasa alcance un índice de 100 meq/kg. El valor Swift es el tiempo necesario para llegar a 20 meq de índice de peróxido por kilogramo de muestra analizada.

*Método de la bomba de oxígeno.* El aceite se somete a una presión de oxígeno de 3.5 kg/cm<sup>2</sup> en un recipiente metálico o "bomba" que se sumerge en agua en ebullición; al iniciarse la oxidación se produce un consumo de oxígeno, lo que trae como consecuencia la caída de presión del gas. El resultado se expresa como el tiempo que tarda en reducirse la presión hasta 2 lb/in<sup>2</sup>.

*Método de incubación en estufa.* Se coloca la muestra en un recipiente plano, el cual a su vez se pone en una estufa a temperatura constante (generalmente 65 °C) y se determina periódicamente su índice de peróxido o sus propiedades sensoriales; el tiempo necesario para llegar a un límite de rancidez establecido es el resultado de este análisis.

#### 4.14 DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE OXIDACIÓN

La industria alimentaria requiere de métodos sistemáticos para la determinación de la oxidación de los lípidos, como condición imprescindible para llevar a cabo con seguridad un buen control de la calidad; éstos varían desde las evaluaciones sensoriales sencillas, hasta algunos análisis químicos o físicos que requieren de instrumentos muy complejos. El sistema ideal sería aquel que tuviera alguna forma fácil y lógica de relacionar los valores numéricos del grado de oxidación obtenidos del análisis instrumental, con las evaluaciones sensoriales; realmente no existe ninguno que pueda correlacionar perfectamente ambas determinaciones.

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

##### 4.14.1 EVALUACIÓN SENSORIAL

El consumidor hace una evaluación sensorial para juzgar la calidad de las grasas y los aceites que consume diariamente; la acumulación de sustancias de descomposición provenientes de las reacciones de oxidación (aldehídos, cetonas, cetoácidos, etc. de bajo peso molecular), producen olores y sabores característicos de la rancidez que suelen ser desagradables. Al oler el aceite, el consumidor hace este análisis en forma directa, pero en una industria o laboratorio se requiere de ciertas condiciones físicas especiales, así como de un grupo de catadores adiestrados en este aspecto. En general, las evaluaciones sensoriales son poco precisas y muy subjetivas, razón por la cual se han desarrollado métodos

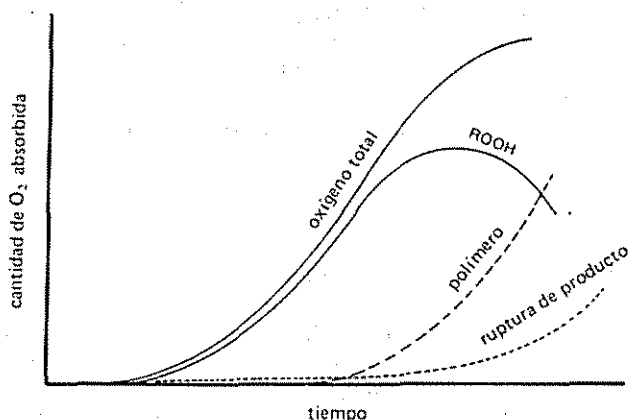


Figura 4.20 Absorción de oxígeno durante la oxidación de lípidos.<sup>36</sup>

químicos y físicos más reproducibles y sensibles que cuantifican objetivamente la intensidad de la oxidación.

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

#### 4.14.2 ÍNDICE DE PERÓXIDO

Entre los métodos químicos más comunes se encuentran el de este índice que se basa en la capacidad de los peróxidos, productos de la oxidación de las grasas, de oxidar el ion yoduro del KI y producir yodo que se valora con una solución de tiosulfato; también se puede emplear óxido ferroso y cuantificar el ion férrico formado.

Debido a que los peróxidos están sujetos a reacciones secundarias de degradación, el método está limitado sólo a las primeras etapas de la oxidación; como se puede observar en la figura 4.20, los peróxidos alcanzan una concentración máxima que después disminuye debido a su descomposición; es decir al estudiar una grasa demasiado oxidada, es probable que este índice sea bajo, a pesar de que el olor sea característico de reacciones muy avanzadas. Este análisis es poco exacto en productos deshidratados y en aquellos que tienen un contenido bajo de lípidos.

En virtud de que en la literatura científica hay varios métodos similares basados en el mismo principio, en ocasiones, se dificulta la interpretación y la comparación de los resultados; siempre que se haga un análisis de esta índole se debe mencionar el procedimiento que se ha utilizado y, si es posible, las condiciones en que se efectuó. El método oficial de la AOAC es el que más se emplea y el que generalmente se usa para efectos comparativos.

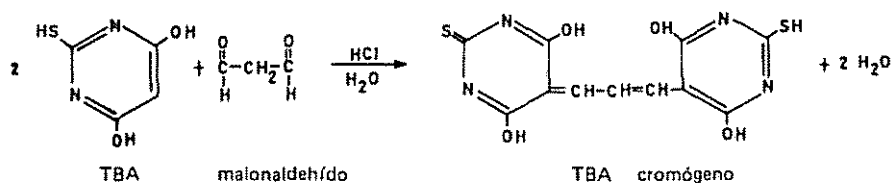
#### 4.14.3 MÉTODO DEL ÁCIDO TIOBARBITÚRICO

Junto con el índice de peróxido, el método del ácido tiobarbitúrico (TBA) es uno de los más empleados; su principio se basa en la reacción de condensación entre dos moléculas de



TBA con una de malonaldehído en la que se produce un compuesto cromógeno de color rojo cuya concentración se determina espectroscópicamente a 530 nm. Dependiendo del tipo de alimento, el análisis se lleva a cabo directamente, después de eliminar los pigmentos, o en la fracción que se logra por una destilación con vapor. Este método es poco preciso en productos deshidratados y en aquellos que tienen un contenido bajo de lípidos.

El procedimiento adolece de algunas fallas: *a)* no siempre se forma el dialdehído malónico, ya que generalmente sólo proviene de los aceites que contienen los ácidos linolénico y araquidónico; *b)* el TBA, en ausencia del aldehído, también produce compuestos de color amarillo con otros derivados de la oxidación de las grasas; *c)* la presencia de sacarosa y de ácidos interfiere en la determinación, y *d)* el malonaldehído reacciona con proteínas, lo que reduce su concentración real para la determinación.



Por otra parte, también se ha comprobado que el ácido tiobarbitúrico tiene la capacidad de interaccionar con otros compuestos o complejos con una máxima absorción a 455 nm y que están integrados por alcanales y 2-alkenales;<sup>34, 50</sup> estas nuevas sustancias se han estudiado con detalle en el caso de la grasa de pollo.<sup>40</sup>

#### 4.14.4 OTROS MÉTODOS

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

Entre los métodos físicos, los más importantes son los de fluorescencia, espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases; algunos de estos son muy elaborados y costosos, por lo que se emplean poco en la industria alimentaria para el control rutinario de la calidad de las grasas. Sin embargo, la cromatografía de gases va adquiriendo cada día más importancia, ya que, como se indicó, la cantidad de hexanal o de pentano es una indicación del grado de oxidación; estos compuestos se identifican y cuantifican con esta técnica analítica a partir de los volátiles del alimento.<sup>4, 18</sup>

En el caso de los lípidos del arroz, se ha comprobado que existe una relación lineal entre el *n*-hexanal producido en el espacio de cabeza y la oxidación del ácido linoleico; si se determina el *n*-hexanal por cromatografía de gases, se puede cuantificar el grado de oxidación.<sup>81</sup>

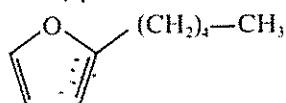
#### 4.15 REVERSIÓN

Es el fenómeno por el cual ciertos aceites refinados, principalmente el de soya, producen algunos olores indeseables durante su almacenamiento; el mecanismo no se conoce bien, aunque sólo se relaciona con aquellos aceites que contienen una elevada proporción de

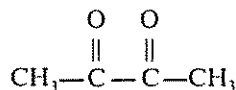
ácido linolénico, por lo que el de maíz, el de oliva, etc., no lo presentan; se ha visto que la adición de dicho ácido graso a estos aceites provoca la reversión.

Sensorialmente, en el aceite de soya se han identificado olores que recuerdan el de la mantequilla y el de algunas semillas, pero posteriormente se transforman en el de pintura y el de pescado.

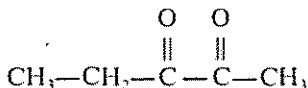
Estas reacciones se llevan a cabo aun en lípidos con índices de peróxido muy bajos, menores de 10 meq/kg, por lo que no se trata de un mecanismo de oxidación como los ya descritos. Se han identificado muchos compuestos en el espacio de cabeza de aceites revertidos, entre los que destacan diversos aldehídos y cetonas, como el 2-n-pentilfurano, el diacetilo, la 2,3-pentandiona, el 2,4-pentadienal, el 3-*cis*-hexenal y el 3-*trans*-hexenal; algunos de estos son incluso semejantes a los que se encuentran en algunos lípidos autooxidados.



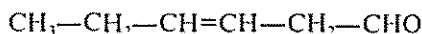
2-pentilfurano



diacetilo



2,3-pentandiona



3-hexenal

Aun cuando no es muy claro el mecanismo, la reversión se considera como una oxidación muy baja que se debe al alto contenido de ácido linolénico (7.9%) del aceite de soya.

A pesar de que se desconocen muchos aspectos de la reacción, se ha visto que las temperaturas altas, las radiaciones electromagnéticas de 325 a 460 nm y algunos metales, la favorecen; se requiere de pequeñas cantidades de oxígeno ya que los aceites envasados con un gas inerte o al vacío no la desarrollan; el uso de los antioxidantes fenólicos no la previenen.

La teoría del ácido linolénico es la más aceptada, aunque también existen otras que tratan de explicar la reversión; una de ellas es la de los fosfátidos, que considera que algunos fosfolípidos dan origen a los compuestos nitrogenados, como la dimetilamina, que se encuentran en los aceites de pescado revertidos.

#### 4.16 ASPECTOS NUTRICIONALES DE LAS GRASAS PROCESADAS

Las grasas y los aceites procesados pueden tener propiedades nutricionales diferentes a la materia prima de donde provienen; existen cambios químicos inducidos o provocados por las diferentes etapas a las que se someten durante la obtención comercial, lo que trae como consecuencia una modificación desde el punto de vista de la nutrición.

En forma natural, los ácidos grasos insaturados tienen una configuración *cis* que puede cambiar a *trans* durante la hidrogenación; existe mucha controversia sobre los efectos biológicos que el consumo de estos últimos causan en el organismo humano.

Se sabe que los *trans* se absorben, metabolizan e incorporan a los tejidos de igual forma que los *cis*; sin embargo, no presentan actividad de ácido graso indispensable, como es el caso del ácido linoleico que la pierde cuando se isomeriza;<sup>54</sup> interfieren además, con el

CUADRO 4.19 Cambios físicos y químicos del aceite de maíz durante su freído y el calentamiento continuo<sup>6</sup>

	Aceite usado para freír, (horas)							Aceite conti- nuamente calentado (horas)
	0	3	6	12	30	60	90	90
Ácidos grasos libres (% de á. oleico)	0.12	0.13	0.13	0.17	0.30	0.88	1.37	0.32
Índice de peróxido (meq/kg)	1.34	1.53	1.63	2.75	1.92	2.41	2.94	2.20
Índice de yodo	128	128	127	126	126	123	124	122
Índice de refracción (40° C)	1.4625	1.4675	1.4680	1.4681	1.4681	1.4681	1.4681	1.4681
Color (fotométrico)	2.86	3.26	3.92	4.58	5.26	8.04	8.56	12.47
Viscosidad (centistokes a 37.7° C)	39.7	40.0	40.3	43.2	42.3	44.9	43.9	50.4
Espumado (ml)	0	0	0	0	0	0	0	200

metabolismo de los *cis* y provocan una deficiencia de éstos.<sup>69</sup> A esto se ha atribuido la aparición de la enfermedad vascular isoquémica, e incluso se ha sugerido que existe una relación entre el consumo de ácidos grasos *trans* y la aparición del cáncer.<sup>12</sup>

Se considera que debido a que los isómeros *trans* ocupan estéricamente una mayor superficie que los *cis*, su incorporación en la síntesis de triacilglicéridos, fosfolípidos y lipoproteínas es diferente, y afecta la permeabilidad de las membranas, la formación de tejido adiposo, etcétera.<sup>41,76</sup>

Algunos autores aseguran que los *trans* interfieren en el aprovechamiento de las proteínas pero otros no lo aceptan;<sup>30</sup> el consumo de trielaidina en lugar de trioleína reduce significativamente la relación de eficiencia proteínica (REP o PER).<sup>32</sup>

Hay que hacer notar que la microflora natural del rumen de los animales produce ácidos grasos *trans*,<sup>91</sup> que se pueden encontrar en alimentos como la leche o la mantequilla<sup>6,2,98</sup> y en las carnes,<sup>44</sup> pero no en productos derivados de animales monogástricos, como son la carne o la grasa de cerdo.<sup>46</sup>

Cuando una grasa o un aceite se usan continuamente para el freído de los alimentos, sufren transformaciones que alteran sus propiedades físicas y químicas, que además generan compuestos cuya toxicidad está en estudio.<sup>1</sup> En este proceso se alcanzan temperaturas hasta de 190 °C y se favorece la mezcla del lípido con la humedad del alimento y con el oxígeno del aire; estas condiciones propician cambios oxidativos y de degradación térmica.

Las sustancias que se producen en la autooxidación ya fueron descritas en secciones anteriores; los peróxidos que se forman, por ser muy reactivos, pueden interactuar y causar su polimerización y ciclización, lo que incrementa la viscosidad del sistema. Además, el calentamiento lleva a cabo una lipólisis de los triacilglicéridos y libera ácidos grasos, cuya concentración está en función de la intensidad del tratamiento. Estos cambios se observan en el cuadro 4.19 en el que se muestra la variación del índice de peróxido, de la viscosidad y del color del aceite de maíz sometido a 185 °C durante diversos lapsos.

Igualmente, en otros estudios que simulan procesos de freído comercial, se calentaron tres triacilglicéridos a 185 °C durante 74 horas y se observaron grandes cambios químicos (véase el cuadro 4.20); la polimerización y la ciclización de los ácidos grasos se pueden medir con base en su capacidad de producir aductos de inclusión con la urea; para cuantificar este factor se hace reaccionar la grasa con algún alcohol y posteriormente se mezcla con urea, que sólo interacciona con los ésteres de los ácidos grasos lineales. Los compuestos que no forman complejos con la urea son de naturaleza polimérica y cíclica, tales como los dímeros y trímeros unidos por enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno.<sup>6</sup>

Los valores altos del aducto son reflejo de cambios muy fuertes en la naturaleza química de los triacilglicéridos; aumentan con la intensidad del tratamiento térmico-oxidativo y con el grado de insaturación de los ácidos grasos.

En el cuadro 4.20 se puede observar que el valor del aducto y el aumento de la viscosidad son más altos en los triacilglicéridos poliinsaturados; generalmente existe una relación directa entre estas dos características. El índice de yodo se reduce durante el calentamiento debido a la oxidación y a la polimerización; es interesante hacer notar que el de la triestearina aumenta de 0.0 a 0.5, lo que indica que durante este tratamiento térmico existe una deshidrogenación de los ácidos saturados.

La alimentación de animales con grasas que contienen una alta proporción de aductos de inclusión causa serios problemas que afectan de inmediato el crecimiento normal, y eventualmente inducen a la muerte.<sup>6</sup>

Por lo contrario, hay tesis que suponen que debido a su tamaño, las moléculas

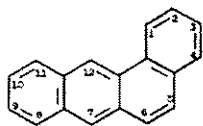
CUADRO 4.20 Cambios físicos y químicos de tres triacilglicéridos durante una simulación de freído<sup>6</sup>

	Trilinoleína		Trioleína		Triestearina	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Color (fotométrico)	3.5	76.00	5.8	62.5	1.26	12.04
Ácidos grasos libres (%)	0.04	2.6	nulo	3.9	nulo	4.0
Índice de yodo	176.0	155.4	85.0	78.1	0.0	0.5
Índice de peróxido (meq/kg)	25.8	4.7	0.9	3.4	0.0	3.2
Viscosidad (centistokes a 30 °C)	36.2	200.6	56.2	101.8	16.0	21.1
Índice de refracción (40 °C)	1.4728	1.4793	1.4632	1.4655	1.4402	1.4420
Aducto con urea (%)	—	26.3	—	10.8	—	4.2

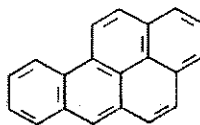
polimerizadas no pueden ser absorbidas en el tracto gastrointestinal y consecuentemente no deben ejercer efectos dañinos. También se ha visto que las grasas usadas en condiciones normales de freído industrial sólo producen una cantidad baja de estos compuestos.<sup>59</sup>

Parece ser que los responsables de los efectos tóxicos que se observan al suministrar a los animales de laboratorio grasas altamente termoxidadas son los polímeros y las sustancias cíclicas; la concentración de ambos grupos de compuestos es proporcional al grado de insaturación de los lípidos de donde provienen.<sup>55</sup>

La administración de una concentración alta de grasas oxidadas a los animales de laboratorio causa problemas en el hígado, o hepatomegalia, junto con diarrea y pérdidas de peso y de apetito; en casos de consumo prolongado se ha observado cáncer y la muerte de los animales.<sup>64</sup> Se ha estudiado la mutagenicidad de las grasas oxidadas y se ha visto que la formación de los compuestos dañinos depende de las condiciones en que se efectúa el freído.<sup>75,88</sup> Cabe indicar que en esta transformación se generan diversos compuestos aromáticos policíclicos derivados del antraceno, tales como el 3,4-benzopireno, el metilcolantreno y el 1,2,5,6-dibenzantraceno, todos ellos agentes carcinógenos conocidos.



1,2 benzantraceno



benzopireno

El malonaldehído reacciona con amino-fosfolípidos y con proteínas de las membranas y causa rigidez en los eritrocitos; como mecanismo de defensa, las células sintetizan enzimas que utilizan radicales libres, tales como catalasa, glutatión peroxidasa y superóxido-dismutasa.<sup>99</sup>

Es preciso tomar en cuenta que estos estudios toxicológicos se hacen usando dietas con grandes cantidades de grasas oxidadas y con grados de oxidación que tal vez no se encuentren en las que el hombre consume normalmente; por esta razón no es posible extrapolar a los humanos los resultados logrados en el laboratorio y considerar que el efecto es el mismo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

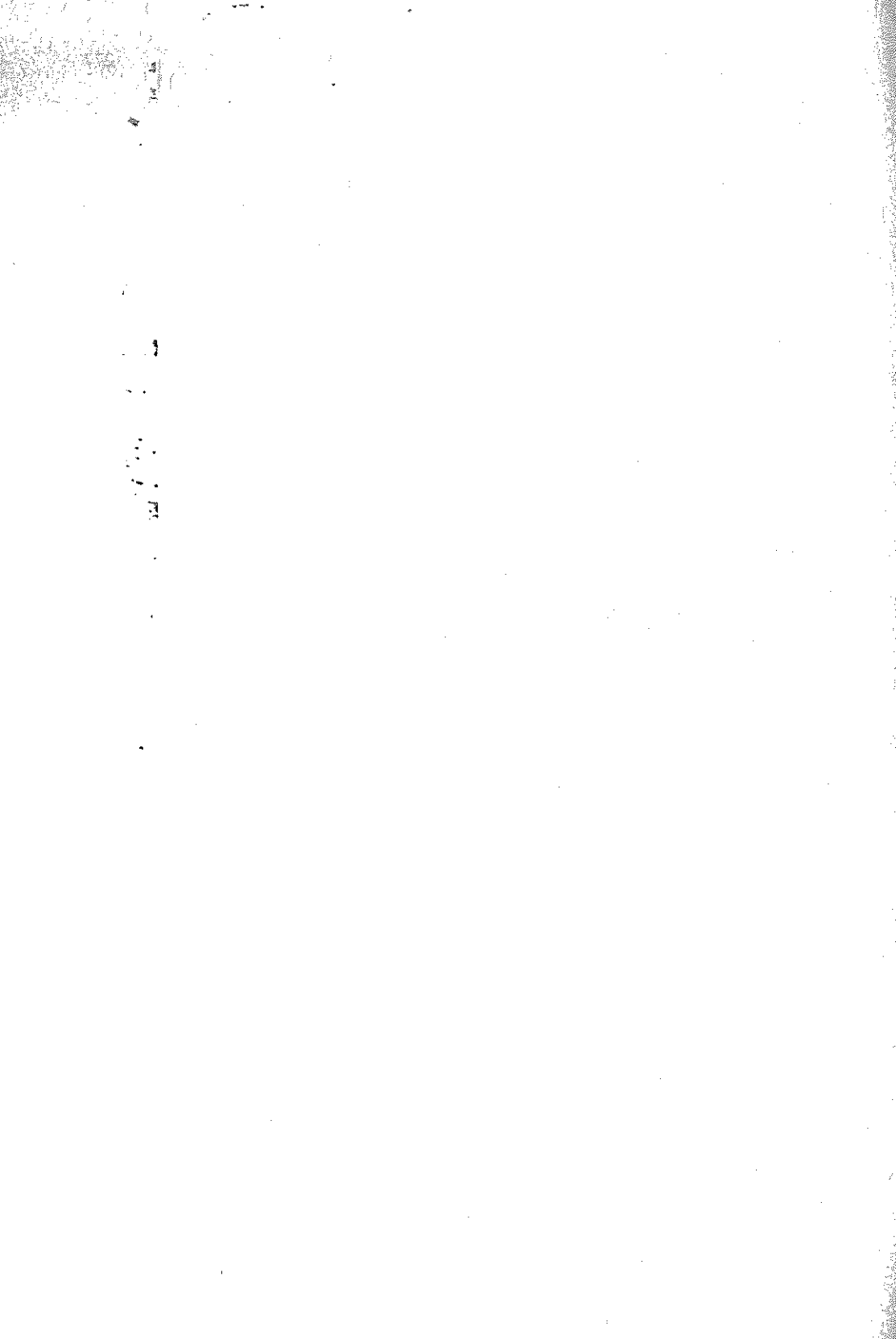
1. Alexander, J.C. 1978. "Biological effects due to changes in fats during heating", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55: 711.
2. Allen, C.E. y Foegeding, E.A. 1981. "Some lipid characteristics and interactions in muscle foods — A review", *Food Technol.*, 35(5): 253.
3. Beckel, R., Lingnert, H., Lundgren, B., Hall, G. y Waller, G.R. 1985. "Effect of Maillard reaction products on the stability of minced herring in frozen storage", *J. Food Sci.*, 50: 501.
4. Bigalli, G. 1977. "Determination of pentane formed during autoxidation of oils contained in solid samples", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 229.
5. Caldironi, H.A. y Bazan, N.G. 1982. "Effect of antioxidants on malonaldehyde production and fatty acid composition in pieces of bovine muscle and adipose tissue stored fresh and frozen", *J. Food Sci.*, 47: 1329.
6. Chang, S.A. 1978. "Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55: 718.
7. Chapman, D. 1969. *Introduction to Lipids*, McGraw-Hill Publishing Co., Nueva York.
8. Cillard, J., Cillard, P., Cormier, M. y L. Girre. 1980. " $\alpha$ -Tocopherol prooxidant effect in aqueous media: Increased autoxidation rate of linoleic acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57: 252.
9. Čanjar, E.D., Witchwoot, A. y Nawar, W.W. 1981. "Thermal oxidation of a series of saturated triacylglycerols", *J. Agr. Food Chem.*, 29: 39.
10. Dawson, L.E. y Gartner, R. 1983. "Lipid oxidation in mechanically deboned poultry", *Food Technol.*, 37(7): 112.
11. Drozdowski, B. y Zajac, M. 1977. "Effect of concentration of some nickel catalyst poisons in oils on the course of hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 595.
12. Enig, M.G., Munn, R.J. y Keenly, M. 1979. "Dietary fat and cancer trends — A critique", *Feedstuffs*, 51: 1979.
13. Feuge, R.O. 1960. "Production of speciality edible fats", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37: 527.
14. Frankel, E.N. 1970. "Conversion of polyunsaturates in vegetable oils to *cis*-monounsaturates by homogenous hydrogenation catalyzed with chromium carbonyls", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47: 11.
15. Frankel, E.N., Neff, W.E., Rohwedder, W.K., Khambay, B.P.S., Garwood, R.F. y Weedon, B.C.L. 1977. "Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: III. Methyl linoleate", *Lipids*, 12: 1055.
16. Frankel, E.N., Neff, W.E. y Selke, E. 1981. "Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photo-sensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate", *Lipids*, 16: 279.
17. Freeman, R.L., Ebert, A.G., Lytle, R.A. y Bacus, J.N. 1982. "Effect of sodium nitrite on flavor and TBA values in canned, comminuted ham", *J. Food Sci.*, 47: 1767.
18. Fritsch, C.W. y Gale, J.A. 1977. "Hexanal as a measure of rancidity in low fat foods", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 225.
19. Fung, D.Y.C., Taylor, S. y Kahan, J. 1977. "Effects of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) on growth and aflatoxin production of *Aspergillus flavus*", *J. Food Safety*, 1: 39.
20. Funns, J.A. y Karel, M. 1981. "Free radical polymerization and lipid binding of lysozyme reacted with peroxidizing linoleic acid", *Lipids*, 16: 347.
21. Funns, J.A., Weiss, U., y Karel, M. 1982. "Effect of reaction conditions and reactant concentrations on polymerization of lysozyme reacted peroxidizing lipids", *J. Agric. Food Chem.*, 30: 1204.
22. Gamage, P.T., Mori, T. y Matsushita, S. 1973. "Mechanism of polymerization of proteins by autoxidized products of linoleic acid", *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 19: 173.
23. Gardner, H.W. 1975. "Decomposition of linoleic acid hydroperoxide. Enzymic reactions compared with non-enzymic", *J. Agr. Food Chem.*, 23: 129.

24. Gardner, H.W. 1980. "Lipid enzymes: Lipases, lipoxygenases and hydroperoxidases", en *Autoxidation in Food and Biological Systems*, Ed. M.G. Simic y M. Karel, Plenum Press, Nueva York.
25. Garti, N. y Aserin, A. 1982. "Polyglycerol esters composition: Theoretical random distribution versus HPLC analysis", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59: 317.
26. Gray, J.I., MacDonald, B., Pearson, A.M. y Morton, I.D. 1981. "Role of nitrite in cured meat flavor: A review", *J. Food Protection*, 44: 302.
27. Greene, B.E. y Price, L.G. 1975. "Oxidation-induced color and flavor changes in meat", *J. Agr. Food Chem.*, 23: 164.
28. Heckers, H. y Melcher, F.W. 1978. "Trans-isomeric fatty acids present in West-German margarines, shortenings, frying and cooking fats", *Am. J. Clin. Nutr.*, 31: 1041.
29. Henderson, S.K., Witchwood, A. y Nawar, W.W. 1980. "The autoxidation of linoleates at elevated temperatures", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 57: 409.
30. Hurt, H.D., Forsythe, R.H. y Krieger, C.H. 1975. "Factors which influence the biological evaluation of protein quality by the protein efficiency ratio method", en *Protein Nutritional Quality of Foods and Feeds. Part 1. Assay Methods — Biological, Biochemical, and Chemical*, Marcel Dekker, Nueva York.
31. Ikeda, N. y Fukuzumi, K. 1977. "Sinergistic antioxidant effect of nucleic acids and tocopherols", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 360.
32. Islam, M.N., Schlitzer, J.L. e Islam, N.B. 1983. "Effect of trans fatty acids on protein utilization and serum cholesterol", *J. Food Sci.*, 48: 100.
33. Ito, N., Fukushima, S. y Tsuda, H. 1985. "Carcinogenicity and modification of the carcinogenic response by BHA, BHT, and other antioxidants", *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 15: 109.
34. Jacobson, G.A., Kirkpatrick, J.A. y Goff, H.E. 1964. "A study of the applicability of a modified thiobarbituric acid test to flavor evaluation of fats and oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41: 124.
35. Kanazawa, K., Ashida, H. y Natake, M. 1987. "Autoxidizing process interaction of linoleic acid with casein", *J. Food Sci.*, 52: 475.
36. Kanner, J. y Karel, M. 1976. "Changes in lysozyme due to reaction with peroxidizing methyl linoleate in dehydrated model system", *J. Agric. Food Chem.*, 24: 468.
37. Karel, M. 1973. "Protein-lipid interactions", *J. Food Sci.*, 38: 756.
38. Karel, M., Schaich, K. y Roy, B.R. 1975. "Interaction of peroxidizing methyl linoleate with some proteins and amino acids", *J. Agr. Food Chem.*, 23: 159.
39. Koskas, J.P., Cillard, J. y Cillard, P. 1984. "Autoxidation of linoleic acid and behavior of its hydroperoxides with and without tocopherols", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61: 1466.
40. Kosugi, H. y Kikugawa, K. 1985. "Thiobarbituric acid-reactive substances in chicken fat and unsaturated fatty acids", *J. Food Sci.*, 50: 1181.
41. Kummerow, F.A. 1975. "Current studies on relation of fat to health", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51: 255.
42. Labuza, T.P. y Ragnarsson, J.O. 1985. "Kinetic history effect on lipid oxidation of methyl linoleate in a model system", *J. Food Sci.*, 50: 145.
43. Lamikanra, O. 1982. "Sulfite-induced oxidation and browning of linoleic acid", *J. Food Sci.*, 47: 2025.
44. Lanza, E. y Slover, H.T. 1981. "The use of SP2340 glass capillary columns for the estimation of the trans fatty acid content of foods", *Lipids*, 16: 260.
45. Leake, L. y Karel, M. 1982. "Polymerization and denaturation of lysozyme exposed to peroxidizing lipids", *J. Food Sci.*, 47: 737.
46. Lin, K.C., Marchello, M.J. y Fischer, A.G. 1984. "Determination of the amount of trans-octadecenoate and trans-9,trans-12-octadecadienoate in fresh lean and fatty tissues of pork and beef", *J. Food Sci.*, 49: 1521.
47. Lizada, M.C.C. y Yang, S.F. 1981. "Sulfite induced lipid peroxidation", *Lipids*, 16: 189.
48. Luby, J.M., Gray, J.I., Harte, B.R. y Ryan, T.C. 1986. "Photo-oxidation of cholesterol in butter", *J. Food Sci.*, 51: 904.
49. Mahoney, J.R. y Graf, E. 1986. "Role of alpha-tocopherol, ascorbic acid, citric acid and

- EDTA as oxidant in model systems", *J. Food Sci.*, 51: 1293.
50. Marcuse, R. y Johansson, L. 1973. "Studies on the TBA test for rancidity grading: II. TBA reactivity of different aldehyde classes", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50: 387.
  51. Matoba, T., Yonezawa, D., Nair, B.M. y Kito, M. 1984. "Damage of amino acid residues of proteins after reaction with oxidizing lipids: Estimation by proteolytic enzymes", *J. Food Sci.*, 49: 1082.
  52. Matsumoto, J.J. 1980. "Denaturation of fish muscle proteins during frozen storage", en *Chemical Deterioration of Proteins*, Ed. J.R. Whitaker y M. Fujimaki. Am. Chem. Soc. Washington, D.C.
  53. Mattil, K.F. 1964. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Ed. D. Swern. Interscience Publ., Nueva York.
  54. Mattson, F.H. 1960. "An investigation on the essential fatty acid activity of some of the geometrical isomers of unsaturated fatty acids", *J. Nutr.*, 71: 366.
  55. Michael, W.R. 1966. "Thermal reactions of methyl linoleate. I. Heating conditions, isolation techniques, biological studies and chemical changes", *Lipids*, 1: 353.
  56. Min, D.B. y Schweizer, D. 1983. "Gas chromatographic determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene and tertiary butyl hydroquinone in soybean oil", *J. Food Sci.*, 48: 73.
  57. Mistry, B.S. y Min, D.B. 1987. "Isolation of *Sn-α*-monolinolein from soybean oil and its effect on oil oxidative stability", *J. Food Sci.*, 52: 786.
  58. Mounts, T.L. 1981. "Chemical and physical effects of processing fats and oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58: 51A.
  59. Nolen, G.A. 1972. "Effects of fresh and used hydrogenated soybean oil on reproduction and teratology in rats", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49: 688.
  60. Nourooz-Zadeh, J. y Appelqvist, L.A. 1987. "Cholesterol oxides in swedish foods and food ingredients: fresh eggs and dehydrated egg products", *J. Food Sci.*, 52: 57.
  61. Park, S.W. y Addis, P.B. 1986. "Further investigation of oxidized cholesterol derivatives in heated fats", *J. Food Sci.*, 51: 1380.
  62. Parodi, P.W. 1976. "Distribution of isomeric octadecenoic fatty acids in milk fat", *J. Dairy Sci.*, 59: 1870.
  63. Pierson, M.D., Smoot, L.A. y Van Tassell, K.R. 1980; "Inhibition of *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* by butylated hydroxyanisole and the propyl ester of *p*-hydroxybenzoic acid", *J. Food Protec.*, 43, 191.
  64. Poling, C.E., Eagle, E. y Rice, E.E. 1969. "Long-term responses of rats to heat-treated dietary fats. IV. Weight gains, food and energy efficiencies, longevity, and histopathology", *Lipids*, 5: 128.
  65. Ponder, D.L. y Green, N.R. 1985. "Effects of dietary fats and butylated hidroxytoluene on mutagen activation in rats", *Cancer Res.*, 45: 558.
  66. Porter, W.L. 1980. "Recent trends in food applications of antioxidants", cap. 19, en *Autoxidation in Food and Biological Systems*. Ed. M.G. Simic y M. Karel, Plenum Press, Nueva York.
  67. Pratt, D.E. 1980. "Natural antioxidants of soybeans and other oil seeds", cap. 18, en *Autoxidation in Food and Biological Systems*. Ed. M.G. Simic y M. Karel, Plenum Press, Nueva York.
  68. Pratt, D.E., Di Prieto, C., Porter, W.L. y Giffee, J.W. 1982. "Phenolic antioxidants of soy protein hydrolyzates", *J. Food Sci.*, 47: 24.
  69. Privett, O.S., Stearns, E.M. y Nickell, E.C. 1977. "Metabolism of the geometric isomers of linoleic acid in the rat", *J. Nutr.*, 92, 303.
  70. Pushpinder, S.P. 1980. "Hydrogenation of oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57: 848A.
  71. Robach, M.C. y Pierson, M.D. 1979. "Inhibition of *Clostridium botulinum* types A and B by phenolic antioxidants", *J. Food Protec.*, 42: 858.
  72. Robach, M.C. y Stateler, C.L. 1980. "Inhibition of *Staphylococcus aureus* by potassium sorbate in combination with sodium chloride, tertiary butylhydroquinone, butylated hydroxyanisole or ethylene-diamine tetraacetic acid", *J. Food Protec.*, 43: 208.
  73. Rylander, P.N. 1970. "Hydrogenation of natural oils with platinum metal group catalysis", *J.*



- Am. Oil Chem. Soc.*, 47: 482.
74. Sahasrabudhe, M.R. y Kurian, C.J. 1979. "Fatty acid composition of margarines in Canada", *J. Can Inst. Food Sci. Technol.*, 12: 140.
75. Scheutwinkel-Reich, M., Ingerowski, G. y Stan, H.J. 1980. "Microbiological studies investigating mutagenicity of deep frying fat fractions and some of their components", *Lipids*, 15: 849.
76. Sgoutas, D. y Kummerow, F.A. 1970. "Incorporation of *trans*-fatty acids into tissue lipids", *Am. J. Clin. Nutr.*, 23: 1111.
77. Shahidi, F., Rubin, L.J. y Wood, D.F. 1987. "Control of lipid oxidation in cooked ground pork with antioxidants and dinitrosyl ferrohemochrome", *J. Food Sci.*, 52: 564.
78. Shenouda, S.Y.K. 1980. "Theories of protein denaturation during frozen storage of fish flesh", *Adv. Food Res.*, 26: 275.
79. Sherwin, E.R. 1978. "Oxidation and antioxidants in fat and oil processing", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55: 809.
80. Shewfelt, R.L. 1981. "Fish muscle lipolysis — A review", *J. Food Biochem.*, 5: 79.
81. Shin, M.G., Yoon, S.H., Rhee, J.S. y Kwon, T.W. 1986. "Correlation between oxidative deterioration of unsaturated lipid and n-hexanal during storage of brown rice", *J. Food Sci.*, 51: 460.
82. Sklan, D., Halevy, O. y Budowski, P. 1983. "Lipolysis in turkey muscle: Association of lipid hydrolase activities with zinc and copper metalloproteins in a high-molecular weight lipid-protein aggregate", *J. Food Sci.*, 48: 15.
83. Smith, L.M., Dunkley, W.L., Franke, A. y Dainiki, T. 1978. "Measurement of *trans* and other isomeric unsaturated fatty acids in butter and margarine", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55: 257.
84. Smith, L.L. 1981. *Cholesterol Autoxidation*, Plenum Press, Nueva York.
85. Smith, D.M. 1987. "Functional and biochemical changes in deboned turkey due to frozen storage and lipid oxidation", *J. Food Sci.*, 52: 22.
86. Sreenivasan, B. 1978. "Interesterification of fats", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55: 796.
87. Strocchi, A. 1982. "Fatty acid composition and triglyceride structure of corn oil, hydrogenated corn oil, and corn oil margarine", *J. Food Sci.*, 47: 36.
88. Taylor, S.L., Berg, C.M., Shoptaugh, N.H. y Traisman, E. 1983. "Mutagen formation in deep-fat fried foods as a function of frying conditions", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60: 576.
89. Toyosaki, T., Yamamoto, A. y Mineshita, T. 1987. "Partial purification of an antioxidant component in raw cow milk", *J. Food Sci.*, 52: 88.
90. Van der Wal. 1960. "Calculation of the distribution of the saturated and unsaturated acyl groups in fats from pancreatic lipasa data", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37: 18.
91. Viviani, R. 1970. "Metabolism of long chain fatty acids in the rumen", en *Advances in Lipid Research*, Ed. R. Paoletti y D. Kritchevsky, Academic Press, Nueva York.
92. Warner, K., Frankel, E.N., Snyder, J.M. y Porter, W.L. 1986. "Storage stability of soybean oil-based salad dressings: effects of antioxidants and hydrogenation", *J. Food Sci.*, 51: 703.
93. Weirach, J.L., Brignoli, C.A., Reeves, J.B. e Iverson, J.L. 1977. "Fatty acid composition of margarines, processed fats, and oils: A new compilation of data for tables of food composition", *Food Technol.*, 31: 80.
94. Weiss, T.J. 1963. "Fats and oils", en *Food Processing Operations*, vol. 2, Ed. J.L. Heid y M.A. Joslyn, The Avi Publishing, Westport, Conn.
95. Weiss, T.J. 1970. *Food Oils and their Uses*, The Avi Publishing, Westport, Conn.
96. Wiedermann, L.M. 1978. "Margarine and margarine oil, formulation and control", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55: 823.
97. Witschi, H.P. y Morse, C.C. 1985. "Cell kinetics in mouse lung following administration of carcinogens and butylated hydroxytoluene", *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 78: 464.
98. Woodrow, I.L. y DeMan, J.M. 1968. "Distribution of *trans*-unsaturated fatty acids in milk fat", *Biochem. Biophys. Acta*, 152: 472.
99. Younathan, M.T. y McWilliams, D.G. 1985. "Hematological status of rats fed oxidized beef lipids", *J. Food Sci.*, 50: 1396.



## 5 ENZIMAS

- 5.1 INTRODUCCIÓN, 281
- 5.2 ESPECIFICIDAD, 282
- 5.3 NOMENCLATURA, 283
- 5.4 SITIO ACTIVO, 284
- 5.5 CINÉTICA DE LAS REACCIONES ENZIMÁTICAS, 286
  - 5.5.1 *Efecto del pH*, 292
  - 5.5.2 *Efecto de la temperatura*, 293
  - 5.5.3 *Efecto de otros agentes*, 296
- 5.6 USO DE LAS ENZIMAS COMO ÍNDICES DE CALIDAD, 296
- 5.7 REACTIVACIÓN DE LAS ENZIMAS, 298
- 5.8 ANÁLISIS QUÍMICO CON EL USO DE LAS ENZIMAS, 299
- 5.9 ENZIMAS ENDÓGENAS DE LOS ALIMENTOS, 302
  - 5.9.1 *Amilasas*, 302
  - 5.9.2 *Pectinasas*, 303
  - 5.9.3 *Lipasas*, 306
  - 5.9.4 *Catepsinas*, 307
  - 5.9.5 *Lipoxigenasas*, 308
  - 5.9.6 *Fenolasas*, 310
    - 5.9.6.1 Control del oscurecimiento enzimático, 313

5.10	USO INDUSTRIAL DE LAS ENZIMAS, 315
5.10.1	<i>Carbohidrasas</i> , 317
5.10.1.1	Amilasas, 317
5.10.1.2	Amiloglucosidasa, 319
5.10.1.3	Dextranasa, 319
5.10.1.4	Lactasa, 319
5.10.1.5	$\beta$ -Glucanasa, 320
5.10.1.6	Celulasa, 320
5.10.1.7	Pululanasa, 320
5.10.1.8	Invertasa, 320
5.10.1.9	Hemicelulasa, 320
5.10.1.10	Pectinasa, 320
5.10.2	<i>Lipasas</i> , 321
5.10.3	<i>Proteasas</i> , 321
5.10.4	<i>Glucosa oxidasa</i> , 322
5.10.5	<i>Catalasa</i> , 323
5.10.6	<i>Otras enzimas</i> , 323
5.11	ENZIMAS INMOVILIZADAS, 324
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 324

## 5 ENZIMAS

### 5.1 INTRODUCCIÓN

Una enzima es un catalizador biológico que lleva a cabo reacciones bioquímicas a muy altas velocidades y con un elevado grado de especificidad; en su ausencia, la mayoría de las transformaciones químicas requeridas para mantener activas las células tardarían mucho tiempo en efectuarse o simplemente no procederían. Su nombre proviene del griego y significa "en la levadura", ya que a finales del siglo pasado, cuando se creó el término, se pensaba que estos compuestos sólo actuaban en el interior de las células.

Todos los animales y vegetales, al igual que los hongos, levaduras y bacterias sintetizan las enzimas; de hecho, su acción está estrechamente ligada con cualquiera de las etapas biológicas (nacimiento, germinación, desarrollo, crecimiento, reproducción, senectud, muerte, etc.) de todos los tejidos activos. Debido a esto, los alimentos contienen una gran variedad de enzimas endógenas que les provocan cambios benéficos y dañinos, además de las que provienen de las distintas contaminaciones microbianas. Por esta razón, es muy importante conocer las diversas actividades enzimáticas de cada producto, para así obtener ventajas de ellas y evitar los problemas indeseables que puede traer consigo su presencia.

La enzimología así como las tecnologías que emplean enzimas pertenecen a la era moderna; sin embargo, su uso para la producción de alimentos se remonta a muchos siglos atrás. El vino lo conocían los egipcios y los asirios 3 000 años antes de Cristo, pero fue sólo hasta nuestro siglo cuando se descubrieron los mecanismos de la fermentación. En la antigüedad, muchos pueblos utilizaban las hojas de ciertas plantas para envolver diferentes derivados cárnicos; esto facilitaba la acción de las proteasas vegetales (papaina, bromelina y ficina) sobre las proteínas animales, y se provocaba el ablandamiento de la carne. Asimismo, algunas tribus utilizaban el estómago de corderos y becerros para elaborar alimentos menos perecederos a partir de la leche de distintas especies; ahora se sabe que la acción de la renina sobre las caseínas provoca la coagulación de la leche, que es uno de los primeros pasos en la manufactura de la gran mayoría de los quesos conocidos.

Actualmente se conoce la existencia de más de 2 000 enzimas, de las cuales muchas ya han sido aisladas, purificadas y cristalizadas; su estructura química es de carácter proteínico globular. Su especificidad de catálisis es única pues es mucho mayor que la de la gran mayoría de otros compuestos orgánicos e inorgánicos que se emplean en los distintos procesos industriales. En relación con su velocidad de acción, algunas de ellas tienen la

capacidad de transformar más de un millón de moléculas de sustrato, por segundo, por molécula de enzima; cabe indicar que, al igual que otros catalizadores, sólo aceleran la velocidad de aquellas reacciones que termodinámicamente son posibles.

El técnico en alimentos trabaja continuamente con sistemas en los que las enzimas desempeñan un papel muy importante; muchos productos alimenticios se fabrican a través de reacciones químicas que se efectúan por medio de las enzimas endógenas, por las que se añaden o por las de los microorganismos.

Todas las enzimas son proteínas, tienen una estructura tridimensional globular, están formadas generalmente por una sola cadena polipeptídica, y sólo logran ser activas cuando los polímeros desarrollan una conformación que permite establecer su centro activo. En muchos casos están integradas por una parte proteínica y otra que no lo es; la primera se conoce como apoenzima y la segunda como cofactor. Este último es un compuesto de peso molecular bajo, muy estable al calor, que presenta diversos grados de unión con la apoenzima; los principales cofactores son las vitaminas (tiamina, niacina, piridoxina, riboflavina, y ácido pantoténico), los cationes (cobre, molibdeno, cinc, magnesio, hierro, manganeso y calcio), los aniones (cloruros) y otras sustancias orgánicas.

Debido a su naturaleza química, a las enzimas les afectan los mismos factores que alteran a las proteínas; por esta razón, cada una de ellas, para actuar en forma óptima, requiere de ciertas condiciones como la temperatura, el pH, la fuerza iónica, etcétera.

El peso molecular de las enzimas varía considerablemente; el de la lisozima, por ejemplo es de 14 400 y el de la  $\beta$ -galactosidasa de 520 000 (véase el cuadro 5.1).

CUADRO 5.1 *Peso molecular de algunas enzimas*

<i>Enzima</i>	<i>Peso molecular</i>
Lisozima	14 400
Fosfatasa alcalina	80 000
Polifenol oxidasa	128 000
Catalasa	232 000
Ureasa	483 000
$\beta$ -Galactosidasa	520 000
Renina	31 000
Bromelina	33 000
Papaína	23 900
Pepsina	33 000

## 5.2 ESPECIFICIDAD

La gran mayoría de las enzimas tiene la capacidad de catalizar reacciones más o menos específicas; es decir, su intervalo de acción se limita a un determinado tipo de compuesto que debe reunir ciertas características para que pueda ser utilizado como sustrato. Su especificidad, propiedad que las hace muy diferentes a muchos catalizadores no biológicos, se ha dividido en cuatro grandes grupos: especificidad estereoquímica, baja especificidad; especificidad de grupo, y especificidad absoluta.

*Especificidad estereoquímica.* Se refiere a que normalmente utilizan D o L isómeros como sustrato; por ejemplo, casi todos los monosacáridos en la naturaleza son D, mientras que los aminoácidos pertenecen a la serie L; esta especificidad se entiende si se considera

que las enzimas son polímeros integrados por L-aminoácidos y que, consecuentemente, tienen una estructura asimétrica.

*Baja especificidad.* Se presenta cuando las enzimas atacan un determinado tipo de enlace químico sin importar la naturaleza del sustrato; tal es el caso de las lipasas que hidrolizan enlaces éster entre ácidos y alcoholes en una gran variedad de compuestos orgánicos.

*Especificidad de grupo.* Se presenta cuando las enzimas actúan sobre un sustrato que contiene un determinado enlace y un grupo químico específico al lado de éste; el ejemplo de la tripsina es adecuado, ya que esta enzima hidroliza los enlaces peptídicos en los que el grupo carboxilo del enlace está dado por lisina o arginina; igualmente, las proteasas vegetales (papaína y ficina) hidrolizan las uniones adyacentes a aminoácidos básicos, leucina o glicina; por su parte, la pepsina actúa sobre los enlaces que contienen aminoácidos aromáticos o ácidos dicarboxílicos.

*Especificidad absoluta.* Es la más común, y consiste en que la enzima utiliza como sustrato una sola sustancia muy específica.

### 5.3 NOMENCLATURA

Desde sus inicios, la nomenclatura enzimática ha sido poco sistemática, y carece de los lineamientos necesarios para darles nombres adecuados. Existen muchas enzimas cuyos nombres no ofrecen ninguna información sobre su actividad o sus propiedades, como es el caso de la tripsina, la quimotripsina, la pepsina y algunas otras. Unas se han designado con el nombre del descubridor, otras, como la papaína, de acuerdo con su procedencia (papaya), y en otros casos, como la lactasa, según el sustrato que utilizan, que en este caso es la lactosa.

Debido a esta falta de homogeneidad en la nomenclatura, se integró la Comisión de Enzimas de la Unión Internacional de Bioquímica, que desarrolló un método que identifica cada una con cuatro dígitos.<sup>14</sup>

En primer término, se hicieron seis grupos que incluyen a todas las enzimas; el primer dígito de la nomenclatura indica a qué grupo pertenecen:

1. Oxidorreductasas: catalizan reacciones de oxidorreducción.
2. Transferasas: promueven transferencias de distintos grupos químicos.
3. Hidrolasas: llevan a cabo la ruptura de enlaces químicos con la introducción de una molécula de agua.
4. Liasas: rompen los enlaces sin la participación de agua.
5. Isomerasas: catalizan las isomerizaciones de distintos compuestos.
6. Ligasas: promueven la unión de dos moléculas por mediación de ATP o de un compuesto similar.

El segundo dígito de la nomenclatura corresponde a la subclase de enzima, que por ejemplo, en el caso de las hidrolasas se refiere al tipo de enlace que hidroliza: el 3.1 es de enlaces éster; el 3.2 de glucosídicos; el 3.4 de peptídicos; etcétera.

El tercer dígito es una subdivisión y ofrece más información con respecto al sustrato que utiliza la enzima; así por ejemplo, si tenemos una hidrolasa de uniones éster (3.1), el tercer número indicará si es un enlace éster carboxílico (3.1.1), tioéster (3.1.2), monofosfato (3.1.3), etcétera.

Finalmente, el cuarto dígito indica específicamente la acción de la enzima en cuestión.

Los seis grupos de enzimas indicados desempeñan papeles muy importantes en el metabolismo celular; sin embargo, las de interés para el tecnólogo de alimentos son en realidad muy pocas; por ejemplo, entre las oxidorreductasas de importancia tenemos la

fenolasa, la ácido ascórbico oxidasa, la catalasa, la peroxidasa, la lipoxigenasa y la glucosa oxidasa. Entre las hidrolasas, que son definitivamente las más abundantes, destacan las lipasas, las proteasas y las carbohidrasas. La liasa más común es la pectín liasa, y entre las isomerasas, la glucosa isomerasa y algunas racemasas.

#### 5.4 SITIO ACTIVO

Dentro de una enzima no todos los aminoácidos intervienen en la catálisis de la reacción, ya que en la mayoría de los casos sólo unos pocos son los responsables de esta función, por lo que es posible, en ocasiones, eliminar parte de la cadena polipeptídica sin que se pierda la actividad. El sitio activo de una enzima es aquella porción de la proteína que participa directamente en la unión y la transformación del sustrato; está integrado por ciertos aminoácidos selectos que integran un microambiente característico dentro de la propia cadena y que llevan a cabo la reacción; generalmente existe sólo uno por molécula de enzima.

Las enzimas adquieren su poder catalítico cuando presentan una estructura secundaria y terciaria muy específica, de tal manera que los aminoácidos correspondientes del sitio activo se encuentran en posición vecinal estableciendo dicho microambiente. Así, por ejemplo, la quimotripsina crea su centro activo con los aminoácidos histidina y serina localizados en las posiciones 57 y 195, respectivamente; se puede deducir que forzosamente esta molécula debe adquirir una estructura tridimensional, de tal manera que dichos aminoácidos sean adyacentes.

Igualmente, la carboxipeptidasa A forma en su centro activo una zona hidrófoba, integrada por la fenilalanina 279, las tirosinas 198 y 248, y las argininas 71 y 145, lo cual permite que, junto con el  $Zn^{+2}$  se establezca el centro activo. Las enzimas proteolíticas papaína, ficina y bromelina tienen un grupo sulfhidrilo en dicho centro, mientras que la tripsina y la quimotripsina contienen una serina; la  $\alpha$ -amilasa actúa gracias a un carboxilo y a un grupo nitrogenado.

La participación de los aminoácidos del sitio activo en la reacción enzimática implica, en algunos casos, la creación de un compuesto intermediario enzima-sustrato unido covalentemente; no se ha demostrado que esto suceda con todas las enzimas, pero sí en algunas hidrolasas como la quimotripsina, la tripsina y la papaína, en las que se producen intermediarios covalentes que posteriormente son hidrolizados por la acción nucleófila del agua. En el sitio activo de muchas hidrolasas participan aminoácidos que tienen propiedades nucleófilas, cuya característica principal es tener una fuerte tendencia a donar un par de electrones; los grupos más importantes son el hidroxilo de la serina, el sulfhidrilo de la cisteína, el imidazol de la histidina y el carboxilo de los ácidos aspártico y glutámico.

En el caso de la  $\beta$ -galactosidasa (lactasa), el sitio activo está conformado por un sulfhidrilo y un imidazol; éste cede su par de electrones al oxígeno del enlace glucosídico de la lactosa y provoca la ruptura de éste, de acuerdo con el mecanismo que se indica en la figura 5.1.

Se ha visto que algunas enzimas sufren cambios de conformación en su estructura terciaria cuando se encuentran en contacto con el sustrato o con el correspondiente cofactor. La cadena del polipéptido cambia su constitución tridimensional bajo la influencia de estos compuestos, de tal manera que induce la formación del sitio activo; esto indica que la apoenzima tiene sitios específicos a los cuales se unen tanto el cofactor como el sustrato.

Al igual que las proteínas, las estructuras que conforman las enzimas están estabilizadas por puentes de hidrógeno, uniones iónicas e hidrófobas, y en algunos casos enlaces



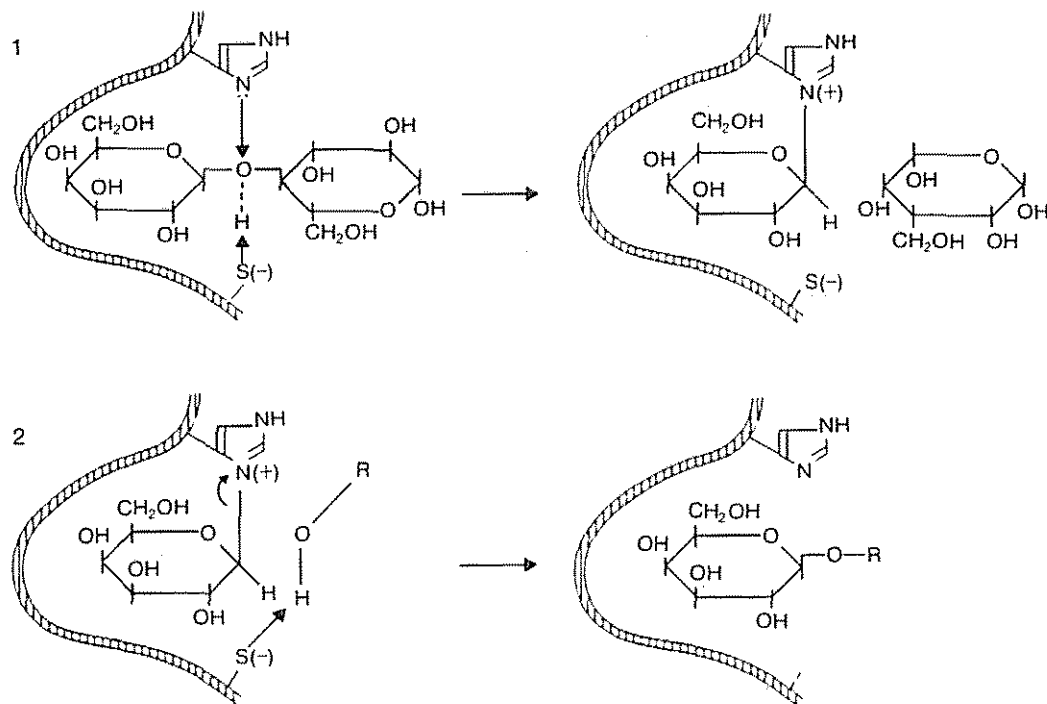
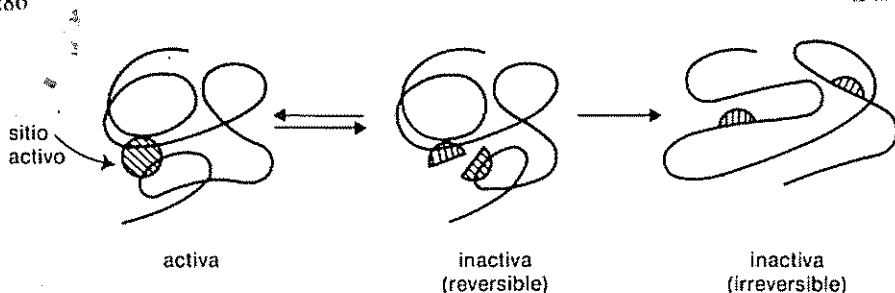


Figura 5.1 Mecanismo de acción de la  $\beta$ -galactosidasa (lactasa) nótese que el centro activo está formado por el nitrógeno nucleófilo de la histidina y el sulfhidrito de la cisteína.



**Figura 5.2** Inactivación térmica de una enzima. A mayor temperatura se favorece la inactivación irreversible ya que el centro activo se desintegra y no se regenera en el enfriamiento.<sup>55</sup>

disulfuro. La acción de temperaturas extremas (altas o bajas) de disolventes, de condiciones drásticas de pH y fuerza iónica, y de varios agentes químicos, produce la desnaturalización de la enzima, lo que origina que pierda su actividad. Cuando el efecto del agente desnaturante no es muy intenso, se puede regenerar nuevamente su actividad al adquirir otra vez su estructura tridimensional de origen (Fig. 3.20).

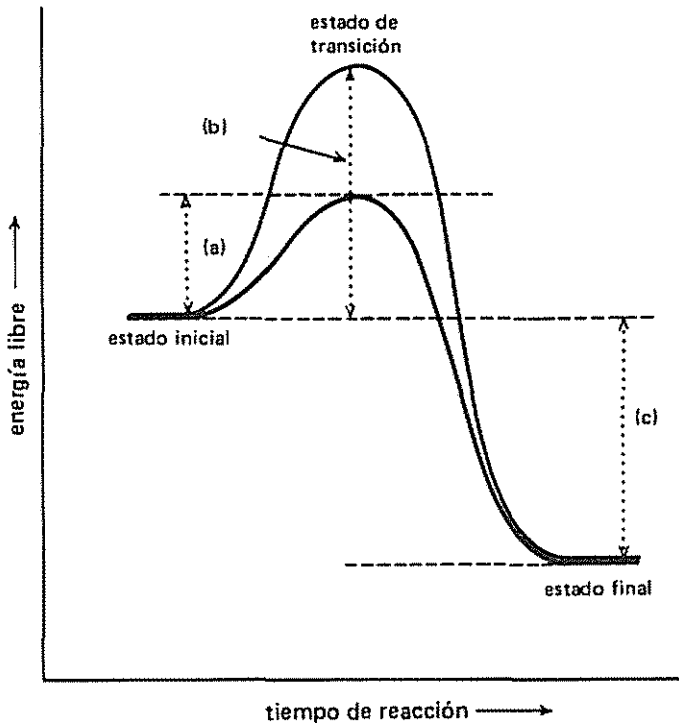
En la figura 5.2 se muestran esquemáticamente las inactivaciones reversible e irreversible provocadas por la influencia de la temperatura; a medida que ésta es mayor, se favorece la inactivación irreversible y el sitio activo se pierde sin tener la oportunidad de regenerarse al enfriarse el sistema.

## 5.5 CINÉTICA DE LAS REACCIONES ENZIMÁTICAS

Las enzimas catalizan reacciones biológicas, y al igual que otros catalizadores, influyen en la velocidad a la cual se alcanza el equilibrio sin afectar propiamente el equilibrio global; en estas circunstancias, las transformaciones químicas se llevan a cabo mediante una ruta que requiere menos energía libre de activación (Fig. 5.3.). En el cuadro 5.2 se observa que para una misma reacción, si se emplean enzimas se necesita menos energía que cuando se usan catalizadores inorgánicos; si se compara con otras reacciones químicas (vg. oxidación de lípidos y oscurecimiento tipo Maillard), la transformación enzimática generalmente requiere de menos energía para llevarse a cabo (véase el cuadro 5.3.).

CUADRO 5.2 Ejemplos de energías de activación de algunas reacciones<sup>12</sup>

Reacción	Catalizador	$E_a$ (cal/mol)
Hidrólisis de caseína	HCl	20 600
	Tripsina	12 000
Inversión de sacarosa	H <sup>+</sup>	26 000
	Invertasa de levadura	11 500
Hidrólisis de butirato etílico	H <sup>+</sup>	13 200
	Lipasa pancreática	4 200
Descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ninguno	18 000
	Pt coloidal	11 700
	Catalasa de hígado	5 500
Hidrólisis del éster fosfato	Fosfatasa	3 400



**Figura 5.3** Diagrama de energía para una reacción química efectuada (a) con catalizador y (b) sin catalizador. El cambio de energía (c) representa la diferencia de energía libre entre los estados inicial y final de la reacción.

La potencia o actividad de una enzima no puede medirse en términos de su concentración, ya que puede estar presente pero en forma desnaturalizada y sin funcionalidad; por esta razón se emplea la Unidad Internacional de Actividad Enzimática, definida como la cantidad de enzima que se requiere para transformar en producto una micromol de sustrato por minuto, en las condiciones óptimas de pH y temperatura; la concentración de sustrato deberá ser aquella en que la enzima se encuentre actuando con su velocidad

**CUADRO 5.3** Energía de activación para algunas reacciones de interés en alimentos<sup>44</sup>

Reacción	Kcal/mol
Reacciones enzimáticas	10-30
Hidrólisis	15
Oxidación de lípidos	10-25
Oscurecimiento no enzimático	25-50
Destrucción de enzimas	12-100
Desnaturalización de proteínas	80-120

máxima, lo que, como se verá más adelante, equivale a las condiciones de saturación.

Cuando resulta difícil caracterizar el sustrato se utiliza la actividad específica, que se define como las unidades de actividad de la enzima en relación con la cantidad de proteína en miligramos; es decir, cuanto más pura sea, mayor será el porcentaje de actividad por miligramo de proteína. Este término se emplea mucho para seguir el grado de purificación de una enzima durante los distintos pasos de su obtención.

Otro término que se emplea es el número de recambio, que equivale al número de moléculas de sustrato transformadas en producto, por minuto, por molécula de enzima. En general, en la mayoría de las transformaciones que sufren los alimentos se tienen valores del número de recambio que van desde varios miles hasta millones; por ejemplo, los valores de esta unidad para la invertasa, la polifenol oxidasa, la lipoxigenasa, la lactasa y la  $\beta$ -amilasa, son de 42 000, 120 000, 180 000, 750 000 y 1 200 000, respectivamente.

La velocidad de una reacción de este tipo depende de la concentración de enzima, y cuando el sustrato está en exceso (es decir, cuando no hay escasez de sustrato donde actuar), existe una relación entre dicha velocidad y la concentración de enzima, como lo muestra la figura 5.4.

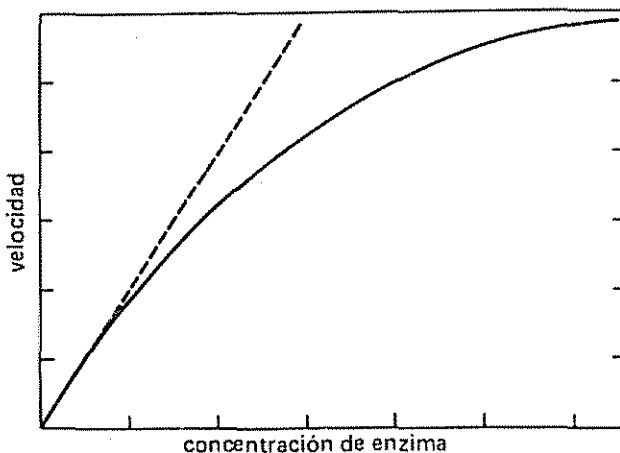


Figura 5.4 Velocidad de reacción enzimática con respecto a la concentración de enzima. La línea punteada es la relación teórica, y la línea sólida la relación observada.

Por otra parte, en la figura 5.5 se observa que en concentraciones bajas de sustrato, la velocidad  $v$  en los inicios de la reacción es proporcional al sustrato y por lo tanto se establece un sistema de primer orden; sin embargo, a medida que se incrementa la concentración, la velocidad se vuelve de orden fraccionario y posteriormente de orden cero; en este último caso la velocidad es independiente de la concentración del sustrato, ya que la enzima alcanza su saturación.

Todas las enzimas muestran este efecto de saturación, pero en cada caso varía con la concentración de sustrato; Michaelis y Menten, en 1913, aplicaron este concepto para desarrollar su teoría cinética, en la que se considera que el paso fundamental es la

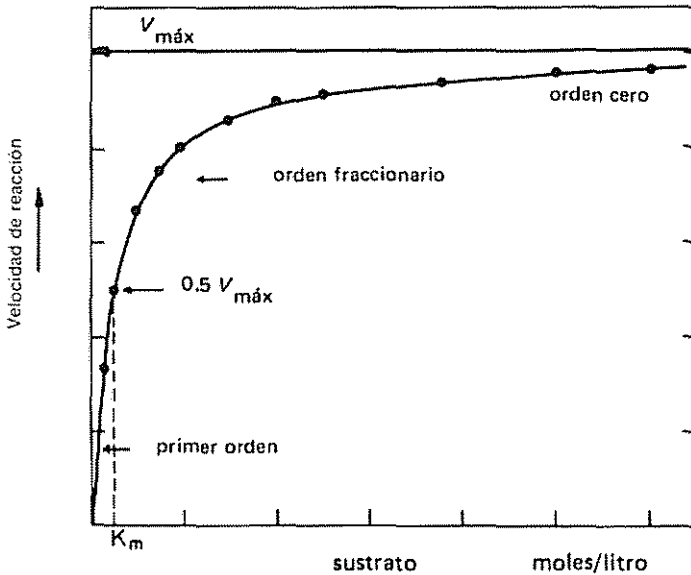
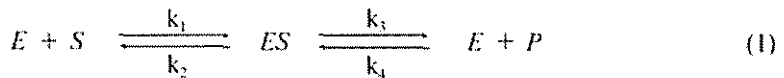


Figura 5.5 Efecto de la concentración del sustrato en la velocidad de reacción de las enzimas.

formación de un complejo enzima-sustrato,  $ES$ , que al romperse hace que se sintetice el producto  $P$  y se regenere la enzima  $E$ .



en donde  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , y  $k_4$  representan las constantes de velocidad de reacción. Si suponemos en la ecuación (1) que al cabo de un corto tiempo la velocidad de formación de  $ES$  es igual a la de su descomposición, se alcanza un estado estacionario en el que, de acuerdo con la ley de acción de masas, se obtiene:

$$k_1[E][S] + k_4[E][P] = k_2[ES] + k_3[ES]. \quad (2)$$

En el inicio de la reacción la concentración del sustrato es constante, mientras que la del producto es casi cero, por lo que el término  $k_4[E][P]$  puede ser despreciable, en cuyo caso se obtiene

$$k_1[E][S] = k_2[ES] + k_3[ES] \quad (3)$$

o bien

$$k_1[E][S] = (k_2 + k_3)[ES] \quad (4)$$

de donde

$$\frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_2 + k_1}{k_1 [S]} \quad (5)$$

Al grupo de las tres constantes de velocidad de reacción de la ecuación (5) se le conoce con el nombre de constante de Michaelis-Menten,  $K_m$ , por lo que sustituyéndola

$$\frac{[E]}{[ES]} = \frac{K_m}{[S]} \quad (6)$$

Si consideramos que la concentración total de enzima,  $E_t$ , añadida a la reacción puede estar tanto en forma libre,  $E$ , como combinada con el sustrato,  $ES$ ,

$$E_t = E + ES \quad (7)$$

o bien

$$E = E_t - ES \quad (8)$$

Sustituyendo (8) en (6) obtenemos:

$$[ES] = \frac{[E_t][S]}{K_m + [S]} \quad (9)$$

La velocidad inicial,  $v$ , de la reacción enzimática es proporcional a la velocidad de la descomposición del complejo  $ES$ , por lo que podemos escribir su correspondiente ecuación de primer orden:

$$v = k_3[ES] \quad (10)$$

Sustituyendo (10) en (9)

$$v = \frac{k_3[E_t][S]}{K_m + [S]} \quad (11)$$

La velocidad máxima,  $V_{m\acute{a}x}$ , de una reacción enzimática se obtiene cuando toda la enzima se encuentra en forma de  $ES$ , es decir, la enzima está saturada de sustrato:

$$V_{m\acute{a}x} = k_3 E_t \quad (12)$$

Sustituyendo (12) en (11) obtenemos la ecuación de Michaelis-Menten:

$$v = \frac{V_{m\acute{a}x}[S]}{K_m + [S]} \quad (13)$$

La ecuación (13) es la representación de una hipérbola, de acuerdo con la figura 5.5.

CUADRO 5.4 Especificidad de algunos sustratos de la  $\beta$ -galactosidasa de *E. coli*<sup>5</sup>

Sustrato	$K_m$ (moles/litro)	$V_{m\acute{a}x}$ $\mu$ moles/min/mg de enzima	$V_{m\acute{a}x}/K_m$ ( $\times 10^{-4}$ )
<i>o</i> -Nitrofenil- $\beta$ -D-galactósido	$1.61 \times 10^{-4}$	178	110
<i>p</i> -Nitrofenil- $\beta$ -D-galactósido	$5.31 \times 10^{-4}$	22.4	44
Metilsalicilato- $\beta$ -D-galactósido	$2.50 \times 10^{-3}$	4.2	0.17
Fenil- $\beta$ -D-galactósido	$1.47 \times 10^{-3}$	10.4	0.71
$\alpha$ -Lactosa	$1.90 \times 10^{-3}$	6.55	0.35
Tio-( <i>o</i> -nitrofenil)- $\beta$ -D-galactósido	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00	0.00

La expresión de Michaelis-Menten permite estudiar la variación del orden de reacción en función de la concentración del sustrato: en condiciones de saturación,  $[S] > K_m$ , la ecuación (13) se transforma en  $v = V_{m\acute{a}x}$ , que representa una cinética de orden cero; por otra parte, si  $[S] < K_m$ , entonces  $v = V_{m\acute{a}x} [S] / K_m$ , es una reacción de primer orden; el comportamiento intermedio está representado por la ecuación (13).

Aparentemente en la igualdad de Michaelis-Menten no existe ningún término que incluya la concentración de la enzima; sin embargo, ésta se encuentra implícita en  $V_{m\acute{a}x}$ , ya que es igual a  $k_3 E_t$ . De (13) se puede deducir una relación importante, ya que cuando  $v = 1/2 V_{m\acute{a}x}$ ,

$$\frac{V_{m\acute{a}x}}{2} = \frac{V_{m\acute{a}x} [S]}{K_m + [S]} \quad (14)$$

Al dividir (14) entre  $V_{m\acute{a}x}$  y arreglarla adecuadamente, se obtiene que  $K_m = [S]$ ; es decir,  $K_m$  es igual a la concentración del sustrato cuando la velocidad de la reacción es la mitad de la velocidad máxima. Cuando sólo hay un sustrato,  $K_m$  tiene unidades de moles por litro, es independiente de la concentración de la enzima y varía entre  $10^{-5}$  y  $10^{-2}$ . El valor de  $K_m$  no es absoluto y cambia con el pH, la temperatura y la estructura del sustrato, y en el caso de las enzimas con más de un sustrato, cada uno tiene un valor característico de esta constante.

La  $K_m$  es un índice de la afinidad que tiene una enzima por un determinado sustrato: los valores bajos indican que la enzima requiere de bajas concentraciones de sustrato para alcanzar la mitad de la velocidad máxima; por el contrario, los valores altos representan enzimas con poca afinidad hacia el sustrato, ya que es necesaria una elevada concentración de éste para lograr  $1/2 V_{m\acute{a}x}$ . Por ejemplo, la  $\beta$ -galactosidasa extraída de *Escherichia coli*, llamada comúnmente lactasa, puede hidrolizar  $\beta$ -galactósidos con diferentes velocidades, de acuerdo con la afinidad que tenga hacia cada uno de ellos (véase el cuadro 5.4); se observa que el *o*-nitrofenil  $\beta$ -D-galactósido es el mejor sustrato para esta enzima (aún más que la propia lactosa) y que el grupo nitró en posición *para* ejerce un efecto negativo que se refleja en una  $K_m$  mayor que para el derivado *orto*.

La ecuación de Michaelis-Menten puede reagruparse matemáticamente al tomar su inverso, para obtener una nueva expresión, llamada de Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{m\acute{a}x} [S]} + \frac{1}{V_{m\acute{a}x}} \quad (15)$$

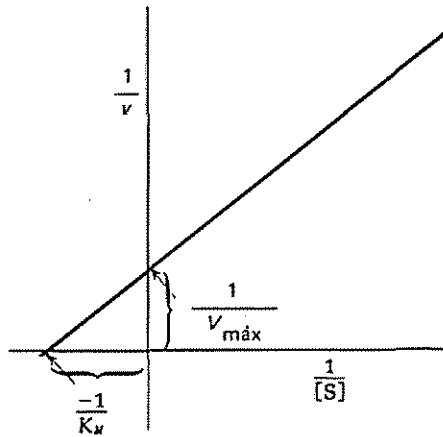


Figura 5.6 Gráfica de la ecuación de Lineweaver-Burk.

Con la ecuación (15) se obtiene una línea recta cuando se grafica  $1/v$  en función de  $1/S$ , cuya pendiente y ordenada al origen son  $K_m/V_{m\acute{a}x}$  y  $1/V_{m\acute{a}x}$ , respectivamente (véase la figura 5.6).

Esta gráfica se usa para los estudios cinéticos ya que facilita la interpretación de la información, aunque tiene el inconveniente de que requiere el inverso de la velocidad, lo que incrementa el error experimental.

Se han propuesto otras representaciones de la ecuación de Michaelis-Menten entre las que destacan las de Eadie-Hofstee:

$$v = V_{m\acute{a}x} - K_m \frac{v}{S}$$

y la de Hanes:

$$\frac{S}{v} = \frac{K_m}{V_{m\acute{a}x}} + \frac{S}{V_{m\acute{a}x}}$$

Con la gráfica de Lineweaver-Burk se determina la existencia de inhibidores competitivos, no competitivos e incompetitivos, pues producen cambios en la pendiente y en la intersección de los ejes de las ordenadas y de las abscisas, característicos de cada tipo de inhibición.

### 5.5.1 EFECTO DEL PH

La actividad de las enzimas depende mucho de la concentración de iones de hidrógeno del medio, ya que esto afecta el grado de ionización de los aminoácidos del sitio activo, del sustrato, o del complejo enzima-sustrato; todo esto llega a influir en la afinidad que tenga la enzima por el sustrato. En los casos en que los sustratos no son ionizables (vg. la mayoría



de los hidratos de carbono y de los lípidos), los grupos iónicos de las enzimas son los únicos afectados por el pH.

Por esta razón, todas las enzimas presentan una máxima actividad catalítica a un cierto valor óptimo de pH (Fig. 5.7), en un intervalo de 5 a 8, aun cuando existen excepciones muy importantes, como es el caso de la pepsina del estómago, que tiene un pH óptimo de 1.8. En la figura 5.7 se observa que los valores extremos de pH causan la inactivación de las enzimas ya que se induce su desnaturalización mediante el mecanismo descrito en el capítulo de proteínas.

El pH de la mayoría de los alimentos varía entre 3.0 y 7.0 y en pocos casos se encuentra en el lado alcalino; sólo las frutas y sus derivados tienen un pH más ácido que llega a ser de 2.2. La inhibición de las reacciones enzimáticas y del crecimiento microbiano en ocasiones se llega a efectuar, si el producto lo permite, por una reducción del pH, mediante la adición de los diferentes ácidos disponibles como aditivos; por lo contrario, si se desea la acción de alguna de las enzimas y si el alimento lo permite, se acondicionan el pH y la temperatura para obtener una máxima actividad catalítica.

### 5.5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Como sucede con la mayoría de las reacciones químicas, la velocidad de las enzimáticas aumenta con la temperatura, pero sólo en el intervalo en que la enzima es estable y retiene su capacidad catalítica; en casos extremos, cuando se incrementa mucho la temperatura, se favorece la desnaturalización y consecuentemente esta proteína pierde su capacidad catalizadora. Por esta razón, cada enzima tiene un intervalo óptimo de temperatura en el cual se logra la mayor actividad; la mayoría tiene su óptimo entre 30 y 45 °C, y se inactiva a más de 55 °C (Fig. 5.8). Como se indicó en el capítulo 3, la desnaturalización puede ser reversible o irreversible, por lo que la enzima, en ciertas condiciones, llega a recuperar su función después de un tratamiento térmico.

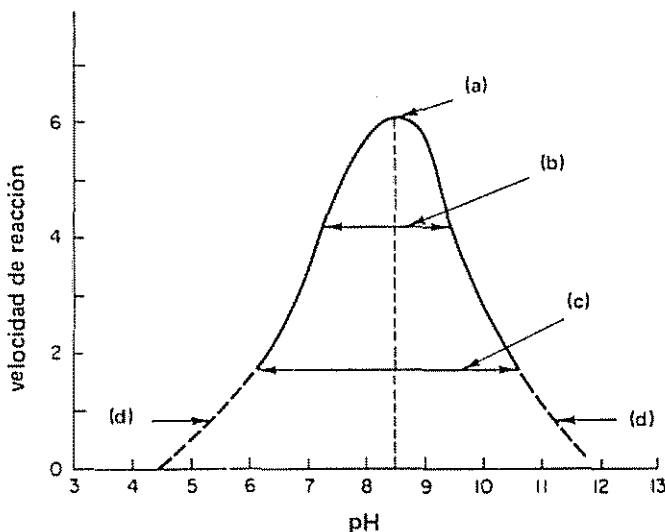


Figura 5.7 Efecto del pH en la actividad enzimática: (a), pH óptimo; (b), intervalo de estabilidad de la enzima; (c), intervalo de inactivación reversible, y (d), inactivación instantánea.<sup>54</sup>

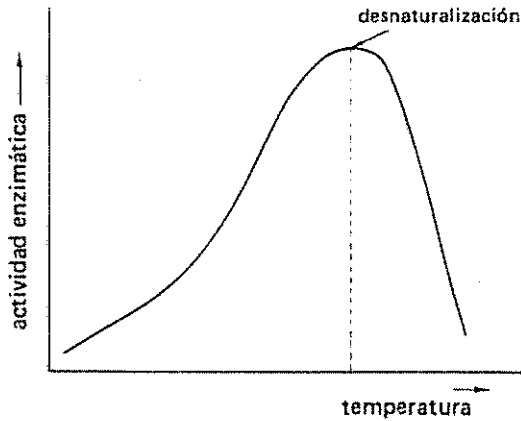


Figura 5.8 Efecto de la temperatura en la actividad catalítica de las enzimas.

El término  $Q_{10}$  se usa para medir el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción; se expresa como una relación de dos velocidades a dos temperaturas con una diferencia de  $10^{\circ}\text{C}$  entre ellas:

$$Q_{10} = \frac{\text{velocidad de reacción a } T + 10^{\circ}\text{C}}{\text{velocidad de reacción a } T} ;$$

es decir, un valor de  $Q_{10} = 2$  indica que la velocidad de reacción se duplica por cada  $10^{\circ}\text{C}$  de aumento dentro del intervalo de temperatura en el que la enzima es estable; los valores de  $Q_{10}$  para la mayoría de estos catalizadores se encuentran entre 2 y 4. Igualmente, el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción enzimática se puede representar por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (16)$$

o bien

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 RT} + \log A , \quad (17)$$

donde:

- $k$  = constante de la velocidad de reacción ( $\text{min}^{-1}$ )
- $A$  = constante llamada factor de frecuencia ( $\text{min}^{-1}$ )
- $E_a$  = energía de activación ( $\text{cal/mol}$ )
- $T$  = temperatura absoluta ( $^{\circ}\text{K}$ )
- $R$  = constante de los gases ( $1.987 \text{ cal}^{\circ}\text{K mol}$ ).

La  $E_a$  es la energía requerida para tener las moléculas en un estado activo y puede calcularse por la pendiente de la línea que se obtiene al graficar  $\ln k$  contra  $1/T$ . En el cuadro 5.3 se observa que la  $E_a$  para las reacciones enzimáticas es menor que para la desnaturalización de las proteínas, lo que indica que a medida que aumenta la temperatura por encima de un valor crítico, la velocidad catalítica de la enzima es menor que la velocidad de desnaturalización e inactivación; por debajo de dicha temperatura crítica, el proceso se invierte, y aumenta la estabilidad y la actividad de la enzima.

En la industria alimentaria se utilizan comúnmente los tratamientos térmicos como método de conservación, con el cual no sólo se eliminan los microorganismos, sino también las enzimas que llegan a causar cambios indeseables (Fig. 5.9).

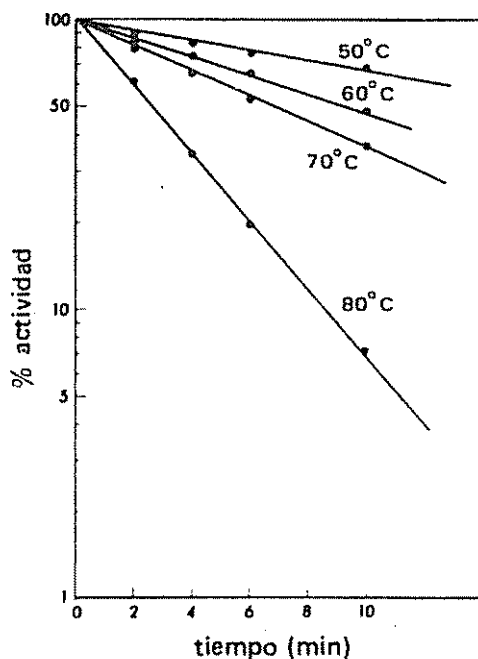


Figura 5.9 Inactivación térmica de la polifenol oxidasa de la remolacha.<sup>26</sup>

Por otra parte, las temperaturas bajas también modifican la actividad enzimática; algunas enzimas llegan a actuar bien aun a  $< 10^\circ\text{C}$ . Estos catalizadores logran recuperar su actividad después de descongelarse, según la intensidad y la forma en que se efectuó su congelamiento. En el capítulo 3 se indicó que durante el congelamiento se establecen zonas dentro del alimento en donde se concentran las sales y las sustancias de peso molecular bajo junto con algunas proteínas; en estas zonas la fuerza iónica es muy elevada e induce la desnaturalización de las proteínas y las enzimas. También se revisó en el capítulo 1 que la velocidad a la que se lleva a cabo el congelamiento tiene un efecto muy importante en la estabilidad de la mayoría de las proteínas; los puentes de hidrógeno se favorecen a temperaturas bajas por lo que las moléculas de enzima interaccionan más fácilmente entre sí, o con el agua, lo que ocasiona que el sitio activo se modifique.

### 5.5.3 EFECTO DE OTROS AGENTES

Por su naturaleza química, las enzimas se ven afectadas por todos los factores que influyen en las propiedades físicas y químicas de las proteínas, como se revisó en el capítulo correspondiente. La fuerza iónica altera su estructura tridimensional, lo que trae consigo modificaciones del centro activo. Por su parte, la mayoría de los biopolímeros requiere de agua para desarrollar su conformación estable con características de agente biológicamente activo; sin embargo, algunas enzimas llegan a actuar con un mínimo de agua, como ocurre con las lipasas que contienen los aceites puros. En este caso, la amplia disponibilidad del sustrato hace que las reacciones se logren aun en condiciones de sequedad.

La actividad acuosa es un factor que influye en la función enzimática,<sup>1</sup> como lo muestra la figura 1.7. Los alimentos se deshidratan para evitar el crecimiento microbiano; sin embargo, aun en estas condiciones, perdura la acción de muchas enzimas. Las verduras y las frutas deshidratadas están sujetas a reacciones de deterioro cuando no se inactivan sus enzimas con un tratamiento de escaldado; estas transformaciones suceden debido a que el sustrato está en contacto muy directo con la enzima.

Por otra parte, los metales pesados, como mercurio, plata y plomo, inhiben la acción enzimática, mientras que el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio, el manganeso, el hierro y el cinc, actúan como agentes activadores de muchas otras. Este efecto activador se debe probablemente a que forman parte del sitio activo, a que se requieren para la creación del complejo enzima-sustrato, o a que ayudan a mantener la conformación tridimensional. Los cationes son generalmente necesarios para un mejor funcionamiento de las enzimas, aunque en ciertos casos (vg. en el de la amilasa de la saliva), se necesita la presencia de aniones como el ion cloruro.

Muchos productos de origen animal y vegetal contienen sustancias capaces de inhibir la actividad catalítica de algunas enzimas; su función biológica no es muy clara, aunque en muchos casos forman parte de diversos mecanismos reguladores o de defensa contra depredadores. Entre los inhibidores más conocidos están los que evitan la acción de las proteasas, que se encuentran en las leguminosas y en el maíz, el trigo, el arroz, la papa y otros alimentos. Los más estudiados son los de Bowman-Birk y el de Kunitz de la soya, que se revisan con más detalle en el capítulo 13.

Además de estos dos, existen otros inhibidores de proteasas, como el ovomucoide y el ovoinhibidor de la clara del huevo (véase el capítulo 3). Los cereales contienen inhibidores de amilasas, cuya función es proteger contra los depredadores, impidiendo la degradación del almidón, y por tanto el desarrollo de infecciones. También se han identificado inhibidores de lipasas y de algunas enzimas pépticas.

## 5.6 USO DE LAS ENZIMAS COMO ÍNDICES DE CALIDAD

El control de calidad de ciertos alimentos se puede llevar a cabo rutinariamente de manera indirecta a través del análisis de la actividad de ciertas enzimas; la presencia o la ausencia de algunas enzimas en particular se relaciona con una determinada condición microbiológica o química de un producto.

El ejemplo más común es el de la fosfatasa alcalina que se usa para verificar la efectividad de la pasteurización de la leche; la finalidad de este tratamiento térmico, que se lleva a cabo a 71 °C durante 15 segundos, es destruir el bacilo de la tuberculosis, así como la *Coxiella burnetti* causante de la fiebre Q. Este calentamiento también es suficiente para inactivar la fosfatasa alcalina, como se observa en la figura. 12.12. Después de la pasteurización se determina la actividad residual de esta enzima mediante un análisis colorimétrico

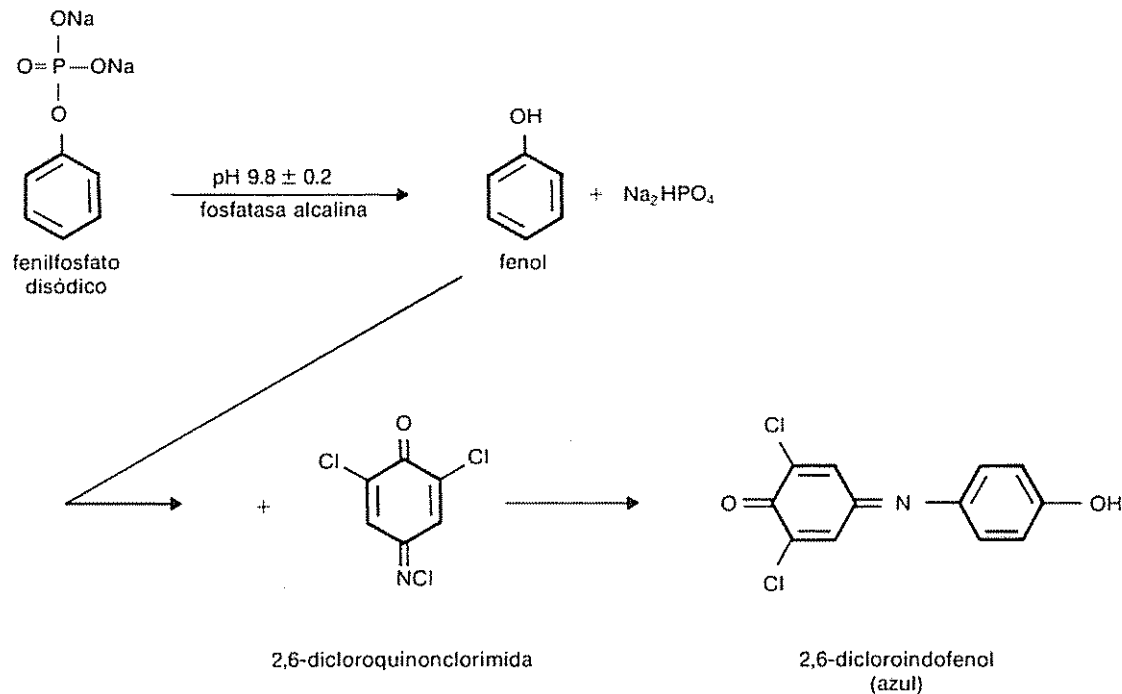


Figura 5.10 Uno de los métodos de análisis para la fosfatasa alcalina.

del fenol que la fosfatasa libera del fenilfosfato disódico; esta prueba, que es muy rutinaria en la industria de lácteos, se lleva a cabo en unos cuantos minutos (Fig. 5.10).

Si el resultado del análisis es negativo (no hay liberación del fenol y consecuentemente no se produce una coloración), quiere decir que la fosfatasa se inactivó, lo mismo que los microorganismos mencionados que son más termolábiles que la propia enzima. De no emplearse este sistema se tendría que recurrir a métodos microbiológicos que implican mucho más tiempo.

La prueba de la fosfatasa debe, pues, interpretarse con mucha precaución; un resultado positivo puede deberse a varios factores: *a)* una pasteurización inadecuada; *b)* contaminación con leche cruda, sin pasteurizar; *c)* contaminación microbiana posterior a la pasteurización, y *e)* reactivación de la fosfatasa. Sin embargo, la literatura menciona procedimientos fáciles para identificar el origen de la fosfatasa positiva; para esto se aprovecha el hecho de que la enzima, para ser activa, requiere de iones magnesio.

De igual manera, la catalasa también se utiliza para medir la contaminación microbiana de diversos alimentos, así como la mastitis en las vacas. En general, existe un amplio grupo de bacterias que se puede dividir en dos grandes categorías: las que presentan una prueba positiva de la catalasa y las que la tienen negativa. Esta enzima es constituyente de algunas bacterias aeróbicas (vg. *Bacillus* spp, *Pseudomonas* spp y enterobacterias), y su concentración se incrementa con el número de microorganismos, por lo que la medición de la catalasa refleja indirectamente la población microbiana de algunos productos, como es el caso de los derivados cárnicos.<sup>53</sup>

Dada su resistencia térmica, la peroxidasa se ha usado desde hace tiempo como un indicador de la eficiencia del escaldado de algunos productos vegetales; sin embargo, en ciertos casos se ha sugerido medir en su lugar la lipoxigenasa, por considerarse un método más eficiente.<sup>2</sup>

Con este mismo criterio se ha sugerido emplear otras enzimas para el control de la calidad de algunos alimentos, entre ellas: *a)* invertasa para la pasteurización de la cerveza; *b)* amilasa para determinar un calentamiento excesivo de mieles; *c)* esterases para la contaminación con hongos; *d)* *N*-acetil- $\alpha$ -D-glucoaminidasa para la destrucción de *Salmonella* en huevos pasteurizados, y *e)* deshidrogenasa para la contaminación microbiana en la leche.

A medida que se han ido adquiriendo más conocimientos sobre las enzimas endógenas de los alimentos se han ido estableciendo otros sistemas de control como los anteriores; es muy probable que en un futuro próximo se efectúen indirectamente, mediante el análisis de ciertas enzimas, muchos procedimientos de control de calidad en las líneas de producción, desde la materia prima hasta el producto terminado.

## 5.7 REACTIVACIÓN DE LAS ENZIMAS

La pérdida de la actividad de las enzimas implica un proceso de desnaturalización, que en ciertas condiciones, puede ser reversible y provocar, por consiguiente, la regeneración de su poder catalítico. La reactivación se puede llevar a cabo dependiendo de la complejidad de las estructuras secundaria y terciaria de la enzima y de la exposición al agente desnaturalizante. La posibilidad de la regeneración enzimática se reducirá en la medida en que la conformación de la proteína sea más compleja y mientras más intenso sea el efecto de la desnaturalización.

En la leche se presentan varios casos de este fenómeno, entre los que destaca el de la fosfatasa alcalina. Esta enzima, como ya se indicó, se usa como índice de control de calidad de la pasteurización, y puede reactivarse durante el almacenamiento de la leche, sobre todo

de la tratada a altas temperaturas y cortos tiempos. Una prueba negativa de la fosfatasa alcalina inmediatamente después del tratamiento térmico indica que el procesamiento fue adecuado; sin embargo, si este análisis se lleva a cabo transcurrido un tiempo, es probable que sea positivo, lo que trae consigo confusión en la interpretación de los resultados. Para evitar esto, ya hay métodos que permiten distinguir entre la enzima residual y la reactivada, con lo cual se eliminana esta incertidumbre.<sup>33</sup>

El mecanismo por el cual la fosfatasa alcalina recupera su actividad catalítica puede explicarse como sigue: *a)* requiere de grupos SH para su reactivación; cuanto más alta sea la temperatura habrá mayor cantidad de sulfhidrilos disponibles provenientes de las proteínas del suero, principalmente de las inmunoglobulinas, lo que trae como consecuencia que la enzima se regenera más fácilmente en el almacenamiento; *b)* sus estructuras secundaria y terciaria son simples y pueden recuperarse después de la pasteurización, y *c)* puede existir una disociación del cofactor, en este caso magnesio, y volverse a unir en el almacenamiento.

La reactivación de la fosfatasa alcalina se lleva a cabo con más rapidez en productos cuyo contenido de grasa es alto, mediante tratamientos de alta temperatura corto tiempo y en presencia de proteínas que generen grupos sulfhidrilos.<sup>27,41</sup>

La lipasa de la leche es otra enzima que después de su inactivación recupera su capacidad catalítica; este fenómeno se observa más fácilmente en los derivados lácteos con un elevado contenido de grasa. El mecanismo no se conoce; tal vez no implique una verdadera reactivación sino sólo un efecto protector de las caseínas sobre la enzima que la hace más resistente a los tratamientos térmicos. Igualmente, se considera que la coagulación que sucede en el almacenamiento de la leche evaporada enlatada se debe a que las proteasas, naturales o las microbianas provenientes de una contaminación, se reactivan y ejercen un efecto semejante al de la renina (véase el capítulo 12).

Las enzimas pécticas en los jugos de frutas también recuperan su actividad, efecto que se incrementa a medida que se reduce el tiempo del tratamiento térmico al que se someten en su elaboración. Se sabe que las peroxidases de algunos vegetales enlatados y congelados se regeneran, produciendo olores y sabores muy desagradables; esto ocurre más fácilmente cuando se calientan a altas temperaturas durante un tiempo corto. El fenómeno de inactivación-reactivación de la peroxidasa del rábano depende del pH del sistema, y su inactivación sigue una cinética de primer orden únicamente hasta 50% de la pérdida de la actividad.<sup>29</sup>

En general, la velocidad con la que se llevan a cabo estas transformaciones varía considerablemente con cada enzima, aunque los tratamientos térmicos a que se sometan sean semejantes.

La reactivación de las enzimas generalmente trae consigo problemas de calidad en los alimentos; sin embargo, también se considera que se pueden obtener ventajas de este fenómeno, sobre todo en los productos congelados en los cuales se induce la regeneración enzimática de aromas y sabores después de su descongelamiento.<sup>47</sup>

## 5.8 ANÁLISIS QUÍMICO CON EL USO DE ENZIMAS

El desarrollo de la enzimología ha hecho posible el establecimiento de diversas técnicas para el análisis de muchas sustancias de interés en alimentos; algunas enzimas son muy costosas para este fin, por lo que desafortunadamente no pueden usarse en forma rutinaria. A medida que se encuentren nuevos métodos de producción y purificación de enzimas más económicos, se favorecerán los sistemas analíticos de esta naturaleza.<sup>36</sup>

Actualmente hay enzimas inmovilizadas en electrodos y absorbidas en papel, que se

pueden usarse repetidamente en las determinaciones. Ya se pueden cuantificar muchos hidratos de carbono, como glucosa, fructosa, lactosa, maltosa, ácido ascórbico, sorbitol, rafinosa y almidón, con el uso de enzimas, así como los ácidos succínico, láctico y cítrico entre otros compuestos.

CUADRO 5.5 *Enzimas endógenas en alimentos*

<i>Enzima</i>	<i>Alimento</i>	<i>Acción</i>	<i>Adaptación industrial</i>
Amilasa	Malta germinada	Convierte el almidón del endospermo en azúcares fermentables por levaduras para la elaboración de la cerveza.	El proceso de malteado incrementa el contenido de amilasas para hidrolizar el almidón que proviene de la malta y otros cereales.
	Papa	Convierte el almidón en azúcares.	Un precalentamiento activa la enzima, lo que produce un aumento de azúcares y de la dulzura.
	Papa	Cataliza el equilibrio entre el almidón y los azúcares.	El almacenamiento a una temperatura óptima cambia el equilibrio hacia la acumulación de almidón en lugar de glucosa, con lo que se reduce el oscurecimiento durante el freído.
Peroxidasa	Vegetales	Causa olores indeseables durante el almacenamiento.	Los tratamientos térmicos inactivan las enzimas.
Catepsina	Carne	Cambios autocatalíticos en el tejido, lo que resulta en un ablandamiento natural sin un cambio visible en la membrana externa de la fibra muscular.	La carne es almacenada a 4°C para su ablandamiento. Las irradiaciones controlan el crecimiento microbiano y permiten usar temperaturas más elevadas para acelerar el ablandamiento.
Invertasa	Miel	Las abejas producen en forma natural azúcar invertido.	Las abejas construyen los panales para lograr una máxima producción de azúcar invertido en la miel.
Mirosinasa	Mostaza, rábano	Convierte los tioglucósidos en isotiocianatos y azúcares cuando el alimento sufre daños físicos en su tejido; los tioglucósidos son responsables del aroma.	Para optimizar la retención del olor hay que cortar el alimento justo antes de consumirse.



<i>Enzima</i>	<i>Alimento</i>	<i>Acción</i>	<i>Adaptación industrial</i>
Lipasa	Leche	Hidroliza las grasas y produce un sabor desagradable en productos lácteos.	Los tratamientos térmicos desnaturalizan la enzima.
	Queso	Hidroliza las grasas y produce sabores deseables característicos.	Se usa la leche sin pasteurizar para la producción de quesos, aunque éstos se tienen que madurar por largos períodos para asegurar la destrucción de microorganismos patógenos.
Proteasa	Harina de trigo	Degrada el gluten, lo que causa una reducción en el volumen del pan.	Las proteasas se inactivan por agentes oxidantes como los bromatos.
Esterasa	Frutas	Produce ésteres durante la maduración que son responsables del olor y el sabor.	El sabor, el olor y la textura de las frutas determinan las condiciones de cosecha, almacenamiento y procesamiento.
Aliinasa	Cebolla y ajo	Produce los olores al actuar sobre sus correspondientes precursores cuando el tejido se daña mecánicamente.	Para optimizar la retención del olor hay que cortar el alimento justo antes de consumirse.
Polifenol-oxidasa	Frutas y vegetales	Oscurecimiento aeróbico del alimento durante el daño físico del tejido.	Las frutas se pueden proteger por la adición de SO <sub>2</sub> , ác. ascórbico y cítrico, o bien al evitar su exposición al oxígeno. Los tratamientos térmicos como el escaldado destruyen la enzima.
Sistema enzimático de la glucólisis	Carne	El glucógeno se convierte en ác. láctico y baja el pH de 7.0 a 5.4 cuando existe una alta reserva del polisacárido; este pH es deseable para producir un buen color y aumentar la calidad microbiológica de la carne. Cuando el animal se somete a un fuerte ejercicio físico antes de su sacrificio, el pH se reduce sólo hasta 6.6 y la carne adquiere un color oscuro y se vuelve más susceptible a daños por microorganismos.	El sacrificio se efectúa con animales bien alimentados y descansados.

## 5.9 ENZIMAS ENDÓGENAS DE LOS ALIMENTOS

El técnico debe conocer las principales actividades enzimáticas que se encuentran en un determinado producto para así poder controlar su acción. En ciertos casos las transformaciones efectuadas por estos catalizadores biológicos traen consigo deterioros muy graves que provocan, incluso, la pérdida total del alimento, pero en otros, se desea estos cambios pues traen beneficios, como el mejoramiento del color, el sabor, la textura, la calidad nutricional, etc. (véase el cuadro 5.5).

Todos los productos alimenticios contienen un gran número de enzimas, que en los tejidos animal y vegetal sólo actúan cuando el orden celular así lo requiere; sin embargo, si estos tejidos se rompen, las enzimas se liberan de los compartimientos en los que se encuentran y se ponen en contacto directo con el sustrato correspondiente lo que hace que la reacción se lleve a cabo más fácilmente.

Dentro de una célula existen diversos organelos que desempeñan funciones biológicas muy características, y cuyas enzimas se encuentran generalmente unidas a las membranas correspondientes; tal es el caso de la mitocondria, los lisosomas, etcétera. Por ejemplo, en los lisosomas del músculo se localizan muchas hidrolasas que actúan mejor en condiciones ácidas, entre las que destacan las catepsinas; los lisosomas liberan sus enzimas por rompimiento de las membranas celulares cuando se someten a temperaturas bajas, con la consecuente liberación de las enzimas.

En la leche hay muchas enzimas que se distribuyen en las fases lipídica (vg. fosfatasa alcalina, xantina oxidasa), micelar proteínica (proteasas) y serosa (peroxidasa); por esta razón, cada derivado lácteo (mantequilla, queso, suero, etc.) presenta una determinada actividad catalítica.

A continuación estudiamos algunas de las enzimas más relevantes que se encuentran en los alimentos.

### 5.9.1 AMILASAS

Los alimentos ricos en almidón, como frutas (plátano), tubérculos (papas) y cereales (trigo, arroz, maíz, cebada, sorgo, avena, mijo y centeno), contienen un gran número de enzimas, cuya actividad continúa aun después de cosechados y almacenados; entre las más importantes se encuentran varias hidrolasas, tales como proteasas, lipasas y carbohidrasas, que forman parte de los sistemas metabólicos propios de cada especie.

Entre todas estas enzimas, destacan las amilasas que son parte de las proteínas citoplasmáticas y que se han dividido en dos grandes grupos: la  $\alpha$ -amilasa y la  $\beta$ -amilasa. Cabe indicar que en los cereales se han identificado electroforéticamente más de diez moléculas con esta actividad amilolítica, lo que quiere decir que estas enzimas tienen varias isoenzimas.

La  $\alpha$ -amilasa es una endohidrolasa que actúa de manera aleatoria sobre los enlaces internos  $\alpha(1,4)$  de la amilosa y de la amilopectina, con lo cual se producen dextrinas; se le da el nombre de enzima licuante debido a que su presencia provoca la rápida reducción de la viscosidad de las soluciones de almidón. Es capaz de romper las uniones glucosídicas adyacentes a ambos lados del enlace  $\alpha(1,6)$  de la amilopectina, aunque no ataca específicamente este enlace.

Por su parte, la  $\beta$ -amilasa hidroliza los enlaces  $\alpha(1,4)$  a partir de los extremos no reductores de la amilosa y de la amilopectina, y produce moléculas de maltosa; esta actividad la clasifica consecuentemente como una exoenzima. Su acción se detiene al llegar a las uniones  $\alpha(1,6)$  de la amilopectina, y su nombre se refiere a que ocasiona una inversión

del enlace  $\alpha$  a  $\beta$  y genera moléculas de  $\beta$ -maltosa.

Durante la maduración de cereales, como el trigo, la actividad de  $\alpha$ -amilasa se incrementa considerablemente, se concentra en las capas más externas y disminuye cuando alcanza la madurez; la  $\beta$ -amilasa también aumenta su actividad pero la mantiene cuando se alcanza la maduración.

Una de las funciones más importantes de estas enzimas es que transforman el almidón durante el proceso de la panificación; su acción comienza al mezclar todos los ingredientes en estado húmedo, produciendo maltosa y algo de glucosa, ya que la harina de trigo contiene más  $\beta$  que  $\alpha$ -amilasa. Estos mono y disacáridos sirven como sustrato para las levaduras en la producción de anhídrido carbónico y de etanol, así como para efectuar las reacciones de oscurecimiento no enzimático durante la cocción que le dan la coloración característica a los derivados de la panificación. La cantidad de almidón disponible para las enzimas depende del método que se siga para la producción de harina; en términos generales, para tal fin sólo se emplea 10% de este polisacárido.

A pesar de que la actividad de la  $\beta$ -amilasa es mayor que la de la  $\alpha$ -amilasa, esta última desempeña un papel muy importante en la panificación; si hay una excesiva acción de la  $\alpha$ , las moléculas de almidón se rompen de manera aleatoria, lo cual causa que la miga se torne pastosa y débil; en el otro extremo, cuando su actividad es baja, puede provocar una fermentación insuficiente debido a la ausencia de maltosa, pues la  $\beta$ -amilasa actúa mejor sobre las dextrinas generadas por la  $\alpha$ -amilasa; esto afecta, además, el color del pan y su textura. Ambas enzimas se inactivan en la etapa del horneado, pero la  $\alpha$  es más termorresistente que la  $\beta$ -amilasa.

Por estas razones, es muy importante que las harinas tengan un equilibrio adecuado de ambas enzimas, para lo cual se puede recurrir a la adición de las preparaciones comerciales para alcanzar el grado de actividad enzimática deseado.

Las amilasas endógenas cumplen también una función importante en la producción de la malta a partir de la cebada, en el proceso llamado de malteado. Este cereal contiene en el endospermo una cantidad abundante de  $\beta$ -amilasa; sin embargo, en el momento de iniciarse la germinación del grano se sintetiza la  $\alpha$ -amilasa por acción de las hormonas giberelinas. Las dos enzimas degradan el almidón y producen dextrinas, maltosa, glucosa y maltotriosa, sustratos que aprovechan las levaduras empleadas en la fabricación de la cerveza.

Por su parte, la papa (patata) contiene un alto porcentaje de almidón que se encuentra en forma de gránulos en los leucoplastos del parénquima; aunque sus azúcares son escasos, se incrementan al reducir la temperatura por debajo de los 12 °C. Los sistemas enzimáticos de la hidrólisis y de la síntesis del almidón actúan de acuerdo con la temperatura: cuando los tubérculos se refrigeran para su conservación o para evitar la germinación, se induce la formación de glucosa, sacarosa y fructosa, azúcares que pueden representar hasta 10% y que les confieren un sabor dulce y una textura defectuosa, lo que trae como consecuencia que las papas no puedan emplearse para el freído o la deshidratación debido a que favorecen las reacciones de oscurecimiento. Por lo contrario, al conservar los tubérculos por algunos días a 20-25 °C se invierte el proceso, ya que los azúcares, en estas condiciones, se emplean para la síntesis del almidón; este estado es adecuado para utilizar las papas en el freído o la deshidratación.

## 5.9.2 PECTINASAS

La textura de las frutas y las verduras se debe a la presencia de pectinas que actúan como parte de la pared celular, por lo que la acción de las pectinasas altera las características de estos alimentos; estas enzimas se han clasificado en: a) pectinmetilesterasas o pectineste-

rasas que, al hidrolizar los enlaces éster metílico, liberan metanol y producen pectinas de bajo metoxilo e incluso ácido poligalacturónico; son las más abundantes e importantes en las frutas, sobre todo en los cítricos como la naranja; *b*) poligalacturonasas, que rompen el enlace glucosídico  $\alpha(1,4)$  de las pectinas por una acción que se puede llevar a cabo tanto en el interior del polímero (endo) como a partir de los extremos (exo); cuando lo hacen en la primera forma, la viscosidad se reduce rápidamente, y cuando actúan de la segunda manera, producen moléculas libres de ácido galacturónico y la viscosidad no se afecta tanto; junto con la pectinmetilesterasa integran el sistema de pectinasas de las frutas; *c*) pectinliasas o pectintranselimininas que son las liasas de mayor importancia en la tecnología de alimentos; su acción produce dobles ligaduras entre los carbonos 4 y 5 de la molécula de ácido D-galacturónico, lo que trae como consecuencia el rompimiento del enlace glucosídico, principalmente en las pectinas de alto metoxilo; generalmente no se encuentran en las frutas; sólo las producen los hongos, por lo que las contaminaciones microbianas de las frutas (antes o después de la cosecha), traen consigo problemas muy graves, y *d*) pectatoliasas que actúan en los ácidos poligalacturónicos o en las pectinas de bajo metoxilo, con una acción similar a la descrita para la pectinliasa; sólo las producen las bacterias y no se encuentran en forma natural en los vegetales (Fig. 5.11).

Además de las anteriores, algunos autores también consideran otras enzimas como la protopectinasa cuya función es transformar la protopectina de las frutas inmaduras en pectina de bajo metoxilo; su resistencia térmica es generalmente mayor que la de las otras.

La acción de la pectinmetilesterasa produce un mayor número de grupos carboxilo libres que pueden interaccionar a través de iones divalentes como el calcio, para establecer estructuras tridimensionales rígidas que aumentan la dureza de los frutos que las contienen.

Como ya se indicó, en las frutas se encuentran fundamentalmente la pectinmetilesterasa y la poligalacturonasa, cuya acción conjunta en la maduración provoca que las pectinas se degraden y el fruto adquiera una textura más adecuada para ser consumido; por otra parte, una excesiva actividad enzimática causa ablandamiento notorio, pérdida de textura, propicia las condiciones para un ataque microbiano y aumenta la concentración de ácido galacturónico.

La pectinmetilesterasa provoca la formación de un mayor número de grupos carboxilo libres capaces de interaccionar a través de iones divalentes, como el calcio, y crear estructuras tridimensionales más rígidas que aumentan la dureza de los frutos; por esta razón, en ciertos casos es práctica común la adición de calcio para mantener la textura de los productos,<sup>7</sup> sobre todo de los que son tratados térmicamente; esto se observa en la figura 5.12. Las frutas también incrementan su firmeza cuando se calientan en presencia de sacarosa, ya que ésta, al hidratarse, fuerza a los polisacáridos de la pared celular a unirse más fuertemente, con lo que se aumenta la rigidez; es un fenómeno similar al que ocurre en la elaboración de mermeladas cuando se usan pectinas de bajo metoxilo en presencia de azúcares (véase el capítulo 2).

Por otra parte, los jugos de tomate, de naranja, de limón, de toronja, etc., deben su viscosidad y turbiedad a las pectinas en suspensión que se liberan de sus tejidos en el proceso de extracción; la acción de las pectinasas causa la hidrólisis, la desesterificación y la desestabilización de los coloides, provocando su precipitación y la consecuente pérdida de sus características. El consumidor no acepta estos jugos sin su correspondiente turbiedad; por lo tanto, durante su manufactura es necesaria la inactivación enzimática con tratamientos térmicos que dependen de pH: a medida que este disminuye se reduce la intensidad del calentamiento, aunque en general, para lograr esto basta un minuto a 80-90°C. Además del pH, la concentración o los grados Brix también influyen definitiva-

mente ya que los sólidos tienen un efecto protector sobre la enzima.<sup>30</sup>

Cabe indicar que en algunas ocasiones puede ocurrir una reactivación de las enzimas contenidas en los vegetales y en los jugos sometidos a un tratamiento térmico, por lo que es muy importante tener un control adecuado en este proceso;<sup>34</sup> la actividad residual de la pectinmetilesterasa se usa como índice de la eficiencia del calentamiento, y se define como el número de miligramos de metoxilos liberados por gramo de sólidos solubles.

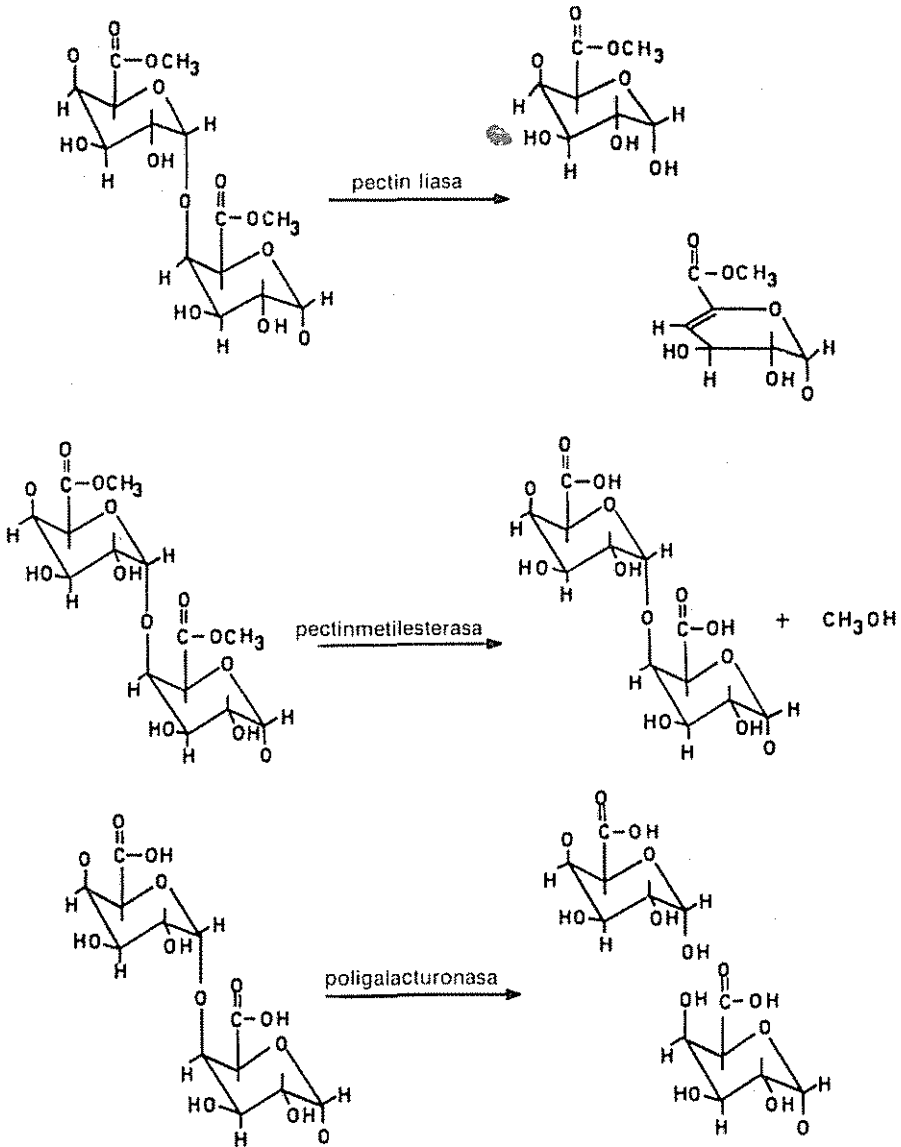
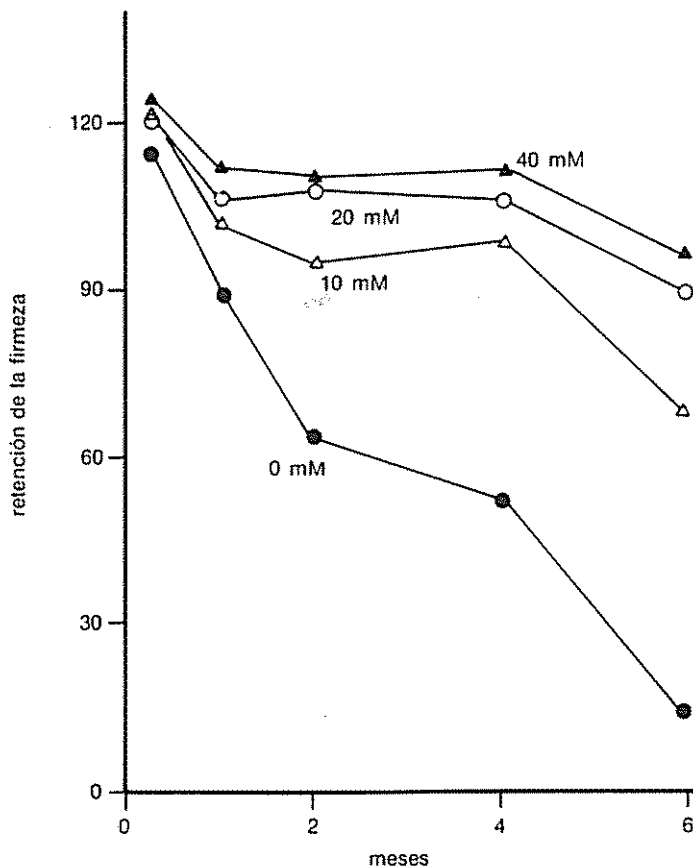


Figura 5.11 Acción de las enzimas pécticas.



**Figura 5.12** Efecto del  $\text{CaCl}_2$  en la retención de la firmeza de rebanadas de pepinos calentados a  $81^\circ\text{C}$  durante 3 minutos.<sup>34</sup>

Parece ser que la reactivación de la pectinmetilesterasa es la causante de algunas alteraciones en la textura de frutas como la cereza, pues ocasiona una reducción de las pectinas solubles y un aumento de las insolubles.

### 5.9.3 LIPASAS

Estas enzimas son esterases ampliamente distribuidas tanto en el reino animal como en el vegetal; abundan en las semillas oleaginosas (vg. soya y cacahuete), así como en la leche, en el páncreas y en muchos hongos y bacterias. Su acción es hidrolizar los enlaces éster, principalmente de los triacilglicéridos; existen diversos tipos de lipasas y su actividad conjunta puede causar la liberación de los tres ácidos grasos.

El primer paso para la extracción del aceite de soya es triturar el grano; esto favorece la ac-

ción lipásica y la consecuente producción de ácidos grasos libres; los insaturados son más susceptibles a la oxidación que en su estado esterificado normal; por lo tanto, el aceite se enrancia más fácilmente. En estas condiciones también se incrementa el índice de acidez que igualmente ocasiona problemas graves de estabilidad (véase el capítulo 4).

De todas las lipasas, la de la leche, que es tal vez la que más se ha estudiado, es la causante de la rancidez hidrolítica, según lo expusimos en el capítulo 4. Tiene naturaleza de lipoproteína, es soluble en soluciones acuosas y actúa más fácilmente en las interfases lípido-agua de las emulsiones de aceite en agua, como las de la leche. Sólo ataca la superficie de los glóbulos de grasa que está en contacto con la fase acuosa y no el interior de los mismos. La homogeneización provoca la formación de muchos glóbulos de grasa de menor tamaño, lo que causa un aumento de dicha superficie lípido-agua y se favorece la acción de la enzima. Debido a que la leche tiene un elevado contenido de ácidos grasos de cadena corta, resulta particularmente afectada por las lipasas pues éstas liberan ácidos como butírico, cáprico y caproico, que tienen olores muy peculiares y que son los responsables de la rancidez hidrolítica, que ya hemos estudiado.

#### 5.9.4 CATEPSINAS

En los animales se encuentra un gran número de enzimas distribuidas en diversos compartimientos celulares y que tienen funciones biológicas muy específicas; entre estas estructuras celulares destacan los lisosomas que existen como parte de la célula muscular, contienen grandes cantidades de enzimas hidrolíticas y cumplen con una función primordialmente digestiva.

Los músculos están integrados por un conjunto de fibras unidas a través de tejido conectivo, que a su vez está constituido por colágena y elastina. Después del sacrificio del animal, y dentro de las siguientes 24 horas, las enzimas glucolíticas emplean el glucógeno y la glucosa y producen ácido láctico que provoca una reducción del pH; en estas condiciones se presenta el llamado *rigor mortis* o rigidez cadavérica que se caracteriza por una contracción muscular y un endurecimiento del músculo.

Después de este periodo, el tejido muscular se ablanda de manera natural por acción de diversas enzimas proteolíticas, principalmente las llamadas catepsinas de los lisosomas; sin embargo, éstas también se encuentran en los lisosomas del tejido conectivo y en los del sistema circulatorio, por lo que en caso de romperse la membrana correspondiente, sus enzimas pueden igualmente tener una influencia sobre el músculo.

Las principales catepsinas se han clasificado como A, B, C, D y E; actúan mejor a pH ácido, como el que se encuentra en el interior de los lisosomas; por esta razón, muchos autores han puesto en duda su actividad ablandadora, ya que su máxima actividad se presenta a pH 2.5-4.5, que es muy inferior al que se tiene en el tejido muscular. Sin embargo, parece ser que algunas de ellas sí llegan a hidrolizar las proteínas a un pH superior al óptimo; las catepsinas presentan cierta preferencia por un determinado tipo de proteínas del tejido muscular.

Por ejemplo, entre las catepsinas más estudiadas está la D, que es una carboxilproteasa que hidroliza al identificar el grupo R del lado del carboxilo del enlace peptídico; tiene un peso molecular, que depende de la fuente, que varía de 42 000 a 53 000 daltones<sup>55</sup>; anteriormente se consideraba que era un factor muy importante en el ablandamiento de la carne, pero estudios recientes han demostrado lo contrario.<sup>57</sup>

Aunque no se conoce exactamente el mecanismo por el cual la carne se torna más suave, se considera que se debe parcialmente a la ruptura y al debilitamiento de la estructura miofibrilar de la línea Z o sus alrededores.<sup>18,43</sup>

### 5.9.5 LIPOXIGENASAS

El término lipoxigenasa o lipoxidasa (linoleato: oxígeno oxidorreductasa; EC 1.13.1.12), se refiere a un grupo de enzimas que llevan a cabo la oxigenación o peroxidación de diversos compuestos insaturados, tales como ácidos grasos libres, triacilglicéridos, pigmentos y algunas vitaminas. Fue caracterizada por vez primera en 1928, y fue conocida originalmente por su capacidad para decolorar alimentos que contienen carotenoides; desde entonces se han hecho muchas investigaciones concernientes a su modo de acción, y a los usos, problemas que ocasiona y métodos de control.<sup>17</sup>

Se encuentra en las hojas, las ramas, las semillas y en los frutos de una gran variedad de vegetales; es abundante en los alimentos ricos en grasas, como soya, cacahuete, trigo, maíz y cebada, y también se localiza en otros con baja concentración de lípidos, tales como chícharos, papas, manzanas, jitomates, alfalfa, rábanos y fresas. En los productos de origen animal se presenta escasamente.

La lipoxigenasa tiene una doble función en las verduras y frutas: benéfica y dañina; en el primer caso, como parte del metabolismo normal de estos alimentos es la responsable de la síntesis de diversos alcoholes y aldehídos característicos del aroma agradable en los productos frescos (véase el capítulo 8). Sin embargo, después de la cosecha y durante el almacenamiento y el procesamiento es la causante de cambios indeseables, ya que oxida las grasas y genera compuestos de olores desagradables.<sup>48,56</sup>

Su acción provoca la destrucción de los ácidos grasos indispensables y la formación de peróxidos, mismos que, a su vez, además de oxidar otras sustancias, se descomponen en aldehídos y cetonas olorosas mediante un mecanismo semejante al descrito en la autooxidación de las grasas (véase el capítulo 4).

Si a la lipoxigenasa de la soya, que es una de las más activas, se le da un valor comparativo de 100, la del *Phaseolus mungo* es de 60, la de *P. aureus* es de 47, la del chícharo de 35, la del trigo de 2 y la del cacahuete de 1.

En la soya se presenta como tres isoenzimas (L1, L2, y L3) que actúan de diferente manera; cabe indicar que la L1, que es la que más se ha estudiado,<sup>9</sup> es más estable a los tratamientos térmicos que la L2 y la L3.<sup>12</sup> La más potente (L1) como sustrato usa los ácidos grasos libres mientras que la más débil emplea los triacilglicéridos. Por esta razón, el efecto conjunto con la lipasa favorece la oxidación ya que ésta suministra los ácidos grasos libres para la lipoxigenasa.

El peso molecular de la lipoxidasa de la soya es de 102 000, tiene un punto isoelectrico de 5.4, un pH óptimo de actividad de 8 a 9, y un número de recambio de 180 000 moléculas de sustrato oxidadas por minuto por molécula de enzima. Como se indicó en el capítulo 4, la autooxidación de las grasas requiere de una energía de activación de 15.3 kcal/mol; en el caso de la peroxidación con la lipoxidasa de la soya sólo se necesita 4.3 kcal/mol, por lo que la enzima llega a actuar aun a bajas temperaturas.

Durante el procesamiento de la soya es indispensable eliminar la acción de la lipoxigenasa, pues de otra manera los productos derivados desarrollan características sensoriales inaceptadas; generalmente, son suficientes los tratamientos térmicos que se requieren para la inactivación de los inhibidores de tripsina (véase el capítulo 13), para destruir la enzima<sup>39</sup>. Sin embargo, en ciertos productos, como la llamada "leche de soya", se debe regular el calentamiento, ya que, si es excesivo, además de inactivar la enzima se puede provocar la insolubilización de las proteínas, con el inconveniente de que en dicha "leche" se produce la precipitación de los polipéptidos.

Dado que la calidad del aceite de soya depende en gran medida de la actividad lipoxigenásica de las semillas, ésta se debe reducir antes de efectuar la extracción, para lo



cual se emplea un tratamiento térmico que da mejores resultados si se lleva a cabo bajo presión.<sup>13</sup> Por otra parte, algunas variedades de esta leguminosa carecen de lipoxigenasa-1 y por consiguiente son más estables a la oxidación que las tradicionales.<sup>23</sup>

Al igual que en la soya, en las otras oleaginosas se observa una actividad de lipoxigenasa en las semillas destinadas a la obtención del aceite; suponiendo que la enzima llegara a encontrarse en el aceite crudo, ésta se elimina en los diferentes pasos que integran la refinación. Por esta razón, su acción en los aceites refinados no es de importancia.

En general, los sustratos específicos son ácidos grasos que contienen el sistema de insaturaciones no conjugado *cis-cis*-1,4-pentadieno,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ,<sup>25</sup> no utiliza los que tienen uniones conjugadas, con una configuración *trans*, ni los monoinsaturados (como el oleico). Por estas razones, los sustratos más fácilmente atacados son los ácidos linoleico, linolénico y araquidónico.

En el caso del ácido linoleico (Fig. 5.13), la enzima extrae un átomo de hidrógeno del carbono metilénico (C-11) y produce un radical ácido graso cuya resonancia le permite establecer dos formas, en C-9 y en C-13. Posteriormente, cada uno de estos radicales adquiere una molécula de oxígeno y se isomerizan para generar los correspondientes

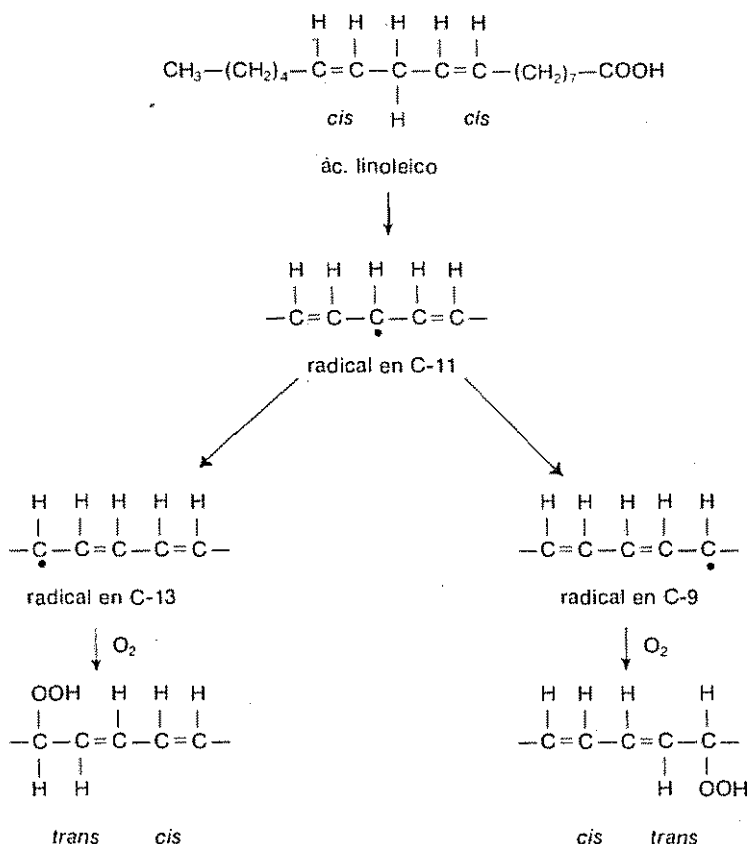


Figura 5.13 Acción de la lipoxigenasa sobre el ácido linoleico.

hidroperóxidos *cis-trans* ópticamente activos; cuando la oxigenación se lleva a cabo en el C-9 se producen isómeros D, y cuando sucede en el C-13, se forman L.

Estos peróxidos continúan diversas rutas de ruptura y de degradación, que pueden o no ser enzimáticas, en las que sintetizan varios compuestos, algunos de los cuales son tan reactivos que incluso inhiben la actividad de la propia enzima. Cabe indicar que los monoperóxidos conjugados *cis-trans* probablemente no contribuyen de manera directa al olor ya que son inodoros,<sup>4</sup> pero cuando se descomponen sí generan sustancias odoríficas.

Como se mencionó más arriba, la lipoxigenasa también ataca otros compuestos con dobles ligaduras, entre los cuales destacan algunos pigmentos como los carotenoides y las clorofilas;<sup>26</sup> de hecho, esta reacción se ha aprovechado para la decoloración o blanqueado de las harinas de cereales (principalmente la de trigo). En este proceso se emplea soya cruda molida sin ningún tratamiento térmico para que conserve su máxima capacidad enzimática;<sup>5</sup> se mezclan ambas harinas (de trigo y de soya) y se mantienen en condiciones adecuadas de temperatura, humedad, etc., para que la lipoxigenasa lleve a cabo su función.

En los chícharos (guisantes), la actividad de esta enzima va aumentando del exterior al interior y la mayor cantidad se encuentra en el centro de la semilla; al igual que sucede con otros productos de origen vegetal, la lipoxigenasa del chícharo debe destruirse mediante un calentamiento, que puede ser el de escaldado, como paso previo a la deshidratación o el congelamiento; de otra manera, su acción provoca la formación de muchos derivados carbonílicos que imparten olores desagradables en el almacenamiento. Uno de los compuestos comúnmente encontrados en los volátiles de los alimentos oxidados es el hexenal, que a su vez se transforma en *cis*-3-hexenal y *trans*-2-hexenal; también se identifica el 2-n-pentilfurano (véase el cuadro 5.6).

CUADRO 5.6 Principales compuestos volátiles generados por la acción de las lipoxigenasas del chícharo y de la soya

Compuesto	Cantidad en el espacio de cabeza medido por cromatografía de gases (mm)	
	Chícharo	Soya
n-Butanal	5-10	> 50
n-Pentanal	> 50	> 50
n-Hexanal	> 50	> 50
n-Heptanal	11-50	5-10
n-Hept- <i>trans</i> -2-enal	> 50	> 50
2-n-Pentilfurano	5-10	> 50

Como ocurre con la autooxidación, cuando se añaden los compuestos antioxidantes butilhidroxianisol y butilhidroxitolueno se evita la acción de la enzima, no porque actúen sobre ella, sino porque detienen las reacciones de propagación de los radicales libres, como se describió en el capítulo 4. La presencia de flavonoides, de antocianinas y del ácido cinámico (que tienen una estructura fenólica) puede también inhibir la oxidación pues actúan con cierta similitud al BHT y BHA.

### 5.9.6 FENOLASAS

Bajo este nombre se agrupan varias enzimas y sus respectivas isoenzimas que provocan el oscurecimiento y el encafecimiento o empardeamiento de ciertos alimentos de origen

vegetal que han sufrido daños físicos y que exponen su tejido al aire;<sup>52</sup> el hecho de que este cambio no se efectúe en las células intactas indica que existe un microambiente anaeróbico dentro del fruto que inhibe el mecanismo y que, además, la enzima y el sustrato se encuentran en compartimientos celulares separados que no permiten llevar a cabo la reacción en el estado intacto del producto. En muchos casos, como en el té, el café y algunas especies de uvas, su acción controlada es deseable, pero en otros es totalmente negativa, como es el caso del aguacate, el plátano, etcétera.

Las enzimas que catalizan esta transformación pertenecen a las oxidorreductasas, y se conocen con diferentes nombres: fenoloxidasas, tirosinasa, catecolasa, polifenoloxidasas, polifenolasa y fenolasa; parece que este último término es el de mayor aceptación; su clasificación es EC 1.10.18.1 y su nombre técnico corresponde a la *o*-difenol-oxígeno-oxidorreductasa. Abundan en frutas como la manzana, el durazno, el plátano, la pera, la fresa y otras, pero no en productos más ácidos como la lima, la toronja, la naranja, el melón, el limón y el jitomate. En muchos hongos comestibles, como *Agaricus bisporus*, se encuentra tanto en forma activa como latente y presenta una fuerte actividad.

Los sustratos más comunes son compuestos insaturados, principalmente los que tienen estructuras de monofenoles o de *o*-difenoles, entre los que destaca la tirosina en la papa (por esta razón a la fenolasa de este tubérculo se le da el nombre de tirosinasa), los flavonoides y los taninos en el café y el cacao, las antocianinas en diversas frutas, el ácido clorogénico en la manzana y la pera, así como el ácido cafeico, la 3,4-dihidroxifenilalanina (L-dopa), la dopamina, el *p*-cresol, la adrenalina, la catequina o catecol y otros (Fig. 5.14). Los *m*-difenoles, como el resorcinol, no se utilizan, y además actúan como inhibidores competitivos, al igual que los derivados metílicos del fenol, como el guayacol. Cabe indicar que la intensidad del oscurecimiento en la manzana está en función de la actividad de la fenolasa, así como de la concentración de los polifenoles que sirven de sustrato.<sup>8</sup>

Los productos finales de estas reacciones enzimáticas son macromoléculas con estructuras químicas muy complejas, resultado de la copolimerización de diversos compuestos;

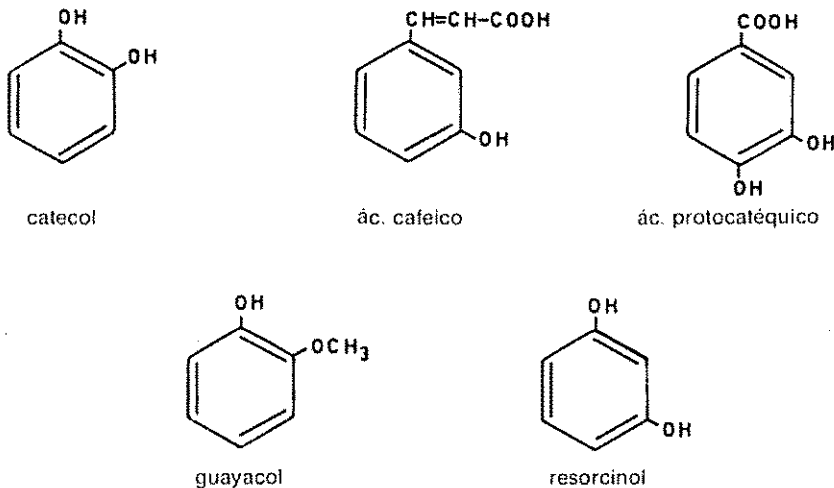


Figura 5.14 Compuestos fenólicos relacionados con la fenolasa.

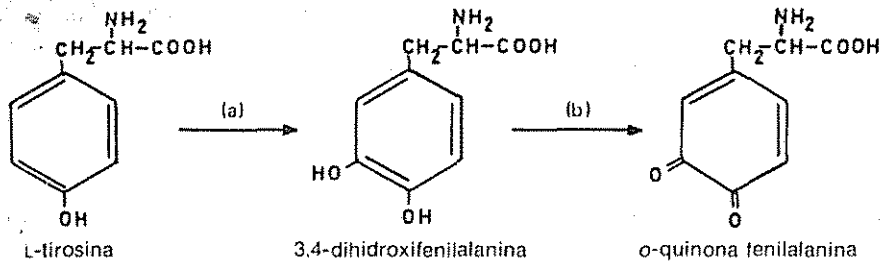


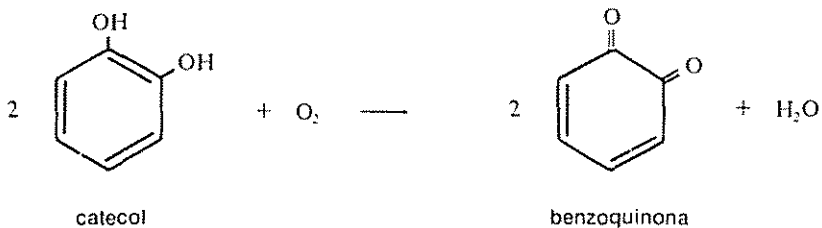
Figura 5.15 Acción de las fenolasas en el oscurecimiento de la papa. La reacción (a) se efectúa por la actividad de la cresolasa de la enzima, mientras que la (b) por una actividad de la catecolasa.

dependiendo de la intensidad de esta transformación, las melaninas varían su color desde un ligero amarillo hasta un café oscuro.

Las enzimas requieren de iones cobre como cofactor, ya sea en estado monovalente, como ocurre con las del champiñón, o divalente, como en las de las papas; su pH óptimo de actividad es de 5 a 7 y tienen estructuras oligoméricas en las que cada monómero contiene su cofactor correspondiente.

Muchas de las fenolasas presentan dos tipos de actividad catalítica a través de la cual se llevan a cabo estas reacciones de pardeamiento; éstos son: a) actividad de fenol hidroxilasa o cresolasa, que hidroxila normalmente los sustratos en posición *orto* y produce fenoles *orto*-hidroxilados o difenoles, y b) actividad de polifenol oxidasa o catecolasa, que efectúa una oxidación de los difenoles previamente formados y los convierte en *orto*-quinonas. De estos dos mecanismos, el de la fenol hidroxilasa se verifica a menor velocidad. (Fig. 5.15).

La intensidad de una u otra actividad enzimática depende del sustrato, de tal manera que algunos productos que tienen *orto*-fenoles en estado natural no efectúan la hidroxilación; tal es el caso del catecol, que siendo un difenol en *orto*, se transforma directamente a la correspondiente benzoquinona por la acción oxidante de la polifenol oxidasa.



Las *orto*-quinonas así formadas se pueden polimerizar fácilmente y producir las correspondientes melaninas; este paso no requiere de la enzima y está exclusivamente en función de las condiciones de temperatura, pH, potencial de oxidación-reducción, etc. Además, estas *orto*-quinonas también interactúan con las hidroxiquinonas para formar igualmente polímeros coloridos.

El etileno acelera la velocidad de muchas enzimas, por ejemplo, las fenolasas; por esta razón, los productos susceptibles a las reacciones de pardeamiento se deben almacenar en

condiciones en que no se genere este gas; algunos microorganismos, al igual que muchas frutas, producen etileno.<sup>6</sup>

### 5.9.6.1 Control del oscurecimiento enzimático

Dada la poca aceptación que tienen los frutos dañados por las reacciones de oscurecimiento enzimático, el tecnólogo de alimentos aplica diferentes métodos para controlarlas; sin embargo, en algunos casos, como en los jugos de manzana, se desea un cierto pardeamiento para impartirle un color adecuado al producto. Los métodos comerciales más comunes de control incluyen el tratamiento térmico, el uso de sulfitos y de ácidos y la eliminación del oxígeno. La intensidad del calentamiento para inactivar las enzimas depende de muchos factores ya que cada una tiene una determinada termosensibilidad, pero también influye decididamente el pH, la presencia de sales y el grado de aeración.

Cabe indicar que al calentar los frutos y sus derivados se debe considerar que hay posibilidad de que la textura se dañe seriamente, por lo que generalmente éste no es un método muy recomendado para inhibir la fenolasa. Sin embargo, cuando es posible, son suficientes los tratamientos térmicos de 70 a 90 °C, durante un corto tiempo, para destruir la enzima.<sup>52</sup>

La fenolasa de la remolacha produce muchos cambios indeseables en el color; tiene un óptimo de actividad a pH 7.0 y 25 °C; su velocidad de inactivación depende del tamaño del fruto y de la temperatura, como lo muestran las figuras 5.9 y 5.16, y su cinética es de pseudoprimer orden.<sup>28</sup>

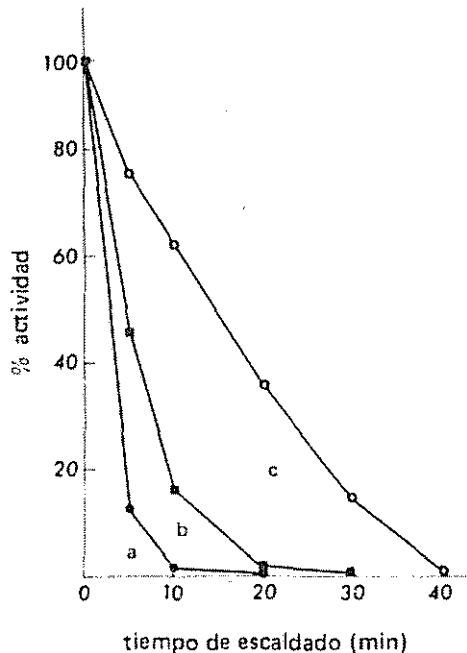


Figura 5.16 Efecto del escaldado en la actividad de la polifenol oxidasa en remolachas de diferente tamaño: a, <3.7 cm; b, 3.7-6.3 cm, y c, >10 cm.

Los sulfitos son muy versátiles pues se pueden emplear como inhibidores de las reacciones de oscurecimiento, tanto enzimático como no enzimático, al igual que como antioxidantes, blanqueadores y antimicrobianos. En este grupo de compuestos se incluyen el anhídrido sulfuroso y los sulfitos, además de los bisulfitos y los metabisulfitos. Al disolver en agua los sulfitos y el  $\text{SO}_2$ , se produce una mezcla de los iones  $\text{SO}_3^-$  (sulfito) y de  $\text{HSO}_3^-$  (bisulfito), cuyas concentraciones dependen del pH del sistema: a pH 4.0 se encuentra la máxima cantidad de bisulfito, mientras que a pH 7.0, ambos iones están en la misma proporción.<sup>19</sup>

Es posible que el mecanismo de inhibición de las fenolasas por medio de los sulfitos y el  $\text{SO}_2$  se deba ya sea a que establecen un complejo quinona-sulfito que evita que la quinona se polimerice<sup>21</sup> o bien a que actúan directamente sobre la enzima y alteran su estructura proteínica.<sup>46</sup>

Cabe indicar que estos compuestos tienen la capacidad de reaccionar con los grupos cetona y aldehído (vg. de azúcares reductores) de los alimentos, por lo que la concentración residual que puede actuar para inhibir la fenolasa se puede reducir considerablemente; sólo las moléculas libres sirven como agentes activos y por lo tanto el simple hecho de añadirlos no implica que los sulfitos vayan a tener un efecto activo. Generalmente es suficiente una concentración residual de menos de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  libre para evitar el oscurecimiento de muchas frutas.

Los compuestos que contienen un sulfhidrilo libre también inhiben esta reacción,<sup>31</sup> pues producen sustancias incoloras con las *o*-quinonas. La cisteína tiene este efecto y evita, por ejemplo, el pardeamiento del jugo de pera;<sup>37</sup> sin embargo, este aminoácido es muy caro comparado con los sulfitos, por lo que su uso en nivel industrial está restringido. El jugo de piña contiene compuestos con un sulfhidrilo y por esa razón ejercen una acción inhibitoria.

Por otra parte, los diferentes ácidos comerciales (málico, fosfórico, cítrico y ascórbico), así como los jugos de limón y de otros cítricos, se emplean para el control de las fenolasas. Los ácidos ascórbico y cítrico presentan una capacidad reductora y convierten las quinonas en sus respectivos fenoles; además, tienen propiedades de secuestradores y eliminan el cobre necesario para la enzima; también se considera que pueden interactuar directamente con la fenolasa.<sup>42</sup>

La enzima se inhibe completamente a pH menores de 3.0, aunque en la mayoría de los casos resulta poco práctico llegar a estas condiciones puesto que esta acción trae consigo un deterioro de las propiedades sensoriales y de la estabilidad del alimento.

El método de eliminación de oxígeno verdaderamente difícil y en muchos casos poco ventajoso, pero existen varios materiales de empaque que evitan el contacto del alimento con el aire. Además, no es muy recomendable la completa eliminación de oxígeno, ya que esto provoca que el tejido vegetal adquiera características anaeróbicas, con lo cual se favorecen ciertas reacciones metabólicas que llegan a dañar el fruto.

En general, para inactivar la fenolasa se puede acudir a una combinación de los sistemas que ya mencionamos; en el caso de los hongos comestibles (*Agaricus bisporus*), que presentan una gran actividad enzimática, se procede a un escaldado a pH 4.5 y con 0.05 M de ácido cítrico, con lo cual se reduce considerablemente la acción de la fenolasa.

Existen bacterias, como algunas del género *Pseudomonas*, que contienen enzimas que transforman los derivados fenólicos en compuestos del tipo de las lactonas, que no sirven de sustrato para las fenolasas, con lo cual se logra reducir el oscurecimiento; con esta idea, se considera que tal vez en un futuro se puedan aislar estas enzimas para utilizarlas en el control de estas reacciones; en efecto, la *O*-metil-transferasa cataliza la metilación de los *o*-difenoles y posteriormente los transforma en *o*-metoxifenoles que no se convierten en quinonas.

## 5.10 USO INDUSTRIAL DE LAS ENZIMAS

De las miles de enzimas conocidas, sólo algunas se producen en escala industrial para emplearse en la manufactura tanto de alimentos como de las materias primas para su elaboración. Cada día aumenta el número de reacciones que se efectúan por rutas enzimáticas, y esta tendencia seguramente aumentará a medida que existan más catalizadores de este tipo en el comercio, a precios accesibles.

El empleo de enzimas tiene muchas ventajas:<sup>51</sup> *a)* son de origen natural y por lo tanto no deben ser tóxicas; *b)* son muy específicas en su manera de actuar, por lo que no propician reacciones secundarias indeseables; *c)* funcionan en condiciones moderadas de temperatura y de pH y no requieren de condiciones de procesamiento drásticas que puedan alterar la naturaleza del alimento, ni de equipo muy costoso; *d)* actúan a bajas concentraciones; *e)* su velocidad puede ser controlada al ajustar el pH, la temperatura y la concentración de enzimas, y *f)* son fácilmente inactivadas una vez alcanzado el grado de transformación deseado.

Por otra parte, la principal limitante es que algunas de ellas son muy caras y no se consiguen fácilmente; sin embargo, es conveniente hacer un balance de las ventajas y las desventajas que trae consigo llevar a cabo una determinada reacción con enzimas, o con otros métodos químicos o físicos. Cabe indicar que en este sentido hay muchas innovaciones tecnológicas que están logrando hacer más económicos estos catalizadores, como es el caso de la ingeniería genética que transforma los microorganismos y los hace sobreproductores de enzimas.

Al igual que cualquier otro aditivo alimentario, las enzimas deben cumplir con determinadas especificaciones de calidad, sobre todo en cuanto a su toxicidad, o la del microorganismo que la produce, en caso de que sea de origen microbiano.<sup>40</sup> Debido a que las enzimas que se emplean en la industria no son puras (resulta muy costosa su purificación completa), es preciso tomar en consideración todos los materiales extra que contienen; por esta razón, una preparación enzimática comercial es en realidad una mezcla de enzimas, en la que una de ellas predomina en actividad.

Cabe aclarar que en muchas ocasiones los estudios de las cinéticas enzimáticas elaborados en un laboratorio, en condiciones ideales, no se pueden extrapolar a un alimento debido a que éste puede tener características que no se toman en cuenta en un sistema modelo; en el laboratorio se tiene una gran libertad para modificar el pH, la temperatura, la fuerza iónica, las concentraciones del sustrato y de las enzimas, la naturaleza y la cantidad de los activadores, inhibidores y cofactores, etc. En la industria no siempre se puede emplear la enzima en sus condiciones óptimas de actividad, ya que hacerlo implicaría modificar sustancialmente el alimento. En general, el técnico tiene que determinar si con las características que tiene el alimento (o con alguna ligera modificación), la enzima actúa razonablemente a un costo adecuado.

Esta es la razón por la que en productos que son aparentemente iguales, la actividad de una misma enzima es muy diferente; la presencia de metales o de compuestos inhibidores en bajas concentraciones puede provocar modificaciones sustanciales en la velocidad de reacción.

En los últimos años ha aumentado la preocupación por el alza de los costos de los combustibles, lo que ha hecho que muchas industrias se hayan visto obligadas a cambiar ciertos procesos para tener ahorros en este rubro. En la literatura existen algunos ejemplos en este sentido, y uno de ellos es el que muestra que el uso de enzimas amilolíticas para la hidrólisis del almidón reduce 40 000 joules el consumo de energía en comparación con el proceso tradicional de cocimiento a alta temperatura. La mayoría de las enzimas actúan en

CUADRO 5.7 Fuentes comerciales de preparaciones enzimáticas

Vegetal	
Malta	$\alpha$ -Amilasa, $\beta$ -amilasa, $\beta$ -glucanasa
Trigo	$\beta$ -Amilasa
Piña	Bromelina
Higo	Ficina
Papaya	Papaína
Soya	Lipoxigenasa
Animal	
Estómago porcino	Pepsina
Páncreas	Tripsina, lipasa
Estómago de rumiantes	Renina
Estómago de rumiantes	Lipasa
Hígado bovino	Catalasa

el intervalo de 25 a 90 °C y muchas de ellas tienen su óptimo entre 45 y 60 °C; en general, por cada 10 °C de incremento, se duplica su velocidad, es decir, tiene un  $Q_{10}$  de 2.0. Hay que recordar que esto sólo es válido dentro del intervalo de temperatura en que la enzima es estable, ya que un incremento muy grande puede provocar su desnaturalización e inactivación.

Las enzimas industriales son de origen animal, vegetal y microbiológico (cuadro 5.7), pero las más abundantes son las últimas. Tanto los hongos como las levaduras y las bacterias que se emplean para este fin, tienen muchas ventajas en la producción de estos catalizadores, ya que incluso se les puede alterar su sistema regulador de síntesis para que produzcan más cantidad. La ingeniería genética puede "diseñar" un determinado organismo aislando el material genético que codifica la síntesis de una enzima, e introduciéndolo a otro microorganismo más manejable.

En el cuadro 5.8 se enlistan los microorganismos más importantes en la producción de enzimas, entre los cuales destacan *Aspergillus niger*, *A. oryzae* y *Bacillus subtilis*, que han demostrado un alto rendimiento; sus productos son inocuos ya que no sintetizan paralelamente los agentes tóxicos o antibióticos que a veces se encuentran en las formulaciones enzimáticas comerciales. Cabe destacar que algunos países como Estados Unidos, consideran que el *A. niger* y el *B. subtilis* son microorganismos con una alta seguridad para la elaboración de enzimas.

Una de las ventajas que ofrece la obtención de enzimas por fermentación es que muchos microorganismos las producen extracelularmente, es decir, las segregan de la célula, lo que hace que su recuperación sea sencilla. Sin embargo, en otros casos, las enzimas son intracelulares y es preciso romper las células para su extracción. En ambos casos el extracto crudo se solubiliza en agua y las enzimas se precipitan por la adición de disolventes orgánicos, como etanol o acetona, o con sales como sulfato de amonio; los precipitados se recuperan por filtración, centrifugación, etc., y se secan al vacío o se liofilizan. La recuperación de las enzimas se debe llevar a cabo en condiciones tales que no provoquen una fuerte desnaturalización en la estructura proteínica, ya que de otra manera se pierde la actividad catalítica.

Cuando se desea obtener enzimas más puras se recurre a otros métodos, como la cromatografía o la diálisis, que eliminan muchos de los contaminantes que normalmente contienen las preparaciones comerciales.



Debido a que la presencia de la enzima como proteína no necesariamente implica actividad (puede estar, pero desnaturalizada e inactivada), los productos se venden de acuerdo con su potencia y no en términos de concentración enzimática; generalmente se estandarizan a una cierta actividad y se les añade sólidos (almidones, azúcares, etc.) o líquidos (propilenglicol, sorbitol, etc.), según sea el caso. También se les puede adicionar cloruro de sodio o benzoatos para evitar el crecimiento microbiano y conservarlas en el almacenamiento.

### 5.10.1 CARBOHIDRASAS

De todas las enzimas comercialmente disponibles, las carbohidrasas son las más abundantes y tal vez las más empleadas; se obtienen principalmente de fuentes microbianas que pueden ser hongos, levaduras y bacterias.

#### 5.10.1.1 Amilasas

En esta categoría se encuentran la  $\alpha$  y la  $\beta$ -amilasa, cuyos mecanismos de actividad se detallaron previamente; el uso más importante de estas amilasas es en la industria de la panificación, ya que hidrolizan el almidón y producen los azúcares (glucosa y maltosa) que, a su vez, facilitan las reacciones de oscurecimiento no enzimático que dan origen al color en el horneado; también favorecen la generación del anhídrido carbónico, pues son sustratos fáciles para las levaduras, lo cual provoca el esponjamiento; y por último, mejoran la textura del pan.

También se usa mucho en la fabricación de diferentes derivados del almidón; en este

CUADRO 5.8 Fuentes comerciales de preparaciones enzimáticas

#### Hongos

*Aspergillus oryzae*

*Aspergillus niger*

*Rhizopus oryzae*

*Mucor pusillus*

*Mucor michei*

*Trichoderma reesei*

#### Bacterias

*Bacillus subtilis*

*Bacillus licheniformis*

*Bacillus polymyxa*

*Bacillus cereus*

*Micrococcus lysodeikticus*

*Bacillus coagulans*

*Streptococcus olivaceus*

*Streptococcus olivochromogenes*

*Streptococcus rubiginosus*

*Streptococcus mitis*

$\alpha$ -Amilasa, glucoamilasa, lactasa, proteasa, lipasa  
 $\alpha$ -amilasa,  $\beta$ -glucanasa, glucoamilasa, celulasa,  
hemicelulasa, lactasa, pectinasa, proteasa, lipasa,  
catalasa, glucosa oxidasa, naringinasa, pululanasa

$\alpha$ -Amilasa, glucoamilasa, pectinasa

Proteasa, sustituto de la renina

Proteasa, sustituto de la renina

Proteasa, sustituto de la renina

$\alpha$ -Amilasa,  $\beta$ -glucanasa, proteasas neutra y alcalina

$\alpha$ -Amilasa, proteasa

$\alpha$ -Amilasa

$\alpha$ -Amilasa

Catalasa

Glucosa isomerasa

Glucosa isomerasa

Glucosa isomerasa

Glucosa isomerasa

Pululanasa

#### Levaduras

*Saccharomyces* sp.

Invertasa

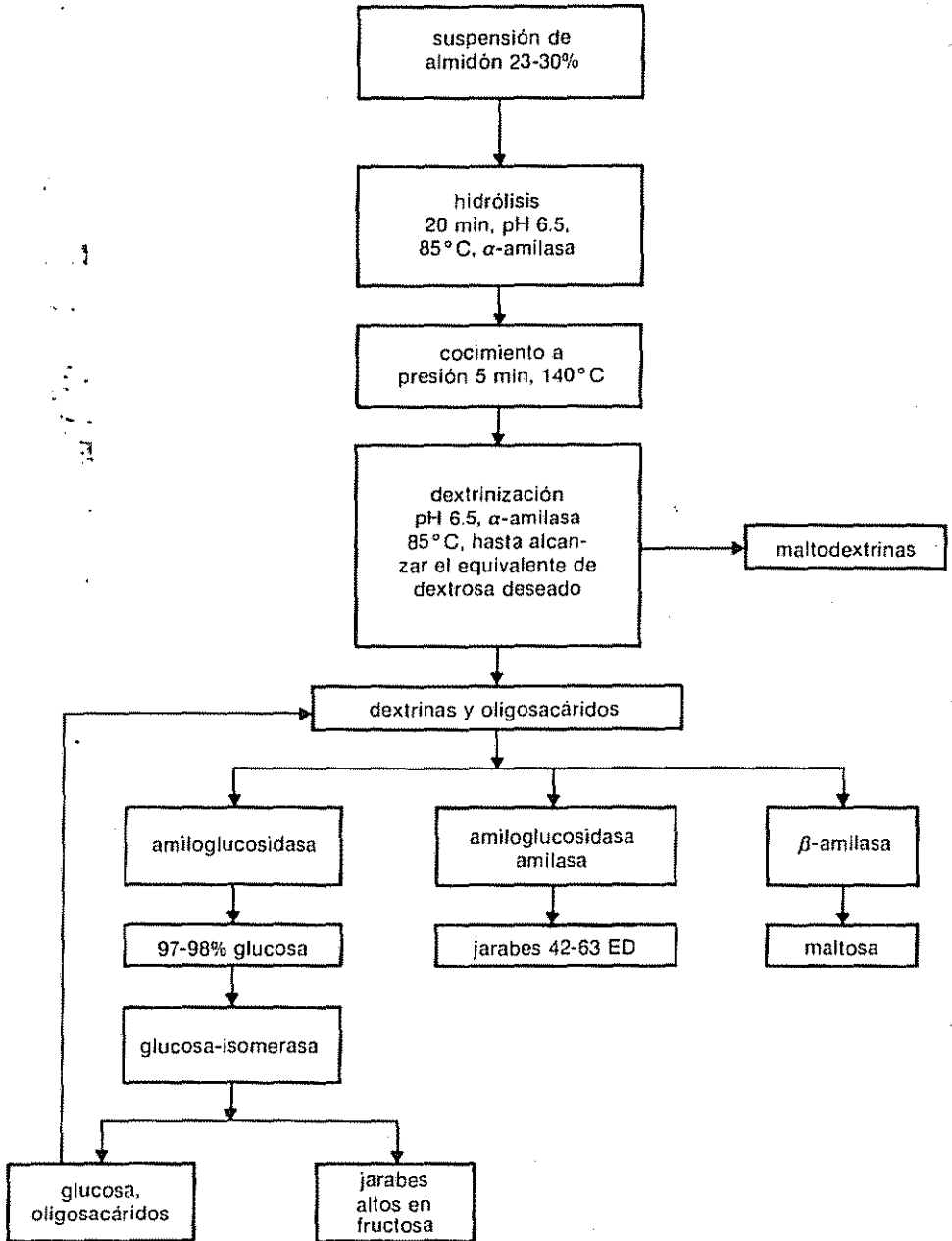


Figura 5.17 Procesamiento enzimático del almidón.

sentido se emplean conjuntamente varias enzimas en forma escalonada como se describe a continuación.

A una solución de almidón comercial se le añade una  $\alpha$ -amilasa bacteriana termorresistente que esté poco contaminada con proteasas para que la proteína que contiene este polisacárido (sobre todo si es de trigo) no se convierta parcialmente en aminoácidos que propician reacciones de oscurecimiento no enzimático que le dan una mala apariencia al producto final. Comercialmente existen preparaciones de amilasas con una acción proteolítica baja.

La actividad de las amilasas hace que el almidón se convierta en dextrinas que se utilizan mucho en la industria alimentaria, y éstas, a su vez, sirven de sustrato para llevar a cabo tres transformaciones: *a*) si se incuba con una amiloglicosidasa (y en ocasiones también con una pululanasa), se favorece la hidrólisis prácticamente total (97-98%) y se produce D-glucosa; este azúcar se transforma en fructosa por mediación de la glucosa isomerasa, generalmente en forma inmovilizada; *b*) las dextrinas en presencia de una amiloglicosidasa y la  $\beta$ -amilasa se convierten en jarabes con equivalentes de dextrosa de 42 a 63, y *c*) la sola actividad de la  $\beta$ -amilasa sobre las dextrinas genera una mezcla rica en maltosa (Fig. 5.17).

Todos los productos así obtenidos (glucosa, fructosa, dextrinas y los jarabes con un contenido elevado de glucosa y de maltosa), se usan ampliamente en diversas industrias, tales como las de bebidas, confitería, fermentaciones, helados, alimentos infantiles, y otras muchas más.

El grado de transformación del almidón en glucosa se determina por el poder reductor del jarabe y se expresa como equivalentes de dextrosa; por ejemplo, una hidrólisis que genere un producto con un ED de 42 tiene una composición aproximada de 22% de glucosa, 20% de maltosa, 20% de tri y tetrasacáridos y 30% de dextrinas.

Las amilasas se emplean también en la elaboración de la cerveza y de otras bebidas alcohólicas, ya que producen los azúcares fermentables necesarios para los microorganismos.

#### 5.10.1.2 Amiloglicosidasa

Esta enzima, también llamada glucoamilasa, tiene la capacidad de hidrolizar tanto los enlaces  $\alpha(1,4)$  como los  $\alpha(1,6)$  de las glucanas; su acción prolongada puede causar la ruptura total del almidón, por lo que se emplea en la fabricación de los jarabes de glucosa (Fig. 5.17).

#### 5.10.1.3 Dextranasa

Las dextranas son polímeros de glucosa sintetizados a partir de la sacarosa por acción del *Leuconostoc mesenteroides* en el jugo de la caña; por sus características de hidrocoloide, estos polisacáridos incrementan la viscosidad y dificultan la manipulación de los líquidos. La adición de la dextranasa se hace para hidrolizar estos carbohidratos y facilitar así la manipulación de los líquidos en la elaboración de la sacarosa.

#### 5.10.1.4 Lactasa

La  $\beta$ -galactosidasa o lactasa desdobra la lactosa en sus correspondientes monosacáridos y se puede emplear en diversos productos lácteos, sobre todo en los que se elaboran para las poblaciones que no toleran este disacárido. En algunos países existe incluso una prepara-

ción a base de la enzima, que se le añade a la leche antes de consumirla para reducir la cantidad de lactosa.

En derivados de la confitería también ha encontrado aplicaciones, ya que al hidrolizar la lactosa, evita que ésta cristalice; además, la mezcla de glucosa y galactosa resultante tiene un sabor más dulce que la propia lactosa. También se emplea en la panificación dado que mejora la calidad panaria de los alimentos elaborados con leche.

Se ha visto que la lactasa, dependiendo de la fuente de que provenga, presenta cierta actividad de transgalactosidasa; por ejemplo, esta contaminación es más fuerte cuando la sintetiza *Escherichia coli* o *Kluyveromyces lactis* y menor cuando proviene de *Bacillus circulans*.<sup>20</sup> La acción de la transgalactosidasa favorece la síntesis de oligosacáridos a partir de la galactosa y de la glucosa, pero éstos tienden a desaparecer en las últimas etapas de la reacción hidrolítica de la lactosa.<sup>38</sup>

#### 5.10.1.5 $\beta$ -Glucanasa

La acción hidrolítica de esta enzima se ejerce sobre los enlaces  $\beta(1,3)$  y  $\beta(1,4)$  de diversos polisacáridos, como algunas gomas; se emplea principalmente para mejorar la extracción del mosto de cervecería.

#### 5.10.1.6 Celulasa

La celulasa es en realidad un sistema complejo de enzimas que hidrolizan las uniones  $\beta(1,4)$  de las glucanas, como la celulosa, produciendo celulodextrinas; se ha usado en forma limitada para mejorar la extracción de aceites esenciales, así como para ablandar los tejidos celulósicos de verduras y frutas y para ayudar la rehidratación de diversos productos.

#### 5.10.1.7 Pululanasa

La pululanasa hidroliza los enlaces  $\alpha(1,6)$  de la maltotriosa (pululano), por lo que tiene la capacidad de actuar sobre la amilopectina y las dextrinas límites.

#### 5.10.1.8 Invertasa

La  $\beta$ -fructofuranosidasa o invertasa hidroliza la sacarosa en sus dos monómeros constituyentes; su mayor aplicación es en la elaboración del azúcar invertido, que se explica en el capítulo 2.

#### 5.10.1.9 Hemicelulasa

Esta enzima actúa sobre los enlaces  $\beta(1,4)$  de gomas como la de guar y la de algarrobo, por lo que ayuda a descascarar los granos de café y en la producción del mosto para cervecería.

#### 5.10.1.10 Pectinasa

Las preparaciones comerciales de esta enzima son en realidad mezclas de la pectinmetil-terasa, la poligalacturonasa y la pectinliasa; la forma de acción de cada una de ellas fue descrita más arriba. Se usan en la extracción, clarificación y filtración de diversos jugos de frutas y de vinos, así como en la elaboración de purés y concentrados frutícolas.

En los últimos años se ha propuesto usar una mezcla de pectinasas y de miel para la clarificación del jugo de manzana, ya que existe una acción sinergista entre ambas; sin embargo, parece ser que el efecto de la miel no se debe a alguna actividad enzimática, sino al de una proteína que contiene y que forma un complejo con las pectinas que tiende a precipitar.<sup>35</sup>

El uso de enzimas para la clarificación de jugos se ha difundido ampliamente, de tal forma que incluso existen técnicas de ultrafiltración para recuperar la enzima.<sup>50</sup>

### 5.10.2 LIPASAS

La acción de estas enzimas ya fue descrita con anterioridad; existen varias de origen microbiano<sup>3,10</sup> y otras provenientes de animales. En general se usan poco y su mayor aplicación es en la elaboración de diversos productos lácteos, principalmente en quesos duros de tipo italiano; en éstos liberan ácidos grasos de cadena corta (rancidez hidrolítica) que contribuyen al aroma o que sirven de sustrato para reacciones secundarias.<sup>22</sup> Existen varios aditivos comerciales con características sensoriales de derivados lácteos que se producen por la acción de la lipasa sobre la grasa de la leche. En algunas ocasiones las bebidas lácteas con sabor a chocolate adquieren su sabor característico con el uso controlado de estas enzimas.

### 5.10.3 PROTEASAS

Las enzimas proteolíticas o proteasas comerciales hidrolizan los enlaces peptídicos con diferentes grados de intensidad y de selectividad; se usará la enzima más adecuada de acuerdo con la necesidad de la transformación requerida. Existen de origen vegetal (papaína, ficina y bromelina), animal (pepsina, tripsina y quimotripsina) y microbiológico (hongos y bacterias); en general, las primeras hidrolizan las uniones que contienen aminoácidos básicos, leucina o glicina.

La papaína se extrae del látex de la papaya en donde se encuentra en una concentración de 10% aproximadamente; tiene un peso molecular de 23900 (212 aminoácidos), un pH óptimo de 6.5 y en su centro activo se encuentra un grupo sulfhidrilo. Por su parte, la bromelina es una glucoproteína que contiene manosa, xilosa, fucosa y *N*-acetil-D-glucosamina, de peso molecular 33000 y pH óptimo de 5 a 8.

La pepsina presenta dos carboxilos en su centro activo, tiene un punto isoelectrico de 1.0, actúa mejor a pH 1.8 y su peso molecular es de 33000 (321 aminoácidos).

La renina se obtiene del cuarto estómago (obomaso) de becerros, cabritos, corderos y terneras, se secreta en la forma inactiva de zimógeno llamada prorenina (pm 40000) que se transforma en la enzima activa por la acción del ácido estomacal. Consta de una sola cadena polipeptídica con grupos disulfuros internos y es muy específica para los enlaces peptídicos cuyo carboxilo pertenece a la fenilalanina o a la leucina; tiene un pl de 4.5 y una temperatura óptima de 37 a 43 °C. En sistemas modelo presenta una mayor actividad a pH 3.8, pero en la leche lo hace mejor a pH 5.0.

Uno de los principales usos de la papaína es en el ablandamiento de la carne;<sup>41</sup> en algunos países es práctica común la inyección de soluciones de esta enzima en el sistema circulatorio de los animales antes de su sacrificio, con lo cual se logra que se distribuya en forma homogénea; su acción durante el almacenamiento del cuerpo muerto provoca que los tejidos se suavicen; sin embargo, esto debe controlarse ya que en exceso puede ocasionar demasiado ablandamiento lo que es indeseable.<sup>24</sup> Por otra parte, existen en el mercado diversos productos a base de papaína, cloruro de sodio y glutamato monosódico

que se usan en las cocinas familiares para suavizar la carne; esta enzima es adecuada para este fin ya que actúa a bajas concentraciones y además, es muy estable a temperaturas altas.

En general, las proteasas de origen vegetal, principalmente la bromelina, son muy activas sobre el tejido conectivo de colágena y elastina, y tienen menor preferencia por las proteínas de las fibras musculares; esta especificidad en su modo de acción es inversa para las enzimas proteolíticas microbianas. En el proceso de ablandamiento de la carne han sido estudiados el efecto combinado del tipo de proteasa, de su concentración y del método de calentamiento.<sup>16</sup>

Durante su elaboración, la cerveza produce una niebla o enturbiamiento indeseable provocado parcialmente por la proteína propia de la materia prima empleada; la papaína en concentraciones bajas (10 ppm) ayuda a evitar este problema ya que hidroliza los polipéptidos responsables del enturbiamiento.

Los hidrolizados de proteína se usan mucho como saborizantes en la elaboración de diversos alimentos y son el resultado de una hidrólisis controlada de algunas proteínas; el producto consiste en una mezcla de aminoácidos y de péptidos. Para este fin se pueden emplear algunas de las proteasas indicadas en el cuadro 5.8.

Las enzimas proteolíticas de origen microbiano se añaden a la harina de trigo para mejorar las propiedades reológicas de la masa de panificación.

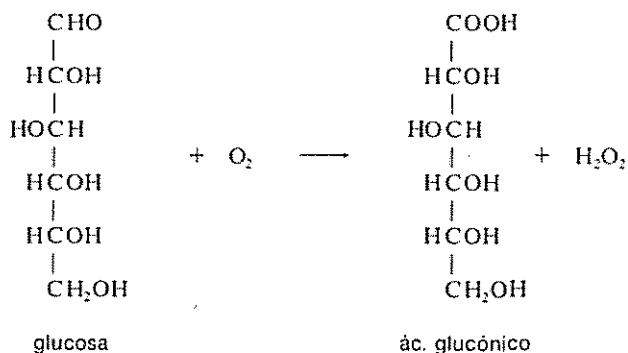
La renina es una de las proteasas más utilizadas, ya que desde hace muchos siglos su acción se aprovecha para coagular la leche. Su modo de actuar es muy específico: hidroliza el enlace fenilalanina-metionina (102-103) de la caseína- $\kappa$ , lo que da origen a una secuela de reacciones que provocan la formación de un coágulo; éste es uno de los primeros pasos en la elaboración de la mayoría de los quesos. En el capítulo que trata sobre la leche se dan más detalles de estas transformaciones.

En los últimos años se ha empezado a emplear diversas proteasas para la modificación de proteínas con el objeto de impartirles ciertas propiedades funcionales que de otra manera no tienen; con este método se incrementan las capacidades de emulsificación, de espumado, de solubilidad, de viscosidad, etc. También se usan para la recuperación de proteínas de materiales de desperdicio de origen animal, como ocurre con la sangre, las vísceras, el pescado, etcétera.

#### 5.10.4 GLUCOSA OXIDASA

Esta enzima cataliza la reacción entre la glucosa y el oxígeno molecular, produciendo ácido glucónico y peróxido de hidrógeno; su aplicación más importante es en la eliminación de la glucosa del huevo antes de su deshidratación, con objeto de evitar las reacciones de oscurecimiento no enzimático descritas en el capítulo 2. Se puede obtener de *Penicillium notatum* o de *Aspergillus niger*; la proveniente de este segundo microorganismo tiene un peso molecular de 192 000, un pH óptimo de acción de 5.5 y dos moléculas del dinucleótido de flavina y adenina; es inhibida por mercurio y plata, generalmente presenta una gran actividad contaminante de catalasa, lo cual es muy deseable para eliminar el  $H_2O_2$  que se produce en la reacción.

La glucosa oxidasa se emplea también para eliminar el oxígeno que pueden contener las bebidas, los aderezos y las mayonesas, ya que es el que inicia muchas de las transformaciones de deterioro en los alimentos, como por ejemplo, la oxidación de lípidos, que se manifiestan como cambios en el color y el sabor; de ahí la conveniencia de eliminarlo. La determinación cuantitativa de la glucosa se puede llevar a cabo con el uso de esta enzima.



Debido al ácido producido, la acción de esta enzima también se ha sugerido para la conservación del pescado; la reducción de las concentraciones de azúcares fermentables y de oxígeno, hacen que se reduzca el crecimiento microbiano.<sup>15</sup>

#### 5.10.5 CATALASA

Algunos países que no cuentan con un sistema de refrigeración adecuado para el almacenamiento y el transporte de la leche utilizan el peróxido de hidrógeno como conservador temporal, en un proceso comúnmente llamado "pasteurización en frío"; se añaden de 1 a 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 33% por litro y en estas condiciones la leche se mantiene en buenas condiciones hasta que llega a la planta procesadora. Antes de consumirla se debe eliminar el peróxido residual que contiene; esto es de vital importancia, sobre todo para la leche que será utilizada en la fabricación de quesos, ya que de otra manera el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede inhibir el crecimiento de los propios microorganismos lácticos que se usan como inóculo. La "pasteurización en frío" también se utiliza en la clara de huevo con el mismo fin.

La catalasa provoca la reacción  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , por lo que se emplea precisamente para destruir el peróxido de hidrógeno usado.

Esta enzima también se emplea para evitar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  que la glucosa oxidasa produce durante la transformación de la glucosa en ácido glucónico.

#### 5.10.6 OTRAS ENZIMAS

Además de las anteriores, existen otras enzimas que se emplean en menor grado.

La naringinasa que hidroliza la naringina, flavonoide responsable del sabor amargo de diversos frutos cítricos como la toronja y la naranja.

La lipoxigenasa de la harina de soya sin ningún tratamiento térmico, que blanquea (oxida los carotenoides) y mejora las propiedades reológicas (oxida los grupos tiol de las proteínas de trigo) de la masa de panificación.

La diacetil-reductasa para eliminar el diacético que le confiere un olor indeseable a la cerveza.

La lisozima que en algunos países se añade a los productos que imitan la leche materna, ya que ésta contiene una alta concentración de la enzima.

La amino-acilasa para la resolución de mezclas sintéticas de racematos de aminoácidos.<sup>49</sup>

## 5.11 ENZIMAS INMOVILIZADAS

En los últimos años se han llevado a cabo muchas investigaciones en relación con la posible utilización de las enzimas y de las células que las producen, en sistemas continuos de producción; para conseguir esto, tanto las enzimas como las células se inmovilizan en un soporte de manera que el sustrato se vaya transformando continuamente sin que se pierda la enzima, como ocurre con los métodos de lote o *batch*.

Sin embargo, a pesar de todos los esfuerzos y desarrollos tecnológicos en este campo, estos métodos presentan todavía muchos problemas, por lo que no se han podido utilizar en forma generalizada.

Entre los métodos más comunes de inmovilización podemos mencionar la adsorción en soportes poliméricos, como los de polivinilo y de poliacrilamida; la microencapsulación en membranas semipermeables de celulosa o nylon; el entrecruzamiento para formar un producto insoluble, y la unión covalente a soportes insolubles.

Esta metodología ha permitido que se diseñen electrodos que, a semejanza de los de un potenciómetro para medir pH, se utilizan en la determinación de diversos compuestos, como son los azúcares.

En nivel comercial pocas son las enzimas que se emplean de esta manera; entre ellas destacan la glucosa isomerasa y la aminoacilasa, cuyas funciones ya fueron descritas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acker, L.W. 1969. "Water activity and enzyme activity", *Food Technol.*, 23: 1257.
2. Adams, J.B. 1983. "Thermal requirements for blanching of fruits and vegetables to be frozen", *Rev. Gén. Froid*, 73(1): 21.
3. Alford, J.A. 1964. "Activity of microbial lipases on natural fats and synthetic triglycerides", *J. Lipid Res.*, 5: 390.
4. Applewhite, T.H. 1985. "Flavor quality assessment", cap. 5., en *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley and Sons, Nueva York.
5. Ben-Aziz, A., Grossman, S., Ascarelli, I. y Budouiski, P. 1971. "Carotene bleaching activities of lipoxygenase and heme proteins as studied by a direct spectrophotometric method", *Phytochemistry*, 10: 1445.
6. Buescher, R.W. 1975. "Effects of ethylene on metabolic and quality attributes in sweet potato roots", *J. Food Sci.*, 40: 1018.
7. Buescher, R.W., Hudson, J.M. y Adams, J.R. 1981. "Utilization of calcium to reduce pectinolytic softening of cucumber pickles in low-salt conditions", *Lebensmitt.-Wiss. u. Technol.*, 14: 65.
8. Coseteng, M.Y. y Lee, C.Y. 1987. "Changes in apple polyphenol-oxidase and polyphenol concentration in relation to degree of browning", *J. Food Sci.*, 52: 985.
9. Chism, G.W. 1985. "Soy lipoxygenase", cap. 9, en *Flavor Chemistry of Fats and Oils*, Ed. D.B. Min y T.H. Smouse, American Oil Chemists' Society, Champaign, Ill.
10. Desnuellé, P. y Savary, P. 1963. "Specificity of lipases", *J. Lipid Res.*, 4: 369.
11. Dransfield, E. y Etherington, D. 1981. "Enzymes in tenderization of meat", en *Enzymes and Food Processing*, Ed. G.G. Birch, N. Blakebrough y K.J. Parker, Applied Science Publishers, Londres.
12. Ediriweera, N., Akiyama, Y. y Saijo, K. 1987. "Inactivation of lipoxygenase in soybeans with retention of protein solubility", *J. Food Sci.*, 52: 685.
13. Engeseth, N.J., Klein, B.P. y Warner, K. 1987. "Lipoxygenase isoenzymes in soybeans: effects on crude oil quality", *J. Food Sci.*, 52: 1015.

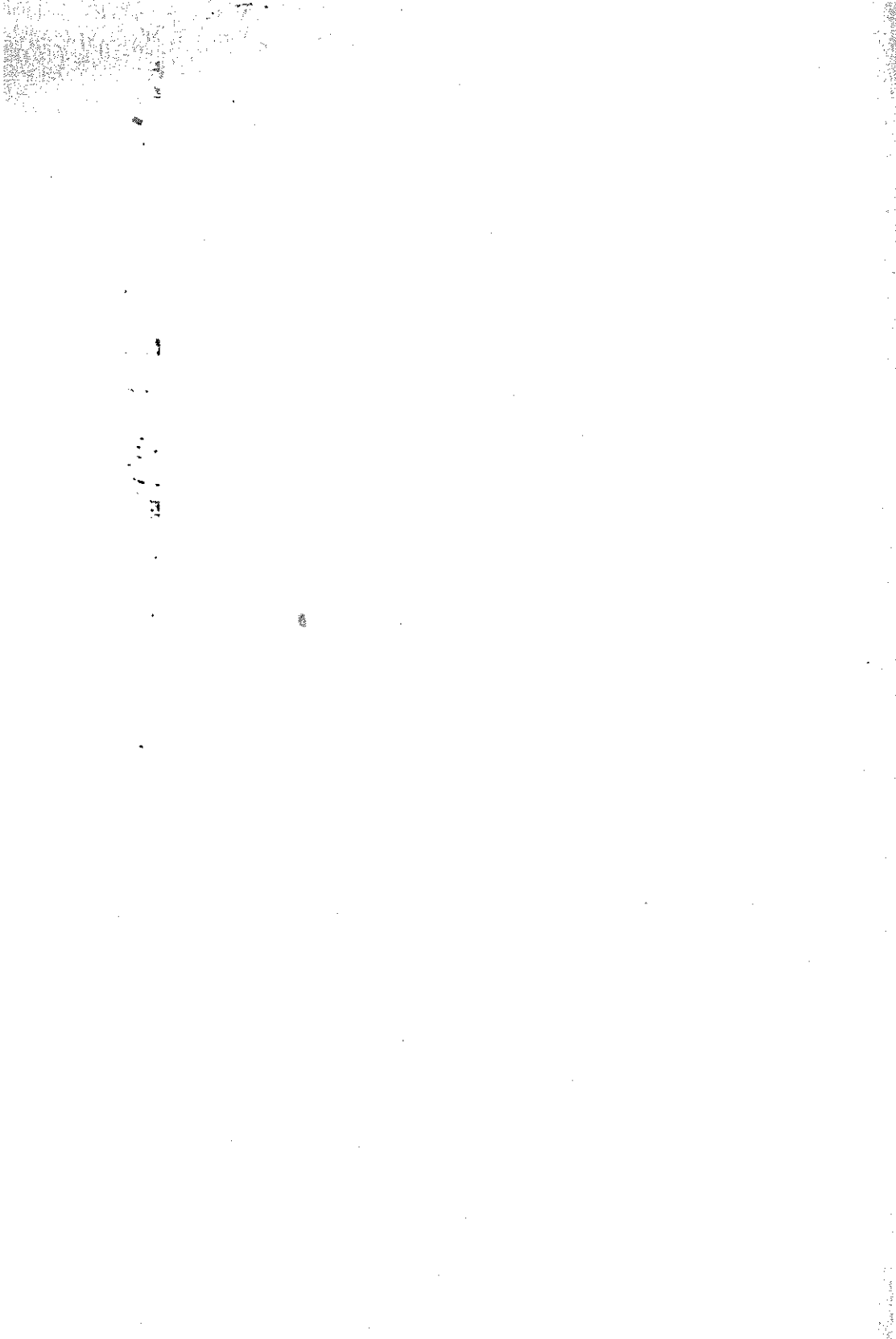


14. *Enzyme Nomenclature*. 1979. Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry. Academic Press, Nueva York.
15. Field, C.E. Pivarnik, L.F. Barnett, S.M. y Rand, A.G. Jr. 1986. "Utilization of glucose oxidase for extending the shelf-life of fish", *J. Food Sci.*, 51: 66.
16. Fogle, D.R., Plimpton, R.F., Ockerman, H.W. Jarenback, L. y Persson, T. 1982. "Tenderization of beef: Effect of enzyme, enzyme level, and cooking method", *J. Food Sci.*, 47: 1113.
17. Gardener, H.W. 1980. "Lipid enzymes: Lipases, Lipoxygenases and hydroperoxidases", en *Autoxidation in Foods and Biological Systems*. Ed. M.G. Simic y M. Karel, Plenum Press, Nueva York.
18. Goll, D.E., Otsuka, Y., Nagainis, P.A., Shannon, J.D., Sathe, S.K. y Mugurama, M. 1983. "Role of muscle proteinases in maintenance of muscle integrity and mass", *J. Food Biochem.*, 7: 137.
19. Green, L.F. 1976. "Sulphur dioxide and food preservation. A review", *Food Chem.*, 1: 103.
20. Greenberg, N.A. y Mahoney, R.R. 1983. "Formation of oligosaccharides by  $\beta$ -galactosidase from *Streptococcus thermophilus*", *Food Chem.*, 10: 195.
21. Haisman, D. R. 1974. "The effect of sulphur dioxide on oxidising enzyme systems in plant tissues", *J. Sci. Food Agric.*, 25: 803.
22. Harper, W.J. 1957. "Lipase systems used in the manufacture of Italian cheese. II. Selective hydrolysis", *J. Dairy Sci.*, 40: 556.
23. Hildebrand, D.F. y Hymowitz, T. 1981. "Two soybean genotypes lacking lipoxygenase-1", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58: 583.
24. Huffman, D.L. 1961. "The effect of ante-mortem injection of papain on tenderness of chickens", *Poultry Sci.*, 40: 1627.
25. Kalbrener, J.E., Warner, K. y Eldridge, A.C. 1974. "Flavors derived from linoleic and linolenic acid hydroperoxides", *Cereal Chem.*, 60: 208.
26. Klein, B.P., King, D. y Grossman, S. 1985. "Cooxidation reactions of lipoxygenase in plant systems", *Adv. Free Radical Biol. and Med.*, 1: 309.
27. Kresheck, G.C. y Harper, W.J. 1967. "Interpretation of the milk alkaline phosphatase reactivation process", *Milchwissenschaft*, 22(2): 72.
28. Lee, C.Y. y Smith, N.L. 1979. "Blanching effect on polyphenol oxidase activity in table beets," *J. Food Sci.*, 44: 82.
29. Lu, A.T. y Whitaker, J.R. 1974. "Some factors affecting rates of heat inactivation and reactivation of horseradish peroxidase", *J. Food Sci.*, 39: 1173.
30. Marshall, M.R., Marcy, J.E. y Braddock, R.J. 1985. "Effect of total solids level on heat inactivation of pectinesterase in orange juice" *J. Food Sci.*, 50: 220.
31. Mayer, A.M., Harel, E. y Ben-Shaul. 1966. "Assay of catechol oxidase — A critical comparison of methods", *Phytochemistry*, 5: 783.
32. Mazur, A. y Harrow, B. 1971. *Textbook of Biochemistry*, W.B. Saunders, Nueva York.
33. McFarren, E.F. 1960. "Differentiation of reactivated from residual phosphatase in high temperature-short time pasteurized milk and cream", *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 43: 414.
34. McFeeters, R.F., Fleming, H.P. y Thompson, R.L. 1985. "Pectinesterase activity, pectin methylation, and texture changes during storage of blanched cucumber slices", *J. Food Sci.*, 50: 201.
35. McLellan, M.R., Kime, R.W. y Lind, L.R. 1985. "Apple juice clarification with the use of honey and pectinase", *J. Food Sci.*, 50: 206.
36. Mercier, C. 1982. "Enzymes in food analysis", en *Recent Developments in Food Analysis*. Ed. W. Baltes, P.B. Czeditk-Eysenberg y W. Pfannhauser. Basilea.
37. Montgomery, M.W. 1983. "Cysteine as an inhibitor of browning in pear juice concentrate", *J. Food Sci.*, 48: 951.
38. Mozaffar, Z., Nakanishi, K. Matsuno, R. 1985. "Formation of oligosaccharides during hydrolysis of lactose in milk using  $\beta$ -galactosidase from *Bacillus circulans*", *J. Food Sci.*, 50: 1602.
39. Mustakas, G.C., Albrecht, W.J., McGhee, J.E., Kwoleh, W.F. y Griffin, E.L., Jr. 1970. "Extruder-processing to improve nutritional quality, flavor, and keeping quality of full-fat soy

- flours", *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, 46: 623.
40. Pariza, M.W. y Foster, E.M. 1983. "Determining the safety of enzymes used in food processing", *J. Food Protection*, 46: 453.
  41. Peereboom, J.W.C. 1969. "Theory on the denaturation of alkaline phosphatase from pasteurized cream", *Milchwissenschaft*, 24(5): 266.
  42. Pierpont, W.S. 1966. "The enzymatic oxidation of chlorogenic acid and some reactions of the quinone produced", *Biochem. J.*, 98: 567.
  43. Robson, R.M., O'Shea, J.M., Hartzler, M.K. Rathbun, W.E., LaSalle, F., Schreiner, P.J., Kasang, L.E., Stromer, M.H., Lusby, M.L., Ridpath, J.F., Pang, Y.Y., Evans, R.R., Zeece, M.G., Parrish, F.C., Jr., y Huiatt, T.W. 1984. "Role of new cytoskeletal elements in maintenance of muscle integrity", *J. Food Biochem.*, 8: 1.
  44. Saguy, I. y Karel, M. 1980. "Modeling of quality deterioration during food processing and storage", *Food Technol.*, 34(2): 78.
  45. Samarel, A.M., Worobec, S.W., Ferguson, A.G. y Lesch, M. 1984. "Biosynthesis of the multiple forms of rabbit cardiac cathepsin D", *J. Biol. Chem.*, 259: 4702.
  46. Sayavedra-Soto, L.A. y Montgomery, M.W. 1986. "Inhibition of polyphenoloxidase by sulfite", *J. Food Sci.*, 51: 1531.
  47. Schwimmer, S. 1981. *Source Book of Food Enzymology*. The Avi Publishing Co., Westport, Conn.
  48. Sessã, D.J. 1979. "Biochemical aspects of lipid-derived flavors in legumes", *J. Agr. Food Chem.*, 27: 234.
  49. Sharma, B.P. y Messing, R.A. 1980. "Application and potential of other enzymes in food processing: Amino-acylase, aspartase, fumarase, glucose-oxidase-catalase", en *Immobilized Enzymes for Food Processing*. Ed. W.H. Pitcher, Jr., CRC Press, Boca Raton, Florida.
  50. Sheu, M.J., Wiley, R.C. y Schlimme, D.V. 1987. "Solute and enzyme recoveries in apple juice clarification using ultrafiltration", *J. Food Sci.*, 52: 732.
  51. Underkofler, L.A. 1972. "Enzymes", en *Handbook of Food Additives*. Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
  52. Va'Mos-Vigyazo, L. 1981. "Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables", *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 15: 49.
  53. Wang, G.I.J. y Fung, D.Y.C. 1986. "Feasibility of using catalase activity as an index of microbial loads on chicken surfaces", *J. Food Sci.*, 51: 1442.
  54. Webb, F.C. 1964. *Biochemical Engineering*. Van Nostrand, Londres.
  55. Whitaker, J.R. 1972. *Principles of Enzymology for the Food Sciences*. Marcel Dekker, Nueva York.
  56. Williams, D.C., Lim, M.H., Chen, A.O., Pangborn, R.M. y Whitaker, J.R. 1986. "Blanching of vegetables for freezing-which indicator enzyme to choose", *Food Technol.*, 40: 130.
  57. Zeece, M.G., Karoh, K., Robson, R.M. y Parrish, F.C., Jr. 1986. "Effect of cathepsin D on bovine myofibrils under different conditions of pH and temperature", *J. Food Sci.*, 51: 769.

## 6 VITAMINAS

- 6.1 INTRODUCCIÓN, 329
- 6.2 CONTENIDO DE VITAMINAS DE LOS ALIMENTOS, 334
- 6.3 VITAMINAS LIPOSOLUBLES, 338
  - 6.3.1 *Vitamina A*, 338
  - 6.3.2 *Vitamina D*, 340
  - 6.3.3 *Vitamina E*, 342
  - 6.3.4 *Vitamina K*, 343
- 6.4 VITAMINAS HIDROSOLUBLES, 345
  - 6.4.1 *Tiamina*, 346
  - 6.4.2 *Riboflavina*, 348
  - 6.4.3 *Vitamina B<sub>6</sub>*, 351
  - 6.4.4 *Vitamina B<sub>12</sub>*, 352
  - 6.4.5 *Biotina*, 353
  - 6.4.6 *Ácido fólico*, 354
  - 6.4.7 *Niacina*, 355
  - 6.4.8 *Ácido pantoténico*, 356
  - 6.4.9 *Vitamina C*, 356
- 6.5 RESUMEN DE LA ESTABILIDAD DE LAS VITAMINAS, 361
- 6.6 MINERALES, 367
  - 6.6.1 *Calcio*, 370
  - 6.6.2 *Fósforo*, 372
  - 6.6.3 *Problemas de absorción de minerales*, 372
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 373

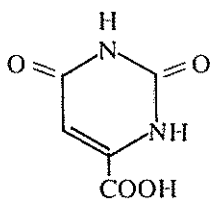


## 6 VITAMINAS

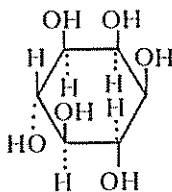
### 6.1-INTRODUCCIÓN

Las vitaminas pertenecen a uno de los grupos constituyentes de los alimentos que provocan más controversias, debido en gran medida al desconocimiento de su función. Las vitaminas empezaron a adquirir importancia cuando se observó que la carencia de estas sustancias en la dieta provocaba cuadros clínicos dramáticos. Aunque ya los antiguos egipcios y los romanos describieron el raquitismo, no fue sino hasta el periodo 1912-1948 cuando se descubrieron los factores cuya ausencia provocaba los grandes males ya conocidos por la humanidad. En 1912 Casimiro Funk aisló una fracción del arroz que curaba el beriberi y debido a que ésta tenía propiedades de amina, la llamó *vitamine* (del inglés *vital amine*), que significa amina vital o indispensable para la vida. Posteriormente se encontró que no todos estos compuestos eran aminas, y en lugar de *vitamine* se le designó con el nombre de *vitamin*.

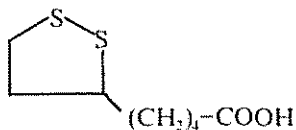
Bajo esta designación se agrupan trece compuestos que tienen estructuras químicas



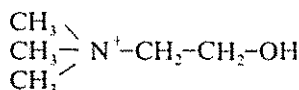
ác. orótico



inositol



ác. lipoico



colina

CUADRO 6.1 Vitaminas y sus formas coenzimáticas

Tipo	Coenzima o forma activa	Función promovida
<b>Hidrosolubles</b>		
Tiamina	Pirofosfato de tiamina	Transferencia de grupo aldehído
Riboflavina	Flavin-mononucleótido (FMN)	Transferencia de átomo de hidrógeno (electrón)
	Flavin-adenina-dinucleótido (FAD)	Transferencia de átomo de hidrógeno (electrón)
Ác. nicotínico	Dinucleótido de nicotinamida y de adenina (NAD)	Transferencia de átomo de hidrógeno (electrón)
	Dinucleótido de nicotinamida y de fosfato de adenina (NADP)	Transferencia de átomo de hidrógeno (electrón)
Ác. pantoténico	Coenzima A	Transferencia de grupo acilo
Piridoxina	Fosfato de piridoxal	Transferencia de grupo amino
Biotina	Biocitina	Transferencia de carboxilo
Ác. fólico	Ác. tetrahidrofólico	Transferencia de grupo monocarbonado
Vitamina B <sub>12</sub>	Coenzima B <sub>12</sub>	Desplazamiento 1.2 de átomos de hidrógeno
Ác. ascórbico	—	Cofactor de hidroxilación
<b>Liposolubles</b>		
Vitamina A	11- <i>cis</i> -Retinal	Ciclo visual
Vitamina D	1,25-Dihidroxicolecalciferol	Metabolismo del calcio y del fósforo
Vitamina E	—	Antioxidante
Vitamina K	—	Biosíntesis de protrombina

orgánicas muy disímolas (véase el cuadro 6.1); ocasionalmente, algunos investigadores incluyen en esta lista otras sustancias como el ácido orótico (vitamina B<sub>13</sub>), el inositol, el ácido lipoico, la rutina (vitamina P), la colina, la xantopterin (vitamina B<sub>14</sub>), el ácido pangámico (vitamina B<sub>15</sub>) y la carnitina (vitamina T), pero que en general no han sido aceptadas como tal.

No fue sino hasta los inicios de la década de los veinte cuando se propone utilizar una nomenclatura a base de las letras del alfabeto, A, B, C, D, etc.; sin embargo, posteriormente se encontró que la B era en realidad un grupo de sustancias y se identificaron como B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, etc.; a otras vitaminas, como el ácido pantoténico y la niacina, nunca se les asignó una letra.

Las trece vitaminas cumplen funciones catalíticas en concentraciones muy bajas ya que, comparadas con las proteínas, los hidratos de carbono y los lípidos en su conjunto, sólo representan de 0.015 a 0.02% de la dieta de un individuo. No producen energía ni son parte de la estructura, pero actúan en el control y la catálisis de diversas reacciones propias del anabolismo y del catabolismo. Cabe indicar que esta actividad biológica no es exclusiva de un solo compuesto ya que en varios casos hay más de una sustancia que cumple la misma función en el hombre; por ejemplo, en la vitamina B<sub>6</sub> existen tres (piridoxina, piridoxal y piridoxamina), dos en la niacina (ácido nicotínico y nicotinamida), dos en la D (ergocalciferol y colecalciferol), dos en la C (ácido ascórbico y ácido dehidroascórbico), etc.; a estos compuestos que tienen la misma acción biológica se les llama vitámeros.

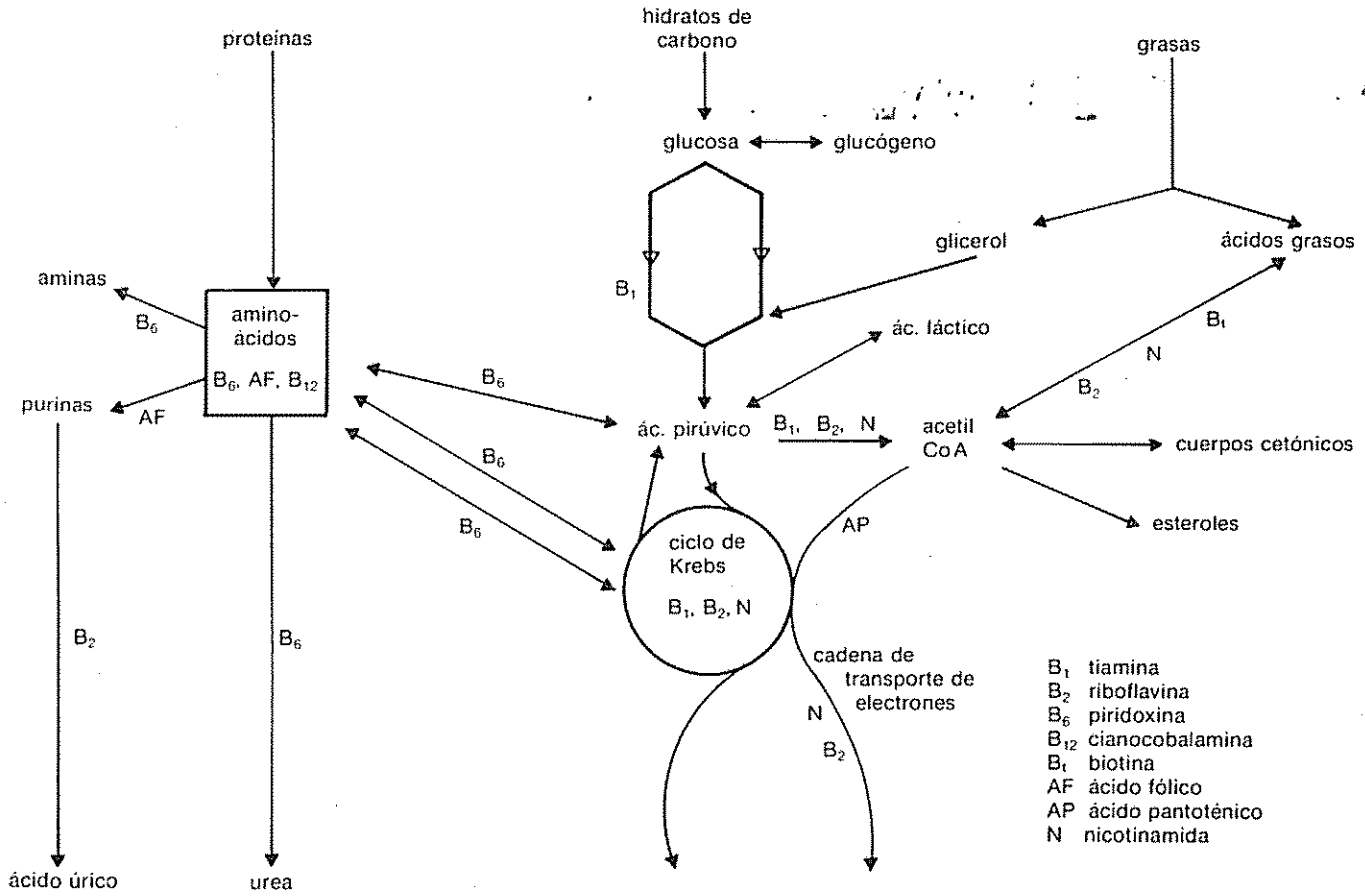
Las vitaminas se encuentran en muchos alimentos en una forma química que no

necesariamente corresponde a la que tiene la actividad biológica, por lo que el organismo humano requiere convertirla a su estado activo a través de diversas reacciones (véase el cuadro 6.2).

CUADRO 6.2 *Vitaminas, vitámeros y formas funcionalmente activas*

<i>Vitamina</i>	<i>Vitámeros principales</i>	<i>Forma activa</i>
A	Retinol (vit. A <sub>1</sub> ) Deshidrorretinol (vit. A <sub>2</sub> ) Retinal Ác. retinoico Precursores: cerca de 15 carotenos	Probablemente el retinal
D	Ergocalciferol (D <sub>2</sub> ) Colecalciferol (D <sub>3</sub> )	1-25 dihidroxi-colecalciferol
E	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ y $\delta$ Tocolos $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ y $\delta$ Tocotrienoles	—
K	Filoquinona (K <sub>1</sub> ) Menaquinonas (K <sub>2</sub> ) Menadióna (K <sub>3</sub> )	—
B <sub>1</sub>	Tiamina	Pirofosfato de tiamina
B <sub>2</sub>	Riboflavina	Mononucleótido de flavina (FMN) y dinucleótido de flavina y adenina (FAD)
Niacina	Ácido nicotínico Nicotinamida	Dinucleótido de niacina y adenina (NAD y NADP)
B <sub>6</sub>	Piridoxina Piridoxal Piridoxamina	Fosfato de Piridoxal
Ácido pantoténico	Ácido pantoténico	Es parte de la coenzima A
Biotina	Biotina Destiotiotina Oxibiotina	Unida a carboxilasas
Folacina o ácido fólico	Ácido fólico (con un número diferente de ácidos glutámicos)	Ácido tetrahidrofólico
B <sub>12</sub>	Cianocobalamina Hidroxicobalamina Nítritocobalamina	5 desoxiadenosil cobalamina
C	Ácido ascórbico Ácido deshidro-ascórbico	—

Todavía no se conoce perfectamente la función que desempeñan todas ellas en el hombre, pero se sabe que las del grupo B participan en ciertos sistemas enzimáticos muy



Intervención de las vitaminas en el metabolismo de proteínas, hidratos de carbono y grasas.<sup>36</sup>



específicos del metabolismo. Su importancia se ha demostrado en muchas ocasiones y se sabe que su carencia produce malestares o enfermedades aunque se consuma una dieta rica en los demás nutrimentos. No se conoce aún el número de reacciones que tienen lugar en el cuerpo humano, pero se supone que para que su funcionamiento sea adecuado deben efectuarse más de 200 000 transformaciones enzimáticas; para lograr esto se requiere de las correspondientes enzimas con sus respectivos cofactores. Las vitaminas funcionan como coenzimas o cofactores, y se les llama indispensables puesto que el organismo, al no sintetizarlas todas en cantidades suficientes requiere ingerirlas en la dieta diaria.

En este sentido cabe mencionar que la microflora intestinal del hombre y la de muchos animales es capaz de sintetizar algunas vitaminas; estos microorganismos constituidos por varias decenas de especies viven simbióticamente y producen cantidades considerables de biotina, ácido pantoténico, cobalamina y vitamina K<sub>2</sub>, en menor proporción, tiamina, niacina, ácido fólico, vitamina B<sub>6</sub> y riboflavina. Parte de estas vitaminas es absorbida directamente a través de la pared del tracto gastrointestinal para que el individuo la aproveche. Por esta razón, son pocos los casos de deficiencia vitamínica, principalmente de las cuatro primeras. Cuando los enfermos se sujetan a tratamientos a base de antibióticos destruyen su propia microflora, lo que trae consigo una reducción en la síntesis de estos nutrimentos en el intestino. Otras vitaminas, como la D, se sintetizan por medio de reacciones fotoquímicas que suceden cuando la piel se expone a los rayos solares.

Los requerimientos de vitaminas del hombre son mínimos, por lo que a estas sustancias se les considera como micronutrimentos, es decir, que se necesita menos de un gramo al día; según de la que se trate, las necesidades varían en un intervalo de 1 a 60 mg por día (véase el cuadro 6.3). Al analizar las recomendaciones para su ingestión y la concentración de éstas en los alimentos, se deduce que para satisfacer dichos requerimientos es suficiente una dieta rica y balanceada. Por esta razón, las modas consumistas de altas cantidades de vitaminas no tienen una base científica que las sustenten.

De hecho, si se consumen en exceso durante periodos largos pueden causar serios problemas de salud; esta situación sólo se llega a presentar cuando se ingieren preparacio-

CUADRO 6.3 Recomendaciones diarias de vitaminas para adultos<sup>a, b</sup>

Vitamina	Recomendación
A	1000 mcg Eq
D <sup>b</sup>	—
E	12 a 15 mg
K <sup>b</sup>	—
Tiamina	1.0 a 1.4 mg
Riboflavina	1.2 a 1.7 mg
Niacina	16 a 22 mg Eq
B <sub>6</sub>	2 mg
Ácido pantoténico <sup>b</sup>	5 a 10 mg
Biotina <sup>b</sup>	100 a 300 mcg
Ácido fólico	400 mcg
B <sub>12</sub>	3 mcg
C	50 mg

a. No incluye mujeres embarazadas ni lactantes.

b. No se dan para vitamina D en adultos ni para vitamina K, el ácido pantoténico y la biotina. Las cifras para la biotina y el ácido pantoténico son la ingestión aproximada en personas sanas.

CUADRO 6.4 Síndrome carencial o principales signos de deficiencia de las vitaminas<sup>2</sup>

Vitamina	Manifestaciones
A	Nictalopia, gerosis y xeroftalmía
D	Raquitismo, osteomalacia
E	Anemia hemolítica en prematuros
K	Coagulación retardada
Tiamina	Beriberi, neuropatía en alcohólicos
Riboflavina	Arriboflavinosis: queilitis, queilosis y glositis.
Niacina	Pelagra: dermatitis, diarrea y demencia
B <sub>6</sub>	Dermatitis seborreica, glositis
Ácido pantoténico	—
Biotina	—
Ácido fólico	Anemia megaloblástica.
B <sub>12</sub>	Anemia perniciosa.
C	Escorbuto.

nes farmacéuticas concentradas, ya que las vitaminas que contienen los alimentos no ocasionan daños pues están en concentraciones bajas, adecuadas para el organismo humano.

Por otra parte, la deficiencia de ellas en la dieta del hombre causa una serie de problemas que se manifiestan mediante diferentes síndromes, como lo muestra el cuadro 6.4 en el que se resumen los signos más relevantes.

La disponibilidad comercial de las vitaminas sintetizadas químicamente o por métodos biológicos hace que la industria alimentaria las pueda emplear en una forma muy variada; se utilizan para fortificar algunos productos de consumo cotidiano y también como antioxidantes y hasta como colorantes. De todos, el aspecto más importante por considerar es el empleo de las vitaminas como nutrientes en los productos alimenticios, sobre todo en aquellos que por razones de procesamiento las han perdido. El técnico puede contribuir considerablemente a mejorar el bienestar y la salud del público consumidor al manejar los productos de tal manera que la destrucción de nutrientes sea mínima o añadir éstos cuando así se requiera.

Las vitaminas no pertenecen a un grupo específico de compuestos y tienen estructuras químicas diferentes entre sí; debido a esto no se han podido clasificar con base en su estructura, sino más bien por su solubilidad: así tenemos las vitaminas liposolubles y las hidrosolubles.

## 6.2 CONTENIDO DE VITAMINAS DE LOS ALIMENTOS

Al revisar la literatura sobre el contenido vitamínico de los alimentos se encuentra que existen grandes variaciones, algunas muy importantes, en las diferentes fuentes de información; éstas se acentúan aún más cuando se trata de productos procesados, es decir, que se han sometido a alguna transformación que provoca modificaciones en sus constituyentes. En general, los vegetales contienen una mayor proporción de vitaminas hidrosolubles que de liposolubles, situación que se invierte en los alimentos de origen animal; sin embargo, hay varias excepciones, como es el caso de las espinacas y de las coles, ricas en vitamina K, o de las oleaginosas que tienen un porcentaje elevado de vitamina E.

La concentración de nutrientes en los vegetales está en función de los aspectos genéticos, las prácticas culturales, la radiación solar, la disponibilidad de agua, la época del

año, la fertilización, la topografía, etc.; esto causa que la composición de una misma variedad de planta cambie según la región del mundo donde se cultive, por lo que no se puede usar una tabla de composición genérica en todos los países.

Por ejemplo, la intensidad luminosa es determinante en los vegetales de hoja, especialmente en la cantidad de ácido ascórbico y de tiamina; la temperatura influye en los carotenos, y la óptima para la síntesis de vitaminas no necesariamente coincide con la temperatura de más rápido crecimiento de la planta; así, como estos, hay otros factores que influyen igualmente.

Además de lo anterior también determinan la composición final del alimento la madurez y los procesos industriales de transformación a que se somete para su comercialización, la manera de almacenarlo y la preparación en el hogar.

Algunas frutas, como las fresas, sintetizan el ácido ascórbico paralelamente a los pigmentos, pero éste disminuye después de la recolección; en el caso de las ciruelas, la situación es al revés puesto que este contenido se incrementa después a la cosecha. La cantidad de tiamina de la manzana está en relación con su estado fisiológico. Conviene añadir que incluso dentro de un mismo fruto, la distribución de vitaminas no es homogénea; en algunos, como el durazno, se observa un incremento del hueso hacia la cáscara; esto se observa también en muchos otros productos, como la manzana, que concentra hasta 80% de ácido ascórbico en la cáscara, o la zanahoria que es abundante en niacina en su parte más externa. Sin embargo, en la piña se acumula la vitamina C del fruto en el corazón o centro.

En los cítricos, como la naranja o el limón, de 60 a 70% del ácido ascórbico está presente en el albedo y en el flavedo, partes de la corteza que el hombre no consume; lo mismo sucede con otros cultivos; el contenido vitamínico de estos frutos varía de acuerdo con su localización en el árbol: los más externos contienen mayor proporción que los internos.

Por su parte, la germinación de algunas semillas propicia la síntesis de vitaminas, como es el caso de la soya y de los chícharos, que incrementan considerablemente su concentración de ácido ascórbico, riboflavina, niacina, colina y biotina. La distribución de estos nutrimentos en los cereales (arroz, trigo, centeno, avena, etc.) es muy heterogénea; generalmente se encuentra concentrada en la cascarilla que los cubre; por esta razón, la cantidad de vitaminas que presente el grano estará de acuerdo con la eficiencia de la molienda y de la extracción. En el caso del arroz, la molienda provoca un desperdicio de salvado, de germen y de cascarilla que hace que se pierda un porcentaje elevado (véase el cuadro 6.5); el arroz pulido, sin cascarilla, contiene una proporción menor de vitaminas que el grano entero.

Para mejorar la calidad nutritiva del arroz, actualmente en algunos países se emplea el proceso llamado "sancochado" que consiste en las siguientes etapas: a) maceración del

CUADRO 6.5 Pérdida de nutrimentos en el descascarillado del arroz

	Porcentaje de pérdidas
Riboflavina	45
Tiamina	75
Niacina	60
Hierro	75
Fosforo	50

CUADRO 6.6 Pérdida de algunos nutrientes en la molienda del grano de trigo<sup>37</sup>

Constituyente	Porcentaje de pérdidas
Potasio	77
Fósforo	70
Hierro	75
Piridoxina	80
Biotina	75
Niacina	75
Riboflavina	67
Magnesio	85

grano entero en agua caliente; b) cocción a vapor para gelatinizar el almidón; c) secado, y d) molienda habitual. Con esto se favorece la difusión de los componentes hidrosolubles de las capas externas hacia el interior del endospermo, de tal manera que estos nutrimentos quedan retenidos en el grano molido. Si comparamos los contenidos vitamínicos, en mg/kg, del arroz producido por molienda tradicional y por sancochado veremos que son, respectivamente: tiamina, 0.65-1.35; riboflavina, 0.26-0.46; niacina, 18-47; vitamina E, 0.5-8.2.

En la molienda del trigo se presenta una situación similar ya que muchas de sus vitaminas se van en los subproductos no utilizados en la industria de alimentos para humanos; a medida que aumenta el grado de extracción, disminuye la cantidad de nutrimentos retenidos; en el cuadro 6.6 se muestran algunas de estas pérdidas causadas en una molienda comercial.

En el caso de las carnes también hay variaciones en la cantidad de nutrimentos; en el hígado se concentran las vitaminas liposolubles, mientras que en el músculo sólo una pequeña cantidad de algunas hidrosolubles; la edad y la alimentación de los animales, entre otras cosas, influye directamente en la composición de la carne. La leche recién ordeñada presenta más de 20 mg de vitamina C por litro; sin embargo, al someterla a las distintas etapas que requiere su comercialización, ésta se degrada oxidativamente, de tal suerte que cuando el producto llega al consumidor su contenido es prácticamente cero.

Además de todos los aspectos mencionados, también influyen en estos nutrimentos algunas reacciones químicas de deterioro causadas por condiciones como el pH, o por compuestos propios del alimento, que intencionalmente se usan como aditivos; por ejemplo, los valores de pH muy ácidos o muy alcalinos, los nitritos, los sulfitos, los óxidos de etileno y de propileno, los peróxidos, etc., influyen definitivamente en la estabilidad de las diversas vitaminas. Muchas de ellas son más sensibles al oxígeno del aire, y otras a las radiaciones electromagnéticas que causan pérdidas considerables durante la manipulación de los alimentos.

También hay que considerar que el propio consumidor induce la destrucción de estos nutrimentos en el hogar; de hecho, en ocasiones estos daños son mayores que los que se inducen en la industria.

Por otra parte, algunos de estos compuestos se encuentran en una forma química que no es aprovechada biológicamente por el organismo humano; es decir, a pesar de que los análisis cualitativos y cuantitativos demuestren su presencia, esto no es indicación de que el individuo obtenga un beneficio nutricional con su ingestión.

Por estas razones, los análisis cuantitativos de las vitaminas pueden variar considerablemente de acuerdo con la muestra que se tome, el estado fisiológico de la misma, los

CUADRO 6.7 Contenido vitamínico de algunos alimentos

	Biotina µg/100 g	Ácido pantoténico mg/100 g	Piridoxina mg/100 g	Vit. B <sub>12</sub> µg/100 g
Carne de res	2.6-3.4	0.3	0.08-0.3	2.0-3.0
Carne de puerco	5.0	0.5	0.08-0.3	—
Carne de pollo	10.0	0.8	0.08-0.3	—
Pescado	0.1-3.0	0.2-1.0	0.45	5.0-14.0
Leche	2.0-5.0	0.4	0.03-0.3	0.3-0.6
Queso	1.8	0.15	0.04-0.8	0.2-2.0
Huevo (cada uno)	12.0	1.08	0.25	0.4
Harina de trigo entera	7.0-12.0	0.5	0.4-0.7	—
80% extracción	1.4-3.0	0.23	0.1-0.3	—
Arroz pulido	4.0-6.0	—	—	—
Manzana	0.9	—	—	—
Jugo de naranja	0.5-1.5	0.16	0.05	—
Frijol	—	0.14	0.10	—
Chícharo	—	0.34	0.16	—
Papa	—	0.60	0.14-0.23	—

CUADRO 6.8 Composición de vitaminas y minerales de alimentos  
(Base: 100 g de parte comestible)

	Calcio (mg)	Hierro (mg)	Vitamina A (UI)	Tiamina (mg)	Riboflavina (mg)	Niacina (mg)	Vitamina C (mg)
<b>Frutas:</b>							
Durazno	9.0	0.5	1 330	0.02	0.05	1.0	7.0
Manzana	7.0	0.3	90	0.03	0.02	0.1	4.0
Fresa	21.0	1.0	60	0.03	0.07	0.6	60.0
Piña	17.0	0.5	70	0.09	0.03	0.2	17.0
Naranja	41.0	0.4	200	0.10	0.04	0.4	50.0
<b>Hortalizas</b>							
Chícharo	62.0	0.7	680	0.28	0.12	—	21.0
Cebolla	27.0	0.5	40	0.03	0.04	0.2	10.0
Espinaca	93.0	3.1	8 100	0.10	0.20	0.6	51.0
Zanahoria	37.0	0.7	11 000	0.06	0.05	0.6	8.0
Tomate	13.0	0.5	900	0.06	0.04	0.7	23.0
<b>Cereales</b>							
Arroz	24.0	0.8	0	0.07	0.03	1.6	0
Trigo	36.0	3.1	0	0.57	0.12	4.3	0
Maíz	22.0	2.1	490	0.37	0.12	2.2	0
Sorgo	28.0	4.4	0	0.38	0.15	3.9	0
Centeno	38.0	3.7	0	0.43	0.22	1.6	0
<b>Carnes</b>							
Hígado vacuno	8.0	6.5	43 900	0.25	3.26	13.6	31
Hígado porcino	10.0	19.2	10 900	0.30	3.03	16.4	23
Carne de vacuno	11.0	2.8	40	0.10	0.15	4.5	—
Carne de porcino	5.0	1.4	30	0.44	0.10	2.4	—

procesos a los que ha sido sometida, y muchos otros factores; esto dificulta conocer el contenido real de un alimento y la aportación de nutrimentos a un individuo, aun conociendo su dieta.

En los cuadros 6.7 y 6.8 se muestran las composiciones vitamínicas y de minerales de algunos alimentos.

### 6.3 VITAMINAS LIPOSOLUBLES

Las vitaminas de este grupo (A, D, E y K) están químicamente constituidas por la condensación de moléculas de isopreno, es decir, tienen características terpénicas. Sus estructuras contienen enlaces dobles que las hacen sensibles a las reacciones de oxidación mediante mecanismos semejantes a los descritos para la autooxidación de ácidos grasos insaturados (véase el capítulo 4); en este sentido las vitaminas A y E son las más propensas al deterioro oxidativo. Son solubles en disolventes orgánicos y en aceites, pero insolubles en agua; sin embargo, comercialmente existen preparaciones de vitaminas liposolubles micròencapsuladas en gomas u otros polímeros hidrófilos, que las hacen estables en soluciones acuosas.

El hombre, al igual que otros mamíferos, las retiene en el tejido adiposo, principalmente del hígado, por lo que una persona bien alimentada puede sobrevivir durante varias semanas sin necesidad de consumirlas; por lo contrario, las hidrosolubles, deben ingerirse de manera sistemática, ya que no se almacenan fácilmente y se pueden presentar problemas cuando hay deficiencia.

Su función biológica no está muy clara y se conoce menos que la de las vitaminas hidrosolubles; hasta ahora no se ha observado que tengan acción como coenzima en alguna reacción específica. Sin embargo, si se conocen las enfermedades y los problemas que puede ocasionar su ausencia en la dieta; en este sentido, de las cuatro, las actividades biológicas que mejor se conocen son las de la A y la D.

#### 6.3.1 VITAMINA A

La vitamina A, al igual que otras liposolubles tiene una estructura isoprenoide a base de la unión de cuatro unidades del monómero isopreno. Se encuentra fundamentalmente en el reino animal y puede presentarse en las formas de alcohol o retinol, de aldehído o retinal y de ácido, ácido retinoico, o esterificada con algunos ácidos grasos. En los vegetales no existe como tal, pero sí como sus precursores llamados provitaminas, principalmente el  $\beta$ -caroteno y algunos otros que se indican en el cuadro 6.9.

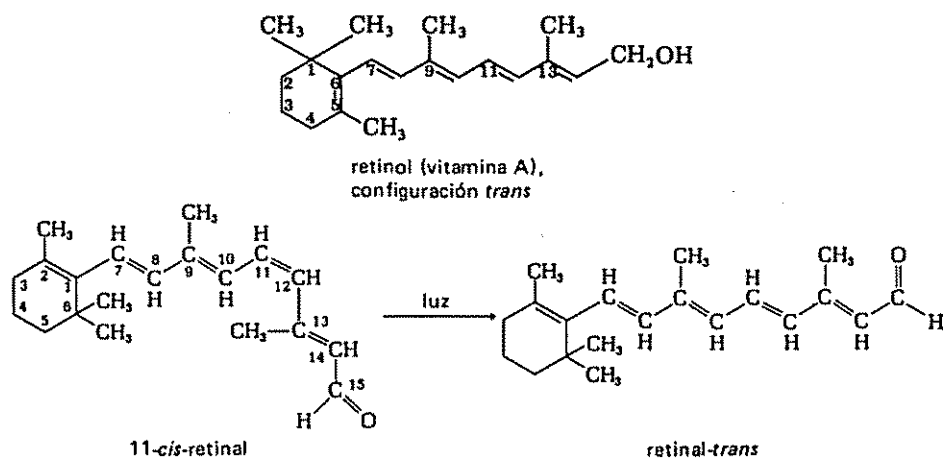
La conversión del  $\beta$ -caroteno en vitamina A sucede primero por una reacción de oxidación que lo transforma en retinal, éste, a su vez, por efecto de una reducción, se vuelve retinol que, finalmente, es almacenado en el hígado como palmitato.

CUADRO 6.9 Actividad de provitamina A de algunos carotenoides

	$\mu\text{g}$ correspondientes a 1 UI de vitamina A
$\beta$ -Caroteno	0.60
$\beta$ -Apo-8'-carotenal	0.83
Criptoxantina	1.05
$\alpha$ -Caroteno	1.13
$\gamma$ -Caroteno	1.43

Su unidad internacional equivale a 0.344  $\mu\text{g}$  de acetato de *trans*-retinol y para el adulto se recomienda un consumo de 3 000 a 5 000 UI diarias. El hígado es la fuente principal de esta vitamina; por ejemplo, el de res contiene aproximadamente 40 000 UI por cada 100 g; en cambio el músculo o la carne del mismo animal contiene tan sólo 70 UI. Se encuentra, entre otros productos, en la leche (150 UI/100 ml) y el huevo (1100 UI/100 g).

La vitamina A presenta su máxima actividad biológica cuando todas sus insaturaciones se encuentran en configuración *trans*.



Aunque no se conoce perfectamente su función; la deficiencia de esta vitamina en el hombre inhibe el crecimiento, produce el endurecimiento del epitelio en varias partes del cuerpo, principalmente en los sistemas respiratorio, visual, reproductivo y urinario, y afecta las estructuras ósea y dental.

Su acción biológica más conocida es cuando interviene como aldehído en la síntesis del pigmento visual llamado rodopsina (11-*cis*-retinal-opsina) que es indispensable para llevar adecuadamente a cabo el proceso visual; el 11-*cis*-retinal se combina con la proteína opsina por medio del grupo amino  $\epsilon$  de la lisina para integrar la rodopsina, la cual sufre una isomerización *cis-trans* por la acción de la luz, al tiempo que se rompe la opsina y el *trans*-retinal. Finalmente éste se transforma en el 11-*cis*-retinal por la acción de una isomerización, haciendo un proceso cíclico (Fig. 6.1). Por esta razón, la deficiencia de este compuesto causa xeroftalmía en los niños y ceguera nocturna en los adultos.

Hay que hacer notar que un consumo excesivo de esta vitamina proveniente de preparaciones farmacéuticas puede ocasionar una intoxicación, lo cual no sucede con la ingestión de alimentos ya que éstos contienen la vitamina en concentraciones adecuadas. Se considera que el consumo diario de 18 000 a 20 000 unidades internacionales durante uno o dos meses es suficiente para ocasionar toxicidad.<sup>10</sup>

En cuanto a su estabilidad, la vitamina A, así como sus precursores, es un hidrocarburo insaturado y por lo tanto, sensible a la oxidación, especialmente a temperaturas elevadas; este proceso se acelera considerablemente en presencia de catalizadores, como enzimas y metales de transición, con las radiaciones electromagnéticas y en sistemas con una actividad acuosa baja; es decir, se ve afectada por los mismos factores que ocasionan la degradación de las grasas insaturadas en el mecanismo de autooxidación.

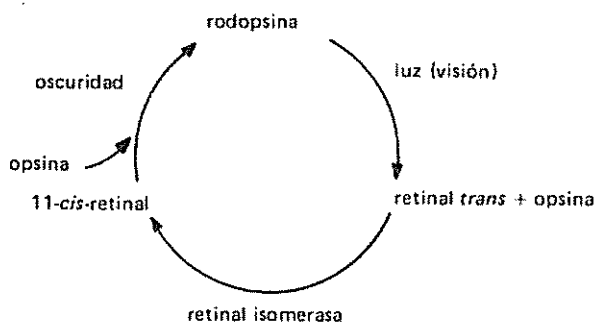


Figura 6.1 Acción biológica de la vitamina A. Ciclo de producción de la rodopsina.

Al oxidarse la vitamina A se llegan a formar hidroperóxidos en una secuencia de reacciones por radicales en las que incluso se deterioran otras moléculas insaturadas. Por esta razón, la adición de antioxidantes como butilhidroxi-anisol y butilhidroxi-tolueno, galatos, vitamina E, etc., estabiliza las preparaciones comerciales de vitamina A.

La destrucción térmica de esta vitamina del hígado de res sigue una cinética de primer orden aparente con una dependencia directa de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.<sup>58</sup>

También se puede perder cuando se isomeriza, ya que los isómeros *cis* no son tan activos como los *trans*.<sup>5</sup> La determinación química tradicional de la vitamina A no discrimina entre los isómeros y mide la cantidad total; sin embargo, existen sistemas de cromatografía líquida de alta presión que sí lo hacen.<sup>23</sup>

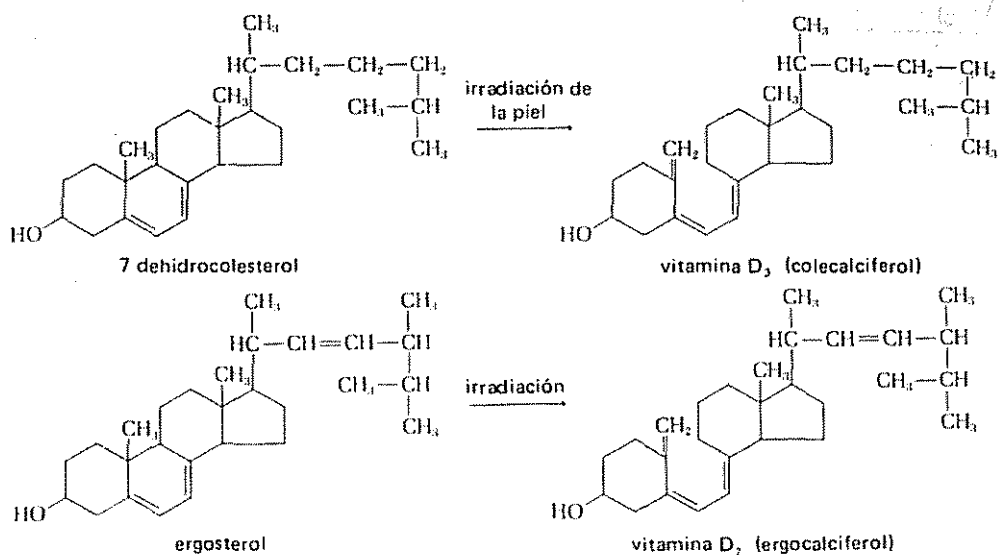
La isomerización de las dobles ligaduras provoca el fenómeno de cambios hipsocrómicos, es decir, cambios en la longitud de onda de máxima absorción.

El calentamiento de la vitamina A en ausencia de oxígeno (vg. en productos enlatados) induce estas transformaciones y dado que contiene cuatro dobles ligaduras, el número de posibles combinaciones isoméricas es grande; por ejemplo, 13-*cis*, 11-*cis*, 9-*cis*, 11,13-*cis-cis*- y 9,13-*cis-cis*-.<sup>54</sup> También se puede llevar a cabo la isomerización si se expone la vitamina a los ácidos fuertes o si se irradia con energía de diferentes longitudes de onda, sobre todo la cercana al ultravioleta. La luz fluorescente que se emplea en los comercios que venden alimentos también puede ser causa de la fotoisomerización de la vitamina A de la leche.<sup>13,51</sup>

### 6.3.2 VITAMINA D

Bajo este nombre se conocen aproximadamente 11 compuestos muy similares con estructura de esteroles, capaces de impedir los síntomas del raquitismo, y de los cuales el ergocalciferol (vitamina D<sub>2</sub>) y el colecalciferol (vitamina D<sub>3</sub>) son los más importantes; a su vez, estos dos compuestos tienen sus provitaminas o precursores en la naturaleza: ergosterol y 7-dehidrocolesterol, respectivamente; dichos precursores se transforman en la respectiva vitamina cuando se irradian con luz ultravioleta solar; el primero se localiza básicamente en las plantas, mientras que el segundo abunda en el tejido animal. La fotoconversión implica una ruptura del anillo β en el sistema esteroide, en la que se pierde el arreglo cíclico típico de los esteroides; durante este proceso se forma una serie de productos intermediarios como

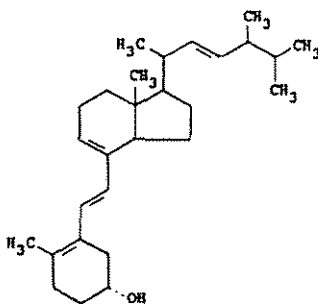




el lumisterol y el taquisterol; un tratamiento excesivo destruye la actividad biológica, y se generan, además, diferentes sustancias tóxicas.

La función de este compuesto, en forma de 1,25-dihidroxicolecalciferol, es ayudar en la absorción y en el transporte de calcio y fósforo a través de la pared intestinal, lo que es fundamental para la buena integración ósea; por tanto, su deficiencia puede provocar osteomielitis o una mala formación de los huesos. Como ocurre con las demás vitaminas liposolubles, la D abunda en el hígado (véase el cuadro 6.10). La unidad internacional equivale a 0.025  $\mu\text{g}$  de colecalférol.

Un excesivo consumo de vitamina D (hipervitaminosis) causa graves problemas pues se induce a una concentración del calcio en el plasma, lo que a su vez provoca la precipitación de fosfato de calcio en los órganos y tejidos que contienen mucoproteínas, como en las articulaciones, los riñones, el páncreas, las arterias, la córnea de los ojos y otros, situación que incluso llega a provocar la muerte del individuo. Mientras más rica sea la dieta en calcio, menos vitamina D se necesita para provocar esta calcinosis.<sup>8</sup>



taquisterol

CUADRO 6.10 Contenido de vitamina D<sub>3</sub> de algunos alimentos

	UI/100 g
Leche	2.0
Queso	10.0
Huevos	90.0
Mantequilla	40.0
Aceite de pescados	0-50 000

Las distintas formas comerciales de la vitamina D se han utilizado para enriquecer la leche, sobre todo en los países nórdicos en donde la intensidad de la radiación solar es escasa. El contenido de esta vitamina en la leche se puede aumentar ya sea alimentando a las vacas con dietas ricas en este nutrimento, por irradiación solar, o por una adición directa de concentrados vitamínicos.

Este compuesto resiste muy bien los diferentes tratamientos térmicos a los que se somete normalmente la mayoría de los alimentos; sin embargo, puede oxidarse en presencia de oxígeno y de luz; a pesar de esto, generalmente no existen problemas de deterioro en los productos que lo contienen.

### 6.3.3 VITAMINA E

Con este nombre se conocen varios compuestos de los tocoferoles y de los tocotrienoles y sus derivados; los más importantes son los  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ -tocoferol y el  $\alpha$ -tocotrienol, con actividades biológicas de 10:4:1:0.1:3, respectivamente. Por esto, de todos ellos, el  $\alpha$ -tocoferol (5,7,8-trimetiltocol) es el que más importancia tiene como nutrimento; las diferencias químicas entre ellos, que se muestran en la figura 6.2, se basan fundamentalmente en el número y la posición de los grupos metilo sustituyentes en el anillo de cromano.

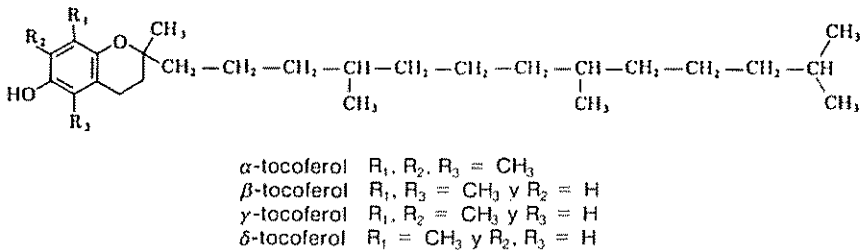


Figura 6.2 Fórmulas de los tocoferoles.

No se conoce bien su función biológica en el cuerpo humano, pero sí los problemas que ocasiona un consumo deficiente; debido a su estructura química actúa como antioxidante celular y reduce los niveles de peróxidos provenientes de la oxidación de los ácidos grasos insaturados linoleico y linoléico. De hecho, se recomienda una dieta rica en vitamina E cuando se consumen concentraciones elevadas de dichos ácidos. La deficiencia de vitamina E se manifiesta por degeneración tubular renal, pigmentación de los depósitos lipídicos, necrosis hepática y distrofia muscular; al actuar como antioxidante protege los eritrocitos

de la hemólisis y mantiene la actividad testicular. En los animales de laboratorio, como por ejemplo las ratas, se ha comprobado que previene un tipo de esterilidad que se manifiesta con abortos; basándose en estas investigaciones, algunas personas concluyeron que también favorece la reproducción en los humanos, aunque estas aseveraciones nunca han sido científicamente comprobadas. Por esta razón, a la vitamina E también se la conoce como el factor antiesterilidad.

CUADRO 6.11 Concentración de tocoferoles en el aceite de maíz<sup>37</sup>  
(mg/100 g)

Tocoferol	Aceite crudo	Aceite refinado
$\alpha$ -Tocoferol	27-32	2.3
$\alpha$ -Tocotrienol	10-16	—
$\gamma$ -Tocoferol	89-95	43.5
$\gamma$ -Tocotrienol	21-27	—
Total	149-168	45.8

Su acción antioxidante también se presenta en los lípidos en donde se encuentra naturalmente, pero debido a que tiene una baja actividad como tal, generalmente a los aceites comestibles de uso casero e industrial se les añade antioxidantes sintéticos, como butilhidroxi-anisol y butilhidroxi-tolueno.

Los aceites provenientes de las oleaginosas y de los cereales son ricos en tocoferoles y en tocotrienoles; por ejemplo, el  $\alpha$ -tocotrienol sólo se ha identificado en el de maíz. En el germen de trigo y en el de maíz se llega a concentrar hasta 85% de los tocoferoles de estos granos, por lo que la eliminación de esta fracción es una causa importante de pérdida vitamínica. Su análisis y cuantificación se pueden efectuar por métodos colorimétricos y cromatográficos; en los últimos años el que más ha destacado es el de cromatografía líquida de alta presión.<sup>53</sup>

En los distintos pasos que integran la refinación de los aceites, los tocoferoles sufren reacciones de deterioro, principalmente de oxidación, que reducen su concentración hasta un 70%, como lo muestra el cuadro 6.11. Al oxidarse la vitamina E se provocan generalmente reacciones típicas de autooxidación que ya fueron descritas en el capítulo 4, y que generan quinonas, sustancias dihidroxiladas y algunos polímeros.

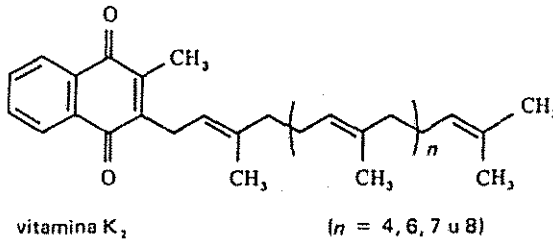
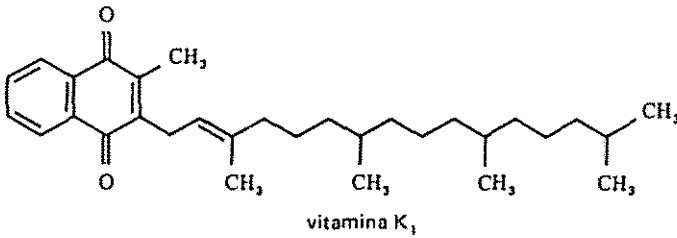
En sistemas modelo que simulan tocino, se ha encontrado que el *dl*- $\alpha$ -tocoferol reduce la formación de nitosaminas cuando se usan 120 ppm de nitrito de sodio; además, también se comprobó que al producir este efecto, el tocoferol no altera la actividad antibotulínica del NaNO<sub>2</sub>.

Comercialmente existen diversos derivados de la vitamina E que se emplean como nutrimento y como antioxidante, cada uno con una actividad biológica diferente. Su unidad internacional equivale a 1 mg de acetato de *dl*- $\alpha$ -tocoferilo, a 0.909 mg de *dl*- $\alpha$ -tocoferol o a 0.735 mg de acetato de *d*- $\alpha$ -tocoferilo; las otras formas químicas tienen una acción biológica menor: la UI es de 1.75 mg de *d*- $\beta$ -tocoferol o 7 mg de *d*- $\gamma$ -tocoferol.

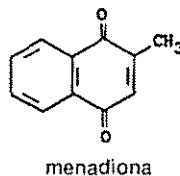
#### 6.3.4 VITAMINA K

En este término se incluye a cada uno de los compuestos derivados de la naftoquinona; son necesarios para que se produzca la coagulación de la sangre; y por esta razón, también

se la conoce como factor antihemorrágico; se ha visto que la ausencia de esta vitamina hace que el hígado no sintetice la protrombina, que es el principal precursor del agente coagulante trombina. Existen varios compuestos naturales con esta función biológica, aunque los principales son las vitaminas  $K_1$  (filoquinona, 2-metil-3-fitilnaftoquinona-1,4) y  $K_2$  (2-metil-3-difarsenil-naftoquinona-1,4); sin embargo, hay otros de origen sintético que son aún más potentes, como es la menadiona (2-metil-naftoquinona-1,4), que generalmente se usa como referencia para medir la actividad antihemorrágica de las vitaminas.



La vitamina  $K_1$  es un aceite amarillo, mientras que la  $K_2$  y la menadiona son sólidos cristalinos con puntos de fusión de 54.5 y 106°C, respectivamente. Son muy estables al calor, pero sensibles a los hidróxidos alcalinos y a la luz; normalmente existen pocas pérdidas de la vitamina durante los distintos tratamientos y procesos a los que se someten los alimentos. Además, la flora microbiana la sintetiza en el tracto gastrointestinal y parte



de ésta se absorbe. Todo esto hace que los requerimientos diarios del hombre, bien alimentado (menos de 1 mg por día) se puedan satisfacer sin ningún problema. (En el cuadro 6.12 se muestran los contenidos de ésta en algunos productos; abunda en el hígado, los huevos, la espinaca, los jitomates y otros.)

CUADRO 6.12. Contenido de vitamina K en algunos alimentos

	mg/100 g
Carne magra	0.1-0.2
Hígado de cerdo	0.4-0.8
Huevos (cada uno)	0.02
Leche de vaca	0.002
Leche humana	0.02
Papa	0.08
Espinaca	0.6
Col	0.4
Zanahoria	0.01
Chécharo	0.01-0.03
Jitomate	0.4

#### 6.4 VITAMINAS HIDROSOLUBLES

A diferencia de las vitaminas liposolubles, el hombre no tiene la capacidad de almacenar este grupo de nutrimentos, por lo que requiere de un suministro continuo mediante una dieta balanceada. Cuando se ingiere una excesiva cantidad de ellas sólo le aprovecha una fracción y la otra se elimina en la orina, y esto se debe tener en cuenta cuando se consumen megadosis, como ocurre con las preparaciones comerciales; éste es el caso de las soluciones inyectables de vitamina B<sub>12</sub> que contienen varios miligramos, mientras que los requerimientos diarios son muy bajos, como se puede ver en el cuadro 6.13; es decir, una sola ampollita es suficiente para cubrir las necesidades de un individuo durante muchos años.

Las vitaminas hidrosolubles están constituidas por la C y el complejo B que consta de tiamina (B<sub>1</sub>), riboflavina (B<sub>2</sub>), piridoxina (B<sub>6</sub>), cobalamina (B<sub>12</sub>), biotina, ácido fólico, niacina y ácido pantoténico. Excepto en el caso de la C, la función biológica como coenzima de las otras se conoce bien. Generalmente, muchas de las vitaminas B se encuentran juntas en los alimentos de origen vegetal; algunas de ellas se sintetizan en el tracto gastrointestinal y una fracción es absorbida y aprovechada. Su función biológica se resume en la página 332.

La mayoría de estas vitaminas, principalmente la C y la niacina, se encuentran en mayor concentración en la cáscara o en el tejido localizado inmediatamente debajo de la epidermis de distintos frutos (manzana, pera, papa, zanahoria, cebolla y jitomate). Es costumbre que para el consumo o el procesamiento se pelen estos alimentos y se elimine la cáscara, lo que ocasiona una pérdida de nutrimentos; es muy probable que los métodos industriales de pelado induzcan una fuerte destrucción de estas vitaminas.

Asimismo, cuando estos alimentos están en contacto con agua, por ejemplo en el lavado, el transporte y el escaldado, ocurre una extracción o lixiviación de las vitaminas; lo mismo ocurre durante el descongelamiento de productos como carnes y pescados en cuya agua de descongelamiento se arrastran estos nutrimentos. En general, la mayor pérdida de las vitaminas contenidas en los vegetales ocurre cuando se someten a tratamientos térmicos en presencia de agua, como el escaldado industrial o el cocimiento casero; la intensidad de este daño está en función de la temperatura, la cantidad de agua, el pH, el área expuesta del vegetal, la madurez, la disponibilidad de oxígeno, etc. La pérdida de vitaminas por lixiviación se ha estudiado y existen algunos modelos matemáticos para describirla.<sup>29</sup>

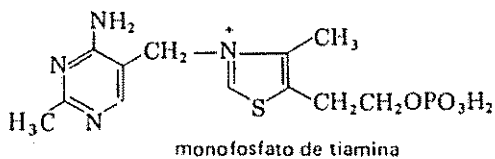
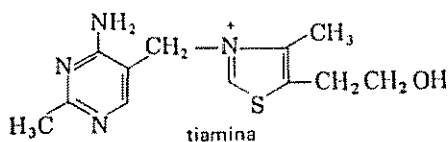
CUADRO 6.13 Recomendaciones para el consumo de algunas vitaminas?

Edades (meses y años cumplidos)	Tiamina (mg)	Riboflavina (mg)	Folatos (mg)	B <sub>12</sub> (mg)
<b>Niños</b>				
0-3 meses	0.06/kg	0.07/kg	40	0.3
4-11 meses	0.05/kg	0.06/kg	60	0.3
12-23 meses	0.6	0.8	100	0.9
2-3 años	0.6	0.8	100	0.9
4-6 años	0.8	0.9	100	1.5
7-10 años	1.1	1.3	100	1.5
<b>Adolescentes</b>				
<b>Masculino</b>				
11-13 años	1.3	1.6	100	2.0
14-18 años	1.5	1.8	200	2.0
<b>Femenino</b>				
11-18 años	1.2	1.4	200	2.0
<b>Hombres</b>				
18-34 años	1.4	1.7	200	2.0
35-54 años	1.3	1.5	200	2.0
55 y más años	1.1	1.4	200	2.0
<b>Mujeres</b>				
Embarazadas	0.2	0.3	400	3.0
Lactantes	0.5	0.7	300	2.5

## 6.4.1 TIAMINA

Esta vitamina, también llamada aneurina o factor antiberiberi, está constituida químicamente por un anillo de pirimidina sustituido, unido a otro de tiazol sustituido mediante un puente metilénico muy sensible a los ataques nucleófilos. El nitrógeno del tiazol es cuaternario y normalmente está ionizado en el pH de la mayoría de los alimentos; esto provoca que la tiamina actúe como una base fuerte.

Interviene como coenzima en diversas reacciones oxidativas de descarboxilación y del



metabolismo de hidratos de carbono, sobre todo en la utilización de la glucosa y en el ciclo de las pentosas; desarrolla su función biológica principalmente cuando tiene una estructura de pirofosfato de tiamina, conocido también con el nombre de cocarboxilasa. Su deficiencia en el hombre se manifiesta con pérdida de la memoria, dificultad para hablar e incapacidad para ciertos movimientos musculares, y en condiciones extremas puede causar la enfermedad llamada beriberi que trae consigo problemas gastrointestinales, cardiovasculares y del sistema nervioso. Este problema se observa en los países orientales donde su dieta se basa fundamentalmente en arroz pulido, es decir, arroz al que se le ha eliminado la cascarilla que contiene la mayor proporción de tiamina.

En muchos alimentos se encuentra naturalmente en forma libre, o como el derivado pirofosfato; abunda en las levaduras, en el pericarpio y en el germen de los cereales, en las nueces, el huevo, la leche, el hígado y el riñón. En forma comercial se puede obtener como clorhidrato o como mononitrato; ambos productos son solubles en agua y se usan para aumentar el nivel vitamínico de algunos alimentos; la recomendación para el hombre adulto es de 0.5 mg de tiamina por cada 1000 kcal consumidas.

Debido a su estructura química, la tiamina es, junto con el ácido ascórbico, una de las vitaminas más inestables; incluso se ha sugerido emplearla como índice de retención de nutrimentos, considerando que si no se destruye durante un determinado proceso, las otras vitaminas también se conservarán. Es hidrosoluble y, por lo tanto, se pierde por lixiviación en el agua de lavado, enjuague, etc., que está en contacto con los alimentos, o bien, en el agua de descongelamiento de productos cárnicos, etcétera.

Su estabilidad está en función de la forma química en que se encuentre, ya que cada una de ellas presenta diferente sensibilidad: como pirofosfato es más lábil que en estado libre; en este sentido también influye la presencia de polímeros, como hidratos de carbono o proteínas, que ejercen un efecto protector; por ejemplo, el almidón y la caseína evitan la rápida destrucción de esta vitamina, ya sea por calor o por agentes químicos.

Soporta los tratamientos térmicos de esterilización cuando se encuentra a pH de 3.5 o menor; sin embargo, a pH 4.5 o mayor, y más aún en la neutralidad o en la alcalinidad, se rompe la unión del carbono metilénico con el nitrógeno cuaternario del imidazol, y produce los dos anillos constituyentes (Fig. 6.3). El derivado pirimidínico es estable y no sufre reacciones secundarias, pero no sucede lo mismo con el derivado metil-tiazólico que se descompone y produce compuestos furánicos, tiopenos y anhídrido sulfuroso que imparten olores muy peculiares a los alimentos cocidos y que recuerdan los de los derivados cárnicos. De hecho, esta transformación se ha aprovechado para desarrollar algunos sabores a reacción a base de la degradación controlada de la tiamina. El efecto del pH en la estabilidad de esta vitamina se observa claramente en las curvas que aparecen en la figura 6.4; a pH > 5.0, la destrucción se acelera considerablemente.

El puente metilénico es sensible a los ataques nucleófilos de los sulfitos empleados en la conservación de los diversos productos deshidratados; la figura 6.5 muestra la baja retención de tiamina en los garbanzos enlatados y después de un tratamiento de remojo con una solución de bisulfito de sodio. Igualmente, los nitritos que se usan en la curación de los derivados cárnicos ejercen un efecto negativo en la vitamina.

En presencia de agentes fuertemente oxidantes, como los peróxidos, la tiamina se convierte en tiocromo que presenta propiedades fluorescentes; esta transformación se aprovecha para cuantificarla mediante diversos sistemas tradicionales o algunos más modernos como el de cromatografía líquida de alta presión.<sup>20</sup> La autooxidación de las grasas genera peróxidos que a su vez son capaces de destruir la vitamina. De manera similar, las reacciones de oscurecimiento no enzimático producen compuestos que llegan a interactuar con la tiamina.

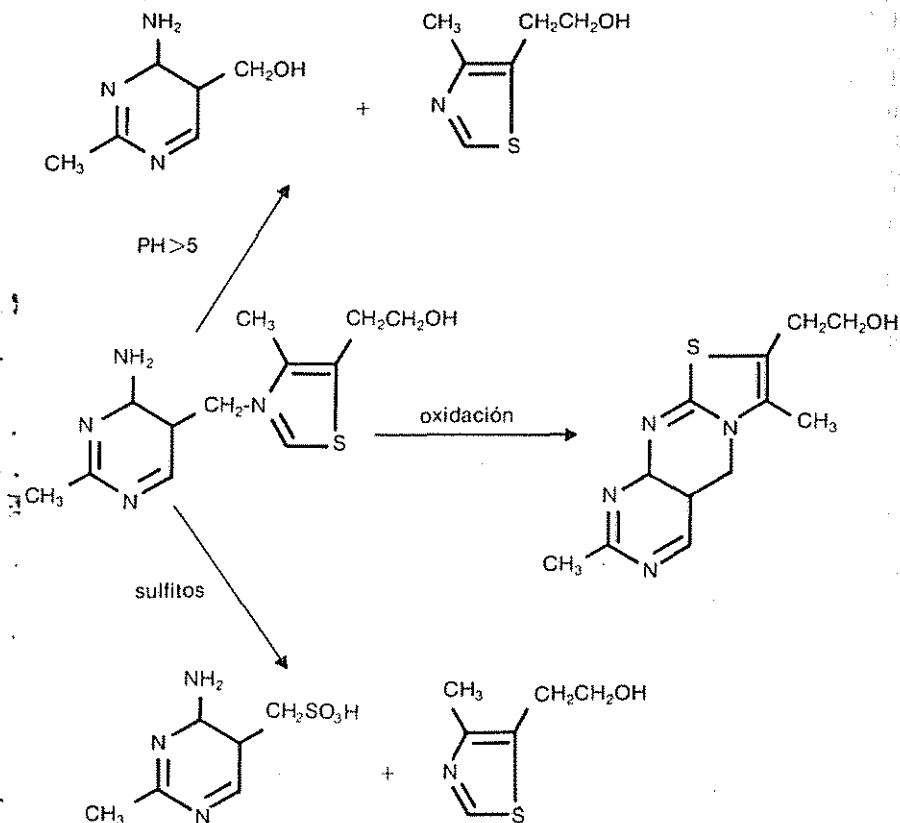


Figura 6.3 Mecanismos de destrucción de la tiamina.

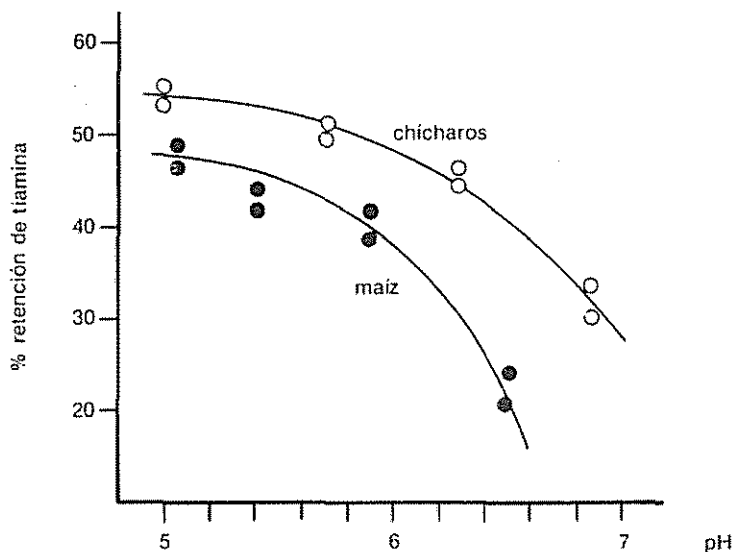
Algunos pescados contienen enzimas llamadas tiaminasas que hidrolizan la vitamina B<sub>1</sub>, por lo que al mezclarlos con cereales se puede perder la tiamina que éstos contienen.

Por otra parte, se ha visto que los flavonoides quercetina y dihidroquercetina, además de tener una cierta actividad antioxidante, también ejercen una acción antitiamínica; la oxidación de estos compuestos polifenólicos lleva consigo la producción del disulfuro de tiamina que carece de función biológica.<sup>60</sup>

#### 6.4.2 RIBOFLAVINA

La riboflavina, o vitamina B<sub>2</sub>, también llamada ovoflavina o lactoflavina porque se encuentra en el huevo y en la leche, respectivamente, está formada por un anillo heterocíclico de isoaloxazina combinado con una molécula del azúcar-alcohol ribitol, derivado de la ribosa. Normalmente se encuentra fosforilada integrando el dinucleótido de flavina y adenina (FAD), o como el mononucleótido de flavina (FMN); ambos funcionan como coenzimas del grupo de enzimas llamadas flavoproteínas que regulan los procesos de





**Figura 6.4** Efecto del pH en la retención de tiamina en purés de chícharos y de maíz tratados térmicamente.<sup>9</sup>

transferencia de hidrógenos en reacciones de oxidorreducción de aminoácidos y de otros compuestos (página 332). Su deficiencia produce queilosis, dermatitis seborreica, vascularización corneal, coloración anormal de la lengua, etc. Para el hombre adulto se recomienda una ingestión de 0.6 mg por cada 1 000 kcal consumidas.

La flora microbiana del intestino grueso del humano la sintetiza y un cierto porcentaje es absorbido y aprovechado; una pequeña fracción de la riboflavina se almacena en el hígado; sin embargo, es insuficiente para satisfacer las necesidades diarias del hombre por periodos largos.

En el cuadro 6.8, que muestra el contenido de vitaminas de diversos alimentos, se observa que el hígado es el más rico en riboflavina; la leche (0.16 mg/100 g) y el queso (0.45 mg/100 g) son también fuente importante de este compuesto.

En algunos países industrializados se añade riboflavina a ciertos alimentos deficientes en esta vitamina, tales como pastas y sopas, en una concentración que varía entre 3.8 y 4.9  $\mu\text{g/g}$  (Estados Unidos) o entre 6.5 y 19.5  $\mu\text{g/g}$  (Canadá).<sup>16</sup>

Su cuantificación puede llevarse a cabo por los métodos tradicionales microbiológicos o fluorométricos; recientemente han adquirido mucha importancia los sistemas de cromatografía líquida de alta presión.<sup>20, 59</sup>

Debido a su solubilidad, esta vitamina se puede perder en el agua de remojo o en la del lavado de las frutas y hortalizas, así como durante el cocimiento.<sup>1, 16, 55</sup> Su estabilidad a las altas temperaturas es muy buena en la mayoría de los alimentos ya que resiste temperaturas de esterilización a pH menores de 7, pero a medida que se acerca a la neutralidad, va volviéndose sensible, y en condiciones alcalinas es definitivamente muy termolábil.

En sistemas modelo de soluciones ácidas o neutras, la riboflavina pierde su cadena de ribitol y se transforma en lumicromo, sustancia que tiene fluorescencia azul, mientras que a pH alcalino se fotooxida a lumiflavina (Fig. 6.6); ambas flavinas carecen de actividad biológica.<sup>50</sup>

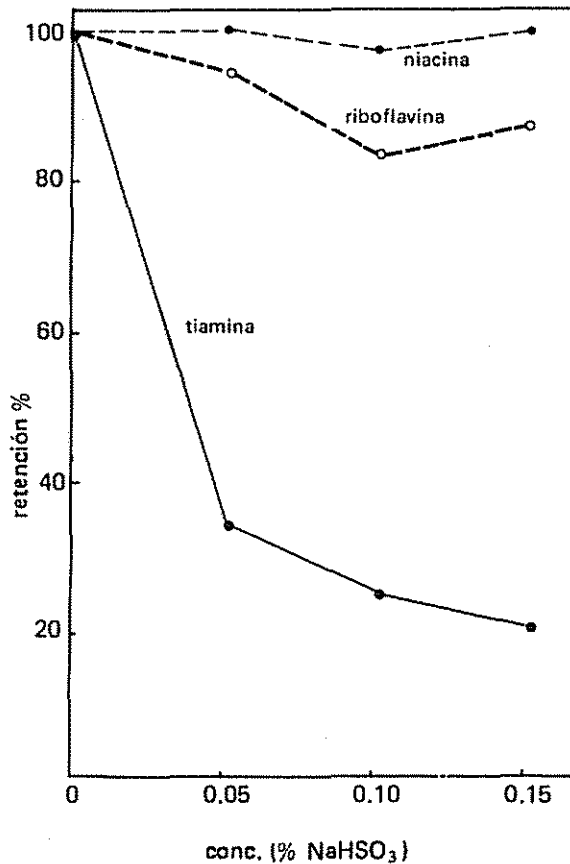


Figura 6.5 Efecto del remojo de garbanzos enlatados con una solución de NaHSO<sub>3</sub> sobre la retención de las vitaminas del complejo B.

Las longitudes de onda de 420 a 560 nm catalizan esta reacción fotoquímica, por lo que la luz fluorescente es menos dañina que la solar. En la leche (pH 6.7) sometida a la luz solar se ha observado la presencia tanto de lumicromo como de lumiflavina.

Por esta razón, el tipo de envase, sobre todo el de la leche, es muy importante para conservar esta vitamina; por ejemplo, las energías de activación para la destrucción de la riboflavina son de 8.0 y 41.2 kcal/mol para el vidrio transparente y el cartón, respectivamente.<sup>52</sup>

La velocidad de formación de la lumiflavina aumenta a medida que se incrementa la temperatura y el pH, pero depende además de la intensidad y la longitud de onda de la luz, así como de la superficie expuesta a la irradiación; la importancia de este compuesto se debe a su alto poder oxidante, ya que puede destruir vitaminas como la C y la A, y propiciar otras reacciones. Se ha visto, además, que al actuar sobre la metionina de las proteínas produce metional (CH<sub>3</sub>-SCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHO) y otros compuestos de peso molecular bajo responsables del sabor a "soleado" de la leche distribuida en botella de

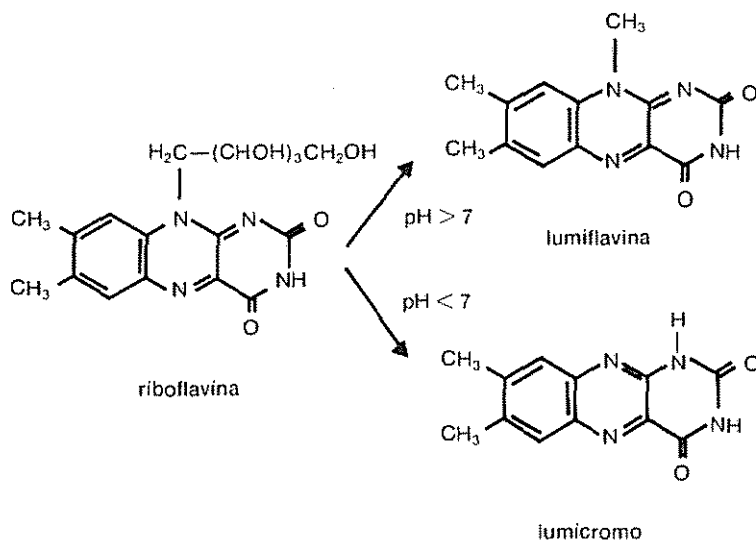
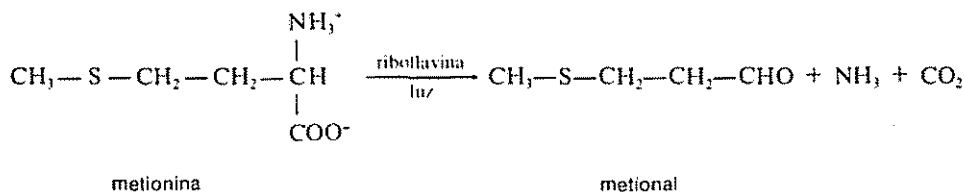


Figura 6.6 Degradación de la riboflavina.

vidrio transparente y que ha sido expuesta a los rayos solares durante algún tiempo; cuando la leche se expone por dos horas al sol se destruye hasta 80% de la riboflavina. En los países donde se comercializa este alimento en envases laminados opacos de plástico-aluminio-cartón se ha reducido considerablemente este problema.

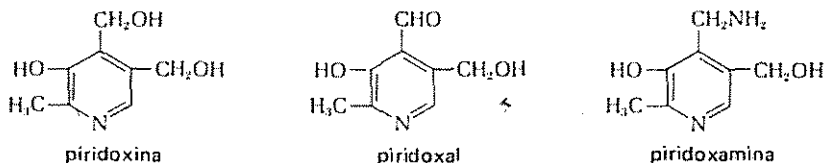


La cinética de la fotodegradación de la riboflavina depende fundamentalmente del tipo de alimento de que se trate; en la leche sigue una reacción de primer orden en una sola etapa,<sup>2,52</sup> mientras que en las pastas, aunque es también de primer orden, reacciona en dos etapas.<sup>21,59</sup>

### 6.4.3 VITAMINA B<sub>6</sub>

Con este nombre se conocen tres compuestos con una estructura química semejante que tienen actividad biológica: piridoxina o piridoxol (alcohol), piridoxal (aldehído) y piridoxamina (derivado amina); en forma de fosfato, el piridoxal es la coenzima de diversas reacciones metabólicas que incluye la utilización y la síntesis de aminoácidos por medio de mecanismos de transaminación, descarboxilación y racemización; también interviene en

la producción de aminas indispensables como serotonina, norepinefrina, adrenalina, dopamina, etc., algunas de las cuales son neurotransmisores. Su deficiencia puede causar desórdenes nerviosos y provocar convulsiones; se recomienda un consumo de 2 mg diarios.



Abunda mucho en alimentos de origen vegetal y animal (cuadro 6.7); la microflora intestinal del hombre la sintetiza y una porción se absorbe y aprovecha; el tejido muscular tiene la capacidad de almacenarla, pero en una concentración baja. Por estas razones, cuando el individuo lleva una dieta adecuada y variada, no se suelen presentar deficiencias.

En general, las tres formas de vitamina B<sub>6</sub> resisten la mayoría de los tratamientos térmicos, pero la piridoxina es la más estable de ellas por lo que se usa para la fortificación. Las altas temperaturas no les afectan cuando el pH es ácido, pero su sensibilidad se incrementa a medida que se aproxima a la neutralidad y más aún en la alcalinidad. Cuando se calientan en presencia de aminoácidos (ácidos aspártico y glutámico y azufrados) o de péptidos induce reacciones que destruyen su actividad biológica porque se producen complejos irreversibles.

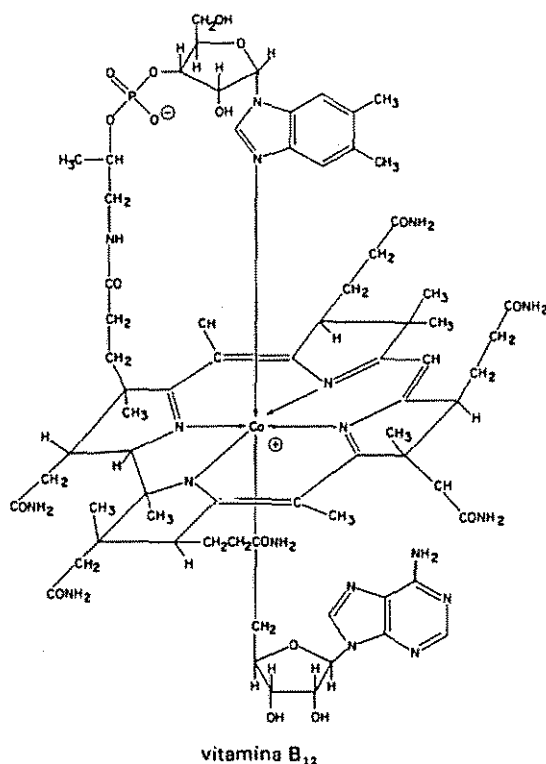
La evaluación de la degradación de la piridoxina, del piridoxal y de la piridoxamina por efecto térmico se ha determinado principalmente en sistemas modelo, tanto líquidos,<sup>42</sup> como deshidratados,<sup>19</sup> pero estos datos no necesariamente pueden extrapolarse y aplicarse a un alimento cuya composición química sea más compleja. Usando caseína en uno de dichos sistemas se observó que sucede una rápida interconversión de piridoxal y de piridoxamina y que la estabilidad de la piridoxina es de 2.5 a 3.5 veces mayor que la de las otras dos; las energías de activación para llevar a cabo su destrucción total son de 27.3, 23.7 y 20.8 kcal/mol para la piridoxina, la piridoxamina y el piridoxal, respectivamente.<sup>24</sup>

En los alimentos procesados se han llevado a cabo estudios semejantes, pero tampoco en este caso hay uniformidad en los datos con que se cuenta; por ejemplo, se encontraron pérdidas de 57.1 a 77.4% en vegetales enlatados y de 42.6 a 48.9% en carnes y pescados enlatados.<sup>49</sup>

#### 6.4.4 VITAMINA B<sub>12</sub>

Esta vitamina, también llamada cobalamina, factor antipernicioso o factor extrínseco, está formada por un nucleótido cuya base es el 5,6-dimetil-bencimidazol y un núcleo de corrina unido a un átomo de cobalto. Es una coenzima importante en las reacciones de isomerización, deshidrogenación y metilación; interviene en la utilización de ácidos grasos, en la síntesis de metionina a partir de homocisteína y en la formación de eritrocitos; su deficiencia en la dieta o la imposibilidad de absorberla ocasiona en el hombre estados de anemia perniciosa. Aunque la microflora intestinal la produce y una cantidad se absorbe, se recomienda para el hombre adulto un consumo de 3 μg diarios.

De todas las vitaminas, la B<sub>12</sub> tiene la estructura química más compleja y aún no ha sido posible sintetizarla; no existe en alimentos vegetales y sólo se encuentra en la leche, la carne, el huevo (véase el cuadro 6.7) y otros productos de origen animal. Debido a que los

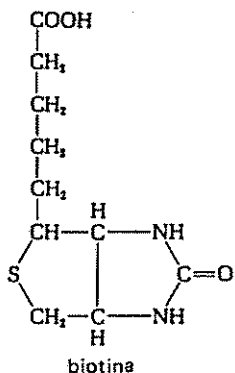


microorganismos la sintetizan, los alimentos fermentados la contienen; de hecho, las preparaciones comerciales de esta vitamina provienen de fermentaciones. Igualmente, su determinación cuantitativa se lleva a cabo por métodos microbiológicos.

Es estable a las temperaturas altas de esterilización en un intervalo de pH de 4 a 6; los tratamientos térmicos muy intensos, como la evaporación de la leche, provocan fuertes pérdidas. En condiciones alcalinas se vuelve muy inestable a las radiaciones electromagnéticas del UV y al calor. La presencia del ácido ascórbico, de tiamina y de niacina conjuntamente, causa su destrucción. Las sales férricas la estabilizan y las ferrosas la destruyen. En general, la mayoría de los procesos industriales y caseros de preparación de los alimentos causan pocas pérdidas de esta vitamina.

#### 6.4.5. BIOTINA

Es una vitamina que corresponde al ácido carboxílico derivado del heterociclo resultante de la condensación de los anillos de imidazol y tiofeno hidrogenados; puede existir en ocho isómeros diferentes, pero sólo el *d*, que se encuentra en la naturaleza, tiene actividad biológica. Funciona como coenzima en la hidrólisis y la síntesis de ácidos grasos y de aminoácidos a través de reacciones enzimáticas de carboxilación y de transcarboxilación. La biotina está presente en diversos alimentos (véase el cuadro 6.7); sin embargo, como la flora intestinal del humano la sintetiza, el hombre generalmente no padece problemas por su deficiencia.



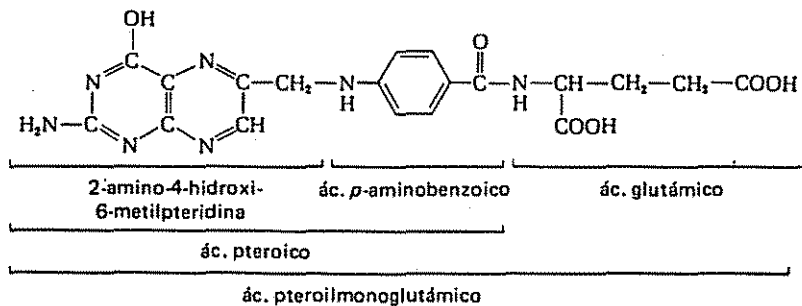
Es una vitamina muy estable a los ácidos, a los álcalis, al calor, al oxígeno y a la luz, por lo que prácticamente no existen pérdidas en los alimentos procesados, excepto las que se ocasionan por lixiviación. Su determinación generalmente se lleva a cabo por métodos microbiológicos.

Una característica de la biotina del huevo es que reacciona con la glucoproteína avidina, formando un complejo insoluble que no se absorbe en el tracto intestinal y que reduce el aprovechamiento de la vitamina; el calentamiento del huevo causa la desnaturalización de la proteína y rompe dicha interacción con lo que la biotina se vuelve biológicamente disponible.

#### 6.4.6 ÁCIDO FÓLICO

El ácido fólico, o folacina (del latín, *folium*, hoja) pertenece a un grupo de compuestos llamados folatos que se diferencian entre sí por los sustituyentes que contiene cada uno. Está formado por una molécula de ácido pterico al que se le une un número variable de residuos de ácido glutámico; a su vez, el primero consta de un grupo de 2-amino-4-hidroxi-6-metilpterina enlazado a un ácido *p*-aminobenzoico. De todos los folatos, el ácido fólico o ácido pteroilglutámico es el que tiene una mayor actividad biológica.

Fisiológicamente esta vitamina actúa como ácido tetrahydrofólico, que se produce cuando las dobles ligaduras de los carbonos 5-6 y 7-8 del ácido fólico desaparecen y se saturan con hidrógenos; en esta forma interviene en reacciones de transferencia de grupos de un solo átomo de carbono, como los formilos, al igual que en el metabolismo de purinas, pirimidinas y de aminoácidos tales como metionina, histidina, valina y serina.



Debido a que abunda sobre todo en los vegetales verdes de hojas, pocos son los casos de carencia que se presentan; sin embargo, en algunos países industrializados, como Estados Unidos, parece que es la deficiencia vitamínica más común; las necesidades diarias del hombre son de 0.5 a 1 mg. Se encuentra en diversos alimentos, por ejemplo, en el hígado (30-150  $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ), en la carne (1-5  $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ), en el riñón (6-30  $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ), en los vegetales verdes y en otros. Es indispensable para el crecimiento de *Lactobacillus casei* y esto se aprovecha para su análisis cuantitativo.

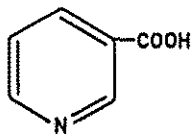
En relación con su estabilidad, en la literatura se encuentran cifras algo disímboles ya que cada folato tiene una cinética de destrucción diferente. Sin embargo, todos se pierden por lixiviación, es decir, las operaciones que impliquen un contacto con el agua provocan esta transformación.<sup>15</sup>

Una de las causas más comunes de destrucción es su oxidación, misma que se acelera con las temperaturas altas, como ocurre durante el cocimiento de los alimentos.<sup>44</sup> En ausencia de oxígeno puede resistir la esterilización. En los vegetales verdes la degradación sigue una cinética de primer orden, que depende de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius;<sup>22</sup> en este sentido, el pH también influye ya que a valores de 3, 4, 5 y 6, las energías de activación son de 22.6, 19.5, 17.8 y 16.8 kcal/mol, respectivamente.<sup>39</sup>

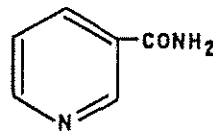
La presencia de nitritos y de sulfitos acelera la destrucción del ácido fólico. Algunos autores consideran que también los fosfatos tienen un efecto negativo, aunque esto no está muy claro. En los productos deshidratados, la actividad acuosa y el contenido de agua influyen en la estabilidad.

#### 6.4.7 NIACINA

Con este nombre se designa al ácido nicotínico (ácido piridín  $\beta$ -carboxílico) y a su correspondiente amina, la nicotinamida o niacinamida, ambos con estructuras químicas muy sencillas; la segunda es un componente indispensable en dos coenzimas muy importantes, el dinucleótido de adenina y nicotinamida (NAD) y su derivado fosfatado (NADP), ambas encargadas de la transferencia de hidrógenos en muchas reacciones metabólicas (página 332). Su deficiente consumo da origen a la enfermedad llamada pelagra (del italiano piel quebrada), que ocasiona problemas de diarrea, dermatitis y demencia, por lo que también se le ha llamado la enfermedad de las "3D".



ác. nicotínico



nicotinamida

Abunda mucho en la naturaleza (véase el cuadro 6.8), por lo que una dieta variada y balanceada suministra los requerimientos diarios para el hombre que son de 4.4 mg por cada 1 000 kcal consumidas.

A pesar de esto, actualmente existen muchas poblaciones en el mundo, incluyendo México, que tienen un régimen alimentario muy pobre a base de maíz, en las que se observan problemas de pelagra. Esto se debe en parte a que en este cereal la niacina (2.2 mg por 100 g) se encuentra biológicamente indisponible en forma de niacínogeno; sin embargo la nixtamalización la vuelve disponible, así como al triptofano, precursor de esta vitami-

na. En estas condiciones, el maíz nixtamalizado presenta una mejoría considerable en cuanto a la cantidad de niacina que puede ser aprovechada por el consumidor. Sin embargo, en Yucatán, México, el grano así tratado se lava repetidas veces para lograr una harina blanca que es más aceptada en esa región, pero este contacto con el agua provoca la lixiviación de la niacina y consecuentemente su pérdida en el lavado.

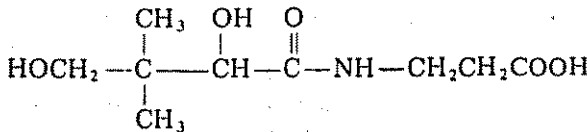
También se ha visto que en ciertas partes de Asia y de África, donde se presenta la pelagra, el maíz se consume solamente cocido, sin el alcalí de la nixtamalización; parece que en condiciones alcalinas se lleva a cabo más fácilmente la liberación de la niacina.

El organismo humano sintetiza pequeñas cantidades de esta vitamina a partir del triptofano de las proteínas; se considera que 60 mg del aminoácido sólo producen 1 mg de la vitamina; la leche, los huevos y otros productos de origen animal no son fuentes importantes de niacina, pero sí de triptofano.

A pesar de que esta vitamina se pierde por lixiviación, es tal vez la más estable ya que no está sujeta a reacciones de oxidación, de reducción, de ataques nucleófilos y no es alterada por ácidos, álcalis o radiaciones electromagnéticas.

#### 6.4.8. ÁCIDO PANTOTÉNICO

Su nombre indica su amplia distribución en la naturaleza (*pantós* significa en todas partes). Esta vitamina es ópticamente activa, aunque sólo la forma dextrorrotatoria presenta propiedades biológicas; su importancia radica en que es parte de la coenzima A, necesaria para metabolizar moléculas con dos átomos de carbono, como en la utilización de hidratos de carbono y en la hidrólisis y síntesis de lípidos. Abunda en muchos alimentos (véase el cuadro 6.7), y por tanto es difícil observar casos de deficiencia en el hombre; se recomienda un consumo diario de 10 mg para el adulto.



ác. pantoténico

Es más estable a pH 4-7, se puede degradar por efecto de las altas temperaturas, por lo que los productos esterilizados o deshidratados muestran pérdidas considerables; a pH muy ácidos o alcalinos se provoca su hidrólisis. Su determinación se efectúa por métodos microbiológicos por medio del crecimiento de *Lactobacillus plantarum*.

#### 6.4.9 VITAMINA C

Existen varias sustancias que presentan una actividad biológica de vitamina C; sin embargo, excepto el ácido L-ascórbico y el ácido dehidroascórbico (producto de la oxidación del anterior), las demás tienen una importancia nutricional insignificante. Por esta razón, al referirse a esta vitamina generalmente se trata del ácido ascórbico, que por sinonimia se toma como sinónimo. Cabe indicar que sólo los isómeros L de estos ácidos son los que tienen una acción vitamínica, y que el ácido dehidroascórbico presenta aproximadamente 80% de la actividad del ácido ascórbico.



CUADRO 6.14 Contenido de vitamina C de diversas frutas y verduras<sup>57</sup>

	mg/100 g
Durazno	4
Manzana	10
Plátano	10
Mandarina	25
Piña	25
Jitomate	25
Papa	30
Toronja	40
Naranja	50
Limón	50
Col	60
Chiles	120
Guayaba	300
Brócoli	300

La vitamina C es una cetona cíclica que corresponde a la forma enólica de la 3-ceto-1-gulofuranolactona; contiene un enol entre los carbonos 2 y 3 que la hace un agente ácido y muy reductor, por lo que se oxida fácilmente. Se encuentra principalmente en alimentos de origen vegetal (véase el cuadro 6.14); los cereales, al igual que las carnes y los pescados y sus derivados, no la contienen. Por esta razón, el consumo rutinario de frutas y verduras frescas aporta la vitamina C requerida diariamente, ya que, al ser hidrosoluble, el hombre la almacena escasamente; por ejemplo, el jugo de 1 o 2 naranjas contiene aproximadamente 80 mg de ácido ascórbico, suficiente para satisfacer las necesidades de 50-60 mg diarios.

Como ya se mencionó, la cantidad de vitaminas que contienen los alimentos varía de manera considerable conforme a muchos factores; por ejemplo, en el caso de las papas, las heridas o cortes que sufren provoca un gran aumento de la actividad respiratoria y de la división celular, que van acompañadas de un incremento de la vitamina C. El frío inhibe su síntesis, mientras que la temperatura ambiente y la oscuridad la favorecen.<sup>40</sup>

Su actividad biológica es muy variada y en este sentido es la vitamina que más controversias causa; se sabe que es necesaria para la síntesis del tejido conectivo colágeno, para la formación de los huesos, de la dentina de los dientes, de los cartilagos y de las paredes de los capilares sanguíneos; interviene en reacciones de oxidación-reducción y de hidroxilación de hormonas esteroidales y de aminoácidos aromáticos. Igualmente, ayuda a la absorción de hierro (distinto al del grupo hemo de la mioglobina), por lo que es fundamental en la dieta de los pueblos que basan su alimentación en granos y semillas,<sup>41</sup> debido a esto, comercialmente ya se han desarrollado complejos de hierro-ácido ascórbico, estables a pH ácidos, que se adicionan a las harinas de trigo.<sup>12</sup>

Las deficiencias de esta vitamina en la dieta provocan muchos malestares, que en estado avanzado se agrupan en la enfermedad llamada escorbuto, que vuelve al individuo muy susceptible de contraer diversas infecciones, algunas de las cuales pueden ser muy graves; se produce inflamación articular, hemorragias subcutáneas, incapacidad de los osteoblastos para formar sustancias intercelulares, etc. Cabe indicar que a diferencia de otras vitaminas, el hombre no sintetiza la C, por lo que requiere consumirla a diario; algunos animales sí la producen por lo que para ellos no es indispensable.

Se añade a los alimentos como ácido o como la correspondiente sal sódica, ascorbato de sodio, como nutrimento, antioxidante y conservador.

Para determinarla cuantitativamente se suele usar el método de titulación mediante el empleo del 2,6-diclorofenol-indofenol que se basa en la reducción del indicador por acción del ácido ascórbico (no considera el ácido dehidroascórbico). Sin embargo, en ocasiones resulta poco exacto porque este efecto reductor no es único de la vitamina C, y porque, además, el punto final de la titulación no es preciso, sobre todo si están presentes otros pigmentos. Por estas razones, se han desarrollado diversas técnicas cromatográficas con buenos resultados, sobre todo la líquida de alta presión.<sup>48</sup>

De todas las vitaminas, la C es la más inestable y lábil, por lo que algunos investigadores han propuesto usar su contenido residual en los alimentos como un índice de retención de nutrimentos: se considera que si resiste el procesamiento, el almacenamiento, etc., quiere decir que todos los demás nutrimentos se verán poco afectados.

Conforme a lo que se revisó en el capítulo de hidratos de carbono, las estructuras de enedjol son poco estables y presentan una reactividad alta; como ruta principal de degradación, el ácido ascórbico se oxida a ácido dehidroascórbico en una reacción reversible, estableciendo un sistema de oxidación-reducción. A su vez, el ácido dehidroascórbico se sigue oxidando y se transforma en ácido 2,3-dicetogulónico que no tiene actividad biológica (Fig. 6.7).

Según sean las condiciones del sistema, y por medio de una degradación de Strecker el ácido 2,3-dicetogulónico se cicla y produce anhídrido carbónico y furfural; este último se polimeriza y forma las melanoidinas, de manera semejante a las que ocasionan el oscurecimiento no enzimático. En su destrucción, el ácido ascórbico provee grupos carbonilos para que continúe la reacción. En esta serie de transformaciones también se generan diversos compuestos, algunos de bajo peso molecular, que contribuyen al olor característico de los alimentos que han sufrido esta modificación. Este mecanismo se complica considerablemente si hay azúcares reductores y aminoácidos que favorecen diversas rutas de degradación semejantes a las que se describieron en el capítulo 2. Es decir, la pérdida del ácido ascórbico, además de sus consecuencias nutricionales, también lleva consigo (sobre todo en frutas cítricas y sus derivados), una generación de olores indeseables<sup>56</sup> y un oscurecimiento.<sup>45</sup> Este último ha sido el motivo de muchos estudios, ya que la vitamina C puede seguir un gran número de procesos de degradación.

Esta oxidación está en función de muchas variables, principalmente la temperatura, el pH, la disponibilidad de oxígeno, los metales de transición y las radiaciones electromagnéticas; además, también influyen los azúcares reductores, algunas sales, la actividad acuosa, los peróxidos, ciertas enzimas y la presencia de otras vitaminas, sobre todo de la riboflavina. Debido a que en el procesamiento de un alimento se llegan a presentar condiciones en las que actúan todas estas variables, resulta difícil estudiar el efecto que causan de manera individual; de hecho, existe una sinergia y sólo en sistemas modelo se puede controlar cada variable aisladamente.

Esta vitamina es más estable a pH ácidos y en actividades acuosas bajas; en ausencia de oxígeno resiste temperaturas de esterilización, aunque se llega a destruir térmicamente por vía no oxidativa de poca importancia que alcanza su máximo a pH 4.

El efecto de la concentración del oxígeno disuelto ha sido motivo de controversia, ya que mientras algunos autores aseguran que la destrucción de la vitamina C depende de la presencia de este gas, otros consideran que se pierde por un mecanismo anaeróbico.<sup>46</sup> A pesar de estas discrepancias, se recomienda, cuando el costo lo permita, que la concentración de los jugos de cítricos se haga al vacío y no en recipientes abiertos.

Se ha visto que en el almacenamiento de los jugos de limón ocurre una destrucción de



la vitamina C de manera anaeróbica, que va acompañada de la producción de hidroximetil-furfural, de furfural y de un empardeamiento; se considera que la cuantificación de alguno de estos cambios refleja el abuso térmico a que ha sido sometido el producto.<sup>46</sup> Lo mismo ocurre en los concentrados de naranja almacenados por algunos meses; al perder esta vitamina, se alteran sus propiedades sensoriales del color y del sabor. En algunos sistemas modelo se ha estudiado la cinética de la influencia del oxígeno en la estabilidad del ácido ascórbico.<sup>17</sup>

En el hogar también ocurren pérdidas de esta vitamina, sobre todo con la práctica del recalentamiento de los alimentos.

Como se indicó más arriba, es decisivo el efecto de la actividad acuosa ya que a medida que aumenta se favorece la destrucción de ácido ascórbico. Esto se ha visto con diferentes productos deshidratados, como los jitomates, cuya concentración vitamínica se reduce independientemente del oxígeno existente, pero de una manera directamente proporcional a la actividad acuosa.<sup>27,30</sup> Ya se han desarrollado algunos modelos matemáticos que relacionan la cinética de la destrucción de esta vitamina con la actividad acuosa, en productos como papas deshidratadas, cuyos resultados se pueden extrapolar a otros sistemas.

Lograr la retención del ácido ascórbico en los alimentos deshidratados y enlatados ha sido motivo de muchas investigaciones, ya que, dada su alta termosensibilidad, se destruye en cada uno de los diversos pasos requeridos en estos procesos. Los pretratamientos que reciben los vegetales (lavado, pelado, escaldado, sulfuración, etc.) y las condiciones térmicas del secado y enlatado pueden variar considerablemente según del producto comercial de que se trate por lo que los datos de la literatura varían mucho.

A pesar de que el escaldado provoca pérdidas de las vitaminas hidrosolubles por la lixiviación y el calor, algunos autores indican que ayuda a conservar el ácido ascórbico en los productos deshidratados, posiblemente por la inactivación de las enzimas dañinas. Conociendo los factores que influyen en la estabilidad de este compuesto, así como la cinética de su destrucción, es posible optimizar las condiciones de procesamiento para conservar la mayor cantidad del mismo; esto se ha hecho en nivel experimental con las papas<sup>38</sup> pero puede aplicarse también a otros productos.

Por su parte, los metales de transición, cobre, hierro y cinc, catalizan la destrucción de la vitamina C, pero esto depende de la actividad acuosa; a valores de  $a_w < 0.4$  no hay alteraciones, posiblemente porque no existe movilidad de los metales y por una falta de solubilidad en el medio que les facilite el contacto con el ácido ascórbico. Cuando  $a_w > 0.65$ , la velocidad del deterioro se incrementa de dos a cuatro veces, ya que en estas condiciones el agua permite el acarreo del metal y favorece su acción.<sup>14</sup> En solución, la pérdida del ácido ascórbico es proporcional a la concentración de los iones  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ ,<sup>28</sup> a través de mecanismos que implican la formación de complejos entre el ascorbato, los metales y el oxígeno, y que propician la transferencia de electrones al oxígeno.<sup>26,28</sup>

Cabe indicar que, independientemente de la acción propia de estos iones, la ácido ascórbico oxidasa utiliza el cobre como cofactor; el efecto de esta enzima sólo es notorio en productos frescos que no han sido sometidos a tratamientos térmicos y que todavía la conservan en estado natural con toda su capacidad catalítica. Su acción también provoca la transformación de la vitamina C en ácido dehidroascórbico mediante el consumo de  $1/2 \text{O}_2$ .

La sulfitación de las frutas así como el evitar las altas temperaturas, los metales y el oxígeno previenen en cierta medida la degradación de esta vitamina. La mejor manera de conservarla en los alimentos procesados es estableciendo las condiciones óptimas en cada uno de los pasos que integran la cadena productiva.

## 6.5 RESUMEN DE LA ESTABILIDAD DE LAS VITAMINAS

Los alimentos se deterioran principalmente por contaminaciones microbianas (el factor más importante), por actividad enzimática y por reacciones químicas. Para evitar estos cambios y conservar los productos durante largo tiempo, se someten a procesos que están basados en uno o algunos de los siguientes principios:

- a) uso de altas temperaturas: escaldado, pasteurización, esterilización;
- b) uso de bajas temperaturas: refrigeración, congelación;
- c) eliminación del agua: deshidratación, concentración;
- d) empleo de aditivos: benzoatos, parabenos, NaCl, sacarosa;
- e) control de pH: acidificación, fermentación, y
- f) irradiaciones: radurización, radicación.

En la realidad, los sistemas industriales de producción de alimentos están relacionados con uno o más de los anteriores principios.

En muchos casos, la aplicación de algunos de estos tratamientos trae consigo la alteración de las características nutritivas del alimento; es decir, que para que se conserve, se tiene que cambiar de alguna manera su naturaleza, y esto provoca una alteración en sus componentes. Por esta razón, el técnico debe tener un amplio conocimiento sobre la influencia que ejercen los diversos parámetros (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.), en lo individual y en su conjunto, en la estabilidad de los nutrimentos. El alimento se debe procesar para conservarlo, pero sin perder de vista que las condiciones deben ser las adecuadas para retener al máximo sus factores nutritivos. Por lo tanto, es importante llegar a un punto óptimo o balance entre la destrucción de microorganismos y la preservación de vitaminas, aminoácidos, etcétera.

Los procesos térmicos son los más generalizados en la industria, ya que es la forma más segura de eliminar los patógenos, pero su abuso destruye igualmente muchos de los nutrimentos con la consecuente reducción del valor nutritivo. Sin embargo, al comparar las velocidades de destrucción térmica (véase el cuadro 6.15) de algunos de los constituyentes propios del alimento con las de algunos agentes indeseables, como son enzimas y microorganismos, se desprenden varias conclusiones muy importantes. Antes de discutir esto, definamos primero algunos conceptos básicos que se emplean para el cálculo y el diseño de los tratamientos térmicos comerciales,

CUADRO 6.15 Resistencia térmica de varios constituyentes de los alimentos<sup>34</sup>

Constituyente	Z (°C)	Ea (kcal/mol)	D <sub>121</sub> (min)
Vitaminas	25-31	20-30	100-1000
Cólor, textura y sabor	25-45	10-30	5-500
Enzimas	7-56	12-100	1-10
Células vegetativas	5-7	100-120	0.002-0.02
Esporas	7-12	53-83	0.1-5.0

En la figura 6.8 se observa que la destrucción de microorganismos (o de vitaminas, o enzimas, etc.) sigue una relación lineal logarítmica con respecto al tiempo cuando se calienta a una temperatura constante; es decir, para pasar de una concentración de 100 a 10 o de 10 a 1, se requiere de un tiempo designado con la letra *D*. Por lo tanto, por definición,

el valor de  $D_{121}$  es el tiempo necesario a 121 °C para reducir en 90%, o un ciclo logarítmico, la concentración del microorganismo o del compuesto en cuestión. Esto quiere decir que los valores de  $D$  muy grandes indican una alta resistencia térmica.

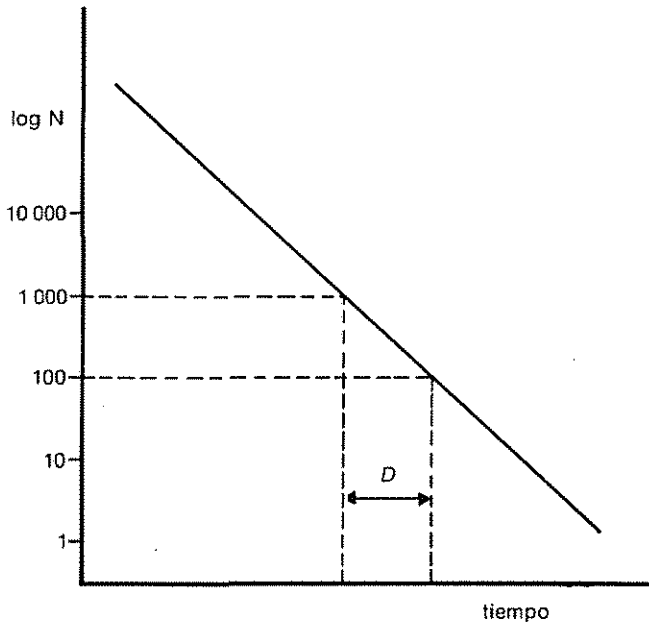


Figura 6.8 Curva de tiempo de reducción decimal;  $N$  representa la cantidad o concentración de microorganismos, enzimas, vitaminas, etcétera.

Por otra parte, si graficamos los tiempos de destrucción térmica con respecto a varias temperaturas (Fig. 6.9), el valor de  $z$  representa el incremento de temperatura que se necesita para reducir en 90%, o un ciclo logarítmico, el tiempo de esta destrucción; es decir,  $z$  mide la dependencia de la reacción en la temperatura, por lo que conforme aumenta es más grande la resistencia térmica.

Otra forma de determinar la influencia que tiene la temperatura en una reacción es por medio de la energía de activación, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

- donde  $k$  = constante de velocidad de reacción (1/min)  
 $A$  = constante o factor de frecuencia (1/min)  
 $Ea$  = energía de activación (cal/mol)  
 $R$  = constante de los gases (1.987 cal/K mol)  
 $T$  = temperatura absoluta (K)

por lo tanto,

$$\ln k = \ln A - Ea/RT$$

es decir, las reacciones con una energía de activación alta indican que son muy dependientes de la temperatura. La  $Ea$  para la destrucción de las células y las esporas es mayor que la de las vitaminas, lo que se refleja en que la constante de la velocidad de reacción para las primeras se incrementa más rápidamente a medida que la temperatura aumenta.

Por cada  $10^{\circ}\text{C}$  que sube la temperatura, la velocidad de destrucción de microorganismos se acelera hasta 20 veces, mientras que la pérdida de nutrimentos sólo se duplica; es decir, los valores de  $Q_{10}$  son mayores para los primeros;

$$Q_{10} = \frac{\text{velocidad a } T+10^{\circ}\text{C}}{\text{velocidad a } T}$$

Al analizar el cuadro 6.15 se observa que para las vitaminas y los compuestos que imparten color, textura y sabor, los valores de  $D_{121}$  y de  $z$  son grandes y la  $Ea$  baja; por otra parte, para las enzimas, las células vegetativas y las esporas la situación se invierte. Estas diferencias significan que estas últimas son más sensibles al calor y por lo tanto, teóricamente, se pueden destruir antes que los primeros; es decir, los procesos térmicos se pueden diseñar para optimizar la eficiencia del calentamiento sin afectar demasiado los nutrimentos. Gráficamente, esto se puede representar con la figura. 6.10.

El hecho de que la destrucción de microorganismos dependa fuertemente de la temperatura (valores de  $z$  bajos y una  $Ea$  alta), se aprovecha en los diferentes tipos de calentamiento que se usan en la industria. Los tratamientos de alta temperatura y corto tiempo (comúnmente conocidos en inglés como HTST, *high temperature-short time*), son

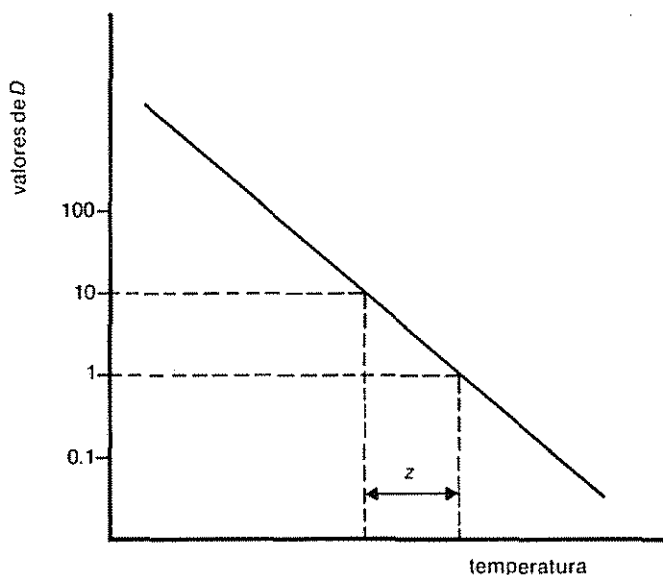
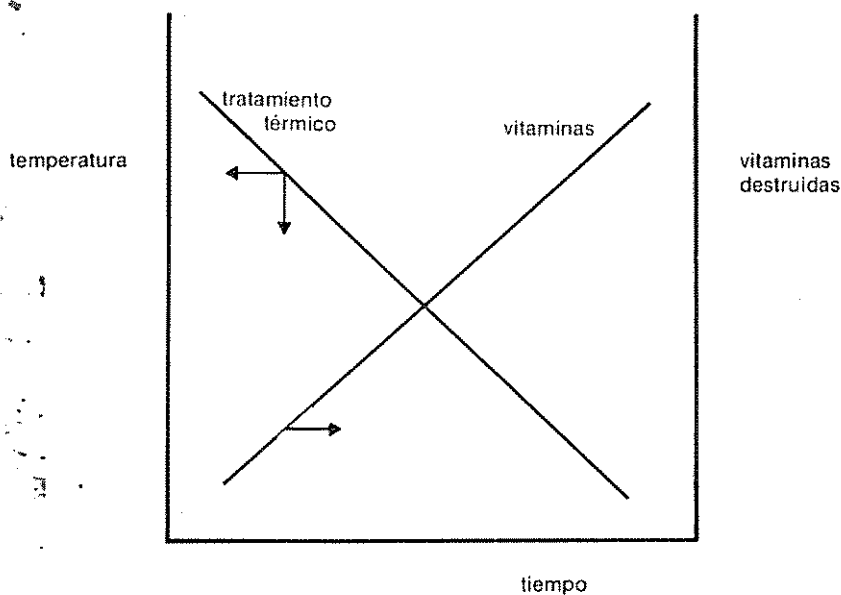


Figura 6.9 Curva de tiempo de muerte térmica (TMT).



**Figura 6.10** Relación de vitaminas destruidas con diferentes tratamientos térmicos; nótese que los de alta temperatura-corto tiempo son más efectivos para retener vitaminas.

más efectivos para llevar a cabo este proceso. En general, el daño térmico es menor en los nutrimentos cuando se emplean temperaturas elevadas por tiempos menores, como es el caso de la pasteurización de la leche que se efectúa actualmente a  $71^{\circ}\text{C}$  por 15 seg, en lugar del método antiguo de  $61.8^{\circ}\text{C}$  por 30 min; el mismo principio se aplica en la esterilización comercial de los enlatados y cuya cinética de destrucción de nutrimentos ha sido estudiada.<sup>6,31</sup>

Por ejemplo en la figura 6.11 se observa que las curvas para la inactivación de esporas y de destrucción de tiamina son diferentes y que a temperaturas altas se retiene más vitamina y se obtiene un mayor efecto sobre los microorganismos.

En el cuadro 6.16 se muestran las pérdidas de vitaminas en algunos vegetales, causadas por el enlatado; se observa que el promedio es muy alto, por lo que es necesario considerar estos productos como una fuente pobre de dichos nutrimentos. También resaltan las grandes variaciones porcentuales para una misma vitamina entre los diferentes vegetales; por ejemplo, la vitamina  $B_6$  se destruye en una proporción de 0 y 75% en el maíz y las espinacas, respectivamente, lo cual nos indica que su sensibilidad al calor depende del medio en que se encuentre, del pH, del potencial de oxidación-reducción, de la actividad acuosa, de la fuerza iónica, de los metales presentes y de los efectos protectores de polímeros, como proteínas e hidratos de carbono, principalmente.<sup>34</sup>

Durante los tratamientos térmicos a los que se somete la leche se destruyen muchas vitaminas; la pasteurización comercial más común se realiza a  $71-73^{\circ}\text{C}$  durante 15 segundos mientras que la esterilización en botella que se usaba antiguamente consistía en calentar a  $110-115^{\circ}\text{C}$  durante 20-40 minutos. Este último ha sido totalmente sustituido



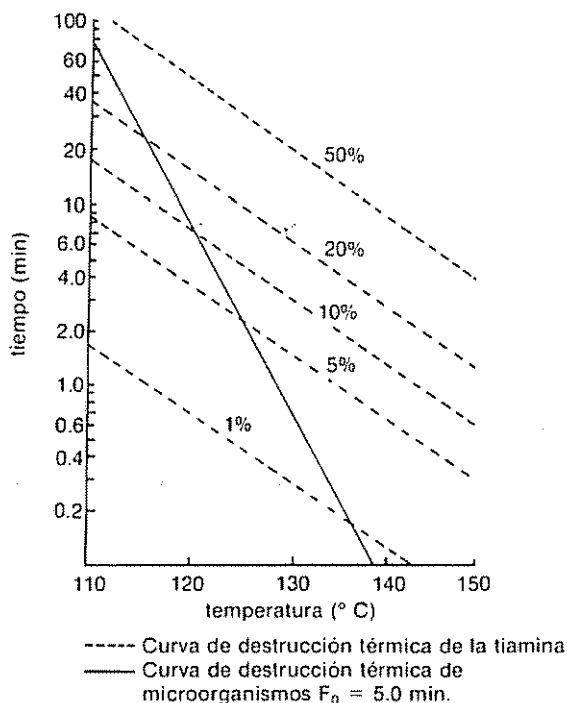


Figura 6.11 Curva de esterilización para la destrucción de esporas comparada con soluciones de tiamina a diferentes concentraciones.<sup>34</sup>

por el de esterilización a 130-150°C durante 1 segundo. En el cuadro 6.17 se muestran las pérdidas causadas en la fabricación de distintos derivados lácteos.

También se ha visto que el oxígeno residual de la leche es un factor muy importante para la máxima retención de vitaminas; en el cuadro 6.18 se aprecia la influencia del gas

CUADRO 6.16 Pérdidas de nutrimentos durante el enlatado (%)<sup>33</sup>

	Biotina	Ác. fólico	Vit. B <sub>6</sub>	Ác. pantoténico	Vit. A	Tiamina	Vit. B <sub>2</sub>	Niacina	Vit. C
Espárrago	0.0	75.2	64.0	—	43.3	66.7	55.0	46.6	54.5
Haba	—	61.8	47.1	72.3	55.2	83.3	66.7	64.2	75.9
Ejote	—	57.1	50.0	60.5	51.7	62.5	63.6	40.0	78.9
Remolacha	—	80.0	9.1	33.3	50.0	66.7	60.0	75.0	70.0
Zanahoria	40.0	58.8	80.0	53.6	9.1	66.7	60.0	33.3	75.0
Maíz	63.3	72.5	0.0	59.2	32.5	80.0	58.3	47.1	58.3
Champiñón	54.4	83.8	—	54.5	—	80.0	45.6	52.3	33.3
Chícharo	77.7	58.8	68.8	80.0	29.7	74.2	64.3	69.0	66.7
Espinaca	66.7	34.7	75.0	78.3	32.1	80.0	50.0	50.0	72.5
Tomate	55.0	53.7	—	30.3	0.0	16.7	25.0	0.0	26.1
Promedio	51	61	54	61	39	69	55	46	64

CUADRO 6.17 Pérdidas de vitaminas en distintos procesamientos de la leche<sup>47</sup>

Tipo de leche	Tiamina	Vit. B <sub>6</sub>	Vit. B <sub>12</sub>	Ác. fólico	Vit. C
Pasteurizada	10	10	10	10	25
Esterilizada en botella	35	50	90	50	90
Esterilizada a alta temperatura	10	10	10	10	25
Evaporada	20	40	80	25	60
Condensada-azucarada	10	10	30	25	25

disuelto en la pérdida de algunos nutrimentos en la leche ultrapasteurizada; se observa que cuando la leche contiene una cantidad elevada de oxígeno disuelto, la vitamina C y el ácido fólico se pierden en un muy corto tiempo. Desde el punto de vista de la nutrición, es muy importante eliminar el oxígeno disuelto en la leche y evitar su exposición a los rayos solares; el hecho de eliminar todo el gas puede hacer más persistente al sabor "a cocido" que los tratamientos térmicos confieren a la leche.

A manera de resumen y en forma muy generalizada, en el cuadro 6.19 se muestra la estabilidad de diversos nutrimentos ante factores como el pH, el oxígeno, la luz y el calor; estos resultados se deben tomar con muchas reservas ya que, como ya se ha insistido, la estabilidad de las vitaminas es un fenómeno múltiple en el cual entran en juego muchos aspectos: El pH afecta definitivamente la velocidad de la destrucción térmica de los ácidos pantoténico, fólico y ascórbico y de la tiamina; el potencial de oxidación-reducción es un factor muy importante tratándose de la vitamina B<sub>1</sub> y el ácido fólico; en la destrucción del tocoferol influye fuertemente la actividad acuosa, etcétera.

La tiamina es menos sensible al calor cuando está unida a proteínas que cuando se encuentra en estado libre, pero con otras vitaminas sucede lo contrario; algunas son más inestables en presencia de otras: el ácido fólico se destruye fácilmente cuando existe

CUADRO 6.18 Pérdida de vitaminas en leche ultrapasteurizada<sup>47</sup>

	Oxígeno inicial (mg/kg)	Almacenamiento, (días)	Pérdida (%)
Vit. B <sub>6</sub>	10	60	40
	100	60	40
	800	60	40
Vit. B <sub>12</sub>	10	60	25-60
	100	60	25-60
	800	60	25-60
Vit. C	10	60	20
	100	14	100
	800	7	100
Ác. fólico	10	60	0
	100	60	5
	800	14	100

CUADRO 6.19 Estabilidad de algunos nutrimentos<sup>25</sup>

	Neuro pH = 7	Ácido pH < 7	Alcalino pH > 7	Oxígeno o aire	Luz	Calor	Pérdidas máximas en el cocimiento (%)
<b>Vitaminas</b>							
Vit. A	E	I	E	I	I	I	40
Ác. ascórbico	I	E	I	I	I	I	100
Biotina	E	E	E	E	E	I	60
Caroteno (prov vit. A)	E	I	E	I	I	I	30
Colina	E	E	E	I	E	E	5
Cobalamina (B <sub>12</sub> )	E	E	E	I	I	E	10
Vit. D	E	—	I	I	I	I	40
Ác. fólico	I	I	E	I	I	I	100
Inositol	E	E	E	E	E	I	95
Vit. K	E	I	I	E	I	E	5
Niacina	E	E	E	E	E	E	75
Ác. pantoténico	E	I	I	E	E	I	50
Ác. p-amino benzoico	E	E	E	I	E	E	5
Piridoxina (B <sub>6</sub> )	E	E	E	E	I	I	40
Riboflavina (B <sub>2</sub> )	E	E	I	E	I	I	75
Tiamina (B <sub>1</sub> )	I	E	I	I	E	I	80
Tocoferol	E	E	E	I	I	I	55
<b>Aminoácidos indispensables</b>							
Isoleucina	E	E	E	E	E	E	10
Leucina	E	E	E	E	E	E	10
Lisina	E	E	E	E	E	I	40
Metionina	E	E	E	E	E	E	10
Fenilalanina	E	E	E	E	E	E	5
Treonina	E	I	I	E	E	I	20
Triptofano	E	I	E	E	I	E	15
Valina	E	E	E	E	E	E	10
<b>Ácidos grasos indispensables</b>	E	E	I	I	I	E	10
<b>Minerales</b>	E	E	E	E	E	E	3

I = inestable; E = estable.

también ácido ascórbico; este último estabiliza la vitamina A; la riboflavina acelera la transformación de los ácidos fólico y ascórbico, etcétera.<sup>27</sup>

## 6.6 MINERALES

Al igual que las vitaminas, algunos minerales son indispensables para el buen funcionamiento del organismo humano y su carencia puede provocar serios problemas de salud. Algunos de los principales cationes que los integran son: calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro, cobre, manganeso, cobalto, cinc y molibdeno; por su parte, los aniones más importantes son fluoruro, fosfato, yoduro y cloruro.<sup>3,4</sup>

Muchos de ellos actúan como cofactores de enzimas, para controlar la presión osmótica de fluidos celulares y del pH, o como parte constitutiva de algunas macromoléculas.

las. El cuadro 6.20 es un resumen de las principales funciones biológicas de varios minerales, pero dada su gran importancia, el calcio y el fósforo se estudiarán con más detalle.

Los minerales abundan en todos los alimentos; sin embargo, a diferencia de las vitaminas que se sintetizan *in situ*, el contenido de las sales depende en gran medida del tipo

CUADRO 6.20 *Función biológica de los principales elementos para la nutrición*<sup>3,4</sup>

<i>Elemento</i>	<i>Función</i>
Fósforo	Formación de huesos, fosforilación de glucosa, transporte de ácidos grasos, formación de ATP
Magnesio	Formación de huesos y dientes, coenzima del metabolismo de carbohidratos y proteínas, en líquido intracelular
Sodio	Principal catión de líquido extracelular, control de la presión osmótica, balance ácido-base, permeabilidad de las células, transmisión electroquímica
Potasio	Principal catión del líquido intracelular, balance ácido-base, formación de glucógeno y síntesis de proteínas
Cloro	Principal anión del líquido extracelular, digestión gástrica por HCl, balance cloruro-bicarbonato
Azufre	Constituyente de las células, activador de enzimas, reacción de detoxificación
Hierro	Formación de hemoglobina, oxidación celular por citocromos, sistema inmunológico
Cobre	En enzimas, síntesis de hemoglobina, absorción y transporte de hierro, formación de huesos y constituyente del tejido cerebral
Yodo	Síntesis de tiroxina (hormona tiroidea) que controla la oxidación celular
Manganeso	Formación de urea, metabolismo de proteínas, oxidación de glucosa, síntesis de ácidos grasos
Cobalto	Constituyente de la vit. B <sub>12</sub> , esencial en la formación de glóbulos rojos
Cinc	En enzimas carboxipeptidasas y dehidrogenasas, ayuda a almacenar la hormona insulina
Molibdeno	Conversión de purinas a ác. úrico, oxidación de aldehídos
Flúor	Asociado con salud dental
Selenio	Metabolismo de grasas
Cromo	Metabolismo de glucosa

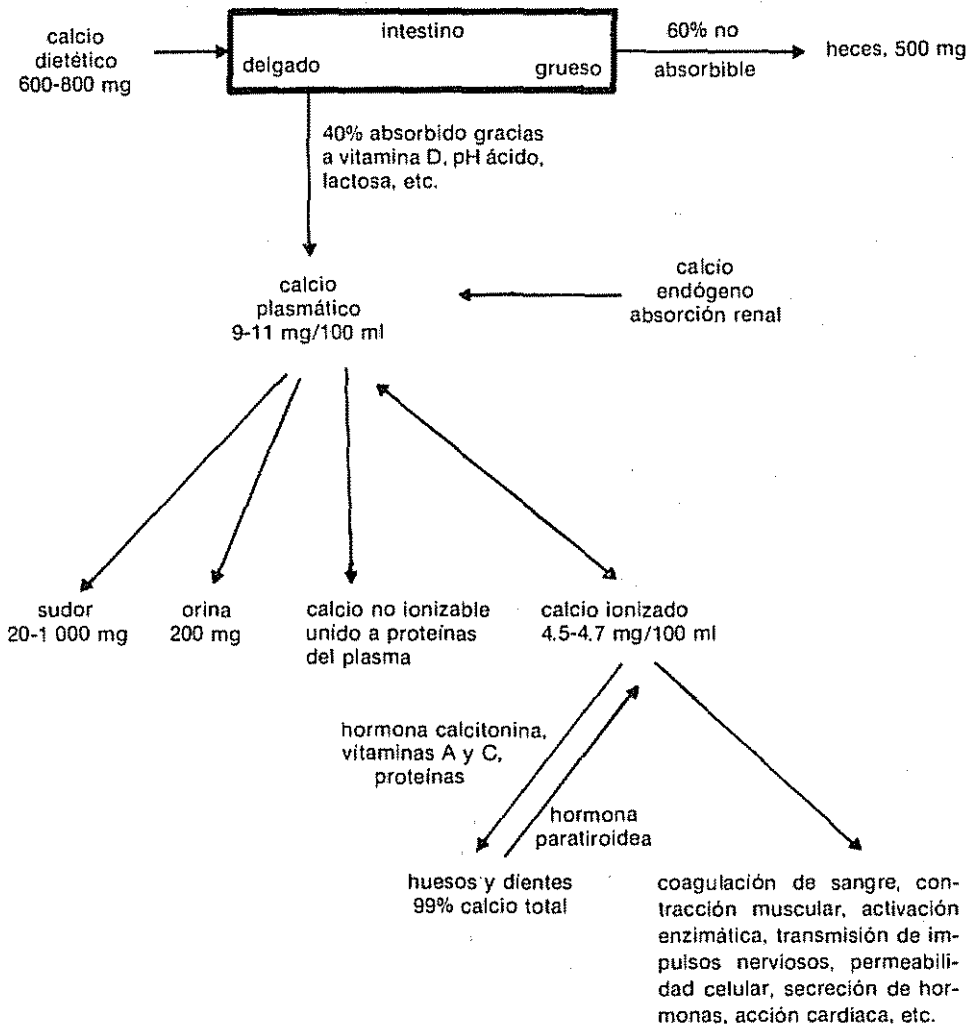


Figura 6.12 Destino del calcio consumido.

de suelo y del agua utilizada en el cultivo de los vegetales, tanto para consumo humano como los forrajeros. Es decir, las plantas sólo contendrán aquellos elementos químicos que se les proporcione como parte de su nutrición, por el suelo (incluyendo fertilización, plaguicidas, etc.) o por irrigación (lluvia, río, pozo, etcétera). En cada caso la concentración y el tipo de mineral será diferente y esto se reflejará en el alimento que se cosecha, al igual que en el individuo o el animal que lo consume.

La ingestión excesiva de sales y minerales puede causar graves daños al organismo humano; por esta razón, en los últimos años se ha desatado una gran controversia en torno a la dieta de algunos países que ingieren cantidades elevadas de cloruro de sodio o sal común. En forma conjunta el cloro y el sodio forman parte del plasma sanguíneo y del líquido extracelular que rodea las células, en donde ayudan a mantener la presión osmótica, la acidez y la carga eléctrica. Además, el cloro se utiliza para la síntesis del ácido clorhídrico estomacal, mientras que el sodio actúa en la contracción muscular y en la conducción nerviosa. Independientemente de que esta sal se encuentra en la mayoría de los alimentos, en ocasiones se abusa de ella en la cocina. Se recomienda un consumo de 5 a 6 g diarios para el adulto, cantidad que se encuentra en forma natural en los alimentos; cuando ésta se rebasa, pueden presentarse problemas de hipertensión arterial que puede incluso traer consecuencias fatales.

Debido a que son hidrosolubles, la mayor parte de las pérdidas de los minerales se producen por lixiviación en cualquier etapa en la que exista un contacto del agua con el alimento.

### 6.6.1 CALCIO

Es el elemento químico más abundante en el ser humano y llega a representar 2% del peso corporal; es decir, un individuo adulto contiene de 1 000 a 1 200 g de calcio. Aproximadamente, 99% del mismo se encuentra distribuido en las estructuras óseas y el resto en los fluidos celulares y en el interior de los tejidos; a pesar de que esta última fracción representa sólo 1%, tiene una enorme influencia funcional.

En la figura 6.12 se muestra en forma resumida la distribución y el funcionamiento del calcio en el organismo humano; se recomienda una ingestión de 500 (adultos) a 1 000 mg (embarazadas y madres lactantes) diarios. Del calcio que se consume, aproximadamente 40% se absorbe a través del intestino delgado y el resto se elimina en las heces; la absorción se favorece por la acción de la vitamina D, la lisina, la arginina, la lactosa y cuando se dan condiciones ácidas, ya que a pH alcalino es insoluble. La lactosa de la dieta se fermenta en la parte distal del intestino delgado, con la consecuente producción de ácido láctico y la reducción del pH; esto solubiliza el calcio y facilita su absorción; la leche contiene una alta concentración de Ca, además de vitamina D y lactosa, por lo que es el alimento por excelencia para obtener este mineral. La fracción de calcio que no se absorbe (aproximadamente 60% del ingerido) y que se elimina, se incrementa por las dietas altas en grasas y bajas en vitamina D y por la presencia de alcohol, fosfatos, fitatos, oxalatos, tiroxina y corticoides, así como por la inmovilidad del individuo.

Una vez que se absorbió, el calcio se acumula en el plasma sanguíneo en una proporción de 9 a 11 mg/100 ml; el calcio está constituido por una fracción no ionizable que se une a las proteínas, y otra ionizable que aunque está en una concentración baja, tiene características y funciones muy importantes: a) es la que suministra el calcio para la formación de huesos y dientes gracias a la hormona calcitonina y a las vitaminas A y C; b) en caso de que su concentración normal se reduzca (4.5 a 4.7 mg/100 ml), la hormona paratiroidea actúa y provee el calcio óseo necesario; c) interviene en un gran número de

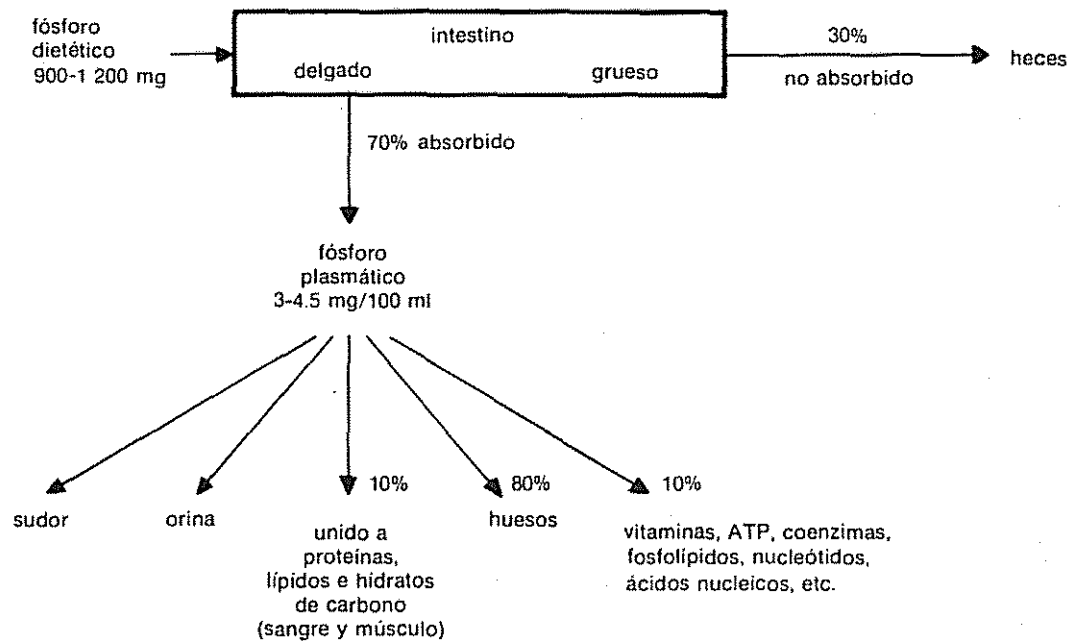


Figura 6.13 Destino del fósforo consumido.

transformaciones y mecanismos, como son la coagulación de la sangre, la contracción muscular, etcétera.

La formación ósea se favorece cuando la relación calcio/fósforo es de 1 o más; ambos elementos se combinan para integrar el fosfato mineral conocido como hidroxapatita [ $3\text{Ca}_1(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], que se supone es el que conforma la estructura rígida del hueso. En presencia de un exceso de fósforo ( $\text{Ca}/\text{P} < 1.0$ ), se puede llegar a producir fosfatos de calcio que son insolubles y no absorbibles. Por ejemplo, en la leche humana se tiene una relación de  $\text{Ca}/\text{P}$  de 2.0 y en la de vaca, de 1.3.

Cabe aclarar que en México, una gran parte del calcio que el pueblo consume proviene del maíz nixtamalizado, ya que en su preparación se añade una cantidad considerable de este mineral en forma de cal; la relación  $\text{Ca}/\text{P}$  en estas condiciones es mayor de 1.5, lo cual facilita su absorción.

### 6.6.2 FÓSFORO

Este elemento representa 1.0% del peso corporal, está muy relacionado con el calcio ya que juntos forman la hidroxapatita; 80% del P de un individuo se encuentra en los huesos y en los dientes; el resto se localiza en los fluidos extracelulares y actúa como un amortiguador de pH en la sangre, o en las células en donde participa en el metabolismo de las proteínas, los lípidos y los hidratos de carbono.

La figura 6.13 muestra un resumen de la distribución del P en el organismo humano; se absorbe más fácilmente que el calcio, aunque los factores que afectan la absorción de éste también alteran el aprovechamiento del fósforo. El fósforo de las células interviene en la fosforilación de la glucosa y el glicerol, se combina con ácidos grasos y forma los fosfolípidos; es parte del trifosfato de adenosina (ATP) y de los ácidos nucleicos (DNA y RNA), etcétera.

### 6.6.3 PROBLEMAS DE ABSORCIÓN DE MINERALES

A pesar de que muchos minerales son muy abundantes en la naturaleza, esto no implica que estén en una forma biológicamente disponible para el hombre; por ejemplo, en el caso del calcio, sólo se absorbe de 30 a 40% del que se ingiere y el resto se elimina en las heces. Las sales ferrosas se aprovechan más fácilmente que las férricas, por lo que al adicionar Fe a los alimentos se prefieren los derivados ferrosos del fumarato, gluconato o sulfato; sin embargo, hay que mencionar que cuando se consume el ion  $\text{Fe}^{+3}$ , éste se reduce a  $\text{Fe}^{+2}$  gracias al ácido estomacal y en esta forma atraviesa la mucosa gastrointestinal; en general del Fe dietético sólo se absorbe y utiliza de 10 a 30%. Del fósforo ingerido se aprovecha 70% y el 30% restante se desecha en las heces. Como éste, existen otros muchos ejemplos.

Por otra parte, algunos cationes (Ca, Mg, Zn, Fe) reaccionan con el ácido fítico, integrando los fitatos (hexafosfoinositol) que no son aprovechados por el hombre y que se encuentran principalmente en los cereales.<sup>18,43</sup>

También se ha visto que el cinc de los alimentos es absorbido por las ratas de acuerdo con la naturaleza de la proteína con la que interacciona; por ejemplo, cuando se alimentan con dietas a base de caseína, los animales aprovechan 84% mientras que cuando se emplean proteínas aisladas de soya sólo absorben 44% del cinc dietético. Por esta razón al emplear este segundo tipo de proteína se requiere de un suplemento a base de Zn para promover el buen crecimiento de los distintos animales de laboratorio.<sup>31</sup> Estas diferencias se deben a que durante el procesamiento de la soya se propicia la formación de un complejo fitato-proteína-cinc que reduce la absorción del mineral a través del intestino.



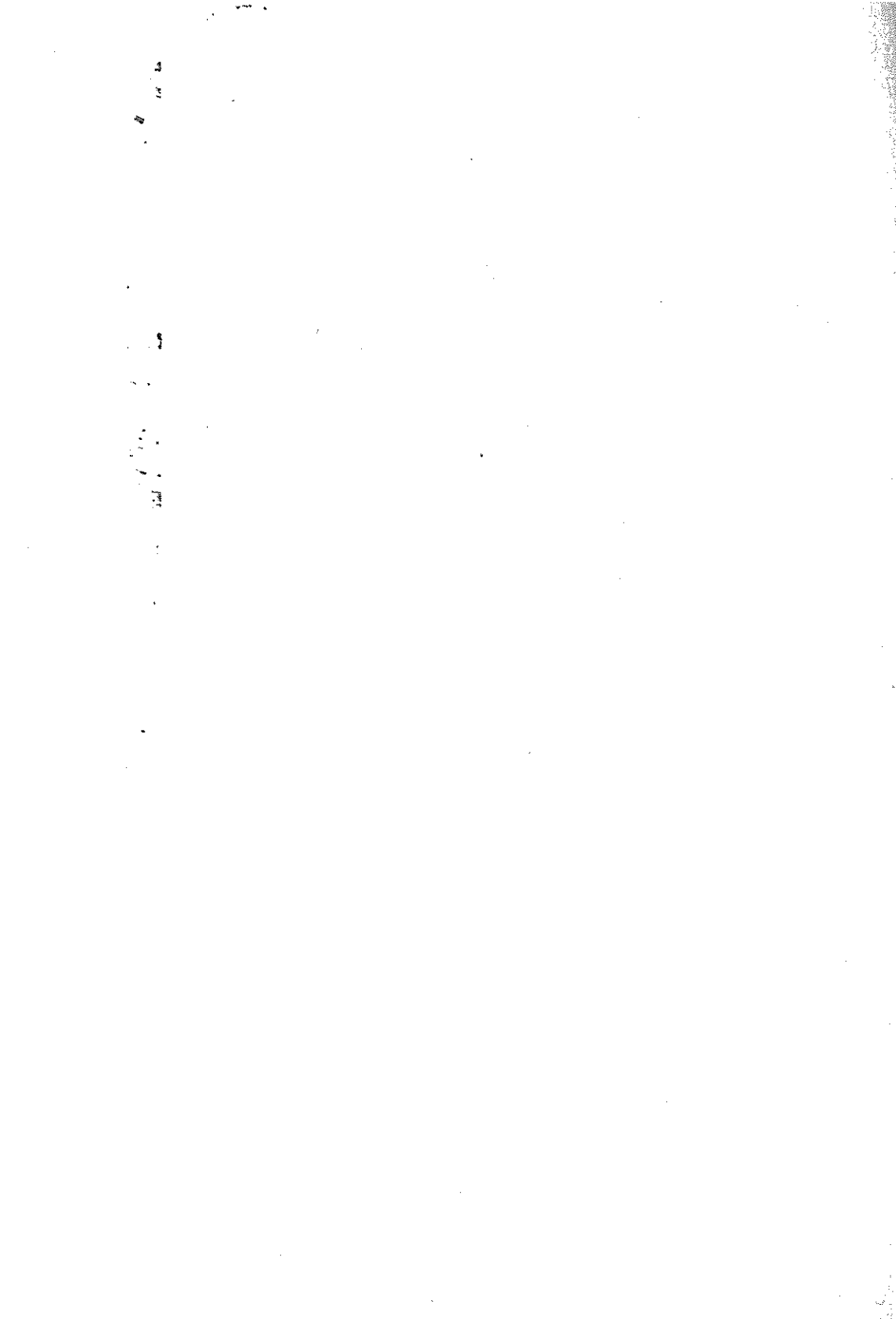
El uso de fosfatos en la industria alimentaria aumenta cada día, por lo que es necesario evaluar cuidadosamente el efecto inhibitor que tienen en el aprovechamiento de calcio y de otros minerales. Se ha encontrado que los aditivos derivados de los fosfatos afectan en forma diferente la absorción de Ca y Fe en dietas de ratas; el pirofosfato y el tripolifosfato de sodio son los que tienen mayor efecto;<sup>35</sup> las mismas consideraciones se deben tomar en las bebidas refrescantes que contienen ácido fosfórico en su formulación, y que llegan a tener efectos inhibidores como los que describimos. Los diferentes agentes secuestradores (véase el capítulo 9), actúan con un mecanismo semejante.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdel-Rahman, A. 1982. "Effect of cooking time on the quality, minerals and vitamins of spaghetti produced from two Italian durum wheat varieties", *J. Food Technol.*, 17: 349.
2. Allen, C. y Parks, O.W. 1979. "Photodegradation of riboflavin in milks exposed to fluorescent light", *J. Dairy Sci.*, 62: 1377.
3. Ames, R.J. 1973. "Minerals as nutrients", *Food Prod. Develop.*, 7(7): 32.
4. Ames, R.J. 1973. "Trace minerals as nutrients", *Food Prod. Develop.*, 7(8): 74.
5. Ames, S.R. 1966. "Methods for evaluating vitamin A isomers", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 49: 1071.
6. Barreiro, J.A., Guariguata, C. y Salas, G.R. 1984. "A manual method for predicting nutrient retention during thermal processing of conduction-heating foods in rectangular containers", *J. Food Sci.*, 49: 478.
7. Bourges, H. 1982. "Las vitaminas", *Cuadernos de nutrición*, 5(5-6): 41, Instituto Nacional de la Nutrición, México.
8. Bourges, H. 1983. "Raquitismo y vitamina D", *Cuadernos de nutrición*, 6(10): 3, Instituto Nacional de la Nutrición, México.
9. Briozzo, J., Basualdo, R.N., Carrera, P.A., Alzamora, S.M. y Chirife, J. 1987. "Improvement of thiamin retention in canned low-acid foods through pH adjustment", *J. Food Sci.*, 52: 827.
10. Casanueva, E. 1984. "Deficiencia de vitamina A", *Cuadernos de nutrición*, 7(2): 3, México.
11. Clydesdale, F.M. 1983. "Physicochemical determinants of iron bioavailability", *Food Technol.* 37(10): 133.
12. Clydesdale, F.M. y Nadeau, D.B. 1985. "Effect of acid pretreatment on the stability of ascorbic acid complexes with various iron sources in a wheat flake cereal", *J. Food Sci.*, 50: 1342.
13. DeMan, J.M. 1981. "Light-induced destruction of vitamin A in milk", *J. Dairy Sci.*, 62: 2031.
14. Dennison, D.B. y Kirk, J.R. 1982. "Effect of trace mineral fortification on the storage stability of ascorbic acid in a dehydrated model food system", *J. Food Sci.*, 47: 1198.
15. DeSouza, S.C. y Eitenmiller, R.R. 1986. "Effects of processing and storage on the folate content of spinach and broccoli", *J. Food Sci.*, 51, 626.
16. Dexter, J.E. Matsuo, R.R. y Morgan, B.C. 1982. "Effects of processing conditions and cooking time on riboflavin, thiamin, and niacin levels in enriched spaghetti", *Cereal Chem.*, 59: 328.
17. Eison-Perchonok, M.H. y Downes, T.W. 1982. "Kinetics of ascorbic acid autoxidation as a function of dissolved oxygen concentration and temperature", *J. Food Sci.*, 47: 765.
18. Erdman, J.W. 1979. "Oilseed phytates: nutritional implications", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56: 736.
19. Evans, S.R., Gregory, J.F. y Kirk, J.R. 1981. "Thermal degradation of pyridoxine hydrochloride in dehydrated model food systems", *J. Food Sci.*, 46: 555.
20. Fellman, J.K., Artz, W.E., Tassinari, P.D., Cole, C.L. y Augustin, J. 1982. "Simultaneous determination of thiamin and riboflavin in selected foods by high-performance liquid chromatography", *J. Food Sci.*, 47: 2048.
21. Furuya, E.M. y Warthesen, J.J. 1984. "Influence of initial riboflavin content on retention in pasta during photodegradation and cooking", *J. Food Sci.*, 49: 984.

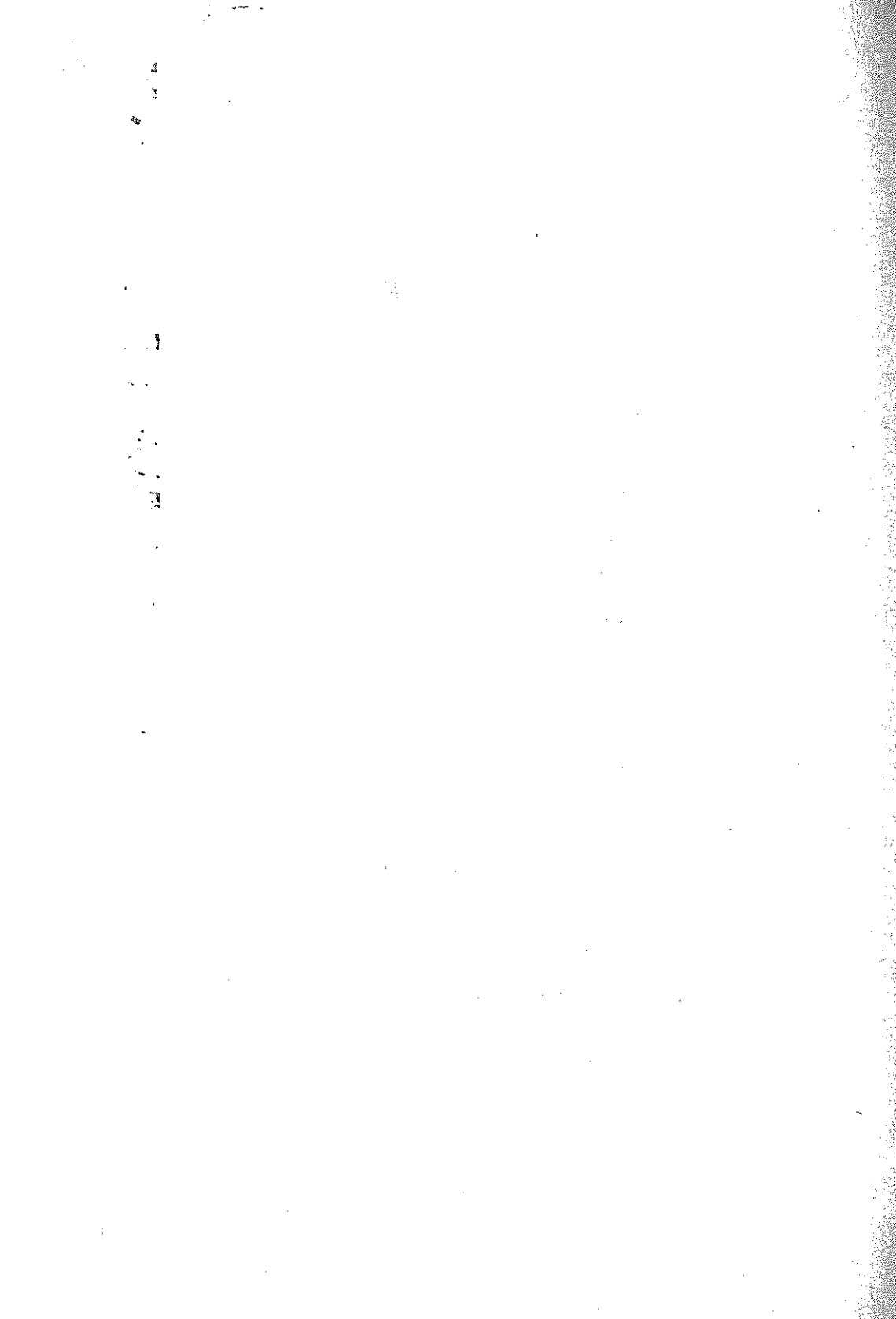
22. Gaml, D.B. y Chen, T.S. 1985. "Kinetics of folacin destruction in Swiss chard during storage", *J. Food Sci.*, 50: 447.
23. Gaylord, A.M., Warthesen, J.J. y Smith, D.E. 1986. "Effect of fluorescent light on the isomerization of retinyl palmitate in skim milk", *J. Food Sci.*, 51: 1456.
24. Gregory III, J.F. y Hiner, M.E. 1983. "Thermal stability of vitamin B<sub>6</sub> compounds in liquid model food systems", *J. Food Sci.*, 48: 1323.
25. Harris, R.S. y E. Karmas. 1975. *Nutritional Evaluation of Food Processing*, The Avi Publishing, Westport, Conn.
26. Jameson, R.F. y Blackburn, N.J. 1975. "The role of Cu-Cu dinuclear complexes in the oxidation of ascorbic acid by O<sub>2</sub>", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37: 809.
27. Karel, M. 1979. "Effect of storage on nutrient retention of foods", *Food Technol.*, 33(2): 36.
28. Khan, M.M.T. y Martell, A.E. 1967. "Metal ion an metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. I. Cupric and ferric ion catalyzed oxidation", *J. Amer. Chem. Soc.*, 89: 4167.
29. Közempel, M.F., Sullivan, J.F., DellaMonica, E.S., Egoville, M.J., Talley, E.A., Jones, W.J. y Craig, J.C. Jr. 1982. "Application of leaching model to describe potato nutrient losses in hot water blanching", *J. Food Sci.*, 47: 1519.
30. Labuza, T.P. 1972. "Nutrient losses during drying and storage of dehydrate foods", *Crit. Rev. Food Technol.*, 3: 217.
31. Leasco, J.G. 1967. "Availability to the chick of zinc", *J. Nutr.*, 93: 523.
32. Leichter, J. y Joslyn, M.A. 1969. "Kinetics of thiamine cleavage by sulphite", *Biochem. J.*, 113: 611.
33. Lund, D.B. 1975. "Effects of heat processing on nutrients. Part I. Effects of blanching, pasteurization and sterilization on nutrients", en *Nutritional Evaluation of Food Processing*, Ed. R.S. Harris y E. Karmas, The Avi Publishing, Westport, Conn.
34. Lund, D.B. 1977. "Design of thermal processes for maximizing nutrient retention", *Food Technol.*, 31(2): 71.
35. Mahoney, A.W. y Hendricks, D.G. 1978. "Some effects of different phosphate compounds on iron and calcium absorption", *J. Food Sci.*, 43: 1473.
36. Marks, J. 1975. *A Guide to the Vitamins*, MTP Medical and Technical Publishing Co., Lancaster.
37. Martorell, E.T. 1982. "Cereales", en *Química Agrícola III. Alimentos*, Ed. E.P. Yufera, Editorial Alhambra, Madrid.
38. Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1984. "Optimization of nutrient retention during processing: ascorbic acid in potato dehydration", *J. Food Sci.*, 49: 1262.
39. Mnkeni, A.P. y Beveridge, T. 1983. "Thermal destruction of 5-methyltetrahydrofolic acid in buffer and model food systems", *J. Food Sci.*, 48: 595.
40. Mondy, N.I. y Leja, M. 1986. "Effect of mechanical injury on the ascorbic acid content of potatoes", *J. Food Sci.*, 51: 355.
41. Nadkarni, M.M. y Hatton, T.A. 1985. "Optimal nutrient retention during thermal processing of conduction-heated canned foods: application of the distributed minimum principle", *J. Food Sci.*, 50: 1312.
42. Navankasattusas, S. y Lund, D.B. 1982. "Thermal destruction of B<sub>6</sub> vitamers in buffer solution and cauliflower puree", *J. Food Sci.*, 47: 1512.
43. Nelson, K.J. y Potter, N.N. 1979. "Iron binding by wheat gluten, soy isolate, zein, albumen and casein", *J. Food Sci.*, 44: 104.
44. Reed, L.S. y Archer, M.C. 1980. "Oxidation of tetrahydrofolic acid by air", *J. Agr. Food Chem.*, 28: 801.
45. Robertson, G.L. y Reeves, M.J. 1981. "Relationship between colour and brown pigment concentration in orange juices subjected to storage temperature abuse", *J. Food Technol.*, 18: 535.
46. Robertson, G.L. y Samaniego, C.M.L. 1986. "Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage", *J. Food Sci.*, 51: 184.

47. Rolls, B.A. y Porter, J.W.G. 1973. "Symposium on the effect of processing on the nutritive value of food", *Proc. Nutr. Soc.*, 32: 9.
48. Russell, L.F. 1986. "High performance liquid chromatographic determination of vitamin C in fresh tomatoes", *J. Food Sci.*, 51: 1567.
49. Schroeder, H.A. 1971. "Losses of vitamins and trace minerals resulting from processing and preservation of foods", *Am. J. Clin. Nutr.*, 24: 562.
50. Sebrell, N.J. Jr. y Harris, R.S. 1972. *The Vitamins*. Academic Press, Nueva York.
51. Senyk, G.F. y Shipe, W.F. 1981. "Protecting milk from nutrient losses", *Dairy Field*, 164(3): 81.
52. Singh, R.P. Heldman, D.R. y Kirk, J.R. 1975. "Kinetic analysis of light induced riboflavin loss in whole milk", *J. Food Sci.*, 40: 164.
53. Speek, A.J., Schrijver, J. y Schreurs, W.H.P. 1985. "Vitamin E composition of some seed oils as determined by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection", *J. Food Sci.*, 50: 121.
54. Sweeney, J.P. y Marsh, A.C. 1970. "Separation of carotene stereoisomers in vegetables", *J. Amer. Off. Anal. Chem.*, 53: 937.
55. Takahashi, Y. y Khan, M.A. 1987. "Impact of infrared broiling on the thiamin and riboflavin retention and sensory quality of salmon steaks for foodservice use", *J. Food Sci.*, 52: 4.
56. Tatum, J.H., Nagy, S. y Berry, R.E. 1975. "Degradation products formed in canned single-strength orange juice during storage", *J. Food Sci.*, 40: 707.
57. Ting, S.V. 1983. "Citrus fruits", en *Handbook of Tropical Foods*. Ed. H.T. Chan, Jr. Marcel Dekker, Nueva York.
58. Wilkinson, S.A., Earle, M.D. y Cleland, A.C. 1982. "Effects of food composition, pH, and copper on the degradation on vitamin A in beef liver puree during heat processing", *J. Food Sci.*, 47: 844.
59. Woodcock, E.A. Warthesen, J.J. y Labuza, T.P. 1982. "Riboflavin photochemical degradation in pasta measured by high performance liquid chromatography", *J. Food Sci.*, 47: 545.
60. Yang, P.F. y Pratt, D.E. 1984. "Antithiamin activity of polyphenolic antioxidants", *J. Food Sci.*, 49: 489.



## 7 COLOR

- 7.1 INTRODUCCIÓN, 379
  - 7.2 CAROTENOIDES, 380
    - 7.2.1 *Estabilidad*, 384
  - 7.3 CLOROFILA, 385
    - 7.3.1 *Estabilidad*, 386
  - 7.4 ANTOCIANINAS, 388
    - 7.4.1 *Estabilidad*, 389
    - 7.4.2 *Proantocianidinas*, 392
  - 7.5 FLAVONOIDES, 394
  - 7.6 TANINOS, 396
  - 7.7 BETALAÍNAS, 397
  - 7.8 MIOGLOBINA Y HEMOGLOBINA, 399
  - 7.9 PIGMENTOS USADOS COMO COLORANTES EN LOS ALIMENTOS, 401
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 403



## 7 COLOR

### 7.1 INTRODUCCIÓN

El color es una propiedad de la materia directamente relacionada con el espectro de la luz y que, por lo tanto, se puede medir físicamente en términos de su energía radiante o intensidad, y por su longitud de onda. El ojo humano sólo puede percibirlo cuando su energía corresponde a una longitud de onda que oscila entre 380 y 780 nm; de ahí que una definición de color sea "la parte de la energía radiante que el humano percibe mediante las sensaciones visuales que se generan por la estimulación de la retina del ojo".<sup>23</sup>

El mundo que nos rodea tiene color y con base en éste se identifican muchas de las propiedades de los alimentos; de hecho, el color es el primer contacto que tiene el consumidor con los productos y posteriormente los juzga por su textura, sabor, etc. Esto es contundente ya que en innumerables pruebas se ha comprobado que cuando el color de un alimento cambia (sin alterar su forma, aroma, sabor, etc.), se obtiene una respuesta de rechazo por parte de los consumidores, o incluso, de los catadores entrenados; la importancia del color se ratifica nuevamente porque cuando este alimento se consume en la oscuridad o bajo una luz que cubra dicho cambio, sí es aceptado;<sup>1</sup> es decir, el color influye en la percepción del alimento, de tal suerte que incluso los catadores distorsionan su juicio sobre las propiedades sensoriales de un alimento cuando sólo se cambia el color.

Los alimentos, tanto en forma natural como procesada, presentan un color característico y bien definido mediante el cual el consumidor los identifica; cualquier cambio que éste sufra puede causar el rechazo de los productos.

Los colores de los alimentos se deben a distintos compuestos, principalmente orgánicos, algunos que se producen durante su manejo y procesamiento, y otros que son pigmentos naturales o colorantes sintéticos añadidos. Cuando se someten a tratamientos térmicos, los alimentos desarrollan tonalidades que van desde un ligero amarillo hasta un intenso café, mediante las reacciones de Maillard y de caramelización; en otras ocasiones, los pigmentos que contienen se alteran y cambian de color.

Algunos alimentos líquidos, como la leche, deben su color característico al efecto de dispersión de la luz que causan los glóbulos de grasa y las micelas de caseína y el fosfato de calcio coloidal, aunque también influye la presencia de carotenos y de riboflavina. Cuanto más pequeños sean los glóbulos de grasa (principales responsables de la dispersión de la luz), mayor será el efecto de la dispersión y mayor la blancura de la leche; este efecto se comprueba con la leche homogeneizada que es más blanca que la recién obtenida de la

vaca, ya que la primera contiene un mayor número de pequeños glóbulos de grasa. Cuando estas partículas llegan a aglomerarse, la blancura se reduce, lo que se observa fácilmente en el color que adquiere la crema de la leche.

Sin embargo, la mayoría de los alimentos vegetales y las carnes le deben su color a sus correspondientes pigmentos, que son sustancias que tienen una función biológica muy importante en el tejido; éste es el caso de la clorofila y la fotosíntesis, y de la mioglobina y el almacenamiento muscular del oxígeno, entre otros. En este sentido cabe indicar que algunos de estos pigmentos se extraen de su estado natural y se emplean como colorantes en la elaboración de un gran número de alimentos.

En términos generales, los pigmentos relacionados con los alimentos se pueden dividir en ocho categorías:

1. Carotenoides
2. Clorofilas
3. Antocianinas
4. Flavonoides
5. Betalainas
6. Taninos
7. Mioglobina y hemoglobina
8. Otros

Los seis primeros se encuentran fundamentalmente en productos vegetales, aun cuando llegan a estar presentes en derivados de origen animal; esto ocurre cuando en la dieta de los animales se incluyen vegetales ricos en pigmentos.

El séptimo grupo sólo se encuentra en productos de origen animal.

En el octavo grupo se incluye un gran número de compuestos que también imparten color tanto a los tejidos vegetales como animales; en él se incluyen quinonas, xantonas, la vitamina riboflavina como tal y en sus diferentes formas de coenzimas, los citocromos, etc. Debido a que no son tan abundantes contribuyen poco al color de los alimentos.

La mayoría de los pigmentos vegetales se localizan en el protoplasma de las células, dentro de los organelos especializados llamados plástidos, que se pueden observar con el microscopio, ya que forman pequeñas placas o agujas de estructura cristalina; en algunos casos, cuando son solubles en agua, se ubican disueltos en las vacuolas de las células.

Algunos de ellos son hidrosolubles, y su separación y aislamiento se facilita considerablemente, pero existen otros que sólo se solubilizan en disolventes orgánicos como hexano, éter, etc. Su identificación se basa en la propiedad que tiene cada pigmento de absorber una cierta longitud de onda del espectro visible; los carotenoides, por ejemplo, absorben una energía radiante de alrededor de 440 nm, mientras que las clorofilas, las antocianinas y la mioglobina lo hacen en longitudes de onda de 655, 510 y 555 nm, respectivamente.

Además del patrón de absorción, existen otras maneras de medir el color, como es el método del triestímulo, o los sistemas subjetivos que comparan el producto con una serie de colores patrón. Sin embargo, no todas las personas perciben el color de la misma manera, ya que en estudios recientes se ha demostrado que existen diferencias de sensibilidad entre los hombres, y entre éstos y las mujeres.<sup>29</sup>

## 7.2 CAROTENOIDES

La estructura química básica de la mayoría de estos compuestos es poliénica de 40 átomos de carbono, formada por ocho unidades de isopreno, cuyo arreglo se hace inverso en el



centro, y pueden ser de cadena lineal o tener ciclizaciones en los extremos. El nombre genérico deriva de la zanahoria, *Daucus carota*, ya que fue de esta hortaliza de donde se aislaron por primera vez.

En la naturaleza se han identificado más de 420, y a pesar de que generalmente su color varía de amarillo a anaranjado y rojo, una gran proporción de ellos se encuentra en las hojas verdes y sólo hacen su aparición en el invierno cuando la clorofila, que es mucho más abundante, desaparece. Son responsables del color de plátanos, jitomates, chiles, papas, duraznos, zanahorias, trigo, maíz, soya, etc., al igual que de muchas flores y de algunas algas, bacterias fotosintéticas, hongos y levaduras, es decir, se encuentran básicamente en los tejidos que llevan a cabo la fotosíntesis.<sup>39</sup> Cabe indicar que mientras las plantas y los microorganismos tienen la capacidad de sintetizarlos, los que se encuentran en los animales superiores (y en los productos que de ellos derivan, vg. huevo, leche, etc.), provienen de los alimentos de origen vegetal que consumen.

Existen en forma libre disueltos en la fracción lipídica del tejido vegetal, formando complejos con proteínas, unidos a hidratos de carbono (vg. gentiobiosa) por medio de un enlace glucosídico, o como ésteres de ácidos grasos (palmítico y linoleico); la asociación con proteínas los hace más estables e incluso les cambia el color que tienen de manera individual.

Se han dividido en dos grandes grupos de acuerdo con su estructura química: carotenos y xantofilas. Los primeros tienen características de hidrocarburos, son solubles en éter de petróleo y poco en etanol; destacan entre éstos los  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -carotenos y el licopeno. Por su parte, las xantofilas son la forma oxidada de las anteriores, se presentan como ácidos, aldehídos o alcoholes y son solubles en etanol, metanol y éter de petróleo; ejemplo de estos compuestos son la fucoxantina, la luteína y la violaxantina. Ambos grupos le deben su color a la conjugación de los dobles enlaces, así como a la presencia de los anillos extremos (si existen); en estado natural, sus insaturaciones tienen una configuración *trans* y en algunos casos se presentan isomerizaciones *cis*. Las modificaciones de estas estructuras provocan cambios muy notorios en el color.

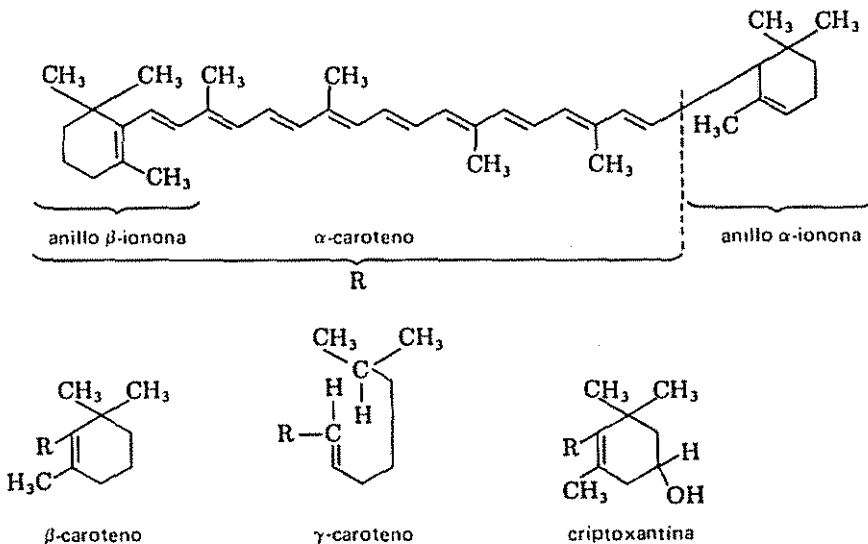


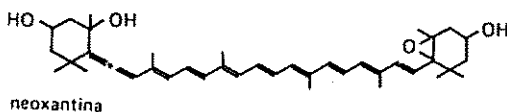
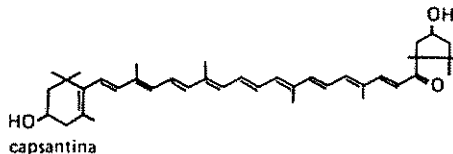
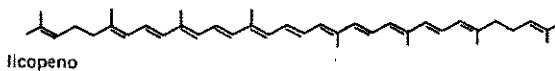
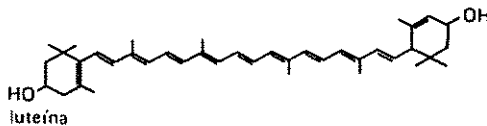
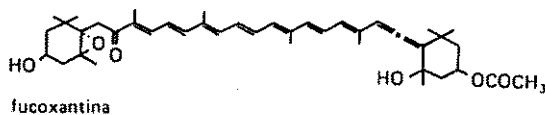
Figura 7.1 Diferencias químicas de los carotenos.

En términos generales, en la naturaleza, la cantidad de xantofilas sobrepasa la de carotenos; sin embargo, el  $\beta$ -caroteno es, tal vez, el carotenoide de mayor importancia en la tecnología de alimentos.

El  $\beta$ -caroteno tiene dos grupos cíclicos de ionona unidos a través de una cadena intermedia isoprenoide con nueve enlaces dobles conjugados que contribuyen a la estabilidad y al color; la abertura de los anillos o el aumento de la conjugación produce un cambio hacia el rojo, mientras que la epoxidación o la pérdida de dicha conjugación cambia a los amarillos. La diferencia química entre los tres carotenos se observa en la figura 7.1.

El maíz amarillo tiene de 1 a 4 ppm de carotenos y de 10 a 30 ppm de xantofilas, entre las que destacan la zeaxantina y la luteína. Esta última es también la principal responsable del amarillo de la flor mexicana *cephasúchil* (*Tagetes erecta*); por esta razón, en los últimos años se ha hecho práctica común en algunos países el adicionar los pétalos deshidratados en la alimentación avícola para propiciar la pigmentación de la yema del huevo, así como de la piel y las patas de los pollos.

A diferencia de otras frutas y hortalizas, los jitomates y las zanahorias presentan mayor cantidad de carotenos que de xantofilas. El licopeno, de estructura lineal abierta, es el responsable del rojo de los jitomates, aunque también existen pequeñas cantidades de  $\beta$  y  $\alpha$ -caroteno y de muchas xantofilas, lo que hace un total de 20 a 60 ppm de carotenoides. Por su parte, las zanahorias contienen de 50 a 60 ppm, de las cuales la mayor parte es el  $\beta$ -caroteno; el  $\alpha$ -caroteno y las xantofilas sólo suman de 5 a 10 ppm.



La concentración de los distintos carotenoides varía considerablemente con la madurez de los productos vegetales y con la pérdida de la clorofila. En algunas frutas, como manzanas y peras, estos pigmentos están en mayor cantidad en la cáscara o piel (5.6 y 5.4 ppm, respectivamente), que en la parte interna o carnosa (3 y 0.7 ppm, respectivamente). La composición de éstos es muy compleja, pues en realidad son una mezcla integrada por 50 o más pigmentos, pero alguno de ellos en mayor proporción; por ejemplo, en el durazno (melocotón) se han identificado sus carotenoides como 26% de violaxantina, 12% de criptoxantina, 12% de persicaxantina, 10% de  $\beta$ -caroteno, 10% de fitoeno y 30% de muchos otros.

De todos los carotenoides identificados en la naturaleza, aproximadamente 115 se encuentran en los cítricos; sin embargo, no está claro si todos estos se sintetizan en los frutos, o se generan por una modificación de otros causada por las condiciones en que se llevan a cabo la extracción y la identificación;<sup>27,42</sup> el jugo y la pulpa le deben su color amarillo-anaranjado a estos pigmentos; 70% de ellos se concentran en los plástidos del flavedo, que es la parte más externa de la cáscara. Sólo de 8 a 16% de los carotenoides son carotenos y el resto xantofilas.

Dependiendo de la variedad de la fruta, los jugos de naranja y de limón contienen de 1 a 2.5 mg de xantofilas por 100 ml, y de 0.05 a 0.1 mg de carotenos. De estos pigmentos cabe destacar la presencia de la criptoxantina.

Existe una gran similitud entre las estructuras químicas de la vitamina A y la de algunos carotenoides; los que tienen un anillo de  $\beta$ -ionona presentan actividad biológica de provitamina A, ya que la mucosa intestinal de los animales superiores los oxida y los transforma en retinal<sup>9</sup> (véase la sección 6.3.1). Los que tienen esta característica son el  $\beta$ -caroteno en primer término, seguido de otros que se indican en el cuadro 6.9. Los carotenoides biológicamente activos son los que tienen todas sus insaturaciones como *trans* y su isomerización a *cis* reduce la disponibilidad como precursor de la vitamina A; esta transformación puede ocurrir durante el procesamiento de los vegetales; por tal motivo, se considera que de 15 a 35% de estos pigmentos se isomerizan durante la industrialización.<sup>43</sup>

Existen diversos métodos analíticos para su cuantificación, pero en los últimos años se han desarrollado técnicas basadas en la cromatografía líquida de alta presión; con este sistema se ha determinado que el pimiento rojo (*Capsicum annuum*) contiene 280 ppm de carotenoides, de los cuales 60% corresponden a la capsantina, 20% a la capsorrubina y 11% al  $\beta$ -caroteno.<sup>11</sup> Con este mismo sistema de análisis se ha determinado que las frutas y las verduras procesadas contienen una mayor proporción de isómeros *cis* que los respectivos productos frescos.<sup>6</sup>

Cabe indicar que los carotenos, además de servir como precursores de la vitamina A en el organismo humano, también cumplen una función biológica protectora contra la formación y la acción de los radicales libres. Los rayos ultravioleta, el humo del cigarro, el aire contaminado, etc., producen diversas moléculas altamente reactivas que son capaces de generar distintos radicales libres, los que a su vez llegan a dañar las células; se considera que algunos de los problemas que causan son las enfermedades crónicas del corazón y de los pulmones, así como artritis y hasta cáncer; incluso algunos autores relacionan el proceso de la vejez con la producción de radicales libres.

Para su protección contra estos agentes, el individuo cuenta con defensas naturales, como es la acción de las vitaminas C y E y del  $\beta$ -caroteno; este último es un agente activo contra los átomos de oxígeno en singulete que provocan la oxidación (y síntesis de radicales libres), como se revisó en el capítulo 4.<sup>14</sup>

### 7.2.1 ESTABILIDAD

Debido a su estructura insaturada, los carotenoides están sujetos a muchos cambios químicos inducidos por las diferentes condiciones de procesamiento (principalmente por las altas temperaturas, las radiaciones electromagnéticas y el oxígeno) que se dan en la industria. Su transformación, además de provocar cambios de color, también reduce el valor nutritivo debido a que se destruye la actividad de provitamina A que tienen algunos. Al ser insolubles en agua, no se pierden por lixiviación en el lavado, el remojo, etc. de los frutos que los contienen.

Su oxidación se acelera con el calor mediante un mecanismo semejante al de la autooxidación de las grasas insaturadas descrito en el capítulo 4; la reacción se cataliza con la presencia de los metales de transición hierro y cobre, por la luz y la disponibilidad del oxígeno. De igual manera, las enzimas, principalmente las lipoxigenasas, llevan a cabo esta transformación. Estos compuestos son más estables en los alimentos con un cierto contenido de agua y muy inestables en los (deshidratados) que tienen una baja actividad acuosa.

Las temperaturas altas, aun en ausencia de oxígeno, provocan su degradación de diferentes maneras; se han identificado por cromatografía de gases y espectroscopias de infrarrojo y de masas diversos compuestos volátiles provenientes de la ruptura del  $\beta$ -caroteno tales como iononas, tolueno, xileno y 2,6-dimetilnaftaleno<sup>20</sup> al igual que otros oxidados como  $\beta$ -ciclocitral,  $\beta$ -ionona, 4,6-epoxi- $\beta$ -ionona, 4-oxo- $\beta$ -ionona y dihidroacetinidólido,<sup>35</sup> y otros más.<sup>31,32</sup>

Algunos de estos derivados son muy volátiles y responsables de los olores indeseables (vg. las iononas huelen a violetas) de diversos productos deshidratados como las zanahorias y las papas.<sup>49</sup> Además de estas transformaciones, el calor causa la isomerización *trans* a *cis* de algunas de las insaturaciones y se forma un gran número de posibles combinaciones, con lo cual se pierde su acción de provitamina A.

Cabe indicar que los carotenoides resisten mejor estas modificaciones en el seno del alimento que en estado puro; al igual que sucede con otros nutrimentos, los polímeros, las proteínas y los hidratos de carbono ejercen un efecto protector.

En sistemas modelo que simulan alimentos deshidratados, la pérdida del  $\beta$ -caroteno por oxidación sigue un mecanismo de reacción en cadena, con una cinética típica de las transformaciones autocatalíticas por medio de radicales.<sup>34,41</sup>

Por esta razón, la presencia de agentes físicos o químicos que favorezcan la producción de radicales libres afecta mucho los pigmentos.<sup>10</sup> Parece que cuando existe una cierta cantidad de agua o una actividad acuosa por encima de la capa monomolecular BET se ejerce un efecto protector que se pierde en los alimentos más secos.

De igual manera, en los pimientos deshidratados se observa que la eliminación de agua hasta un nivel de aproximadamente 12%, hace que las sales cuprosas y el ácido ascórbico se concentren, estableciendo así un medio reductor, y consecuentemente, un sistema antioxidante que protege los carotenoides.<sup>22</sup>

Los aceites como los de soya, maíz, etc., deben su color amarillo a los carotenoides disueltos, mismos que pueden desaparecer durante el proceso de refinación; por ejemplo, el aceite recién obtenido del maíz contiene 1.6 ppm de carotenos y 7.4 ppm de xantofilas, mientras que el refinado presenta 0.5 y 4.8 ppm, respectivamente.

Como se indicó en el capítulo 5, la actividad lipoxigenásica de la harina de soya cruda (antes de someterse a cualquier tratamiento térmico) se ha aprovechado para efectuar el blanqueado o la decoloración de la harina de trigo, ya que la enzima oxida y degrada los carotenoides.

Estas reacciones de deterioro se pueden controlar con la adición de antioxidantes como butilhidroxianisol y butilhidroxitolueno, o de secuestradores como los ácidos ascórbico, cítrico y etilendiaminotetracético. Por su acción reductora, también se emplean los sulfitos y el anhídrido sulfuroso siempre y cuando no se trate de alimentos considerados como una buena fuente de tiamina.

### 7.3 CLOROFILA

Éste es tal vez el pigmento vegetal que más abunda en la naturaleza, ya que la mayoría de las plantas la contienen en diversas concentraciones; los tipos de clorofila más importantes son la a y la b; pero la primera se encuentra en mayor proporción (3:1); existen, además, otras de menor importancia, como la c y la d y algunas de origen microbiano. Las estructuras químicas de las dos primeras se muestran en la figura 7.2, y se diferencian básicamente en que la b contiene un grupo formilo (-CHO) en lugar de un metilo (-CH<sub>3</sub>).

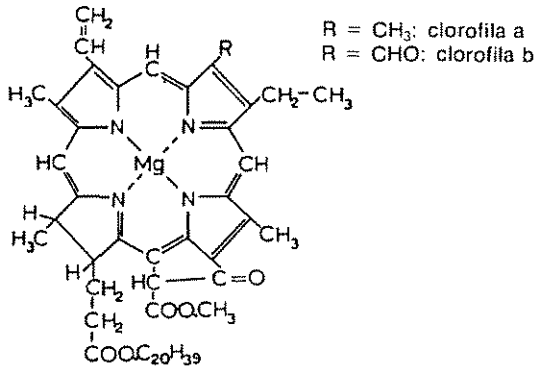


Figura 7.2 Estructuras de las clorofilas a y b.

Este pigmento tiene un anillo porfirínico con un átomo de magnesio y el alcohol fitol que se esterifica a una molécula de ácido propiónico; los anillos pirrólicos están unidos por medio de metenos, -CH=, creando una estructura planar. El magnesio central está ligado por dos de los nitrógenos de los anillos pirrólicos de manera covalente, mientras que los otros dos nitrógenos lo unen por un sistema de coordinación. La cadena de fitol tiene una distribución de sus átomos de carbono muy similar a la de los carotenoides.

La fotosíntesis que efectúa la clorofila representa uno de los procesos anabólicos más importantes de nuestro planeta; este fenómeno es de suma importancia en la vida de todos los organismos, ya que es el principal mecanismo por el cual se sintetizan los diferentes hidratos de carbono que se encuentran en la naturaleza. Además, la energía solar capturada por las plantas se transforma, a través de muchos millones de años, en carbón, petróleo y gas natural, que son las fuentes energéticas por excelencia con las que cuenta el hombre hoy en día; la glucosa, que también es producto de este mecanismo, es el nutrimento más importante para la gran mayoría de las especies vegetales y animales, y a partir de ella se sintetizan muchos otros más.

Las hojas de la mayoría de las plantas deben su color verde a la clorofila, pero ésta va desapareciendo al acercarse a la senectud, para dejar paso a otros pigmentos como los

carotenoides; este mismo proceso se presenta en los frutos inmaduros, que siendo verdes, se tornan amarillos, rojos, etc., por la pérdida de la clorofila y la síntesis de otras sustancias coloridas en la etapa de maduración.

Este pigmento no está disuelto en la célula, sino que se localiza en unas estructuras bien definidas llamadas cloroplastos; éstos, a su vez, están integrados por partículas (granás) más pequeñas ( $0.2-2 \mu$ ); las granás se componen de unas laminillas, cuyo tamaño oscila entre  $0.01$  y  $0.02 \mu$ , y son conglomerados de subunidades esféricas (cuantosomas) en arreglo cristalino en las que se encuentra la clorofila unida a lípidos, proteínas y lipoproteínas y, en ocasiones, a algunos carotenoides. El contenido de clorofila de las hojas verdes de las plantas superiores varía con su estado de madurez, pero se puede considerar que es de aproximadamente  $0.1\%$ , en base húmeda.

En el caso del aceite de oliva, que se obtiene por un prensado de los frutos y se consume en forma directa ya que no se somete a ningún proceso de refinación, su color se debe a la presencia de  $\beta$ -caroteno y de clorofila; el primero actúa como filtro de luz, que protege el aceite contra la autoxidación, mientras que la clorofila propicia la generación de oxígenos en estado de singulete lo que favorece esta transformación de deterioro. Por esta razón, se ha comprobado que la fotoxidación del aceite de oliva está catalizada por la acción de la clorofila.<sup>8</sup>

### 7.3.1 ESTABILIDAD

Por ser insoluble en agua, este pigmento no se pierde por lixiviación; así pues, el lavado, el remojo, etc. de las frutas y hortalizas no provocan la disminución del color; sólo es soluble en diversos disolventes orgánicos, tales como benceno, éter, acetona y otros apolares. Su estructura química es muy compleja y fácilmente alterable por diferentes agentes, como son los oxidantes, tanto oxígeno como peróxidos, las altas temperaturas, la luz, el pH y algunas enzimas; las reacciones químicas que éstos catalizan se pueden dividir en cinco principales, aunque existen otras rutas menos comunes.<sup>19</sup>

a) La feofitinización, que consiste en la sustitución del grupo magnesio por otro ion, principalmente hidrógeno; esto ocasiona la formación de las feofitinas a y b, de color marrón y verde oliva, respectivamente, ambas con solubilidades semejantes a las de sus correspondientes clorofilas y que requieren de una energía de activación para su síntesis de  $25.2$  y  $22.5$  kcal/mol.<sup>36</sup>

b) La eliminación de la cadena de fitol para producir la clorofilina o clorofilida hidrosoluble, que tiene un color y un patrón espectroscópico semejante al de la clorofila correspondiente.

c) Combinación de las dos reacciones anteriores, con lo cual se produce el feofórbido hidrosoluble; tanto la feofitina como el feofórbido presentan el mismo color, y propiedades espectroscópicas semejantes.

d) La oxidación y la ruptura del anillo tetrapirrólico con la consecuente destrucción total de la molécula; de acuerdo con la intensidad de esta reacción se sintetizan las clorinas, que son dihidroporfirinas, de color marrón.

e) La pirofeofitinización que consiste en la pérdida del grupo carbometoxi de las feofitinas y que requieren de energías de activación de  $20.7$  y  $15.7$  kcal/mol para las feofitinas a y b, respectivamente.<sup>36</sup>

Estas transformaciones pueden ocurrir en secuencia, como lo muestra la figura 7.3.

A medida que el pH disminuye se favorece la feofitinización, que además de la sustitución del Mg, implica una probable modificación de la resonancia de los anillos, lo que da como resultado la transformación del verde a un café-oliva típico de la feofitina.

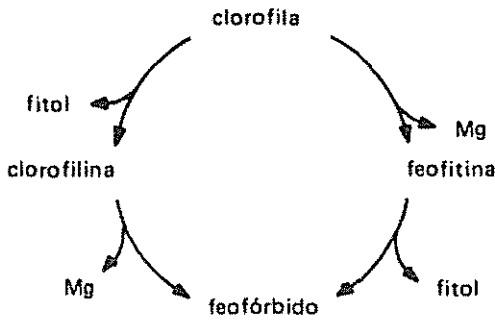


Figura 7.3 Transformaciones de la clorofila.

Esto se observa en los vegetales a los que se añaden ácidos, o los contienen en cantidades altas, o bien, durante una fermentación. Las temperaturas altas favorecen estos cambios ya que la clorofila se vuelve más susceptible cuando se desnaturalizan las lipoproteínas que la acompañan. También se considera que los tratamientos térmicos causan la degradación de los monosacáridos del producto y los transforman en ácidos como el acético.

La pirofeofitina se sintetiza a partir de la feofitina, y por efecto del calentamiento; ha sido identificada por cromatografía líquida de alta presión en diversos vegetales enlatados.

Por otra parte, la acción de la clorofilasa (clorofil clorofilido-hidrolasa, EC 3.1.1.14) provoca la hidrólisis del enlace éster de la clorofila, produciendo fitol y clorofilina.<sup>51</sup> Esta reacción ocurre naturalmente durante el proceso de maduración (catalizado por el etileno), así como en el almacenamiento de los vegetales frescos. Generalmente, el escaldado es suficiente para inactivar la enzima, por lo que ésta no actúa en alimentos que han sido sometidos a este proceso.

Otra forma de degradación de clorofila es por oxidación, sobre todo la que se efectúa a pH ácidos. Los peróxidos producidos por la lipoxigenasa de los chicharos son muy activos y pueden fácilmente oxidarla; esto ocurre cuando en los vegetales deshidratados o congelados las enzimas no fueron completamente inactivadas en el escaldado. La exposición muy intensa a la luz también causa cambios semejantes.

En los alimentos procesados se persigue conservar la clorofila para mantener el color original, para lo cual se han sugerido muchos métodos; la adición de sales, como carbonatos, incrementa el pH a valores ligeramente alcalinos y mejora considerablemente la estabilidad del pigmento, pero esta práctica tiene muchos inconvenientes ya que, en estas condiciones, se pierden más fácilmente algunas vitaminas hidrosolubles, como la tiamina y la C; además, la destrucción de microorganismos no es tan efectiva como a pH ácidos y los polisacáridos estructurales (vg. celulosa) se ven más afectados. Por otra parte, las sales de cobre y de cinc provocan la formación de clorofilinas cúpricas y de cinc, de color verde, que son más estables al calor y a los ácidos que la propia clorofila; sin embargo, la mayoría de las legislaciones prohíben este método por considerar que puede traer consigo implicaciones toxicológicas.<sup>21</sup>

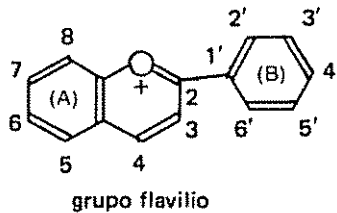
La degradación de este pigmento presenta una cinética diferente a la de los microorganismos, según lo muestran los valores de  $z$  y de  $D_{121}$  (véase el cuadro 6.15); por lo cual, para conservarlo, se recomienda, como en el caso de las vitaminas, la utilización de los procesos térmicos de alta temperatura-corto tiempo (HTST). De esta manera se alcanza la

esterilidad de los productos enlatados con menos pérdidas de clorofila.

La medición de los cambios que sufren los vegetales en su clorofila se usa como índice de calidad; la determinación se puede llevar a cabo en forma subjetiva o sensorial, por medio de un grupo de jueces, pero esto toma tiempo y para efectos de control de calidad rutinario resulta muy laborioso. También existen otros métodos químicos para determinar el color, que analizan la relación de clorofila a feofitina, o algunos sistemas instrumentales, como el de Hunter.<sup>4</sup>

#### 7.4 ANTOCIANINAS

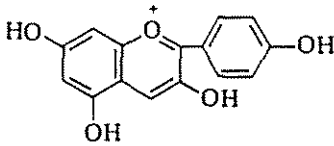
Estos compuestos, al igual que los flavonoides y las betalainas, son pigmentos hidrosolubles con características de glucósidos; están constituidos por una molécula de antocianidina, que es la aglucona, a la que se le une un azúcar por medio de un enlace  $\beta$ -glucosídico. La estructura química básica de estas agluconas es el ion flavilio que consta de dos grupos aromáticos: un benzopirilio (A) y un anillo fenólico (B); por su posición trivalente del oxígeno, el flavilio normalmente funciona como un catión. Los hidratos de carbono que comúnmente se encuentran son la glucosa y la ramnosa, seguidos de la galactosa, la xilosa y la arabinosa y, ocasionalmente, la gentiobiosa, la rutinosa y la soforosa; todos ellos se unen a la antocianidina principalmente por medio del hidroxilo de la posición 3, y en segundo término, de la 5 o de la 7. Cuando en una misma molécula se encuentran dos azúcares, éstos se localizan en los hidroxilos 3 y 5, produciendo una estructura que generalmente es más estable que cuando sólo contienen un solo monosacárido.



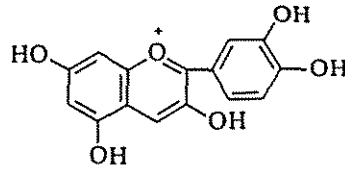
De todas las antocianidinas que actualmente se conocen (aproximadamente 20), las más importantes son la pelargonidina, la delfinidina, la cianidina, la petunidina, la peonidina y la malvidina, nombres que derivan de la fuente vegetal de donde se aislaron por primera vez; la combinación de éstas con los diferentes azúcares genera aproximadamente 150 antocianinas que abundan en la naturaleza. Es muy común que una misma antocianidina interaccione con más de un hidrato de carbono para formar diferentes antocianinas. Son responsables de los colores rojo, anaranjado, azul y púrpura de las uvas, manzanas, rosas, fresas y muchos otros productos de origen vegetal, principalmente frutas y flores. Generalmente se encuentran en la cáscara o piel, como en el caso de las peras y las manzanas, pero también se pueden localizar en la parte carnosa, como en las fresas y las ciruelas.

Debido a que las antocianidinas no existen en estado libre en los alimentos, su presencia es indicio de una posible hidrólisis química o enzimática del enlace glucosídico del pigmento; esta reacción no necesariamente causa la pérdida del color, pero la aglucona se vuelve más sensible a muchos factores externos, e incluso puede precipitar; en ambos casos el color se ve fuertemente afectado después de algún tiempo.

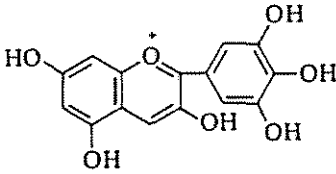




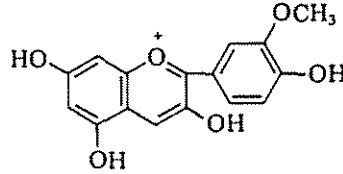
pelargonidina



cianidina



delphinidina



peonidina

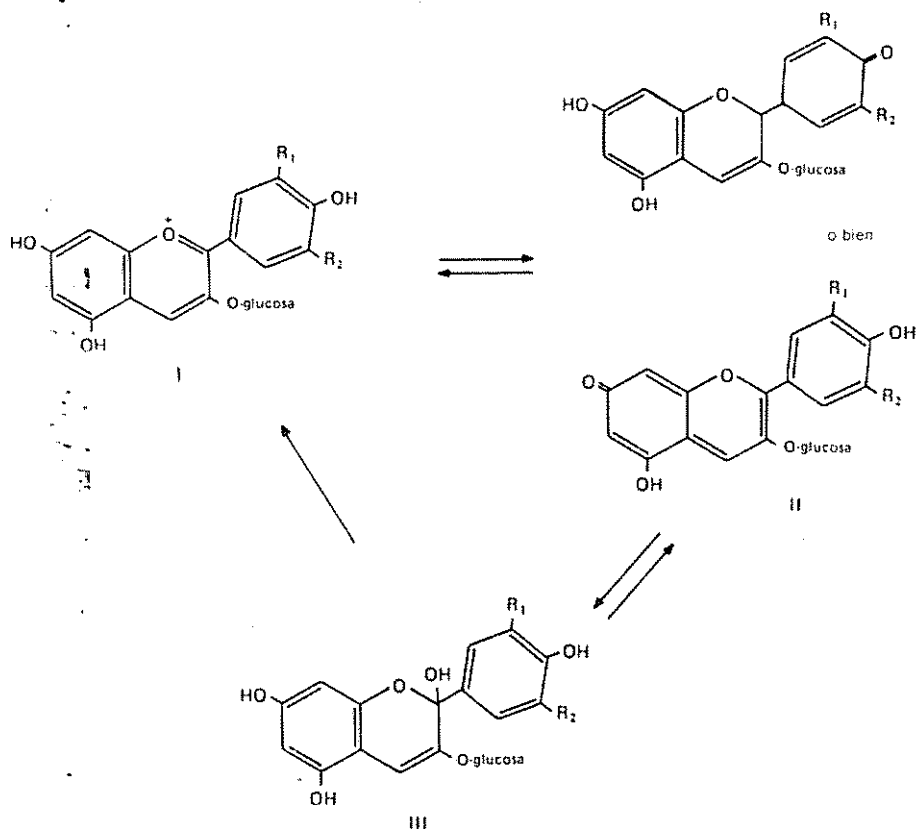
#### 7.4.1 ESTABILIDAD

El color de las antocianinas depende de varios factores intrínsecos, como son los sustituyentes químicos que contenga y la posición de los mismos en el grupo flavilio; por ejemplo, si se aumentan los hidroxilos del anillo fenólico se intensifica el color azul, mientras que la introducción de metoxilos provoca la formación de los rojos.

Debido a una deficiencia del núcleo de flavilio, estos pigmentos funcionan como verdaderos indicadores de pH; es decir, su color depende de las condiciones de acidez o alcalinidad del sistema en que se encuentran: a pH ácidos adquieren una estructura estable de catión flavilio rojo, representado por la fórmula (I); cuando se incrementa el pH, la distribución electrónica se modifica hasta llegar a la forma quinoidea azul (II); la hidratación del flavilio produce la base carbinol incolora (III). Los cambios fisiológicos en la maduración de los frutos lleva consigo alteraciones en el pH y, por tanto, modificaciones en el color del tejido vegetal (Fig. 7.4).

Los tratamientos térmicos también influyen mucho en la destrucción de las antocianinas; se ha visto que en las fresas se presenta una relación logarítmica entre la pérdida del color y la temperatura. La figura 7.5 muestra la degradación de las antocianinas del jugo de uva calentado en diferentes condiciones y almacenado posteriormente; se puede observar una gran diferencia entre la absorbancia del control y los productos tratados térmicamente. Así como ocurre con las vitaminas y otros pigmentos, los sistemas de alta temperatura-corto tiempo son más adecuados para conservar el color de los alimentos; esto se debe a la diferencia de los valores de  $z$  y de  $D_{121}$  para los microorganismos y las antocianinas, de acuerdo con el cuadro 6.15.

Las antocianinas cambian de color cuando forman complejos, quelatos o sales con iones de sodio, potasio, calcio, magnesio, estaño, hierro o aluminio; con estos dos últimos producen coloraciones azules, sobre todo con aquellas que tienen dos grupos en posición *orto*; por esta razón, se recomienda que las latas que se emplean para los alimentos que contienen antocianinas, se recubran con una laca protectora que evite el desprendimiento de los metales indeseables. También hay que tener en cuenta las sales y los minerales propios del agua empleada en la preparación industrial de las frutas y hortalizas.

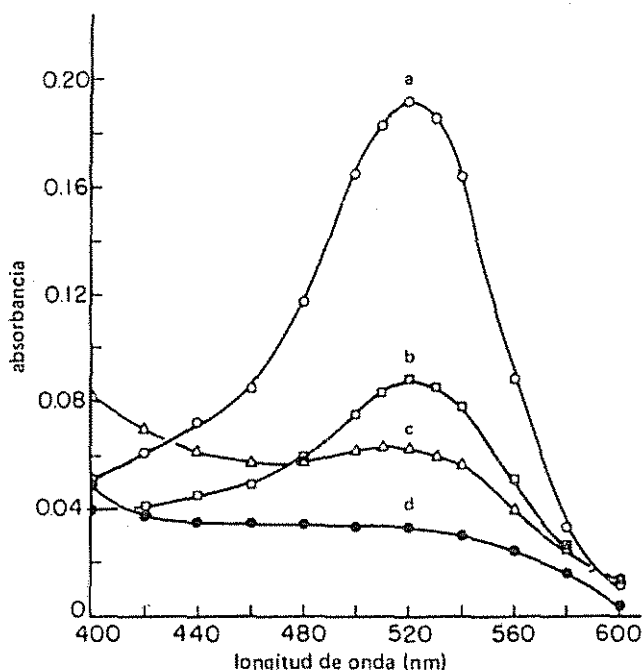


**Figura 7.4** Reacciones de la transformación estructural de las antocianinas en el intervalo de pH de 1 a 7. A bajos valores de pH se encuentra en forma de flavilio (I) de color rojo; a pH mayores de 5 se produce la base anhidra (II) de color púrpura. Tanto la sal del flavilio como la base anhidra pueden convertirse a la base de carbinol (III) incolora, que predomina en el intervalo de pH de 4 a 5.

Dada su alta hidrosolubilidad, estos pigmentos se pueden perder fácilmente por lixiviación en el agua que se utiliza en los diferentes tratamientos; a medida que aumenta la temperatura se acelera la decoloración de las frutas, ya que se favorece tanto la extracción que incluso se puede llegar a obtener productos prácticamente incoloros.

Se ha visto que la degradación de las antocianinas va acompañada de la del ácido ascórbico, de tal manera que en muchos casos la oxidación de la vitamina C implica una decoloración.<sup>40</sup> Estos pigmentos también se ven afectados por la presencia de azúcares reductores, sobre todo de la fructosa; parece ser que esto se relaciona con el hecho de que el monosacárido en condiciones ácidas y a altas temperaturas se descompone en hidroximetil-furfural y en furfural, y éstos son los que en realidad atacan a los pigmentos.<sup>7</sup>

El oxígeno disuelto tiene un efecto negativo en la estabilidad de las antocianinas, sobre todo en las de productos como el vino, y para eliminarlo se llega incluso a utilizar la glucosa oxidada, ya que lo consume durante la transformación de la glucosa en ácido glucurónico



**Figura 7.5** Curva espectrofotométrica de la degradación de las antocianinas del jugo de uva durante el almacenamiento: a. control sin calentar; b. calentado a 99 °C por 1 hora; c. calentado a 99 °C por 2 horas, y d. jugo de uva comercial.

(véase el capítulo 5). Se recomiendan espacios de cabeza muy pequeños o envasar los vinos en atmósferas inertes para evitar los cambios de color en el almacenamiento.

El anhídrido sulfuroso y los sulfitos que se usan en la conservación de los frutos tienen un efecto decolorante sobre estos pigmentos pues se producen formas sulfónicas en las posiciones 2 y 4 que son incoloras (Fig. 7.6); la reacción es reversible, por lo que la eliminación de estos agentes con ácidos o mediante calor regenera la coloración. Como es de esperar, la concentración de  $\text{SO}_2$  tiene una influencia muy marcada en la velocidad de decoloración del vino tinto (Fig. 7.7); cabe indicar que estas mismas formas sulfónicas ejercen paralelamente un efecto estabilizador sobre el enlace glucosídico y evitan la hidrólisis de la antocianina.

Las antocianinas también cambian de color cuando forman complejos con otros compuestos fenólicos (proantocianidinas, catequinas, taninos y flavonoides) o con algunos polisacáridos, ya que se favorece un desplazamiento de la absorción a longitudes de onda mayores. En ocasiones, como en el caso de los vinos tintos con un alto contenido de taninos, se producen grandes agregados poliméricos con tamaños y características coloidales que pueden llegar a sedimentar al cabo de un largo almacenamiento; cuando esto sucede, se reduce la intensidad del color y se observa un precipitado algo oscuro.

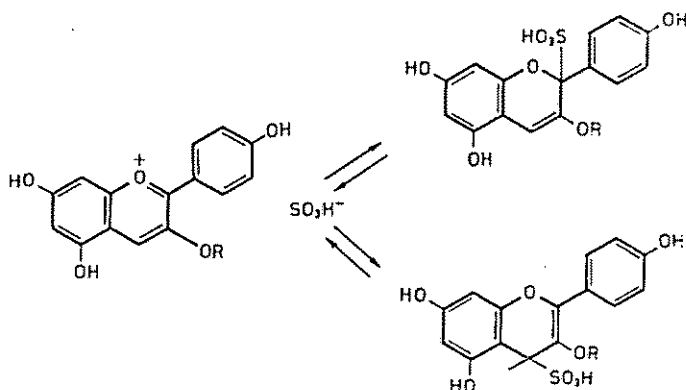


Figura 7.6 Reacción del bisulfito con las antocianinas.

A medida que el vino se añeja va cambiando de un rojo brillante a un rojo-café o más oscuro; esto va acompañado de una reducción de la concentración de las antocianinas monoméricas y de un incremento en la producción de compuestos poliméricos, hasta llegar a sustancias con pesos moleculares de varios miles de daltones que son inestables en solución.<sup>25,26</sup> En algunas frutas, como la fresa de las mermeladas, se presenta un fenómeno similar; en este caso, al cabo de algunos meses, su color rojo ya no se debe a las antocianinas monoméricas, sino a las formas poliméricas.

Otra causa de la pérdida de estas sustancias son las reacciones efectuadas por enzimas endógenas o las que provienen de hongos y que tienen actividades de  $\beta$ -glucosidasa (llamadas antocianidasas), que hidrolizan el enlace glucosídico en posición 3, produciendo la correspondiente aglucona; pero ésta es más inestable que la antocianina de donde proviene, por lo cual su degradación es más rápida. Por tener estructuras fenólicas, son atacadas por las fenolasas; la peroxidasa las degrada rápidamente cuando existe catecol ya que éste, al transformarse en *o*-quinona, oxida estos pigmentos.

A pesar de que las antocianinas abundan en la naturaleza, no se ha formalizado su uso como colorante en alimentos, ya que son poco estables y difíciles de purificar para emplearlas como aditivo. Los desechos de la industria vitivinícola y de la de jugos de frutas, son buenas fuentes de pigmentos, sobre todo de antocianinas; éstas se pueden obtener por extracciones alcohólicas y se ha sugerido emplearlas en algunos productos deshidratados.

La estabilización de las antocianinas del jugo de algunas variedades de naranja se ha logrado con la adición de ácido tartárico que cambia el equilibrio del sistema hacia la forma de flavilio y también con el glutatión que actúa como antioxidante; igualmente, estos pigmentos se vuelven más estables cuando establecen un complejo con compuestos fenólicos, como la rutina y el ácido cafeico.<sup>26</sup>

#### 7.4.2 PROANTOCIANIDINAS

Estos compuestos son incoloros, pero por medio de una modificación química ligera se transforman en su correspondiente antocianina coloreada. Las que se encuentran en las frutas son generalmente dímeros o trímeros del flaván-3,4-diol.

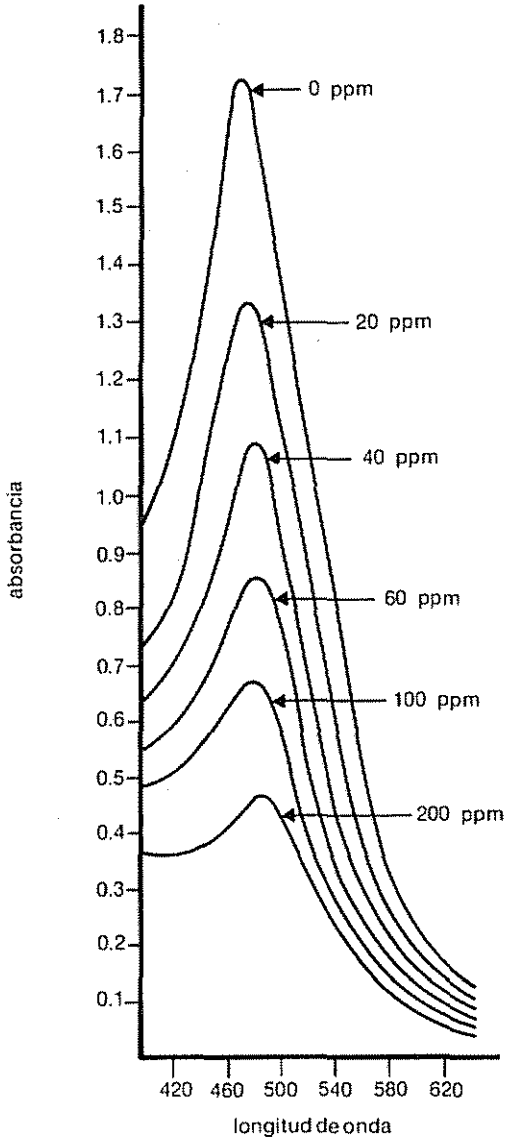


Figura 7.7 Decoloración de las antocianinas del jugo de uva por acción del anhídrido sulfuroso.

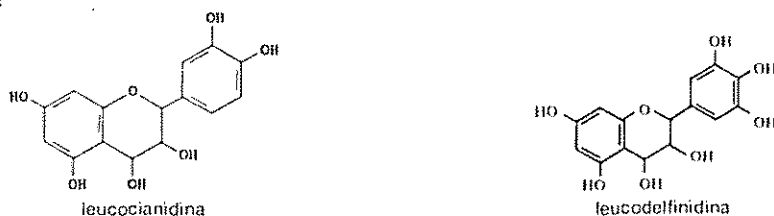


Figura 7.8 Proantocianidinas más comunes.

Las que se muestran en la figura 7.8 son algunas de las más comunes; se observa que la diferencia básica entre éstas y sus correspondientes antocianidinas estriba en el hidroxilo del carbono 4 y en las dobles ligaduras del grupo benzopirilo.

Algunos tipos de peras provenientes de tierras con un pH bajo y un contenido alto de taninos desarrollan un color rosado durante sus tratamientos térmicos; esto es provocado por la modificación de la proantocianidina. Lo mismo ocurre en otros productos vegetales, como plátanos, vinos, etc., en donde además contribuyen a la astringencia y sirven de sustrato en las reacciones de oscurecimiento enzimático.

## 7.5 FLAVONOIDES

Son compuestos fenólicos que abundan en la naturaleza; dado que tienen una estructura química muy parecida a la de las antocianinas normalmente se encuentran en diversos frutos junto con ellas ya que ambos grupos de pigmentos siguen un proceso biosintético común.

Son glucósidos formados por una aglucona, que en muchos casos deriva de la 2-fenilbenzopirona; entre las principales agluconas se encuentra el flavonol y la flavona (que dan origen a los flavonoles y a las flavonas), además de la isoflavona, la flavanona, el flavonol, las chalconas y los biflavonilos. Las diferencias químicas básicas entre las diferentes agluconas se muestran en la figura 7.9. Los azúcares más importantes son la glucosa, la ramnosa, la galactosa, la arabinosa y la xilosa, y en ocasiones también se encuentran la apiosa y la rutinosa; éstos se unen a la aglucona por medio de los carbonos 7, 5 y 4', principalmente.

Estos pigmentos son generalmente amarillos, y a pesar de que existe un número muy grande de ellos, no contribuyen de manera importante al color de los alimentos; se localizan en diversas frutas como peras, fresas, manzanas, cerezas, duraznos, naranjas y limones. Sin embargo, sí son responsables en gran medida de la astringencia de diversos productos, como el té.

Entre todos los flavonoides destacan por su importancia los flavonoles, como los que se muestran en la figura 7.9, y se encuentran en muchos productos, tales como cebollas y miel (quercetina), fresas (kaempferina) y uvas (miricetina). Dada su capacidad de capturar radicales libres y de crear complejos con los iones metálicos, tienen una actividad antioxidante muy alta; sin embargo, el hecho de que sean poco solubles en lípidos los hace poco adecuados para este fin; también inhiben la oxidación de la vitamina C en algunos alimentos.<sup>12, 38</sup> La rutina, flavonol derivado de la quercetina, interacciona con iones hierro y estaño; con los primeros forma complejos muy oscuros que se han identificado en los espárragos enlatados, mientras que con el estaño produce coloraciones amarillas;<sup>13</sup> esto se debe tomar en cuenta durante el procesamiento de esta hortaliza, sobre todo en relación

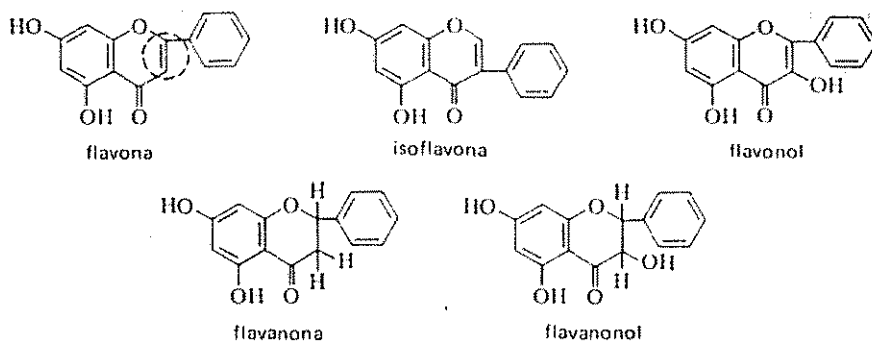


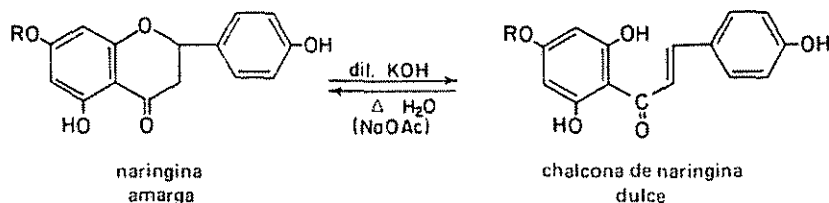
Figura 7.9 Diferencias básicas de las agluconas de los flavonoides.

con la calidad del agua que se debe emplear y con el tipo de lata que se requiere para este propósito.

Los cítricos contienen varios flavonoides, sobre todo en el albedo y en menor grado en el flavedo, la pulpa y el jugo; en este último se encuentra aproximadamente 15% del total y su concentración de 0.05% puede aumentar cuando se le incorpora parte del albedo. Entre todos estos compuestos destacan la hesperidina (en limones, mandarinas y naranjas) y la naringina (en toronjas y naranjas amargas) que se pueden cuantificar mediante técnicas cromatográficas y por lo tanto identificar los diferentes cítricos. En la fabricación de jugos concentrados se depositan en el equipo pequeños cristales de los dos flavonoides; éstos se eliminan aprovechando su solubilidad en hidróxido de sodio, y si se desea, se recuperan por precipitación con ácido.

La naringina está constituida por la naringenina (flavona), cuya posición 7 está ocupada por el disacárido neohesperidosa, el cual, a su vez, consiste en una molécula de ramnosa unida a otra de glucosa por medio de un enlace glucosídico  $\beta$  (1,2). La naringina es en gran medida responsable del sabor amargo de la naranja y de la toronja, aunque su aglucona correspondiente es insípida. El umbral sensorial de detección es de aproximadamente 20 mg/l y su sabor se pierde por la acción de la enzima naringinasa con actividad de carbohidrasa que hidroliza la neohesperidosa. En los cítricos, al igual que en algunas levaduras, como *Aspergillus* spp. se ha identificado la enzima e incluso se ha aislado y usado para eliminar el amargor de jugos de naranja provenientes de ciertas variedades.

Recientemente, la naringina y la neohesperidina han adquirido mucha importancia ya que, tanto sus chalconas y dihidrochalconas, tienen un dulzor de aproximadamente 2000 veces el de la sacarosa. Se ha investigado mucho sobre estos derivados por considerar que pueden ser sustitutos de los edulcorantes sintéticos sacarina y ciclamatos, que se han eliminado del mercado de muchos países por su toxicidad. Las chalconas se obtienen por



un tratamiento alcalino y, cuando se reducen catalíticamente con hidrógeno, se producen las dihidrochalconas, aún más dulces que las primeras.<sup>15</sup>

Por su parte, las isoflavonas tienen actividad estrogénica, es decir, de hormonas femeninas, sobre todo la genisteína, la daidzeína y la gliciteína, que se encuentran como glucósidos en la soya, la alfalfa y en otras plantas. En términos generales, su acción es reducida; sin embargo, cuando algunos animales las consumen en exceso presentan problemas en su reproducción.

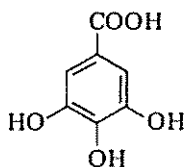
Existe controversia sobre la actividad biológica de algunos flavonoides, sobre todo de los provenientes de las cáscaras de los cítricos; a éstos se les ha llamado genéricamente vitamina P o bioflavonoides y se considera que ayudan a mantener una adecuada permeabilidad capilar del sistema circulatorio humano y que protegen contra las infecciones virales, como el resfriado común; también se les atribuye una acción sinérgica con la vitamina-C y un efecto antagonista con la hialuronidasa. Sin embargo, estas propiedades no han sido completamente comprobadas, por lo que es todavía un asunto de estudio.

Normalmente los flavonoides son más estables al calor y a las reacciones de oxidación que las antocianinas y resisten la mayoría de los tratamientos térmicos que se emplean en la manufactura de los alimentos enlatados.

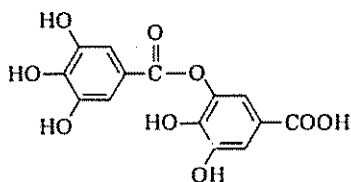
## 7.6 TANINOS

Los taninos son una clase de compuestos fenólicos incoloros o amarillo-café, que de acuerdo con su estructura y reactividad con agentes hidrolíticos, particularmente ácidos, se han dividido en dos grupos: los hidrolizables y los no hidrolizables o condensados. Los primeros son sustancias poliméricas complejas que a su vez se clasifican en galotaninos, cuando contienen ácido gálico, y elagitaninos, cuando está presente el ácido elágico; el ácido gálico puede estar en forma de glucósido al unirse a una molécula de glucosa, o esterificarse consigo mismo produciendo ácidos di y trigálicos. De hecho, una forma de expresar el contenido de taninos en los vinos es por su equivalente de ácido gálico: el rojo de mesa contiene 750 mg de equivalentes/litro, mientras que el de tipo Jerez y el rosado presentan 150 y 110, respectivamente.<sup>30</sup>

Por su parte, los taninos no hidrolizables o condensados son generalmente dímeros de la catequina (flaván-3-ol) o de antocianidinas (flaván-3,4-diol); algunos de ellos producen una antocianidina coloreada cuando se tratan con ácidos calientes.



ác. gálico



ác. meta-digálico

Su peso molecular varía normalmente de 500 a 3000 daltones; por su estructura presentan propiedades reductoras y actúan como antioxidante protegiendo a los vinos tintos; sirven de sustrato en las reacciones de oscurecimiento enzimático, sobre todo en productos como el café y el cacao, y son los responsables de la astringencia de muchos frutos inmaduros, como el plátano, la pera, la uva, la manzana, etc., debido a que tienen la propiedad de reducir las características de lubricación de la saliva pues precipitan las



proteínas y las glucoproteínas que contiene ésta.

La mayoría de los animales no metabolizan los complejos que se forman entre proteínas y taninos, lo que hace que se reduzca el valor nutritivo del alimento; las interacciones de estos dos compuestos se favorecen a temperaturas altas y en ciertas condiciones de pH y de fuerza iónica.

## 7.7 BETALAÍNAS

Este término se refiere a un grupo de aproximadamente 70 pigmentos hidrosolubles, con estructuras de glucósidos, derivados de la 1,7-diazoheptametina, y que se han dividido en dos grandes clases: los rojos o betacianinas, y los amarillos o betaxantinas.<sup>25</sup> Se encuentran en pocas plantas y flores, entre las que destaca el betabel (*Beta vulgaris*) y la tuna roja y otras ocho familias del orden Centrospermae.

Las más estudiadas son las del betabel, que se localizan en las vacuolas, y cuya betacianina principal recibe el nombre de betanina que representa hasta 95% del total de los pigmentos; la betanina está constituida por la aglucona betanidina a la cual se enlaza una molécula de  $\beta$ -D-glucosa en el hidroxilo 5, como lo muestra la figura 7.10; en ocasiones se unen al hidrato de carbono algunos ácidos como el glucurónico, el cafeico y el ferúlico. La betaxantina principal del betabel se conoce como vulgaxantina I.

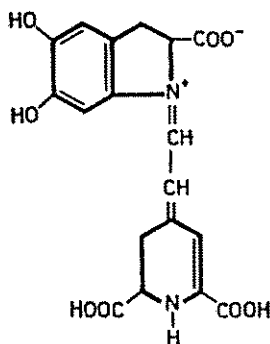


Figura 7.10 Estructura de la betanidina.

La del amaranto (*Amaranthus tricolor*) es una de las betacianinas que últimamente han sido motivo de investigación; su estructura se asemeja a la de la betanina (figura 7.11). La amarantina, que se extrae de las hojas rojas, se ha usado en algunos países para colorear diversos alimentos.<sup>18,44</sup>

La betanina puede transformarse y perder su coloración bajo la influencia de factores como el pH, las temperaturas altas, el oxígeno, la luz y la actividad acuosa. En general, su estabilidad al calor está en función de la acidez y del oxígeno disuelto del medio; los valores de pH de 4 a 6 son favorables y resiste los tratamientos térmicos en ausencia de este gas.

La degradación térmica de la betanina en presencia de oxígeno sigue una cinética de primer orden, pero en su ausencia, la cinética es diferente.<sup>2</sup> Si se calienta fuertemente se acelera la hidrólisis de la betanina en solución y se produce ácido betalámico y el ciclodopa-5-O-glucósido, pero esta reacción es parcialmente reversible de acuerdo con el

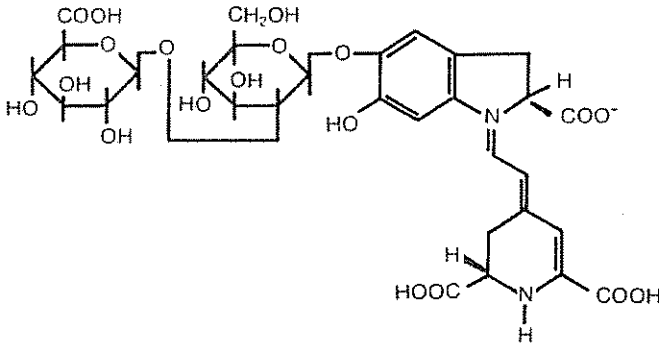


Figura 7.11 Estructura química de la amarantina.

pH.<sup>48</sup> Las energías de activación de la hidrólisis y de la regeneración son de 17.6 y 0.64 kcal/mol, respectivamente.<sup>17</sup>

La betanina se vuelve más inestable a medida que se aumenta la actividad acuosa y el contenido de humedad del alimento; por esta razón, los sólidos del betabel deben almacenarse con la menor cantidad de agua posible y en las condiciones más secas. Igualmente, en función de la  $a_w$ , el oxígeno retenido en el betabel deshidratado puede causar modificaciones en la betanina.<sup>33</sup>

Otro mecanismo de decoloración de la betacianina y de la betaxantina del betabel es por la acción enzimática que alcanza su máximo a pH a 3.4;<sup>37</sup> parece ser que la actividad de la peroxidasa es la responsable de estas modificaciones.

Todas las reacciones se aceleran por la acción catalítica de algunos metales, principalmente el cobre.

Dado que existen restricciones de tipo legal en el uso de colorantes rojos sintéticos, se ha sugerido emplear en diversos alimentos las betalainas; sin embargo, por las limitaciones en su estabilidad, su uso se restringe a ciertos productos (gelatinas, bebidas y postres en general), en los que el pigmento se conserva más fácilmente. Las betalainas se obtienen en forma de concentrado o de deshidratado a partir de una extracción acuosa a pH ácido; la purificación de los pigmentos se logra por medio de la ultrafiltración y de la ósmosis inversa.<sup>24</sup> Incluso, debido a su potencial, se ha ensayado el cultivo de tejidos para producir betabeles con un mayor contenido de betaninas.<sup>50</sup>

También se ha sugerido aplicar las betalainas en la elaboración de productos cárnicos embutidos;<sup>46,47</sup> debido a que los nitritos han causado controversia por su implicación en la síntesis de nitrosaminas (ver capítulo 9), se considera que la mezcla de betalainas y de sorbato de potasio puede sustituirlos. De hecho, en embutidos elaborados con carne de pollo se ha visto que el color producido por las betalainas es más estable que el que producen los nitritos y que el sabor no se altera.<sup>45</sup>

Los sólidos del betabel o de la betanina en forma aislada que se usan como colorantes se conservan añadiendo antioxidantes y agentes secuestradores; los que tienen estructuras fenólicas (butilhidroxianisol y butilhidroxitolueno) o los que contienen grupos sulfhidrilos no ejercen efectos significativos.<sup>2</sup> El ácido ascórbico en concentraciones adecuadas tiene una acción protectora, al igual que el ácido isoascórbico; el etilendiamintetracetato, por ser un buen agente secuestrador, también aumenta la estabilidad del pigmento.

## 7.8 MIOGLOBINA Y HEMOGLOBINA

Tanto la mioglobina como la hemoglobina son proteínas conjugadas o hemoproteínas responsables del color rojo del músculo y de la sangre, respectivamente; ambos pigmentos desempeñan funciones biológicas muy importantes: la hemoglobina se encarga del transporte del oxígeno de los pulmones a los diferentes tejidos, y ahí queda retenido temporalmente en la mioglobina, hasta que se consume en el metabolismo aeróbico.

Ambas proteínas tienen diferente estructura y composición según la especie animal; sin embargo, las de los vertebrados mantienen muchas similitudes y son las que a continuación se discuten.

En cada 100 g de sangre hay aproximadamente 78 g de agua y 18.5 de proteínas; éstas están constituidas por 1.2 g de globulinas, 2.3 g de albúminas y 15 g de hemoglobina; esta última tiene una estructura cuaternaria de tetrámero, de peso molecular 67 000, integrada por dos polipéptidos o cadenas  $\alpha$  con 141 aminoácidos cada uno, y dos cadenas  $\beta$  con 146 aminoácidos; a pesar de las diferencias de composición entre las diferentes hemoglobinas que se conocen, todas presentan una estructura terciaria globular y una cuaternaria de tetrámero.

Cada una de las cuatro proteínas contiene su correspondiente grupo hemo planar (semejante al de la clorofila), con un átomo de hierro en el centro, y se unen entre ellas por puentes de hidrógeno y enlaces hidrófobos. Aunque no es exactamente correcto, y sólo para efectos prácticos, se considera la hemoglobina como un tetrámero de la mioglobina; tanto las cadenas  $\alpha$  como las  $\beta$  mantienen una gran similitud con la estructura primaria de la mioglobina. El interior de cada monómero, al igual que sucede con la mioglobina, es hidrófobo, mientras que el exterior es muy polar.

Por su parte, la cantidad de mioglobina que contiene un músculo depende de varios factores, tales como la actividad física que éste desarrolle en el animal, la edad y la intensidad de irrigación de sangre que recibe y, por lo tanto, de la disponibilidad de oxígeno. Por estas razones, hay músculos más pigmentados que otros, como es el caso del corazón que es más rojo que cualquier otro tejido. En general, la carne de cerdo y de ternera presentan una baja concentración de mioglobina (0.06 a 0.1%) y su color es claro o pálido, mientras que la de cordero contiene 0.25 a 0.40% y la de res, que es la más oscura, de 0.5 a 1.0%. Los animales más viejos presentan el límite superior de mioglobina en sus músculos.

La mioglobina es una proteína globular sarcoplásmica del músculo, soluble en agua y en soluciones salinas diluidas; está constituida por una parte proteínica, llamada apomioglobina o globina, y el grupo prostético hemo; la primera en forma aislada es incolora, tiene un peso molecular de aproximadamente 17 800 con 153 aminoácidos, 70% de los cuales establecen ocho zonas que tienen una estructura secundaria de hélice  $\alpha$  alrededor del grupo hemo; los aminoácidos no polares están orientados hacia el centro del polipéptido lo que crea un microambiente hidrófobo en el que se localiza el hemo; éste a su vez, se une a la proteína por medio de un residuo de histidina. La mioglobina es el principal pigmento que imparte color a la carne, pero también existen, aunque en pequeñas concentraciones, diferentes sistemas enzimáticos cuyas coenzimas o grupos prostéticos tienen propiedades cromóforas; entre éstos, principalmente se cuentan las peroxidasas y las enzimas responsables del mecanismo del transporte de electrones, como los citocromos y las flavinas que contienen riboflavina de color amarillo. Por otra parte, cuando el animal no se desangra totalmente después del sacrificio, una fracción de la hemoglobina de la sangre se difunde hacia el músculo; en estas condiciones contribuye al color y en ocasiones, puede representar hasta 40% del total de los pigmentos de la carne.

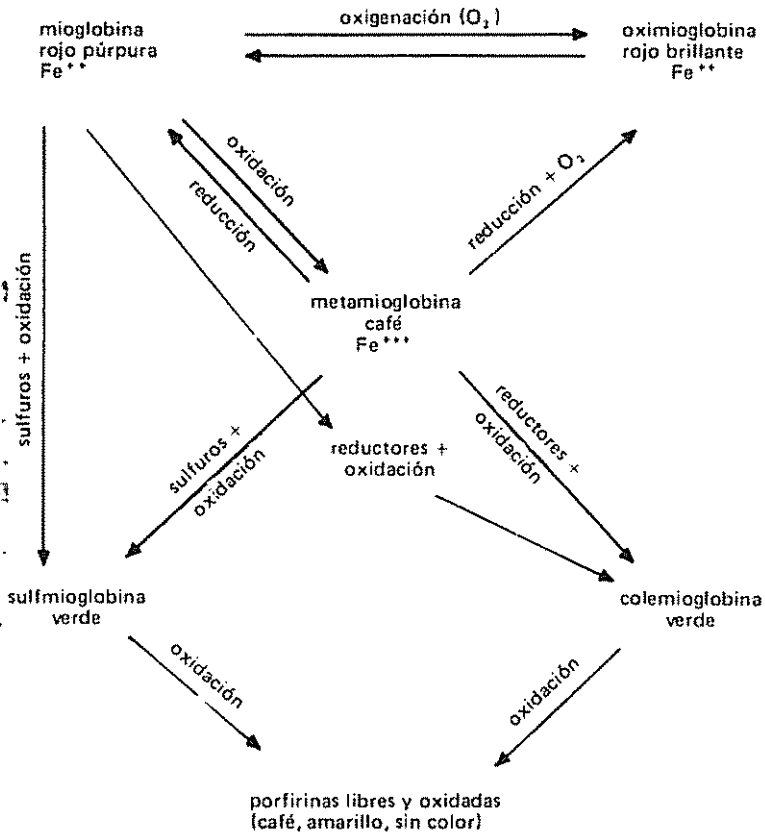


Figura 7.12 Pigmentos del músculo.<sup>5</sup>

La mioglobina presenta una alta reactividad pues tiene la capacidad de producir compuestos iónicos y covalentes con otras moléculas; los de interés para el tecnólogo son los segundos, ya que en esta categoría están los responsables de los colores típicos de la carne y sus derivados; éstos pueden contener el hierro tanto en estado reducido ( $\text{Fe}^{2+}$ ), como oxidado ( $\text{Fe}^{3+}$ ). De acuerdo con la presión parcial del oxígeno, la mioglobina se oxigena (alta presión) y produce la oximioglobina de un rojo más brillante, que da un aspecto sensorial muy agradable; por otra parte, a bajas presiones, el hierro se oxida y se genera el pigmento metamioglobina de un color café indeseable (Fig. 7.12).

Esta modificación se observa con la carne fresca: cuando se corta y la superficie se expone al aire, se vuelve más brillante por la generación de la oximioglobina que puede permanecer inalterada durante varias horas; posteriormente ocurre una oxidación y se produce la metamioglobina. En la mayoría de los casos se desea conservar la primera, cuya estabilidad está en función de la disponibilidad de oxígeno y de las sustancias reductoras que contenga la carne; las temperaturas bajas ayudan a conservarla, mientras que las contaminaciones microbianas la inhiben.

La presencia de metamioglobina se suele relacionar con almacenamientos largos y en consecuencia, con posibles alteraciones microbiológicas; sin embargo, este pigmento puede ser convertido a mioglobina cuando se somete a una atmósfera reductora.

El tipo de empaque de la carne fresca desempeña un papel de importancia en la síntesis de estos pigmentos, ya que si éste es completamente impermeable al oxígeno se facilita la permanencia de la mioglobina; en estas condiciones, al abrir el empaque y exponer el tejido al aire, se producirá rápidamente la oximioglobina, con su color atractivo. Por lo contrario, cuando se presenta una cierta penetración del gas, el propio tejido lo utiliza y consecuentemente se genera una baja presión parcial de oxígeno que favorece la síntesis de la metamioglobina.

El color de la carne fresca depende de la relación de concentraciones de los tres principales pigmentos: mioglobina, metamioglobina y oximioglobina; cada uno de ellos tiene un espectro de absorción diferente y por tanto pueden medirse espectroscópicamente; por ejemplo, la máxima absorción de la mioglobina y de la metamioglobina se encuentra a 555 y 505 nm, respectivamente.

Además de estas sustancias, la mioglobina forma otras como la carboximioglobina cuando se combina con el monóxido de carbono; igualmente, cuando se oxida en presencia de sulfitos o ascorbatos produce la sulfimioglobina y la colemioglobina, respectivamente, ambos pigmentos verdes que se pueden observar normalmente en las carnes que presentan una fuerte actividad bacteriana; la síntesis de la primera se lleva a cabo por un mecanismo reversible, por lo que se logra reconvertir nuevamente a la mioglobina. Esto no ocurre con la colemioglobina, ya que es más inestable y se rompe rápidamente para producir la globina, el hierro y el anillo tetrapirrólico.<sup>5</sup>

Igualmente, la mioglobina interviene directamente en la producción de los colores típicos de los derivados cárnicos, como jamones, salchichas, etc., por medio de reacciones con los componentes de las sales de curación, principalmente los nitritos.

Cabe hacer notar que los iones hierro de la mioglobina pueden acelerar la oxidación de los lípidos de la carne; en el capítulo 4 se estudió que las moléculas que contienen metales dentro de su estructura son capaces de catalizar estas reacciones en los ácidos grasos insaturados con la consecuente formación de hidroperóxidos. Se considera que la mioglobina es un sensibilizador muy importante en la formación de átomos de oxígeno en estado de singulete, agentes muy reactivos que actúan sobre las grasas (véase el capítulo 4).

El color café de la carne sometida a altas temperaturas se genera por una gran variedad de reacciones, destacando entre ellas la oxidación del hierro a  $Fe^{+3}$ , y la desnaturalización de la parte proteínica de la mioglobina; en estas condiciones, el color permanece café mientras no se reduzca el hierro, por lo que a medida que se incrementa la intensidad del tratamiento térmico, los compuestos reductores se van destruyendo y con ello la posibilidad de regenerar la mioglobina. Paralelos a estas reacciones suceden otros cambios, como la oxidación y polimerización de las grasas, y diversas rutas de degradación que implican proteínas e hidratos de carbono, que contribuyen al color final de la carne cocida.

## 7.9 PIGMENTOS USADOS COMO COLORANTES EN LOS ALIMENTOS

La industria emplea diferentes materiales sintéticos y naturales para colorear los alimentos y así hacerlos más aceptables para el consumidor. Entre los primeros destacan las sustancias que se discuten en el capítulo correspondiente a aditivos. En las naturales están las materias primas, con su correspondiente pigmento, que se indican en el cuadro 7.1; cabe indicar que en este caso se emplea la materia prima seca y molida o un extracto de ésta rico en el agente activo. Por ejemplo, el betabel, el pimiento rojo y la zanahoria, que

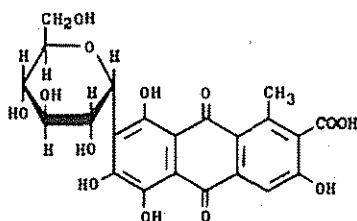
CUADRO 7.1 Pigmentos usados como colorantes en alimentos

Fuente	Agente activo
Achiote, anato, <i>Bixa orellana</i>	Bixina (carotenoide)
Azafrán, <i>Crocus sativus</i>	Crocetina (carotenoide)
Betabel, <i>Beta vulgaris</i>	Betalainas
Cúrcuma, <i>Curcuma longa</i>	Curcumina
Cochinilla, <i>Dactylopius coccus</i>	Ác. carmínico
Pimjento rojo, <i>Capsicum annuum</i>	Capsantina (carotenoide)
Enocianina	Polímeros de antocianinas
Zanahoria, <i>Daucus carota</i>	$\beta$ -caroteno (carotenoide)
Cempasúchil, <i>Tagetes erecta</i>	Luteína (carotenoide)
Plantas verdes	Clorofila

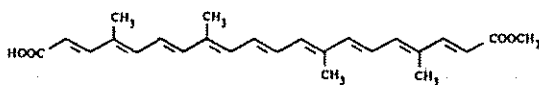
contienen betalainas, capsantina y  $\beta$ -caroteno, respectivamente, se deshidratan y se muelen, y el polvo resultante se usa para colorear. También se pueden someter a un proceso extractivo y concentrar el pigmento. Esto mismo ocurre con el azafrán, la cúrcuma y el achiote o anato; en estos dos últimos es más factible dicha extracción.

En los últimos años se han eliminado del mercado varios de los colorantes rojos sintéticos por considerarlos tóxicos; esto ha ocasionado que en varios países industrializados se incremente la demanda de los pigmentos naturales, tales como el achiote y la cúrcuma. Cabe indicar que el achiote, que es un arbusto típico de la península de Yucatán, ya era utilizado en la época precolombina.

En la actualidad el carmín tiene una gran importancia comercial; este compuesto se extrae de los insectos *Dactylopius coccus* (también conocidos como *Coccus cacti*), *D. indicus* y otros, que reciben el nombre genérico de cochinilla o grana; la palabra cochinilla proviene del latín, *ceccinos*, que significa precisamente escarlata o grana.



ác. carmínico

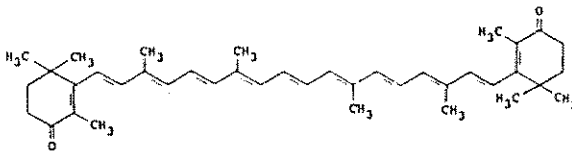


bixina

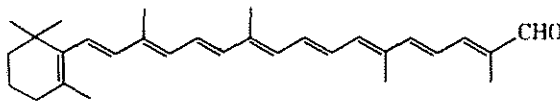
El producto conocido como cochinilla está integrado por los cuerpos secos de las hembras adultas de estos insectos, y contiene aproximadamente 10% de ácido carmínico, 40% de proteínas, 12% de lípidos, 2% de cenizas y diversos polímeros estructurales propios del animal. Se requiere alrededor de 130 000 insectos para lograr un kilogramo de cochinilla; cuando los cuerpos se muelen se obtiene una masa de color rojo muy intenso, de la cual se pueden elaborar diversos derivados comerciales a base de ácido carmínico: un extracto acuoso-alcohólico, con una concentración mínima de 1.8% de ácido carmínico; el carmín, que es una laca de aluminio o de aluminio-calcio y que generalmente contiene más de 50% de ácido carmínico, y ácido carmínico, que representa la forma más purificada de este pigmento. En general, en la industria de alimentos, sólo se emplean los dos primeros, pues el tercero es un producto muy costoso.

Como información adicional, cabe indicar que la cochinilla es originaria de México y que en algunos estados, como el de Oaxaca, todavía se cultiva; el insecto crece sobre las hojas de diferentes especies de nopales, principalmente de los géneros *Opuntia* y *Nopalea*, tales como *O. ficus-indica* y *O. pilifera*. Debido a la prohibición del uso de diversos colorantes rojos sintéticos, en los últimos años se ha incrementado considerablemente la demanda de ácido carmínico y sus derivados; esto ha hecho que varios países, incluyendo México, vuelvan los ojos a la producción de este ancestral pigmento que ya era usado por los pueblos precolombinos para colorear telas.

Finalmente, cabe mencionar que algunos carotenoides se sintetizan químicamente y se emplean como colorantes; tal es el caso del  $\beta$ -caroteno, el  $\beta$ -apo-8'-carotenal, el éster etílico del ácido  $\beta$ -apo-8'-carotenico y la cantaxantina, que van desde el amarillo hasta el rojo muy intenso. En el mercado se encuentran como suspensiones, geles, deshidratados, etc., para emplearse en la manufactura de margarina, mantequilla, quesos, helados, jugos, sopas, postres, etcétera.



cantaxantina

 $\beta$ -apo-8'-carotenal

La industria de los jugos de cítricos concentrados y congelados requiere de ellos para estandarizar el color de sus productos; sin embargo, como esta práctica puede prestarse a la adulteración, existen métodos analíticos para cuantificarlos. Por ejemplo, la adición de  $\beta$ -caroteno a los jugos provoca que la relación carotenos/carotenoides sea mayor que la de 16/100, generalmente aceptada como máxima.

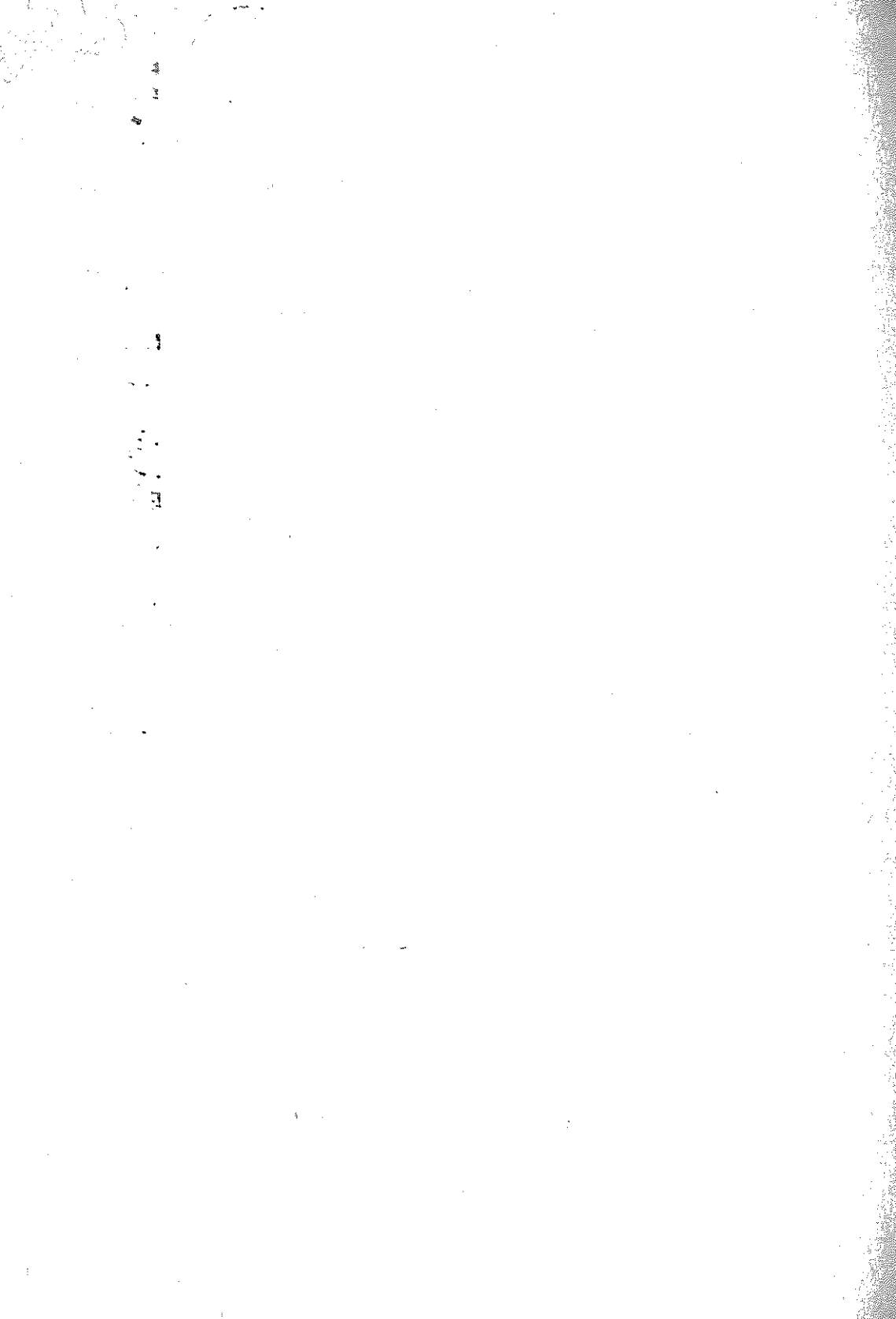
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anónimo. 1986. "Food colors", *Food Technol.* 4(1): 49.
2. Attoe, E.L. y von Elbe, J.H. 1985. "Oxygen involvement in betanine degradation: Effect of antioxidants", *J. Food Sci.* 50: 106.
3. Baranowski, E.S. y Nagel, C.W. 1983. "Kinetics of malvidin-3-glucoside condensation in wine model systems", *J. Food Sci.* 48: 419.
4. Berset, C. y Caniaux, P. 1983. "Relationship between color evaluation and chlorophyllian pigment content in dried parsley leaves", *J. Food Sci.* 48: 1854.
5. Bodwell, C.E. y McClain, P.E. 1972. "Chemistry of Animal Tissue", en *The Science of Meat and Meat Products*, Ed. J.F. Price y B.S. Schweingert, W.H. Freeman, San Francisco.
6. Chandler, L.A. y Schwartz, S.J. 1987. "HPLC separation of *cis-trans* carotene isomers in fresh and processed fruits and vegetables", *J. Food Sci.* 52: 669.
7. Debicki-Pospisil, J., Lovric, T., Trinajstić, N. y Sabljic, A. 1983. "Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxymethylfurfural", *J. Food Sci.* 48: 411.

8. Fakourelis, N., Lee, E.C. y Min, D.B. 1987. "Effects of chlorophyll and  $\beta$ -carotene on the oxidation stability of olive oil", *J. Food Sci.*, 52: 234.
9. Ganguly, J. y Sastry, P.S. 1985. "Mechanism of conversion of  $\beta$ -carotene into vitamin A — central cleavage versus random cleavage", *Wild. Rev. Nutri. Diet.*, 45: 198.
10. Goldman, M., Horev, B. y Saguy, I. 1983. "Decolorization of beta-carotene in model systems simulating dehydrated foods. Mechanism and kinetic principles", *J. Food Sci.*, 48: 751.
11. Gregory, G.K., Chen T.S. y Philip, T. 1987. "Quantitative analysis of carotenoids and carotenoid esters in fruits by HPLC: Red bell peppers", *J. Food Sci.*, 52: 1071.
12. Harper, K.A. 1969. "Copper flavonoid complexes in acidic solutions", *J. Food Technol.*, 4: 405.
13. Hernández, H.H. y Vosti, D.C. 1963. "Dark colored discoloration of canned all-green asparagus. I. Chemistry and related factors", *Food Technol.*, 17: 95.
14. Hoffmann-La Roche and Co. Ltd. 1987. *Vitamin Information 3*, Suiza.
15. Horowitz, R.M. 1964. *Biochemistry of Phenolic Compounds*, Ed. J.R. Harborne, Academic Press, Londres.
16. Hrazdina, G. 1981. "Anthocyanins and their role in food products", *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 14: 283.
17. Huang, A.S. y von Elbe, J.H. 1985. "Kinetics of the degradation and regeneration of betanin", *J. Food Sci.*, 50: 1115.
18. Huang, A.S. y von Elbe, J.H. 1986. "Stability comparison of two betacyanine pigments — Amaranthine and betanin", *J. Food Sci.*, 51: 670.
19. Humphrey, A.M. 1984. "Chlorophyll", *NATCOL Quarterly Information Bulletin*, 4: 3.
20. Ishiwarati, M. 1980. "Thermal reaction of  $\beta$ -carotene", Part 1, *J. Anal Appl. Pyrolysis*, 2: 153.
21. Jones, I.D. 1977. "Experimental formation of zinc and copper complexes of chlorophyll derivatives in vegetable tissue by thermal processing", *J. Agr. Food Chem.*, 25: 149.
22. Kanner, J. 1978. "Carotene oxidizing factors in red pepper fruits (*Capsicum annuum* L.): Oleoresin-cellulose solid model", *J. Food Sci.*, 43: 709.
23. Kramer, A. y Twigg, B.A. 1970. *Quality Control for the Food Industry*, The Avi Publishing, Westport, Conn.
24. Lee, Y.N., Wiley, R.C., Sheu, M.J. y Schlimme, D.V. 1982. "Purification and concentration of betalains by ultrafiltration and reverse osmosis", *J. Food Sci.*, 47: 465.
25. Mabry, T.J. 1966. "The betacyanins and betaxanthins", en *Comparative Phytochemistry*, Academic Press, Londres.
26. Maccarone, E., Maccarrone, A. y Rapisarda, P. 1985. "Stabilization of anthocyanins of blood orange fruit juice", *J. Food Sci.*, 50: 901.
27. Muller, R.K., Bernhard, K., Kienzle, F., Mayer, H. y Ruttimann, A. 1980. "Some recent advances in the synthesis of natural carotenoids", *Food Chem.*, 5: 15.
28. Nagel, C.W. y Wulf, L.W. 1979. "Changes in the anthocyanins, flavonoids and hydroxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon", *Am. J. Enol. Viticul.*, 30: 111.
29. Neitz, J. y Jacobs, G. 1986. "Perception of colour", *Nature*, 323: 623.
30. Oh, H.I. y Hoff, J.E. 1979. "Fractionation of grape tannins by affinity chromatography and partial characterization of the fractionation", *J. Food Sci.*, 44: 87.
31. Onyewu, P.N., Daun, H. y Ho, C.T. 1982. "Formation of two degradation products of  $\beta$ -carotene", *J. Agric. Food Chem.*, 30: 1147.
32. Ouyang, J., Daun, H., Chang, S. y Ho, C. 1980. "Formation of carbonyl compounds from  $\beta$ -carotene during palm oil deodorization", *J. Food Sci.*, 45: 1214.
33. Saguy, I., Goldman, M., Bord, A. y Cohen, E. 1984. "Effect of oxygen retained on beet powder on the stability of betanin and vulgaxanthine I", *J. Food Sci.*, 49: 99.
34. Saguy, I., Goldman, M. y Karel, M. 1985. "Prediction of betacarotene decolorization in model system under static and dynamic conditions of reduced oxygen environment", *J. Food Sci.*, 50: 526.
35. Schrier, P., Drawert, F. Bhiwapurkar, S. 1979. "Volatile compounds formed by thermal degradation of  $\beta$ -carotene", *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 6: 90.

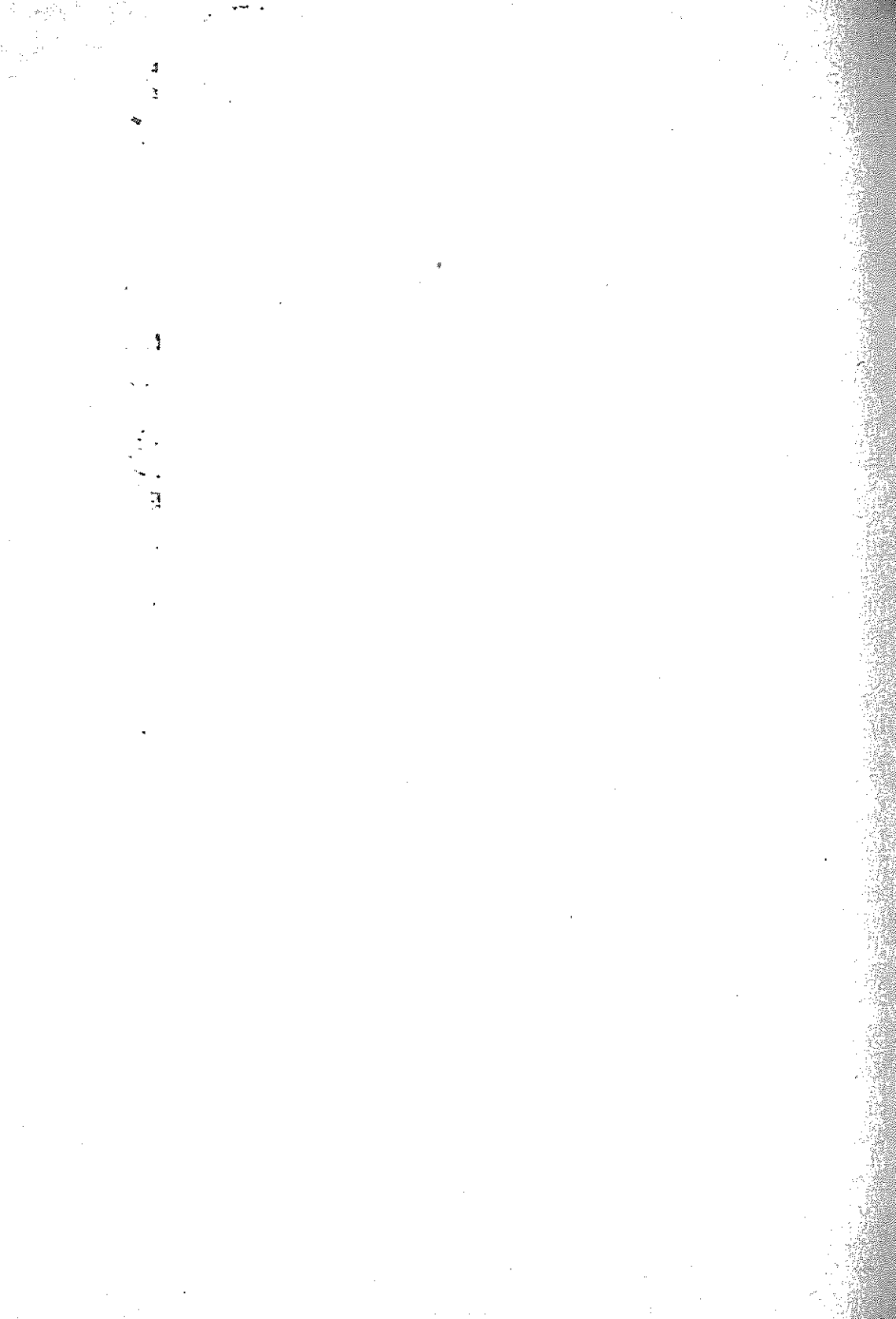


36. Schwartz, S.J. y von Elbe, J.H. 1983. "Kinetics of chlorophyll degradation to pyropheophytin in vegetables", *J. Food Sci.*, 48: 1303.
37. Shih, C.C. y Wiley, R.C. 1982. "Betacyanine and betaxanthine decolorizing enzymes in the beet (*Beta vulgaris*) root", *J. Food Sci.*, 47: 164.
38. Shrikhande, A.J. y Francis, F.J. 1974. "Effect of flavonols on ascorbic acid and anthocyanin stability in model systems", *J. Food Sci.*, 39: 904.
39. Simpson, K.L. 1983. "Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A", *Proc. Nutr. Soc.*, 42: 7.
40. Starr, M.S. y Francis, F.J. 1968. "Effect of ascorbic acid on the relative stability of four anthocyanin pigments in cranberry juice", *J. Food Technol.*, 22: 1293.
41. Stefanovich, A.F. y Karel, M. 1982. "Kinetics of beta-carotene degradation at temperatures typical of air drying of foods", *J. Food Process. & Preserv.*, 6: 227.
42. Stewart, I. 1980. "Color as related to quality in citrus", en *Citrus Nutrition and Quality*, American Chem. Soc., Washington, D.C.
43. Sweeney, J.P. y Marsh, A.C. 1971. "Effect of processing on provitamin A in vegetables", *J. Am. Diet. Assoc.*, 59: 238.
44. Teutonico, R.A. y Knorr, D. 1985. "Amaranth: composition properties, applications of a rediscovered food crop", *Food Technol.*, 39(4): 49.
45. Vereltzis, K.P. y Buck, E.M. 1984. "Color stability and sensory attributes of chicken frankfurters made with betalains and potassium sorbate versus sodium nitrite", *J. Food Protec.*, 47(1): 41.
46. Von Elbe, J.H. y Maing, I.Y. 1973. "Betalains possible colorants of meat substitutes", *Cereal Sci. Today*, 18: 263.
47. Von Elbe, J.H. 1974. "Evaluation of betalain pigments as sausage colorants", *J. Food Sci.*, 39: 128.
48. Von Elbe, J.H. Schwartz, S.J. y Hildenbrand, B.E. 1981. "Loss and regeneration of betacyanine pigments during processing of red beets", *J. Food Sci.*, 46: 1713.
49. Walter, W.M. Jr., Purcell, A.E. y Cobb, W.Y. 1970. "Fragmentation of beta-carotene in autoxidating dehydrated sweet potato flakes", *J. Agric. Food Chem.*, 18: 881.
50. Weller, T.A. y Lasure, L.L. 1982. "Betalains in beet root tissue culture", *J. Food Sci.*, 47: 162.
51. Whitaker, J.R. 1972. *Principles of Enzymology for the Food Sciences*, Marcel Dekker, Nueva York.



## 8 AROMA Y SABOR

- 8.1 INTRODUCCIÓN. 409
- 8.2 SABOR. 409
- 8.3 OLOR. 414
- 8.4 MECANISMOS DE PRODUCCIÓN DE SABORES Y AROMAS. 417
  - 8.4.1 *Sabor*. 418
  - 8.4.2 *Aromas*. 419
    - 8.4.2.1 Biogénesis del aroma en productos vegetales. 419
      - 8.4.2.1.1 Frutas climatéricas. 422
      - 8.4.2.1.2 Frutas no climatéricas. 430
      - 8.4.2.1.3 Biogénesis del aroma en las verduras. 433
- 8.5 GENERACIÓN DE AROMAS POR EFECTO DEL CALENTAMIENTO. 436
  - 8.5.1 *Efecto del freído*. 441
- 8.6 FERMENTACIONES. 442
- 8.7 ACEITES ESENCIALES. 446
- 8.8 OLEORRESINAS. 448
- 8.9 SABORIZANTES. 448
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 449



## 8 AROMA Y SABOR

### 8.1 INTRODUCCIÓN

La aceptación de un alimento depende de muchos factores, entre los que destacan sus propiedades sensoriales en las que se incluye el color, como primer contacto, el sabor, el aroma, la textura y hasta el sonido que se genera durante su consumo. Hasta este capítulo se han estudiado los macrocomponentes, como agua, hidratos de carbono, proteínas y lípidos, y otros que están en menor proporción, como vitaminas, minerales y pigmentos. Los compuestos responsables del aroma y del sabor son los constituyentes que están en la menor concentración en un alimento, pero que cumplen una función muy importante.

Los hábitos alimentarios de un pueblo están determinados en gran medida por el aroma y el sabor de los productos que consumen; de hecho, existen relaciones muy claras, como es el equiparar dulzor con fuente energética o amargor con sustancias del tipo de los alcaloides, algunos de los cuales son tóxicos. Los niños prefieren los sabores dulces a los amargos y a medida que crecen aceptan otros que no necesariamente se relacionan con sus necesidades metabólicas.

Es muy obvia la gran importancia que tienen el sabor y el aroma en la aceptación o rechazo de los alimentos; por esta razón, con el desarrollo de nuevos productos se requiere de la adición de compuestos (llamados aromatizantes, saborizantes, saboreadores, etc.) que semejen las características sensoriales que tienen aquéllos en su forma natural; es decir, no es suficiente que se elaboren con las mejores materias primas para que tengan un elevado valor nutritivo; mientras no presenten el color, el sabor o el aroma, adecuados, no serán consumidos.<sup>11</sup>

Aunque existe una relación muy estrecha entre el sabor y el aroma de los alimentos, los componentes responsables en cada caso tienen propiedades físicas y químicas diferentes; en el primero son sustancias de mayor peso molecular, no volátiles y están en menor número que aquellas relacionadas con el aroma, que forzosamente deben ser volátiles para que lleguen a los centros olfativos.

### 8.2 SABOR

Este término tiene significados diferentes entre las personas. Para el consumidor no entrenado en aspectos sensoriales, sabor implica una percepción global integrada por excitaciones causadas en los sentidos del gusto y del olfato, y en muchas ocasiones,

acompañada paralelamente de estímulos visuales, táctiles, sonoros y hasta de temperatura; es decir, cuando éste habla de sabor, en realidad se refiere a una respuesta compuesta por muchas sensaciones y cuyo resultado es aceptar o rechazar el producto.

Sin embargo, estrictamente hablando, sabor es sólo la sensación que ciertos compuestos producen en el órgano del gusto; esto es, la percepción que se lleva a cabo exclusivamente en la boca y, de manera específica, en la superficie de la lengua.

Tradicionalmente esta sensación se ha considerado como un fenómeno tetradimensional integrado por cuatro sabores primarios: dulce (vg. sacarosa), amargo (vg. quinina), salado (vg. cloruro de sodio) y ácido (vg. ácido cítrico); sin embargo, en los últimos años, algunos investigadores japoneses han propuesto la inclusión de un quinto sabor básico denominado *umami*, que está muy relacionado con el sabor del glutamato monosódico, aun cuando existen otras sustancias que se encuentran en los alimentos en forma natural y que también lo ocasionan.<sup>43</sup>

La identificación del sabor se lleva a cabo en los corpúsculos gustativos distribuidos en la lengua, en zonas más o menos definidas, pero existe un claro traslape: lo ácido se percibe principalmente en los márgenes laterales del tercio posterior; lo amargo en las papilas de la parte posterior; lo salado en la punta y en los lados, y lo dulce en la punta. Esto se puede apreciar fácilmente, por ejemplo, al tomar una medicina amarga que se traga rápidamente para evitar que estimule la parte posterior de la lengua; de igual manera, los productos dulces se captan mejor con la punta, como sucede al ingerir un helado. Los catadores profesionales mueven lentamente el vino desde la punta de la lengua hacia los lados y hacia atrás para así poderlo apreciar en su conjunto.

Los centros activos de percepción que suman de 9 000 a 10 000, se encuentran localizados en las papilas fungiformes, foliadas y circunvaladas del epitelio de la lengua y están integrados por muchas células localizadas alrededor de una terminal nerviosa, de un diámetro de aproximadamente 60 micras; cuando son estimulados por alguna sustancia presente en la superficie de la lengua, se produce una diferencia de cargas eléctricas entre el interior y el exterior, de tal manera que se activan las terminales nerviosas que envían una señal al tálamo del cerebro, donde el sabor es identificado  $3 \times 10^{-3}$  segundos después. Las células perceptivas tienen una vida promedio relativamente corta (algunos días) y su número se reduce a medida que aumenta la edad del individuo. En este proceso, en el umbral mínimo de percepción, influyen varios factores como son la temperatura, la textura o propiedades reológicas del alimento y la presencia de otros compuestos; la interacción de dos o más sabores primarios puede aumentar o disminuir la intensidad de uno de ellos, como es el caso del dulce, que inhibe el salado o le confiere un sabor más agradable al amargo; estas combinaciones se conocen muy bien y se usan comúnmente en la elaboración casera o industrial de alimentos.

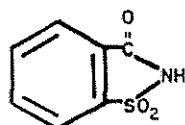
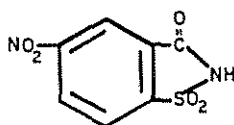
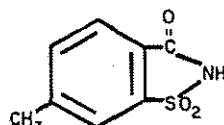
Además de estos factores, la sensibilidad de cada individuo es diferente: un hombre adulto tiene la capacidad de identificar la sacarosa en concentraciones de 0.5%, mientras que la quinina en tan solo  $5 \times 10^{-5}$ %; a su vez, este umbral para el dulce se reduce a 0.25% en el caso de los niños. En general, los hombres son más sensibles a lo amargo y las mujeres a lo dulce y a lo salado.

La estereoquímica de los agentes saporíferos es lo que definitivamente provoca una determinada sensación; por ejemplo, la sacarina es aproximadamente 300 veces más dulce que la sacarosa, pero su metilación en posición *para* reduce este poder edulcorante a la mitad; aún más, cuando se convierte en *m*-nitrosacarina por medio de una nitración, presenta un amargor tan pronunciado como el de la quinina. La misma situación se presenta con el 2-amino-4-nitropropoxibenceno que es 4000 veces más dulce que la sacarosa, mientras que el 2,4-dinitropropoxibenceno es muy amargo. Lo mismo sucede

CUADRO 8.1 Sabor de algunos aminoácidos en sus formas isoméricas

Aminoácido	<i>l</i> -Isómero	<i>D</i> -Isómero
Ác. glutámico	Único	Sin sabor
Asparaguina	Insípido	Dulce
Fenilalanina	Ligero amargo	Dulce con resabio amargo
Histidina	Sin sabor-amargo	Dulce
Isoleucina	Muy amargo	Dulce
Leucina	Ligero amargo	Muy dulce
Metionina	Sin sabor	Dulce
Serina	Ligero dulce	Muy dulce
Valina	Ligero dulce	Muy dulce

con los isómeros de varios azúcares, como es el caso de la  $\alpha$ -D-manosa, que es dulce, mientras que la  $\beta$ -D-manosa es amarga; la L-glucosa es ligeramente salada y la D-glucosa es dulce (véase el cuadro 2.11); por otra parte, los aminoácidos D y L también presentan este fenómeno, como lo muestra el cuadro 8.1. Estas variaciones tan grandes que se deben a modificaciones tan pequeñas en la estructura química, nos hace pensar que la superficie del sitio receptor es muy específica para cada estímulo y que existe una relación entre la percepción de lo dulce y de lo amargo.

sacarina  
dulce*m*-nitrosacarina  
amarga*p*-metilsacarina  
dulce

Cada compuesto tiene una determinada capacidad para provocar estas sensaciones y por esta razón se llevan a cabo análisis sensoriales para cuantificar su poder o intensidad; así, en el caso de los sabores dulces, se conoce bien esta capacidad o poder edulcorante, relativo a la sacarosa, cuyo dulce generalmente se toma como referencia. Es decir, si subjetivamente se le otorga a este disacárido un poder edulcorante de 1 o de 100, los otros compuestos dulces tendrán valores menores o mayores si son menos o más potentes que la sacarosa para provocar esta sensación. En el cuadro 8.2 se muestra el poder edulcorante relativo a la sacarosa de varios compuestos, algunos sintéticos, otros naturales. Esta información se puede lograr comparando sensorialmente las capacidades de amargor, salado o ácido de algunos grupos de compuestos.

Después de haberse propuesto varias teorías sobre el mecanismo de percepción, se llegó a una que originalmente se desarrolló para los sabores dulces, pero que al parecer se puede extrapolar a otros. En ésta, se considera que tanto la molécula estimulante como el sitio receptor bucal contienen dos átomos electronegativos, A y B, separados 3 Å, uno de los cuales está protonado como AH. La interacción inversa entre estos dos pares de átomos (Fig. 8.1), provoca que AH establezca puentes de hidrógeno con B y se genere una pequeña diferencia de potencial que es transmitida al cerebro.

En el caso de los azúcares, no es necesario que contengan carbonos anoméricos libres para inducir esta sensación, puesto que la sacarosa, por ser un compuesto no reductor, es

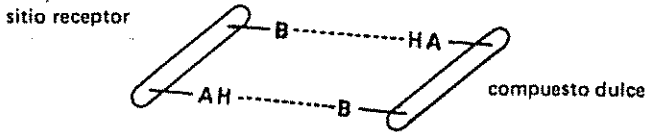


Figura 8.1 Interacción de las unidades AH, B de un compuesto dulce con los grupos AB, B complementarios del sitio receptor.

dulce; algunos isómeros de los monosacáridos, como la galactosa y la manosa, llegan a establecer uniones intramoleculares y reducen la posibilidad de interacción con el sitio activo de la boca.

Existen muchas sustancias sintéticas, y algunas naturales, que tienen un poder edulcorante mucho mayor que el de la sacarosa (cuadro 8.2); para explicar esto, se modificó la teoría anterior y se añadió el llamado factor  $\gamma$  que representa la parte hidrófoba del agente dulce y del receptor, y que puede ser un metilo, un metileno o un fenilo. Debido a que la membrana de las células de la lengua tiene un carácter lipoproteínico, un determinado grado de apolaridad en la molécula aumenta la interacción, ya que ahora se unen tanto por puentes de hidrógeno como por enlaces hidrófobos; es decir, se considera que el acoplamiento de los triángulos formados por AH, B y  $\gamma$  (del edulcorante y del receptor) son los verdaderos responsables de la percepción (Fig. 8.2).<sup>15,31</sup> Con este nuevo

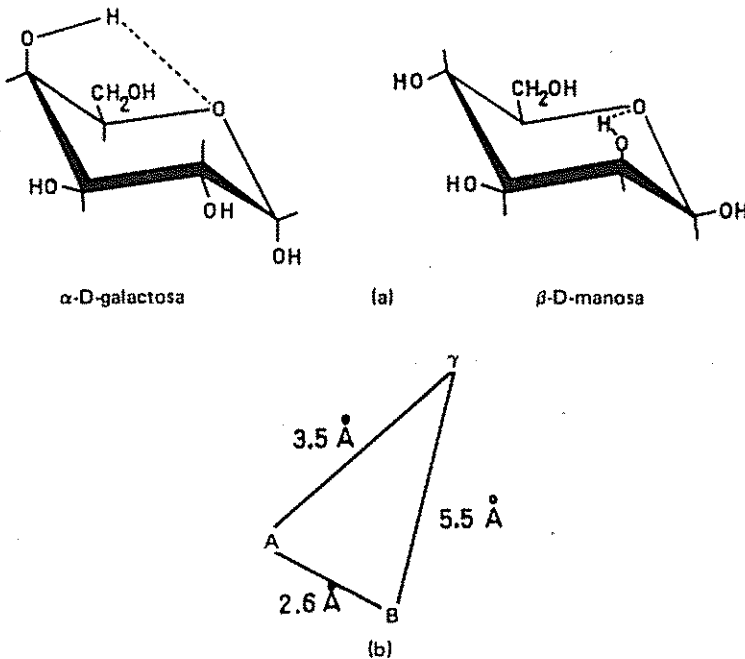


Figura 8.2 a) Puentes de hidrógeno intramoleculares que impiden la interacción del azúcar con los sitios receptores, y b) localización del factor hidrófobo con respecto a los grupos AH, B.



CUADRO 8.2 Poder edulcorante relativo a la sacarosa de algunos compuestos<sup>25</sup>

compuesto	Potencia
Lactosa	0.4
Dulcitol	0.4
Sorbitol	0.5
Maltosa	0.5
Galactosa	0.6
D-Glucosa	0.7
D-Xilosa	0.7
Manitol	0.7
Glicina	0.7
Azúcar invertido	1.3
Glicerol	0.8
SACAROSA	1.0
Xilitol	1.0
D-Fructosa	1.8
<i>p</i> -Anisilurea	18
Ciclamato (ciclohexilsulfamato de sodio)	30-80
Cloroformo	40
Glicirricina	50-100
Dulcina ( <i>p</i> -etoxi fenil urea)	70-350
Aspartamo (metiléster de aspartilfenilalanina)	100-200
6-Clorosacarina	100-350
5-Nitro-2-metoxianilina	167
Acesulfam K	130-200
5-Metilsacarina	200
Sacarina de sodio	200-700
<i>n</i> -Hexicloromalonaamida	300
Esteviósido	300
Narangina dehidrochalcona	350
Filodulcina	400
Glucósidos de la fruta lo-han	400
1-Bromo-5-nitroanilina	700
5-Nitro-2-etoxianilina	950
Hernandulcina	1 000
Perillaldehído antio-aldoxima	2 000
Neohesperidina dehidrochalcona	2 000
Monelina	2 000-2 500
Taumatina	2 500
5-Nitro-propoxilnailina (P-4 000)	4 000

modelo se explica el alto dulzor de la fructosa con su grupo metileno,  $-\text{CH}_2-$ , como factor  $\gamma$  (Fig. 8.3).

Algunos compuestos sintéticos, como la sacarina, son de 240 a 350 veces más dulces que la sacarosa, lo cual se relaciona con su estructura AH-B rígida y con su alta hidrofobicidad (Fig. 8.3); además, no sufre transformaciones de tautomerismo al disolverse en agua y no cambia la intensidad de dulzura con el tiempo.

Se ha visto que cuando la estructura química de los azúcares y de otros edulcorantes sufre pequeñas transformaciones, se provocan grandes alteraciones, ya que fácilmente pasan de dulce a amargo; esto incluso se puede observar con la sacarina que algunas

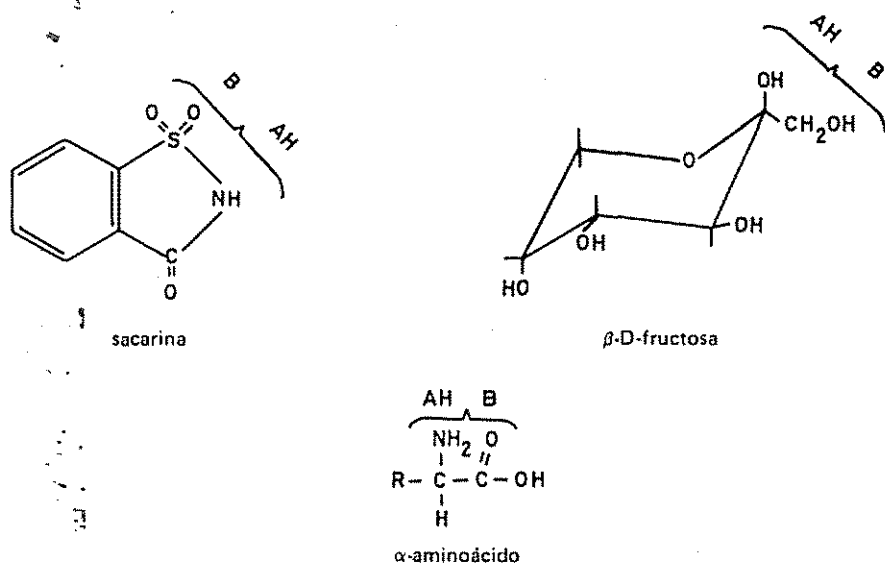


Figura 8.3. Localización de las unidades AH, B en diferentes compuestos químicos.<sup>31</sup>

personas consideran que es una combinación de los sabores dulce y amargo; por estas razones, se piensa que debe existir una similitud entre los mecanismos de percepción de ambos. De hecho, el modelo AH-B es igualmente aplicable a los amargos, con algunas ligeras diferencias con respecto al modelo descrito para el dulce.<sup>3</sup>

Parece ser que cuando la distancia entre AH y B se reduce a la mitad, la percepción se transforma de dulce a amargo; en estas condiciones de cercanía de estos grupos se induce el establecimiento de puentes de hidrógeno intramoleculares que provocan una pequeña hidrofobicidad y hacen que la molécula no produzca puentes de hidrógeno abiertos como en el caso de lo dulce.

De igual manera, la sensación de lo salado se debe fundamentalmente a las interacciones de los cationes y los aniones con los receptores de la lengua; cabe indicar que a medida que el peso molecular de la sal se incrementa, aparecen otras notas, de tal forma que lo salado se reduce en el orden KCl, KBr y KI, pero en este mismo orden se incrementa lo amargo.











El sabor ácido es causado por muchas sustancias que en solución generan el ion hidronio; sin embargo, cada una llega a tener otras notas, como el ácido cítrico que produce cierto dulzor. En las mismas condiciones de pH, los ácidos orgánicos, como el acético, saben más a ácido que los ácidos minerales.

### 8.3 OLOR

Por definición, olor es una sustancia volátil percibida por el sentido del olfato y por la acción de inhalar; en muchas ocasiones, este término tiene una connotación de desagradable, ya que los que generalmente se consideran agradables reciben el nombre de aromas.

Para que se pueda percibir algún olor, la molécula estimulante debe ser volátil (de bajo

CUADRO 8.3 *Umbral de detección de algunos aldehídos en alimentos*<sup>14</sup>

Aldehído	Descripción	Umbral (mg/kg)	
		Olor	Sabor
O=C 	Plátano	0.3	0.04
O=C 	Rancio	10	0.5
O=C 	Manzanas podridas	4	0.055
O=C 	Nuez	1	0.15
O=C 	Grasa de pollo	2	0.25
O=C 	Pepino	2.5	0.35
O=C 	Manzana	2.5	0.35
O=C 	Tomate	0.15	0.15
O=C 	Naranja	34	5.5
O=C 	Melón	5	1

peso molecular) y además, se requiere de una corriente de aire para que la transporte a los centros olfativos de la nariz; éstos son muy sensibles, tienen un poder discriminatorio de calidad, son capaces de captar aproximadamente 10 000 compuestos diferentes en 20 niveles de concentración y con un umbral mínimo de  $10^{-18}$  molar.

Además de que la cantidad del agente activo es muy importante para captar un determinado olor, la velocidad de flujo a través del conducto nasal influye en forma decisiva; por esta razón, el umbral de percepción puede ser modificado hasta 100 veces al estimular el sistema nervioso simpático, ya que éste controla el tamaño de los vasos sanguíneos y por tanto el volumen de aire que circula en la nariz. Debido a que este sistema depende a su vez de los estados de salud y psicológico del individuo, la sensibilidad para captar un olor puede cambiar de un día a otro, o aun durante el mismo día.

En una superficie de  $10 \text{ cm}^2$  de la región posterior de la nariz, el humano tiene de 10 a 20 millones de receptores olfativos con vellosidades que penetran la mucosa que cubre el epitelio; éstas, al ser estimuladas por alguna molécula, producen un cambio en el potencial eléctrico del receptor, lo que a su vez induce un impulso que se transmite al cerebro por medio del nervio olfatorio. La acción del agente activo depende de su tamaño y de sus grupos funcionales, por lo que la estereoquímica desempeña un papel muy importante; el metano es inodoro, el hexano tiene un ligero olor y el del octano es típico de la gasolina; los isómeros del mentol causan diferentes sensaciones olfativas.

En el caso de los aldehídos, el tamaño de la cadena es determinante para que se produzca una percepción sensorial específica; en el cuadro 8.3 se observa esta situación, así como los umbrales mínimos de detección de varias de estas sustancias.

El estudio de los compuestos volátiles responsables del aroma resulta muy complejo por varias razones:<sup>23, 24</sup>

a) Se encuentran en concentraciones muy bajas, en ocasiones en partes por billón, por lo que el equipo analítico para su estudio tiene que ser más sensible. A principios de los sesenta sólo se conocían unos cuantos cientos de compuestos, pero hoy en día ya se conocen más de 4 000; este rápido incremento se debe a la inclusión de sistemas como la cromatografía de gases acoplada a la espectroscopia de masas, a la resonancia magnética nuclear y al infrarrojo.<sup>24</sup> Por ejemplo, la composición aproximada de los jitomates frescos es de 93% de agua, 5% de hidratos de carbono, 1.2% de proteínas, 0.2% de lípidos y 0.6% de cenizas; la cantidad de compuestos odoríficos es de sólo 0.001%; o sea 10 mg por kilogramo de producto. Lo mismo ocurre con los aceites esenciales de los cítricos, que se

encuentran en una concentración de 0.003 a 0.004%.

Antes de continuar con el tema y como una nota aclaratoria, es muy importante distinguir el concepto de partes por billón (ppb) en el sistema de medida de Estados Unidos del que se usa en México y en otros países que emplean el sistema métrico decimal; un billón en EU es mil millones ( $10^9$ ), mientras que en México es un millón de millones ( $10^{12}$ ), por lo que una ppb de EU equivale a 1000 ppb de México.

b) Los métodos usados para recuperar y concentrar estos compuestos causan modificaciones cualitativas y cuantitativas. Su aislamiento se lleva a cabo principalmente por destilación por arrastre con vapor, lo cual puede ocasionar cambios químicos en las moléculas. Incluso, durante el almacenamiento previo al análisis se inducen alteraciones; tal es el caso del 5-hidroxidecanoato de etilo y el 5-hidroxiocetanoato de etilo que se encuentran en algunas frutas y que se convierten en sus respectivas lactonas que tienen un fuerte olor a coco.

c) Existen muchos tipos y clases de compuestos y cada uno requiere una técnica diferente de preparación para su análisis. Como ya se indicó, en los volátiles se encuentran diversos grupos de sustancias, tales como aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, mercaptanos, etc., y para analizarlos es preciso manejarlos de una manera diferente. Para entender esta complejidad, cabe mencionar que en la carne se han identificado 370 compuestos (véase el cuadro 8.4); en el café 525 (véase el cuadro 8.5); en el pan 400, y así otros.

En las coles se han aislado, entre otros, 13 componentes carbonílicos, 10 alcoholes, 17 sulfuros, un mercaptano, un nitrilo y ocho isotiocianatos; en los chicharos, 11 alcoholes, 10 acetatos, seis aldehídos, 10 ésteres y cinco derivados azufrados, con una nota característica proveniente de metoxipirazinas. En el jitomate, 65 derivados carbonílicos, 34 alcoholes, 19 ésteres, 18 ácidos, 14 hidrocarburos, seis derivados nitrogenados, cinco lactonas, cuatro acetales, cuatro derivados azufrados, tres éteres y tres compuestos clorados.

CUADRO 8.4 *Compuestos identificados en el aroma de la carne de res cocida*

Alifáticos		Alicíclicos	
Alcanos y alquenos	44	Terpenos	3
Alcoholes	30		
Aldehídos	41	Aromáticos	
Cetonas	32	Benzenos y naftalenos	26
Ácidos	22	Fenoles	1
Ésteres	7	Alcoholes	2
Aminas	1	Aldehídos y cetonas	6
Tioles, sulfuros		Ácidos	1
y tioésteres	23	Nitrilos	1
Éteres	3	Tiofenoles	4
Heterocíclicos			
Furanos	23	Lactonas	16
Pirroles	3	Oxazoles	1
Piridinas	3	Tiazolinas	3
Pirazinas	34	Oxazolinas	1
Tiofenos	22	Tritiolanos	1
Tiazoles	10	Tritianos	2
Tetrahidroquinoxalinos	2		

CUADRO 8.5 *Constituyentes principales del aroma del café*<sup>44</sup>

Hidrocarburos	49	Alcoholes	19
Aldehídos	24	Cetonas	83
Ácidos	22	Ésteres	29
Lactonas	7	Fenoles	21
Aminas	4	Pirroles	25
Indoles	3	Piridinas	7
Quinolinas	2	Pirazinas	67
Quinoxalinas	11	Oxazoles	25
Tiazoles	28	Tioles	5
Sulfuros	17	Tiofenos	26

#### 8.4 MECANISMOS DE PRODUCCIÓN DE SABORES Y AROMAS

Son más de 4 500 los compuestos que se han identificado como responsables del sabor y del aroma de la mayoría de los alimentos, de los cuales un porcentaje elevado corresponde a los volátiles que afectan directamente el olfato y poco al gusto. Debido a que cada uno de los constituyentes de los alimentos (tanto frescos como procesados) es un sustrato potencial en alguna transformación química, enzimática o microbiológica, el número de reacciones que éstos favorecen es muy grande; mediante estos mecanismos se generan sustancias tales como ácidos, alcoholes, aldehídos, azúcares, cetonas, ésteres, éteres, furanonas, furanos, mercaptanos, terpenos, sales, aminoácidos, lactonas, pirazinas, pirroles, piridinas, pirimidinas, piranonas, sulfuros, oxazoles, oxazolininas y otros, que se encuentran como parte del sabor y del aroma de muchos productos.<sup>18,21</sup>

Tradicionalmente se ha considerado que la síntesis de todas estas moléculas, químicamente tan distintas, se efectúa por uno de los cuatro siguientes mecanismos: biosintético, enzimático directo, enzimático indirecto y pirolítico (véase el cuadro 8.6). Sin embargo,

CUADRO 8.6 *Mecanismos de formación de sabores en alimentos*<sup>27</sup>

Biosintético	Los sabores se forman directamente a través de procesos biosintéticos	Los sabores son terpenos y ésteres como en la menta, los cítricos, la pimienta y el plátano
Acción enzimática directa	Los sabores se forman por la acción de enzimas sobre moléculas precursoras del sabor	Formación del sabor de la cebolla por la acción de la alinasa sobre sulfóxidos
Acción enzimática indirecta (oxidación)	Los sabores se forman al ser oxidados los precursores del sabor por agentes oxidantes generados enzimáticamente	Los sabores se caracterizan por la presencia de grupos ácidos y carbonilos
Pirolítico	Los sabores se forman de precursores al someter el alimento a tratamientos térmicos	Los sabores se caracterizan por la presencia de pirazinas, derivados furánicos y otros

éstos se pueden realmente unir en dos grandes grupos: biosintético y por efecto de las altas temperaturas. En el primero se incluyen todas las transformaciones que se efectúan por los sistemas enzimáticos (propios o añadidos) y por los microorganismos (contaminantes o añadidos).

Por su parte, en el segundo caso están considerados los cambios que sufren los alimentos cuando se someten a un tratamiento térmico, como el cocido, el freído, la esterilización, etc.; antes de que se calienten, los productos de origen animal, como la leche, la carne, el huevo, el pescado, etc., tienen un aroma y un sabor muy pobres; sólo después de que éstos se exponen a un tratamiento térmico desarrollan las propiedades sensoriales que los hacen tan atractivos al consumidor; en estado crudo, el sabor de estos alimentos se debe a sales, aminoácidos, azúcares, ácidos grasos libres y algunas otras sustancias de bajo peso molecular; en el caso de la leche, éste se relaciona con la lactosa y las sales disueltas, como fosfatos, cloruros, etc., de calcio, sodio y potasio.

A continuación se discuten brevemente los dos mecanismos que provocan la síntesis de las sustancias responsables del sabor y del aroma de la mayoría de los alimentos.

#### 8.4.1 SAVOR

Las sustancias responsables del sabor son moléculas que pueden ser no volátiles (con una baja presión de vapor, como cloruro de sodio, sacarosa, glucosa, capsaicina, etc.), o volátiles, que al entrar en la boca se volatilizan y consecuentemente causan un efecto en los centros olfativos; es decir, las primeras sólo estimulan el sentido del gusto, y las segundas lo hacen tanto en el gusto como en el olfato.

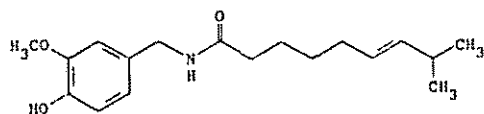
Muchas de éstas se encuentran en los tejidos vegetales porque se absorben del agua y de la tierra en que se siembran; el cloruro de sodio y otras sales se retienen y así permanecen en el producto comestible. En el caso del lúpulo se han identificado aproximadamente 30 compuestos azufrados que se sintetizan gracias al azufre que se añade para evitar contaminaciones por hongos cuando la planta está en crecimiento.

Como se revisó en el capítulo de hidratos de carbono, durante la maduración de las frutas y verduras se observa una degradación enzimática de los polisacáridos, como el almidón, para generar glucosa; a partir de ésta se sintetizan varios azúcares, principalmente sacarosa, fructosa y polioles. De igual manera, algunas proteínas se hidrolizan en aminoácidos, algunos de los cuales tienen sabores muy peculiares; lo mismo ocurre con los triacilglicéridos que son la principal fuente de ácidos grasos libres de cadena corta que también presentan propiedades sensoriales muy características y que ya vimos en el capítulo correspondiente.

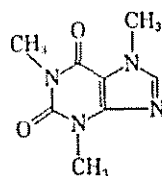
Existen mecanismos bioquímicos generales (vg. glucólisis, ciclo de Krebs, etc.) y otros que son muy típicos de cada especie vegetal y animal, mediante los cuales se puede sintetizar un gran número de sustancias: *a*) amargas, como la cafeína del café, la teobromina del cacao, la limonina de los cítricos, etc.; *b*) ácidas, tales como los ácidos ascórbico, cítrico, fumárico, acético, málico, etc.; *c*) pungentes, como la capsaicina de los chiles (ajís, pimentón, etc.) y la piperina de la pimienta, etcétera.

Para ilustrar la complejidad de estos sistemas bioquímicos, en la figura 8.4 se muestra la síntesis de la naringenina, flavonoide responsable del amargor típico de la toronja, que ya se discutió en el capítulo 7; este compuesto proviene de la condensación de la malonil-CoA y la acetil-CoA, con el ácido cinámico, y la posterior unión de un residuo de ramosa con otro de glucosa.

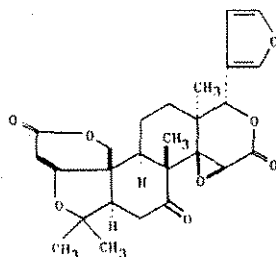
Es muy importante hacer notar que durante toda esta serie de transformaciones se está produciendo también un gran número de compuestos volátiles de bajo peso molecu-



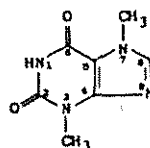
capsaicina



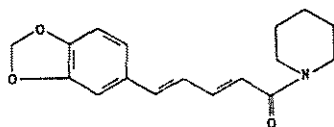
cafeína



limonina



teobromina



piperina

lar que son propiamente los responsables del aroma. Debido a que éstos son más abundantes que los que sólo estimulan el sentido del gusto, a continuación se estudia con más detalle su origen y cómo sintetizarlos.

#### 8.4.2. AROMAS

Por su parte, la generación de los aromas se lleva a cabo por un gran número de procesos biosintéticos y también por diversas reacciones químicas catalizadas por las altas temperaturas. A continuación se revisan los aspectos más relevantes de ambos mecanismos.

##### 8.4.2.1 Biogénesis del aroma en productos vegetales

De todos los alimentos en estado natural o crudo (sin ningún tratamiento térmico), las frutas y las verduras son las que contienen la mayor cantidad de compuestos volátiles y no volátiles relacionados con el aroma y el sabor; muchos de ellos se sintetizan por transformaciones bioquímicas bien conocidas, mientras que de otros se desconoce su origen o génesis. Estas sustancias no están distribuidas homogéneamente en el tejido, según lo demuestran varias evidencias; esta heterogeneidad no es sólo cuantitativa, sino también cualitativa, por lo que los dos extremos de una zanahoria, de una coliflor, de un rábano, etc., pueden tener propiedades sensoriales diferentes;<sup>33</sup> las capas más internas de las cebollas contienen más agentes volátiles y lacrimatorios que las externas.

Muchos son los factores que afectan los ciclos bioquímicos y, consecuentemente, la producción de los aromas.<sup>22,26,28</sup> En primer término, la genética de cada fruto o planta

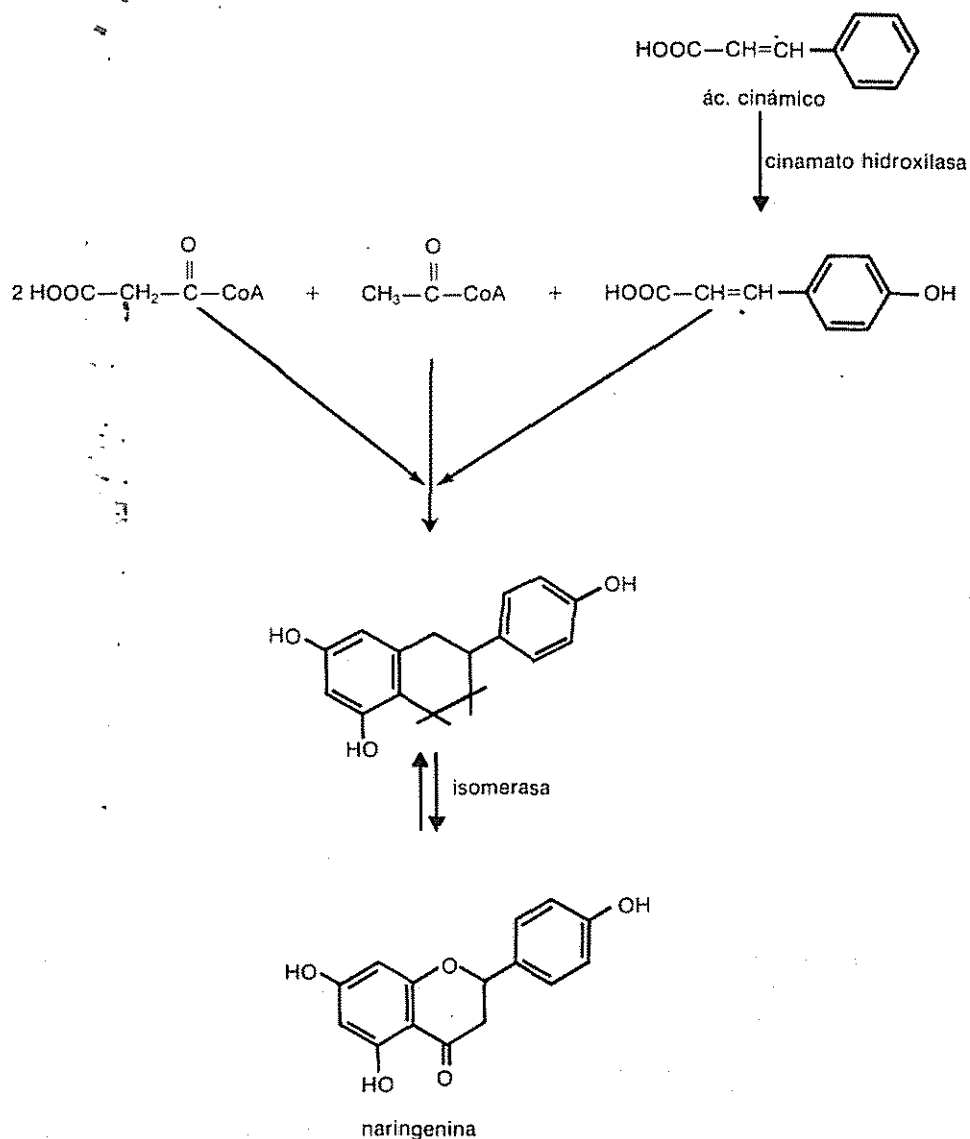


Figura 8.4 Síntesis de la naringenina.<sup>7</sup>

establece un metabolismo diferente, y con base en esto se favorece un proceso determinado; por esta razón, cada fruto exhibe un perfil sensorial característico ocasionado por la proporción cualitativa y cuantitativa de estas moléculas activas. De hecho, estas diferencias se encuentran aún dentro de una misma variedad de producto (vg. entre las distintas naranjas, plátanos, peras, etc.), ya que se pueden sintetizar los mismos componentes, pero en distintas concentraciones.



Además de los aspectos genéticos, las condiciones climatológicas (vg. temperatura, humedad, insolación, etc.), el tipo de suelo (vg. pH, disponibilidad de nutrientes, etc.) y las prácticas culturales (vg. rotación de cultivos, riego, fertilización, adición de hormonas, etc.), también influyen de manera decisiva. Esto se ha observado en muchos cultivos, como los de ajo, rábano, cebolla y mostaza, cuyos volátiles azufrados dependen de la cantidad de sulfatos que contenga el suelo en que se siembren, así como del tipo de fertilización empleada.<sup>8</sup>

Generalmente, cuando una planta se encuentra en circunstancias desfavorables, como falta de agua o una temperatura extrema, responde con un bajo rendimiento y con frutos pequeños pero con una alta concentración de compuestos de bajo peso molecular, incluyendo tanto a los responsables del aroma, como a los precursores de éstos.

El aroma de un fruto está también en función de las condiciones en las que se efectúa su maduración, ya que ésta no es igual si se termina en la planta que si el fruto se cosecha inmaduro y se almacena en una cámara acondicionada para la maduración.<sup>4</sup>

En cada caso se induce la síntesis de diferentes compuestos en concentraciones variables que se perciben sensorialmente; en el caso del jitomate y de algunos otros

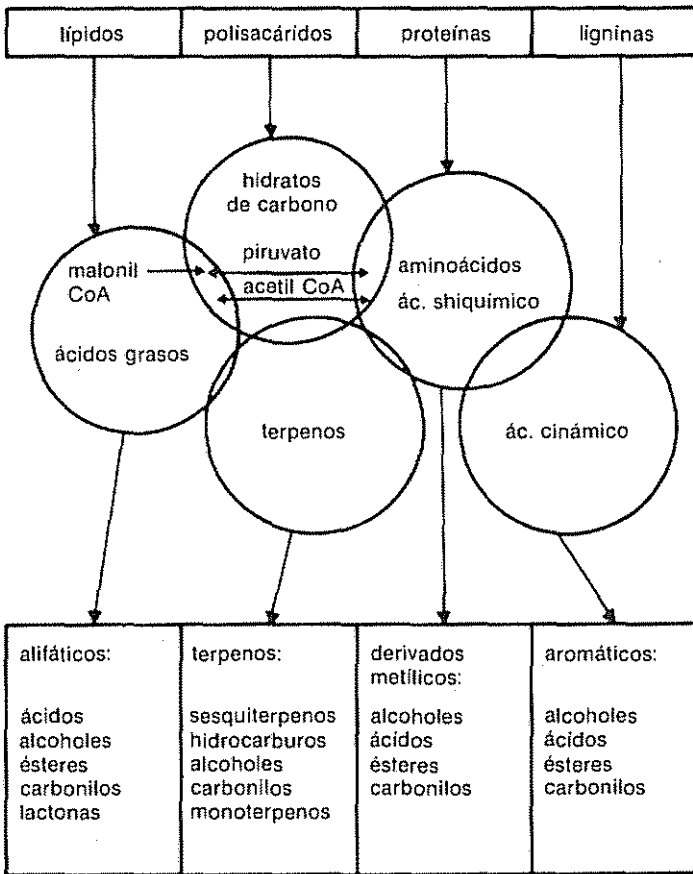


Figura 8.5 Biosíntesis del aroma de las frutas.<sup>37</sup>

CUADRO 8.7 Algunas aromas generados por el metabolismo de los principales constituyentes de los alimentos

Componente	Aroma
I. Carbohidratos: glucosa, fructosa, sacarosa	a) Ácidos orgánicos: pirúvico, acético, propiónico, acetoacético, butírico, hexanoico, octanoico b) Ésteres: piruvatos, acetatos, propionatos, butiratos, acetoacetatos, hexanoatos, octanoatos c) Alcoholes: etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol d) Aldehídos: acetaldehído, propanal, butanal, hexanal, octanal. e) Terpenos: linalol, limoneno, pinenos, citronelal, citral, geranial
II. Aminoácidos: alanina, valina, leucina, isoleucina, fenilalanina, serina, treonina, glicina, cistina, cisteína, serina.	Ácido pirúvico, acetaldehído, etanol, isopropanal, isopropanol, ácido $\alpha$ -ceto-isobutírico, 3-metilbutanal, 3-metilbutanol, ácido $\alpha$ -ceto-isocaproico, 2-metilbutanal, 2-metilbutanol, benzaldehído, fenilacetaldehído, cinamalaldehído, hidroxinamalaldehído, <i>p</i> -hidroxibenzaldehído, <i>p</i> -hidroxi-fenilacetaldehído, <i>p</i> -hidroxi-cinamalaldehído, tiazoles, glioxal
III. Ácidos grasos: linoleico	<i>trans</i> -2- <i>trans</i> -decadienal, hexanal, <i>trans</i> -2-octenal, <i>trans</i> -2-pentanal, <i>trans</i> -2-hexenol, <i>cis</i> -3-hexenal, <i>cis</i> -3-hexenol, propanal.
IV. Ácidos orgánicos: cítrico, málico, oxalacético, láctico	Ácido pirúvico, acetaldehído, etanol.
V. Carotenoides: $\beta$ -caroteno	$\beta$ -ionona

vegetales, se ha comprobado que cuando el fruto permanece en la planta genera mayor número de enzimas relacionadas con el aroma que cuando se madura después de cortarse de la planta.

Una vez cosechado y madurado, el fruto todavía se ve afectado por las condiciones de almacenamiento, ya que de acuerdo con la temperatura y la disponibilidad de oxígeno se favorece un ciclo bioquímico específico; esto a su vez repercute en la síntesis de ciertos volátiles. Cuando la temperatura (baja o alta) es inadecuada se puede provocar el llamado daño por frío o una fermentación; en ambos casos el aroma se ve afectado.

A pesar de que todos los vegetales deben su aroma a las diversas rutas bioquímicas, existen ciertas diferencias entre aquellas que se presentan en las frutas y las de las verduras; en las primeras se pueden considerar dos grandes grupos: las frutas climatéricas y las no climatéricas.

8.4.2.1.1 *Frutas climatéricas*. A pesar de que en la mayoría de las frutas el contenido de proteínas y de lípidos es muy bajo, estos compuestos son de fundamental importancia en el establecimiento de un gran número de ciclos biosintéticos, cuya integración es muy compleja para estudiarla de manera global; sin embargo, a manera de resumen, en la

figura 8.5 se muestra la forma en que interaccionan y los grupos de compuestos que derivan de ellos; igualmente, en el cuadro 8.7 se indican sólo algunas de las múltiples sustancias que provienen de estos mecanismos.

Las frutas climatéricas, como el plátano, el aguacate y la pera, se cosechan inmaduras y el proceso de maduración se lleva a cabo fuera de la planta; para estudiar la biogénesis del aroma de estos productos se ha tomado como ejemplo el plátano y muchos de los conocimientos obtenidos de éste se han aplicado a otras frutas.

La diferencia básica entre las frutas climatéricas y las no climatéricas se observa en su patrón de respiración, como lo muestra la figura 8.6.

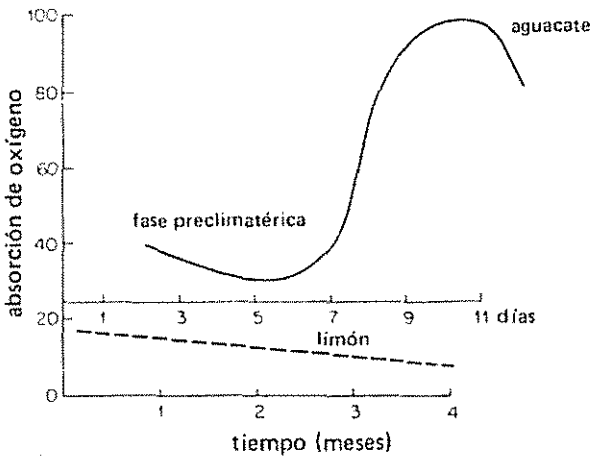


Figura 8.6 Respiración de frutas climatéricas y no climatéricas.

Para estudiar la biogénesis del aroma en las frutas climatéricas, se tomará el plátano como modelo. Después de su cosecha en estado inmaduro, este fruto presenta un periodo bien definido en el cual su respiración basal es reducida, según se comprueba en la figura 8.7; después de algunos días, la respiración se incrementa bruscamente, dando inicio al climaterio y a la maduración. Esta etapa se induce por la acción del etileno, también llamado hormona de la maduración, que se sintetiza a partir de la metionina vía la *S*-adenil metionina y el ácido aminociclopropano-1-carboxílico; aun en concentraciones muy bajas, del orden de 0.1 ppm, este gas causa una fuerte alteración a los sistemas genéticos, que provoca la síntesis de un gran número de enzimas, tales como proteasas, lipasas, amilasas, pectinasas, lipoxigenasas, clorofilasas y otras más.

En estas condiciones de actividad enzimática, se establece una complicada red de cambios metabólicos, que se traslapan y se acoplan, que da origen a la conversión del almidón, de las pectinas, de la clorofila, etc.; con esto, el fruto verde, duro, astringente, falto de sabor, etc., se vuelve comestible con características sensoriales aceptables.

Cabe indicar que el periodo preclimaterico se puede incrementar para mantener la fruta inmadura durante más tiempo; esto se logra reduciendo la cantidad de oxígeno disponible para la respiración y manteniendo la temperatura a unos 15 °C, pero no menor ya que de otra manera se provocan problemas graves, como es el daño por frío.

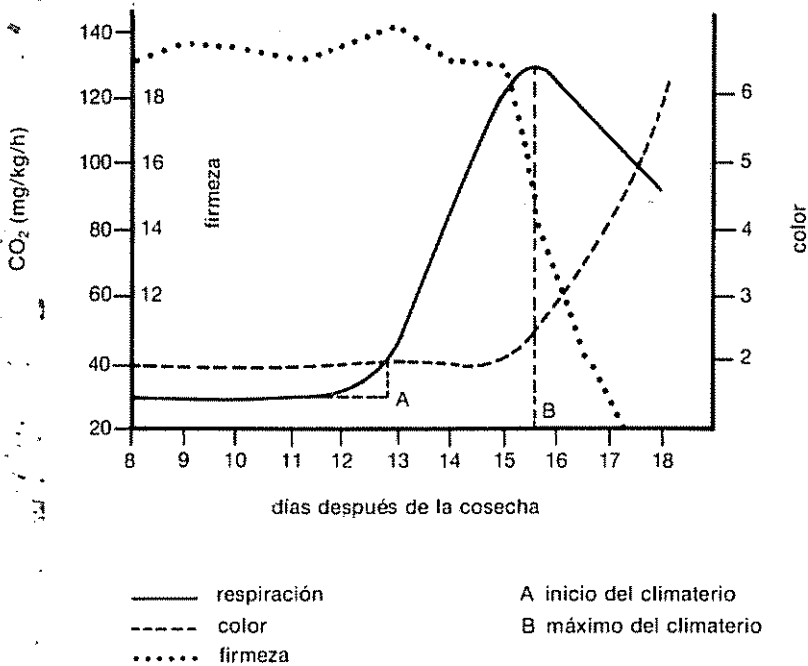


Figura 8.7 Cambios en color, firmeza y respiración de los frutos climatéricos.<sup>20</sup>

Durante este proceso de maduración, aparecen los compuestos volátiles responsables del aroma. Se ha visto que en estado inmaduro existen muy pocos volátiles y que 70% de éstos corresponden al hexanal y a *trans*-2-hexenal; sin embargo, el plátano, ya comestible puede tener más de 375 de estas sustancias, entre las que destacan los grupos de ésteres, alcoholes, carbonilos y éteres fenólicos, tales como los que se presentan en el cuadro 8.8. Los ésteres más importantes son los acetatos, principalmente el de amilo, los butiratos y los 3-metil-butiratos. No todas las variedades de plátano presentan los mismos patrones en cuanto a estos compuestos; es más, hay diferencias dentro de una misma variedad ocasionadas por las prácticas de cultivo, las condiciones de almacenamiento, el grado de madurez del producto, etc. Se sabe que la generación de estos aromas se incrementa exponencialmente en el intervalo de 5 a 30 °C, y la proporción relativa de cada uno de ellos varía con respecto a este parámetro; es decir, de acuerdo con la temperatura se favorece la síntesis de alguna o algunas sustancias específicas; de igual manera, cuando la fruta alcanza la maduración, existe una máxima producción de ésteres pero cuando está sobremadura, estos ésteres se ven desplazados por los alcoholes.

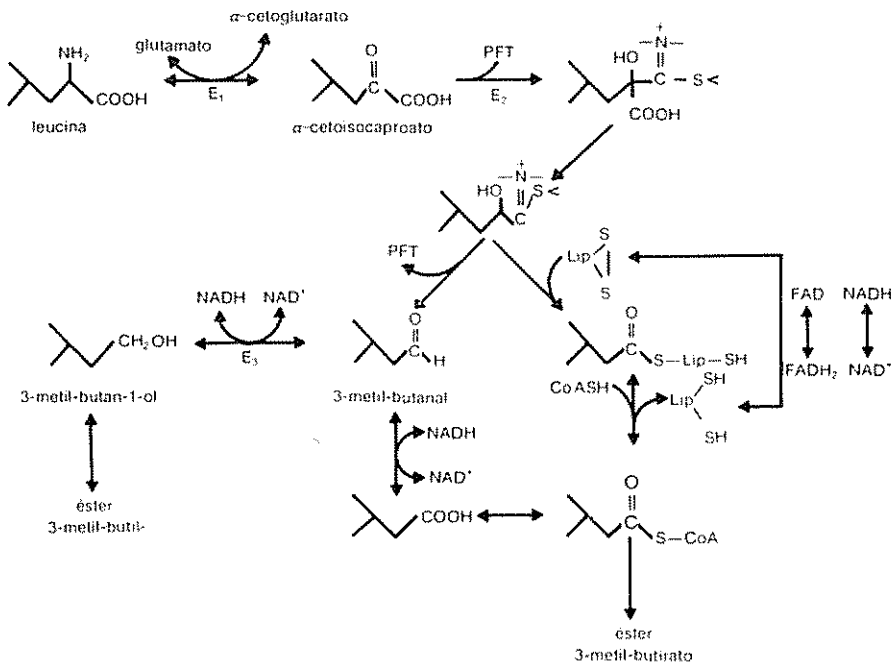
La compleja gama de compuestos que se encuentran en el aroma del plátano se sintetiza según cuatro mecanismos principales:<sup>36</sup> a) conversión de aminoácidos, como la leucina y la valina, en moléculas ramificadas metiladas, derivadas de ésteres y de alcoholes; b) utilización de los ácidos grasos para la síntesis de alcoholes, ésteres, cetonas y ácidos; c) oxidación enzimática de los ácidos linoleico y linoléico y generación de hexanal y nonanal y los oxoácidos de 9 a 12 átomos de carbono, y d) conversión de la L-fenilalanina en ésteres fenólicos, principalmente el eugenol y su derivado metílico.

CUADRO 8.8 Compuestos volátiles del aroma del plátano

Acetato 3-metil-butílico	Butirato amílico
Acetato amílico	Eugenol
Propionato amílico	Acetato metílico
Butirato amílico	Pentanona
Alcohol hexílico	Butanol
Acetato butílico	Alcohol amílico
Butirato butílico	Éter metílico del eugenol
Acetato hexílico	

Cabe indicar que aun cuando este trabajo<sup>36</sup> sólo se relaciona con el plátano, los principios se aplican a muchas otras frutas, y por lo tanto es interesante conocerlos con más detalle.

a) Conversión de aminoácidos. El contenido de leucina y de valina se incrementa considerablemente (hasta tres veces) en el climaterio, gracias a la acción de las proteasas sobre las proteínas; a su vez, estos aminoácidos son sustratos en transformaciones de



**Figura 8.8** Transformación de la leucina del plátano en moléculas aromáticas.  $E_1$ , leucina aminotransferasa;  $E_2$  piruvato descarboxilasa;  $E_3$  aldehído deshidrogenasa; PFT, piruvato de tiamina;  $LipS_2$  ácido lipoico;  $FAD$ , dinucleótido de flavina y adenina;  $NAD$ , dinucleótido de nicotinamida y adenina, y  $CoA$ , coenzima A.<sup>13</sup>

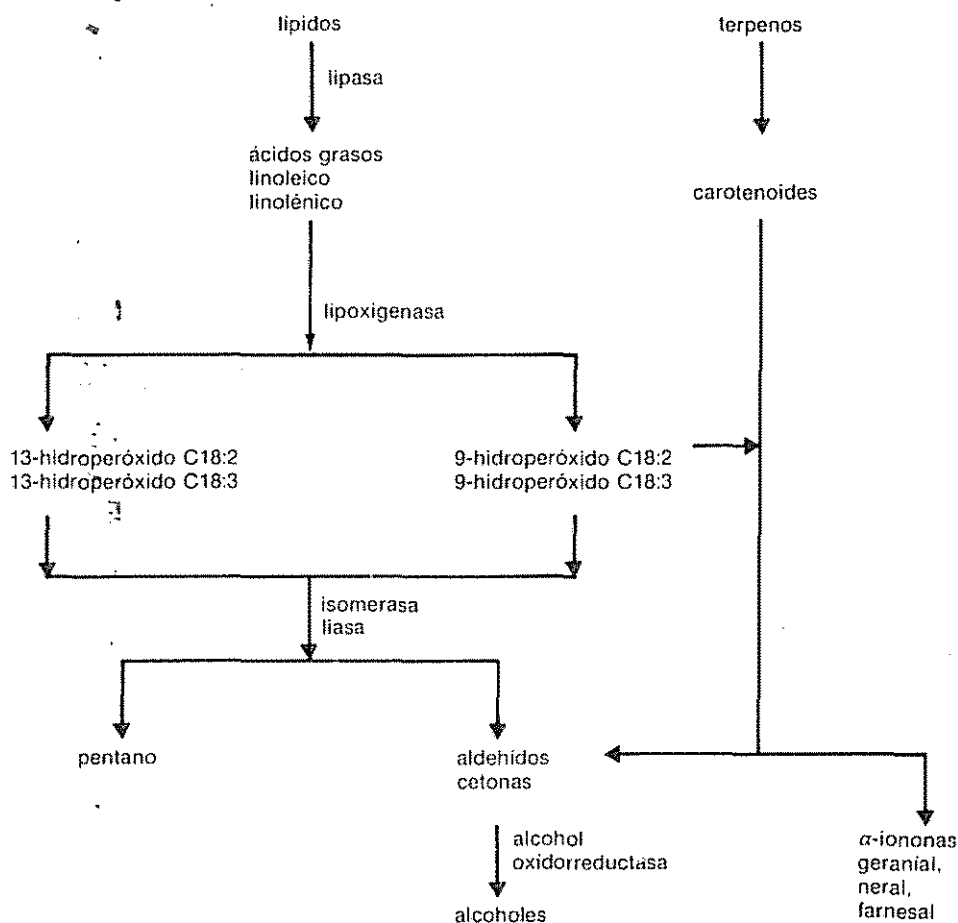


Figura 8.9 Formación de aromas a partir de ácidos grasos insaturados.

desaminación, descarboxilación, reducción y esterificación, con lo cual se sintetizan diversos ésteres típicos del plátano, como el acetato de isoamilo,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ , y otros muy importantes, según se observa en la figura 8.8.

Es interesante mencionar que aun dentro de un mismo fruto, cada aminoácido es utilizado en diferentes fracciones celulares; por ejemplo, en el caso del jitomate, los sistemas enzimáticos solubles actúan sobre la leucina, mientras que la mitocondria utiliza la alanina y el ácido aspártico.<sup>45</sup> A partir de la leucina se obtienen compuestos como el 3-metil-butanol y ésteres como los 3-metilbutiratos y 2-cetoisocaproatos; de la valina se sintetizan el 2-metil-1-propanol, el acetato 2-metil-propílico, el ácido 2-metil-propiónico y el ácido 2-cetovalérico.

b) y c) Utilización de ácidos grasos. Como se indicó en el capítulo de lípidos, sólo los ácidos grasos libres de cadena corta (menos de 12 átomos de carbono), son volátiles y presentan un determinado olor; sin embargo, aunque los de cadena más larga no huelen,

son precursores importantes en la síntesis de los aromas de muchos frutos. Para su utilización, y como primer paso, debe haber una actividad lipásica que los libere de los triacilglicéridos; una vez libres, los ácidos linoleico y linolénico entran en dos ciclos metabólicos muy importantes: la  $\beta$ -oxidación y la oxidación por la lipoxigenasa (Fig. 8.9).

Este conjunto de transformaciones trae consigo la síntesis de aldehídos, alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos, lactonas, etc., todos de bajo peso molecular que se han identificado en la fracción volátil de muchas frutas.

Las reacciones de  $\beta$ -oxidación son características de muchos frutos, pero se considera que son de fundamental importancia en las peras, en las que el ácido linoleico se metaboliza y pierde dos átomos de carbono vía la coenzima A hasta convertirse en el correspondiente decadienoato; éste se esterifica con un alcohol, como metanol, etanol, propanol o butanol y se sintetiza el correspondiente éster (Fig. 8.10).

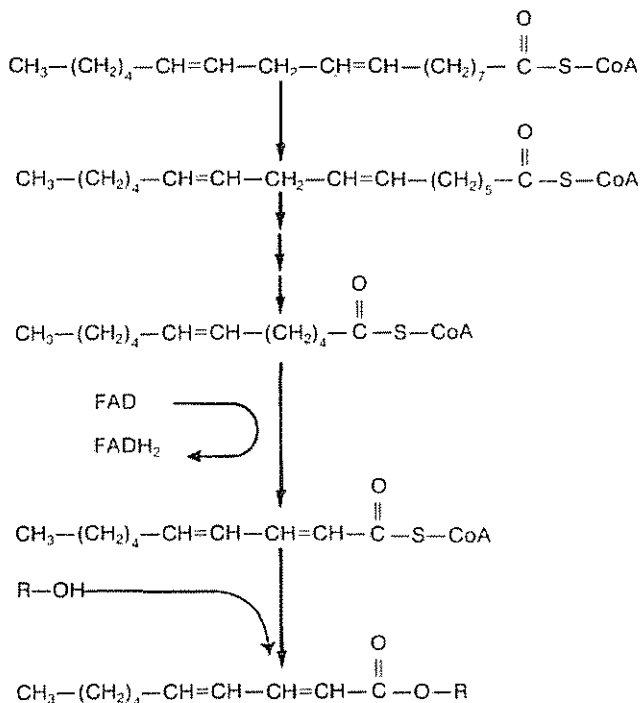


Figura 8.10 Síntesis de decadienoatos en frutas a partir del ácido linoleico. R representa un alcohol, que puede ser metilo, etilo, propilo o butilo.

Por su parte, la acción de la lipoxigenasa es igualmente decisiva en la síntesis de los aromas, ya que de ella deriva la mayoría de los componentes volátiles. En el capítulo 5 se revisó esta enzima y se vio que tiene una función oxidativa sobre los ácidos grasos insaturados que contienen el grupo 1,4-pentadieno característico de los ácidos linoleico y linolénico. La lipoxigenasa no sólo es importante en el plátano, sino en la mayoría de los vegetales, pero en cada caso su acción es muy particular.

La lipoxigenasa oxida los ácidos grasos y produce los correspondientes hidroperóxi-

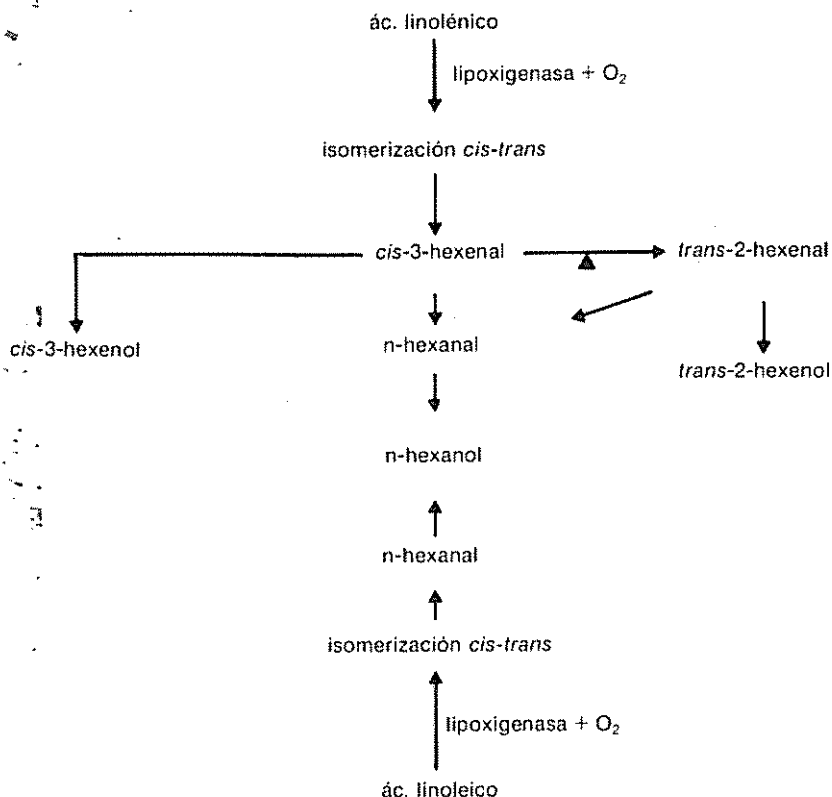


Figura 8.11 Formación de aldehídos y alcoholes a partir de ácidos grasos en el jitomate.

dos, que para el caso del ácido linoleico están en los carbonos 9, 12, 13 y 16; de todos estos, los que están en posición 9 y 13 son los más comunes, y en el jitomate se generan en una proporción de 95:5, respectivamente.<sup>9</sup> Su ruptura produce una serie de sustancias volátiles que son diferentes según se trate del carbono 9 o del 13, como se estudió en el capítulo 5. Sin embargo, el jitomate no cuenta con la enzima que hidroliza el hidroperóxido 9 y por lo tanto el 13 es el que genera más sustancias volátiles, tales como hexanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 3-hexenal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$ ) y 2-hexenal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ ); el primero a partir del ácido linoleico y los dos restantes, del ácido linolénico (Fig. 8.11).

Cuando los hidroperóxidos 9 también se rompen, como en el caso del pepino, se producen otras sustancias igualmente importantes, tales como 2,6-nonadienal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) y 2-nonenal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ ). Otros aldehídos que también se han identificado son el 2,4-heptadienal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$ ), el 2,4-decadienal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$ ), el 2-heptenal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) y el 2-octenal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ ).

A su vez, estos aldehídos se pueden transformar en alcoholes por medio de la alcohol



deshidrogenasa, o bien, en ácidos por la correspondiente oxidación; los ésteres derivan de la reacción entre estos alcoholes y ácidos.

Este tipo de mecanismos se presenta en otras frutas, tales como el mango, cuyo aroma y cuyo sabor están relacionados con su composición de ácidos grasos.<sup>2</sup>

Como nota interesante, cabe indicar que a pesar de que en los jitomates inmaduros se encuentra la mayor actividad lipoxigenásica, no hay gran producción de volátiles; esto al parecer, se debe a que, en estas condiciones, existe muy poca acción de la lipasa y, por ende, no hay producción de los ácidos grasos libres que sirven de sustrato a la enzima oxidativa.

d) Conversión de la L-fenilalanina, la L-tirosina y el ácido cinámico. En el caso del plátano, mediante la degradación de la L-fenilalanina, se obtiene eugenol y su derivado metílico, ambos típicos del aroma de esta fruta. Sin embargo, en otros vegetales también se emplea la tirosina y el ácido cinámico, que siguen una ruta común, como lo muestra la figura 8.12. Cabe indicar que los cinamatos de metilo y de etilo se consideran volátiles importantes en muchas otras frutas.

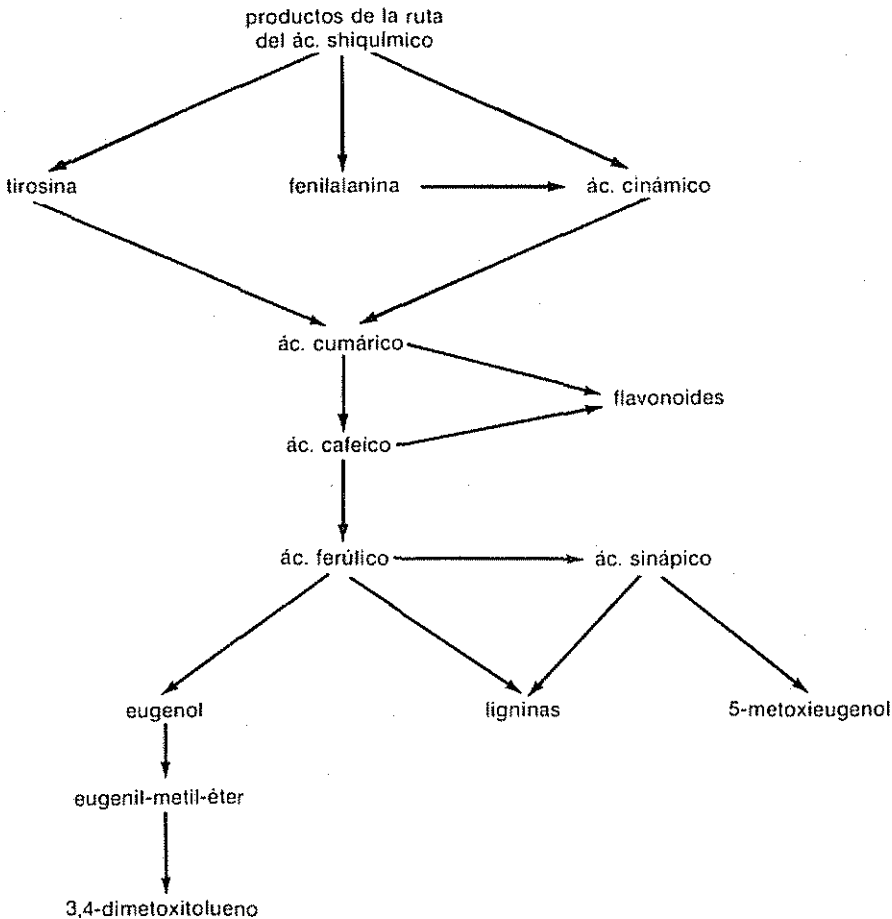


Figura 8.12 Mecanismos de síntesis de ácidos fenólicos y sus ésteres en el metabolismo de los plátanos.

CUADRO 8.9 Clases de terpenos en la naturaleza

	Unidades de isopreno	Fórmula condensada	Ejemplo
Monoterpeno	2	$C_{10}H_{16}$	Citral, limoneno
Sesquiterpeno	3	$C_{15}H_{24}$	Farnesol, $\beta$ -sinensal
Diterpeno	4	$C_{20}H_{32}$	Fitol, vitamina A
Triterpeno	6	$C_{30}H_{48}$	Esteroles, limonina
Tetraterpeno	8	$C_{40}H_{64}$	Carotenoides
Politerpeno	Varios cientos	Varios miles	Caucho

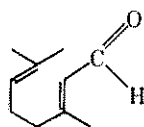
8.4.2.1.2. *Frutas no climatéricas.* Se caracterizan por carecer del climaterio típico de las frutas climatéricas; es decir, su patrón de respiración permanece prácticamente constante una vez cortadas de la planta o del árbol (Fig. 8.6). A diferencia de las anteriores, éstas normalmente permanecen en el árbol hasta que maduran.

Dentro de esta categoría destacan los cítricos que deben su aroma a la presencia de diversos terpenoides; éstos se sintetizan en las glándulas que están distribuidas en forma heterogénea en las capas pigmentadas del flavedo y que producen aproximadamente 1 ml del correspondiente aceite esencial por cada 100 cm<sup>2</sup> de cáscara. El tejido blanco interno llamado mesocarpo o albedo, no tiene la capacidad de generar estos aceites, pero contiene diversos glucósidos amargos: la hesperidina se encuentra en el limón y la naranja, y la naringina en la toronja.

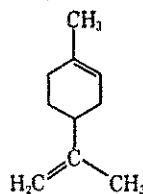
Los terpenoides no son exclusivos de los cítricos como agentes aromatizantes; también abundan en diversas especias, hierbas y flores. Son un grupo de compuestos derivados del hidrocarburo isopreno de cinco átomos de carbono que actúa como monómero, de los cuales existen varias clases: los de dos unidades de isopreno se llaman monoterpenos, los de tres, cuatro, seis y ocho reciben los nombres de sesquiterpenos (del latín *sesqui*, que significa uno y medio), diterpenos, triterpenos y tetraterpenos, respectivamente (véase el cuadro 8.9).

Las moléculas de isopreno se unen generalmente en un arreglo tipo cabeza-cola, como ocurre con los monoterpenos, pero también existen en forma de cola-cola, integrando las dos partes de los carotenoides. Solo los terpenoides volátiles (principalmente monoterpenos y en segundo término los sesquiterpenos) contribuyen al aroma de los vegetales; sin embargo, algunos, como la limonina (de 40 átomos de carbono y no volátil), son responsables del sabor amargo de varios cítricos.

Tanto los monoterpenos como los sesquiterpenos pueden estar oxigenados en forma de aldehídos y cetonas, y de alcoholes, ácidos y ésteres y de hecho, son estos derivados oxigenados los realmente responsables de los aromas de los cítricos. Por ejemplo, en el aceite de limón hay 95% de limoneno y sólo 2% de citral; a pesar de que este aldehído se encuentra en tan baja proporción, es suficiente para conferir las propiedades sensoriales típicas a este producto.



citral



limoneno

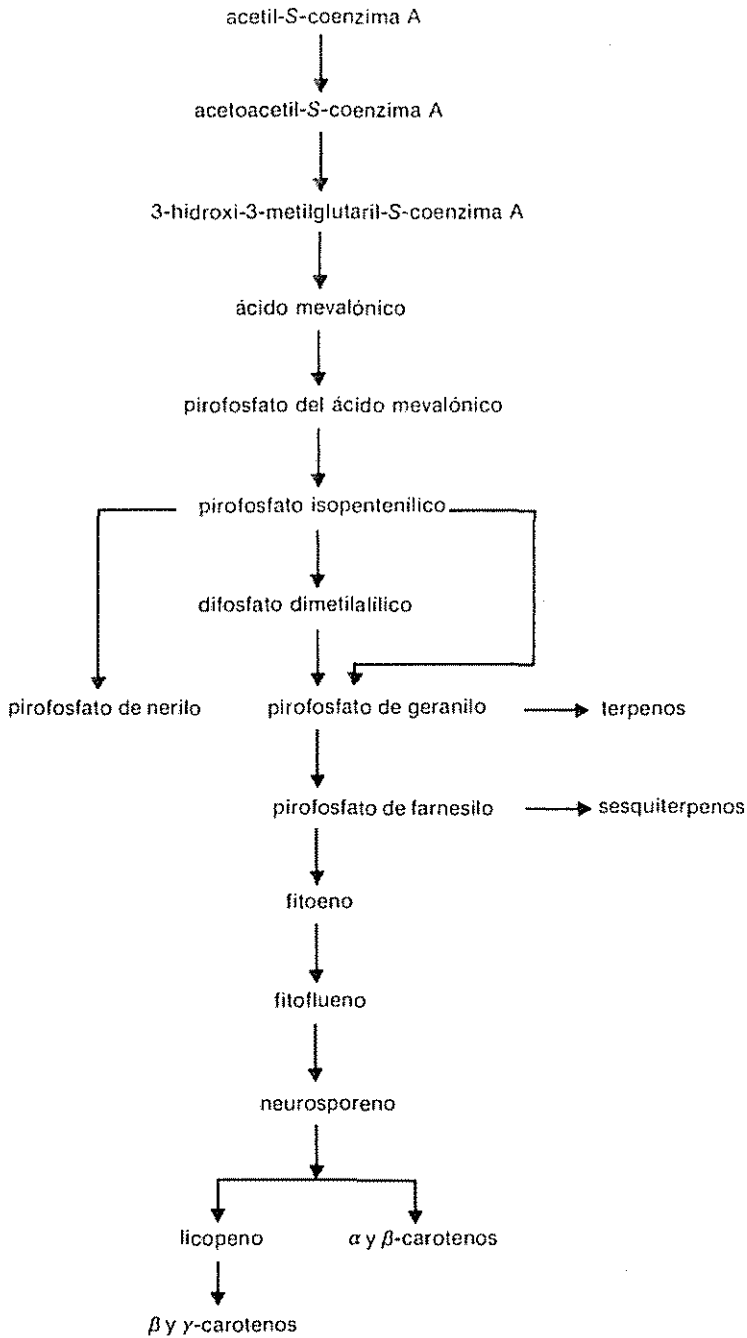


Figura 8.13 Ruta del ácido mevalónico.

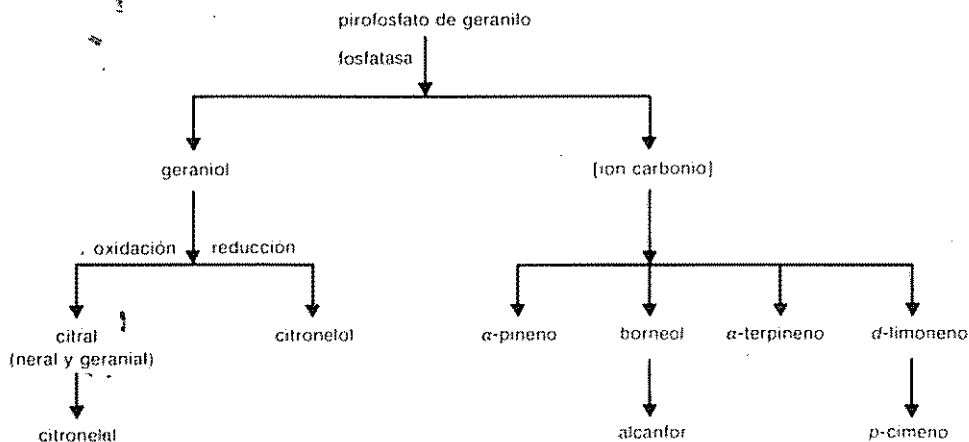
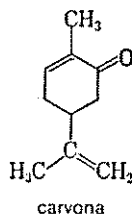
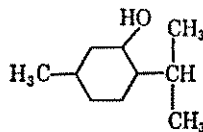
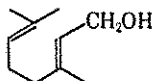
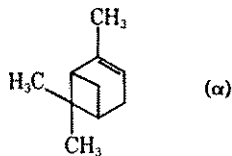
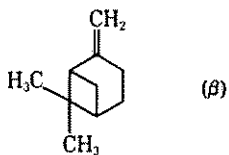


Figura 8.14 Síntesis de terpenos a partir del pirofosfato de geranilo.

Los terpenoides se sintetizan mediante el ácido mevalónico según un mecanismo que también conduce a la producción de muchas otras sustancias muy importantes, como fitol, carotenos y otros pigmentos (Fig. 8.13); cabe indicar que en estas transformaciones se observan conversiones entre las distintas moléculas, ya que, por ejemplo, por la acción de diversas enzimas como oxidorreductasas, el pirofosfato de geranilo da lugar a muchos otros terpenos, como se muestra en la figura 8.14.<sup>10</sup>

Los monoterpenos pineno, mentol, geraniol, carvona, etc., son sustancias típicas que se encuentran en los volátiles de diversas frutas y especias; dada su estructura química, algunos presentan carbonos asimétricos y por lo tanto existen en dos formas ópticamente activas; así, el pineno se encuentra como  $\alpha$  y  $\beta$ , al igual que el citral en sus isómeros *trans* ( $\alpha$ ) y *cis* ( $\beta$ ).



Entre los sesquiterpenos importantes el  $\beta$ -selineno, el  $\alpha$ -eudesmol y la notcatona se encuentran en los aceites esenciales de apio, de eucalipto y de naranja, respectivamente. Cabe indicar que por tener una cadena mayor de átomos de carbono, los sesquiterpenos tienen temperaturas de ebullición más altas que las de los monoterpenos.

8.4.2.1.3. *Biogénesis del aroma en las verduras.* Por su parte, la generación de aromas en las verduras se determina por rutas bioquímicas distintas a las ya mencionadas; las frutas se caracterizan por producir ésteres, y las verduras por sintetizar diversos compuestos derivados del azufre muy potentes, por lo que mucha gente los considera como olores desagradables y no aromas. En esta categoría de alimento se encuentran la cebolla, el ajo, la cebolleta y muchos otros del género *Allium*, así como el rábano, la mostaza, el berro, la col, etc., de la familia de las crucíferas.

El mecanismo que genera estos compuestos se considera enzimático directo, según la clasificación original que se muestra en el cuadro 8.6. Lo mismo que con las frutas, estas transformaciones son muy complejas y se interrelacionan; es decir, los metabolismos de los ácidos grasos, de los hidratos de carbono y de los aminoácidos están conectados, como se muestra en la figura. 8.15; mediante una complicada red enzimática, los precursores no volátiles se convierten en una gama muy amplia de compuestos azufrados.

En el tejido intacto, estos productos contienen tanto las moléculas aromáticas como sus respectivos precursores; estos últimos son generalmente sulfóxidos o glucósidos de peso molecular más alto, no volátiles, cuya aglucona es propiamente el aroma. Cuando el fruto sufre un daño mecánico (golpe, mordida, corte, etc.) que rompe su estructura celular, una enzima (vg. glucosidasa) se pone en contacto con el precursor y lo hidroliza, liberando la fracción volátil odorífica.

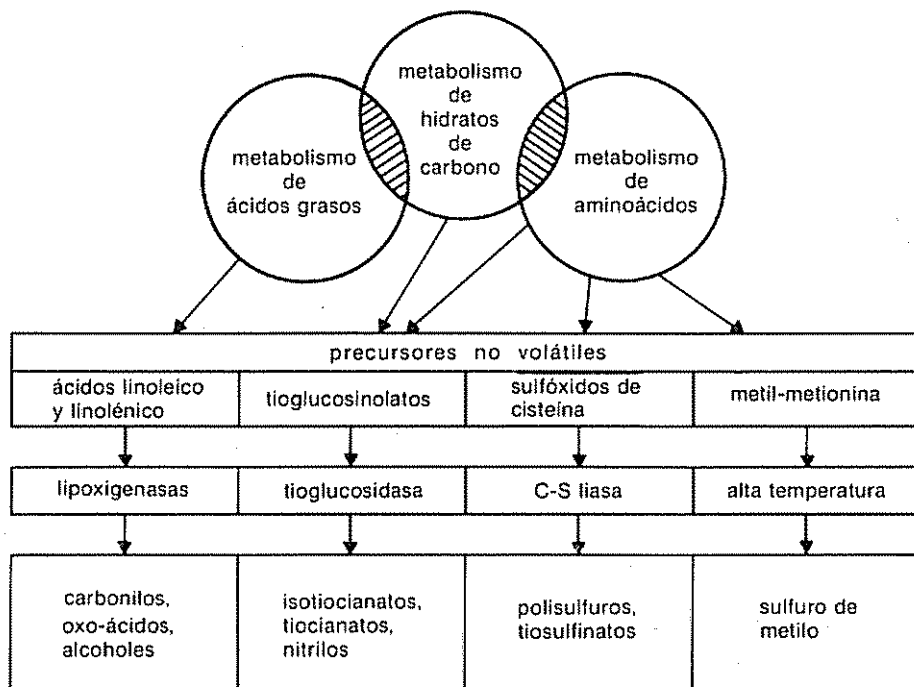


Figura 8.15 Principales rutas metabólicas en la síntesis de aromas en verduras <sup>37</sup>

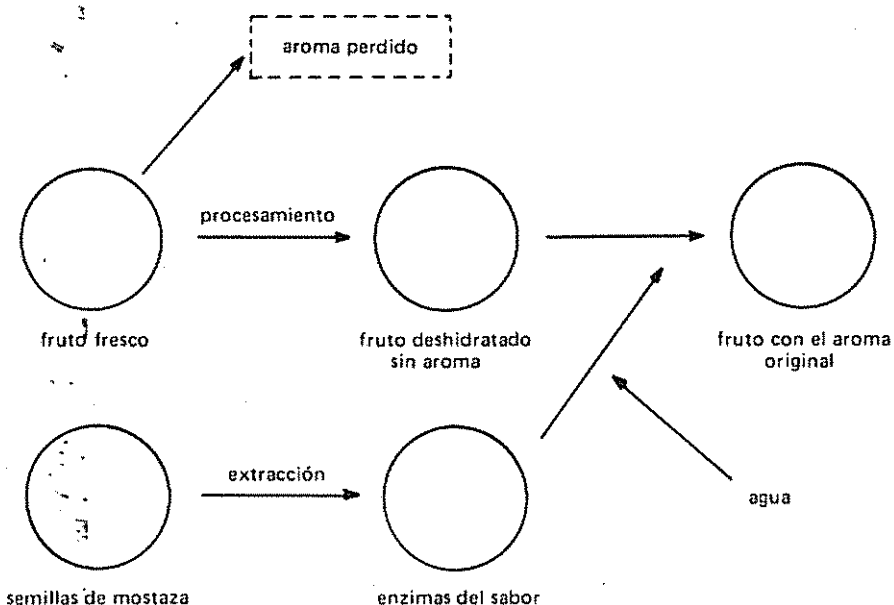


Figura 8.16 Regeneración del aroma de un fruto.

Con base en este principio, se han estudiado y aislado algunos sistemas enzimáticos que tienen la peculiaridad de regenerar el aroma perdido de vegetales que han sido sometidos a un tratamiento térmico. Por ejemplo, cuando se deshidrata brócoli, zanahoria, cebolla y rábano, en el proceso se volatilizan sus aromas y queda un producto poco aromático, pero que contiene los precursores correspondientes. El aroma perdido se puede regenerar si estos deshidratados se incuban con un extracto enzimático proveniente de un fruto fresco, pues en estas condiciones las enzimas actúan sobre dichos precursores y liberan los aromáticos volátiles (Fig. 8.16). Aunque actualmente todas estas investigaciones están en nivel de laboratorio, tal vez en un futuro sea posible disponer de enzimas baratas para llevar a cabo este procedimiento a bajo costo.

Como ya se indicó más arriba, los compuestos azufrados son determinantes en estas verduras. Generalmente, estas sustancias son orgánicas, de peso molecular bajo, que tienen olor fuerte cuando están concentradas, pero agradable cuando se diluyen. Se conocen aproximadamente 420 moléculas que contienen azufre y que han sido identificadas en diversos alimentos;<sup>32</sup> muchas están en forma natural en algunos productos, otras se sintetizan cuando se someten a un tratamiento térmico, y otras se generan por alguno de los mecanismos que a continuación se discuten.

a) Productos del género *Allium*. En este caso, los precursores son sulfóxidos de la L-cisteína, cuyo azufre está unido a diversos grupos. En la cebolla está el sulfóxido de S-1-propenil cisteína, mientras que en el ajo se encuentra el sulfóxido de S-2-propenil cisteína. La enzima llamada aliinasa (EC 4.4.1.4, S-alquil-L-cisteína sulfóxido liasa) es la que efectúa la ruptura de estas moléculas.

La acción de la aliinasa en la cebolla genera amoníaco, ácido pirúvico y ácido sulfénico; este último es muy inestable y se descompone, sin intervención enzimática, en monosulfuros (vg.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSH}$ ), disulfuros ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}-\text{SCH}=\text{CHCH}_3$ ) y

trisulfuros ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}-\text{S}-\text{SCH}=\text{CHCH}_3$ ), así como en óxido de *S*-tiopropanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ , agente responsable del efecto lacrimatorio), en mercaptanos y en tiofenos. Además, en una segunda etapa, el óxido de *S*-tiopropanal reacciona con el piruvato y sintetiza propanol y 2-metil-pentanal-2.

Cabe indicar que en la cebolla, una proporción del sustrato está unida a residuos de ácido aspártico y que la enzima sólo actúa en el sustrato libre del aminoácido. Por esta razón, se encuentra la  $\gamma$ -*L*-glutamil-transpeptidasa, que transfiere el ácido glutámico a otro aminoácido, liberando el sulfóxido. Se ha visto que la actividad de esta segunda enzima es más fuerte en las cebollas tiernas que en las que están muy maduras, por lo que en estas últimas la aliinasa sólo utiliza una fracción del sulfóxido.<sup>29</sup>

En el caso del ajo, el sulfóxido de *S*-2-propenil cisteína se convierte en amoniaco, ácido pirúvico y tiosulfinato de dialilo; este último, también llamado aliicina, también se convierte en diferentes sulfuros y disulfuros de metilo y de alilo, característicos de los volátiles del ajo.

Además de los productos del género *Allium*, existen otros de la familia brásica, como brócoli, coliflor y calabaza, que también contienen sulfóxidos de alquil-cisteína; por su importancia destaca el sulfóxido de *S*-metil-cisteína, del cual se derivan disulfuros, trisulfuros y tetrasulfuros de metilo y de etilo; también se encuentra el sulfóxido de *S*-metil-metionina que da origen al sulfuro de dimetilo, típico de estos vegetales y que tiene un umbral de detección muy bajo, de aproximadamente  $0.33 \mu\text{g}/\text{l}$ .

Otro ejemplo de este mecanismo de generación de aromas mediante sulfóxidos es el hongo *Lentinus edodes*, cuyo precursor está unido a un residuo de ácido glutámico (igual que en la cebolla) y que se libera por la acción de la  $\gamma$ -*L*-glutamil-transpeptidasa. En este caso, el ácido lentínico es atacado por la *S*-alquil-*L*-cisteína sulfóxido liasa, y lo transforma en ácido tiosulfínico, que a su vez se convierte químicamente en lentionina, que es el compuesto cíclico responsable del aroma.

b) Productos de las crucíferas. Los sustratos son glucosinolatos o tioglucósidos, de los cuales se conocen aproximadamente 70 (véase el capítulo de hidratos de carbono); es decir, son glucósidos con un azúcar, como la  $\beta$ -*D*-tioglucosa, a la cual se le enlaza una aglucona, responsable del aroma y de la pungencia de estos vegetales. Cabe indicar que dicha aglucona llega a tener también un efecto bociogénético; es decir, inhibe la fijación de yodo en la glándula tiroides, como ya se discutió en la sección correspondiente del capítulo 2.

Entre los principales glucosinolatos responsables del aroma podemos mencionar la sinigrina, la sinalbina y la mirosina, que se encuentran en productos tales como la col, el rábano y la mostaza, entre otros.<sup>35</sup> El mecanismo es semejante al de la cebolla y el ajo; una vez dañado el tejido, la enzima tioglucosidasa actúa sobre el sustrato no volátil y libera la aglucona que, mediante diversos arreglos químicos, se transforma en isotiocianatos y nitrilos; a su vez, éstos se convierten en otros compuestos, tales como tioles, alcoholes, mercaptanos, sulfuros, disulfuros y trisulfuros.

De todos los volátiles sintetizados, el isotiocianato de alilo ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ) y el nitrilo de alilo ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ ) son los más comunes; sin embargo, hay otros, como los isotiocianatos de metilo, de butilo, de butenilo, de metiltiopropilo y otros cinco en la col, y el de 4-metiltio-3-butenilo ( $\text{CH}_2\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ) en el rábano.

Cabe indicar que los estudios de toxicidad han demostrado que el suministro de isotiocianato de alilo a las ratas produce cáncer, y que cuando se les administra nitrilos surgen otros problemas; sin embargo, también es importante recordar que estas pruebas se efectúan con cantidades de compuestos que es muy difícil que se consuman en una dieta normal.

## 8.5 GENERACIÓN DE AROMAS POR EFECTO DEL CALENTAMIENTO

Hasta ahora se ha discutido la biogénesis de los sabores y los aromas de los vegetales en estado natural; sin embargo, existe un gran número de alimentos que generan estas propiedades sensoriales cuando se someten a algún proceso de calentamiento.

Como se revisó en el capítulo 2, tanto la reacción de caramelización como la de oscurecimiento no enzimático (o de Maillard) son mecanismos muy importantes que no sólo producen los pigmentos melanoidinas, sino que también son responsables de la formación de un gran número de sustancias volátiles; ambas reacciones son bastante complejas y no se conoce exactamente los procesos de síntesis de muchas de las sustancias que resultan de ellas. Esta complejidad se comprueba con la sola descomposición térmica de la glucosa que genera aproximadamente 80 compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tales como aldehídos, cetonas, dicetonas, lactonas, furanos y dihidrofuranos (véase el cuadro 8.10); esta situación se complica considerablemente si a este sistema tan simple se le añade un aminoácido y la mezcla se somete a temperaturas elevadas.

CUADRO 8.10 *Productos de la caramelización de azúcares*

Monóxido de carbono	Ác. pirúvico
Bióxido de carbono	Acetona
Formaldehído	Acetol
Ác. fórmico	Dihidroxiacetona
Acetaldehído	Gliceraldehído
Ác. acético	Acetoína
Glicolaldehído	Diacetilo
Glioxal	Ác. levulinico
Ác. glioxílico	Furano
Ác. láctico	2-Metil-furano
Acroleína	Alcohol furfúrico
Ác. acrílico	Ác. 2-furoico
Pirualdehído	2-Furaldehído
5-Metil-2-furaldehído	5-(Hidroxi-metil)-2-furaldehído
2-Furil-metil-cetona	Isomaltol
Maltol	2-Furil-hidroxi-metil-cetona

Debido a que la reacción de Maillard es más común que la caramelización, la siguiente discusión se refiere a este primer mecanismo. En el capítulo 2 se revisaron distintos aspectos de varios parámetros (pH, azúcares, aminoácidos, actividad acuosa, etc.) y su influencia en la reacción; sin embargo, es muy importante resaltar el papel que desempeña la temperatura. Cada posible ruta de síntesis que se observa en estas transformaciones tiene una determinada energía de activación y por lo tanto, su velocidad está en función de la temperatura; esto se puede ver fácilmente en la figura 8.17 que es una gráfica de la velocidad de reacción contra la temperatura en la producción de tiofenos, pirroles y pirazinas; en este caso particular, el tiofeno tiene una mayor energía de activación y su síntesis se favorece en la medida en que se incrementa la temperatura y se inhibe cuando ésta se reduce; en el caso de los pirroles sucede lo contrario. Es decir, según sea la temperatura que se alcance en un sistema (vg. ligero contra intenso cocimiento de la carne), será la vía degradativa que prevalezca y la generación de un determinado tipo de compues-



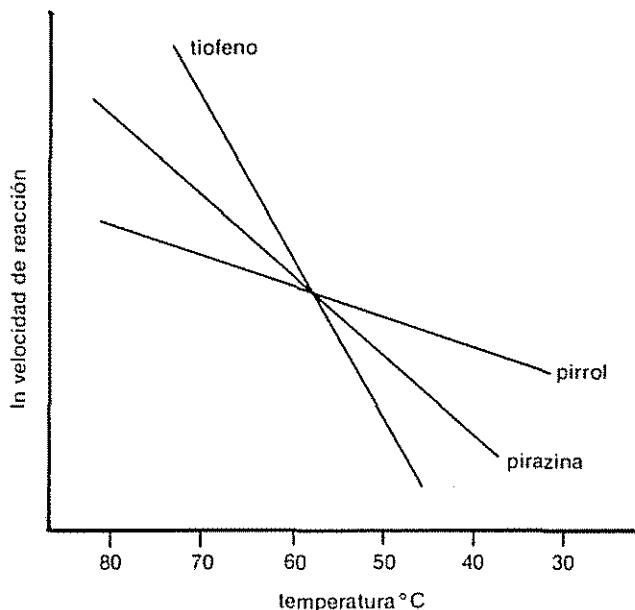


Figura 8.17 Efecto de la temperatura en la producción de diferentes compuestos.

tos; en un alimento con una composición compleja, podría haber cientos de líneas semejantes, integrando un sistema de muy difícil estudio.<sup>13</sup>

Estas reacciones se caracterizan por producir un gran número de compuestos; se considera que más de 70% de los identificados en los alimentos proviene, o están directamente relacionados con ellas. Se sintetizan, en primera instancia, derivados alifáticos tales como aldehídos, cetonas y dicetonas, además de otros compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre, y que son los verdaderamente responsables del aroma.<sup>40,41,42</sup> Entre estos últimos destacan: pirazinas, piridinas, pirroles, pirrolidinas, pironas, pirrolizinas, piperizinas, furanos, furanonas, oxazoles, oxazolidinas, tiofenos, tiazoles, ditiolos, ditiolos, ditiinas, tritriolanos, tiazolidinas y tetraolanos (Fig. 8.18).

La degradación de Strecker es la primera fuente de compuestos carbonílicos, principalmente de los aldehídos, que abundan en los volátiles de la reacción de Maillard; sin embargo, a pesar de su abundancia, no son tan importantes en el aroma como lo son los

CUADRO 8.11 Formación de aldehídos durante la degradación de Strecker

Aminoácido	Aldehído
Alanina	Acetaldehído
Glicina	Formaldehído
Isoleucina	2-Metilbutanal
Leucina	Isovaleraldehído
Metionina	Metional
Serina	Glioxal
Fenilalanina	Fenilacetaldehído
Treonina	2-Hidroxipropanal

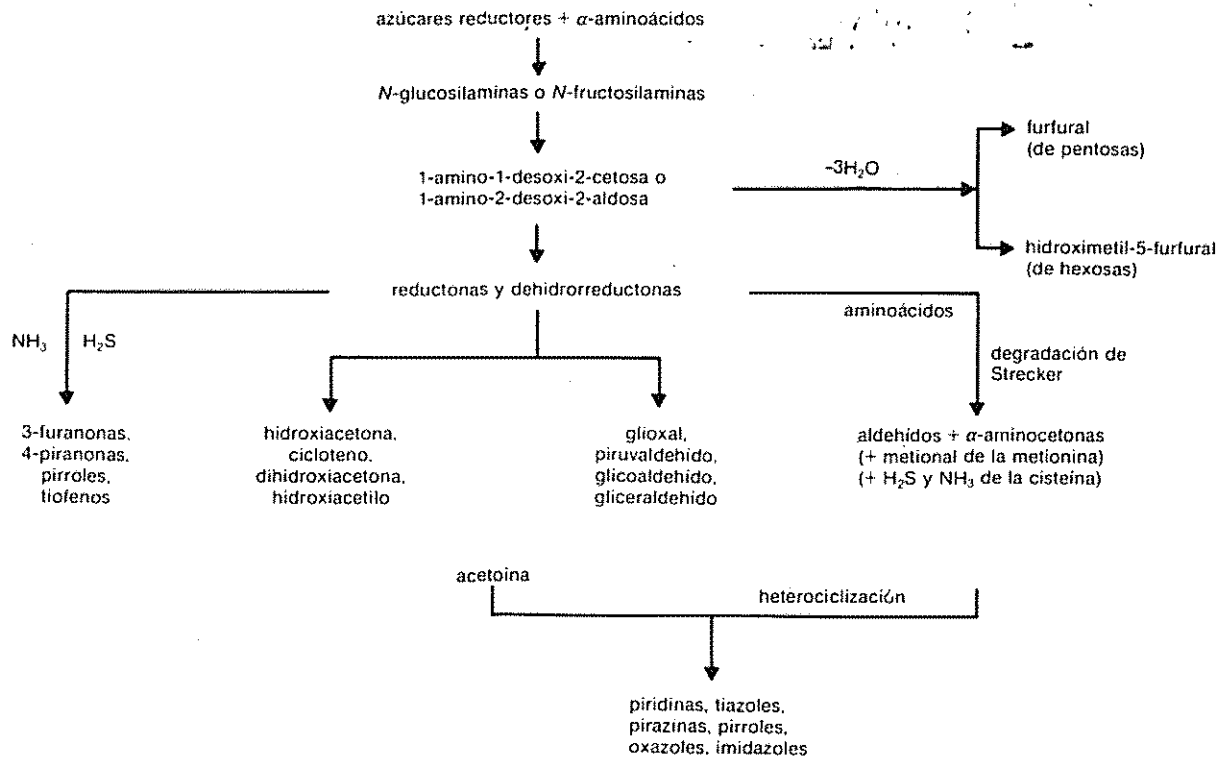
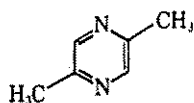


Figura 8.18 Formación de compuestos aromáticos por oscurecimiento no enzimático.

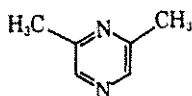
heterocíclicos. En el cuadro 8.11 se muestra la formación de varios aldehídos a partir de aminoácidos, mediante la transformación de Strecker.

Las pirazinas forman un grupo de sustancias muy importantes y claramente relacionadas con los aromas de los productos fritos, cocidos y horneados, tales como papas, café, nueces, cacao, galletas, etc.; también se han identificado en diversos vegetales en estado fresco: son tan potentes que su umbral de detección está generalmente por debajo de 1 ppm. En los últimos años se han identificado más de 115 pirazinas monocíclicas en 65 alimentos,<sup>19</sup> entre las que destacan varios grupos importantes:

a) Alquil-pirazinas. En este grupo se incluyen compuestos como la 2,5-dimetil-pirazina, la 3-etil-2,5-dimetil-pirazina y la 2-etil-3,5-dimetil-pirazina, típicos de las papas horneadas y que se sintetizan en la cáscara de este tubérculo; también se han identificado otras 13, tales como 2-isobutil-3-metil-pirazina, 2,3-dietil-5-metil-pirazina y 2,6-dietil-3-metil-pirazina. Su mecanismo de producción puede desarrollarse mediante la degradación de Strecker, por la reacción de las  $\alpha$ -dicetonas con aminoácidos para formar  $\alpha$ -amino-cetonas que, a su vez, si se condensan entre sí, generan un compuesto heterocíclico que por una oxidación genera propiamente la pirazina.

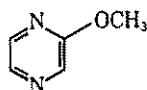


2,5-dimetil-pirazina



2,6-dimetil-pirazina

b) Metoxi-pirazinas. En este grupo está la 2-isobutil-3-metoxi-pirazina, responsable del aroma típico de los pimientos verdes recién cortados (*Capsicum annuum*), los chícharos (*Pisum sativum*), el café tostado y algunos chiles (ajís); está considerada como una de las sustancias más potentes conocidas ya que su umbral de detección en agua es de 0.002  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

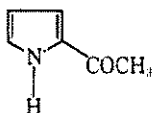


2-metoxi-pirazina

c) Acetil-pirazinas. De éstas las más conocidas son la 2-acetil-pirazina, la 5-acetil-pirazina y la 6-acetil-pirazina, que se han identificado en productos fritos y tostados, tales como las palomitas de maíz, el tabaco, el cacao, el café y la carne. Dentro de esta categoría están la 2-acetil-3-metil-pirazina y la 2-acetil-3-etil-pirazina.

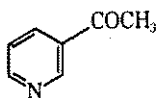
d) Otras pirazinas. En este grupo se incluyen muchas otras pirazinas de menor importancia, tales como la acetil-pirazina y las pirazinas bicíclicas.

Por su parte, los pirroles son compuestos nitrogenados que se supone derivan de la prolina y de la hidroxiprolina por la degradación de Strecker; sin embargo, también se pueden formar mediante un mecanismo distinto que requiere de otros aminoácidos y de azúcares de seis átomos de carbono. Entre los más conocidos están el 2-formil-pirrol y el 2-acetil-pirrol.



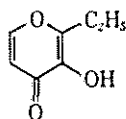
2-acetil-pirrol

Las piridinas son compuestos que en concentraciones bajas tienen un aroma agradable, pero que se torna muy fuerte y desagradable cuando están concentradas; contienen nitrógeno en su molécula y no son tan abundantes como las pirazinas o los pirroles.

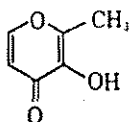


3-acetil-piridina

Los furanos también representan otro grupo importante de compuestos, ya que se han identificado 70 en el aroma del café, 25 en el del pan y así en muchos otros alimentos; entre los principales resalta el maltol, con un característico aroma de caramelo, y su derivado, el etil-maltol, que es de cuatro a seis veces más potente que el primero. Como los furanos no contienen nitrógeno, su síntesis se lleva a cabo sólo con monosacáridos, por medio de su deshidratación o de la degradación de Strecker.



etil-maltol

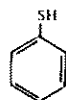


maltol

En las reacciones de Maillard se genera un gran número de compuestos heterocíclicos azufrados, principalmente tiazoles y tiofenos, además de tritiolanos, tiazolinas, tetraitanos y otros; éstos se sintetizan por la reacción entre la metionina, la cistina, la cisteína o el anhídrido sulfuroso (proveniente de la descomposición de la cisteína), con diferentes compuestos intermedios, tales como aldehídos, amoníaco y otros.



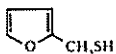
tiazol



tiofenol

Los derivados de los tiazoles, como el trimetil-tiazol y el 2-isobutil-tiazol, tienen aromas que recuerdan el del cacao y el del jitomate, respectivamente. Por su parte, los tiofenos sólo se han encontrado en alimentos que han sido sometidos a altas temperaturas; en cambio las pirazinas existen en ciertos vegetales frescos; se ha observado que el dimetil-tiofeno y algunos trisulfuros insaturados se producen a expensas de trisulfuros saturados y disulfuros insaturados.

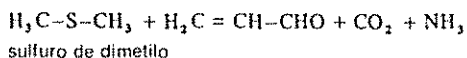
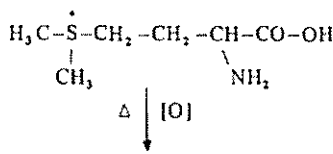
En el café tostado se han identificado 23 compuestos azufrados que incluyen mercaptanos, sulfuros, disulfuros y trisulfuros, entre los que destacan el 5-metil-furfuril-mercaptano y el furfuril-mercaptano; este último tiene un umbral de detección muy bajo de  $0.005 \mu\text{g}/\text{l}$  y en concentraciones hasta de  $0.5 \mu\text{g}/\text{l}$  da la nota agradable de café, pero a más de  $5 \mu\text{g}/\text{l}$ , es desagradable.



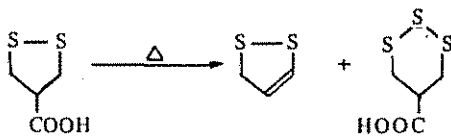
furfuril-mercaptano

Por otra parte, en los vegetales cocidos se genera una serie de compuestos volátiles muy similares, que varían únicamente en su concentración y que sugiere son el resultado de una degradación de metabolitos comunes; en sistemas modelo se ha comprobado que algunos de ellos derivan de diferentes aminoácidos. Durante la cocción de papa, zanahoria, coliflor, maíz, lechuga, apio, cebolla y otros, se sintetizan anhídrido sulfuroso, metanol, propanal, acetona, sulfuro de dimetilo, metilpropanal, 3-metilbutanol, metanol y acroleína.<sup>26</sup>

Durante el cocimiento de espárragos se identifica un aroma característico del sulfuro de dimetilo, y que se encuentra en una concentración que va de 3 a 10 ppm; éste proviene de la hidrólisis térmica de los correspondientes precursores, principalmente de la metilmetimionina. Paralelamente también se genera el compuesto cíclico 1,2-ditiaciclo-pentano, proveniente de la descarboxilación del ácido asparragúxico, cuya biosíntesis ya ha sido descrita.<sup>38,39</sup>



fragmentación térmica de la S-metilmetimionina



1,2-ditiaciclo-pentano

fragmentación térmica del ác. asparragúxico

Durante la deshidratación de los vegetales se favorecen algunas reacciones que inducen la formación de compuestos odoríficos indeseables; esta situación se presenta aun en el almacenamiento de estos productos. Por ejemplo, en presencia de oxígeno, las zanahorias deshidratadas generan olores similares al de las violetas; por técnicas cromatográficas se han identificado 24 compuestos, de los cuales las  $\alpha$  y  $\beta$ -iononas, junto con un epóxido de la  $\beta$ -ionona, que se producen por la oxidación de los carotenoides, son los responsables de estos olores desagradables.<sup>1</sup>

En el caso del pan, se han encontrado más de 150 sustancias responsables del aroma, la mayoría muy inestables, que se pierden en un corto tiempo; durante el cocimiento de la masa se sintetizan, mediante una serie de reacciones químicas, ácidos orgánicos, alcoholes, carbonilos y ésteres. Algunos que se desarrollan en la fermentación se volatilizan en el cocido, mientras que otros sirven como sustrato en las transformaciones de Maillard que posteriormente provoca el tratamiento térmico.

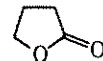
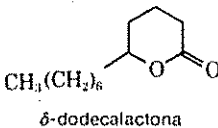
### 8.5.1 EFECTO DEL FREÍDO

Como se indicó en el capítulo 4, los triacilglicéridos insaturados sufren reacciones de oxidación y generan un amplio grupo de compuestos (aldehídos, cetonas, ácidos, etc.) que generalmente tienen olores desagradables; sin embargo, cuando las mismas reacciones de oxidación suceden a temperaturas elevadas de freído (vg. 160-170°C), pueden generar otras sustancias que confieren aromas agradables a los alimentos. Es decir, a pesar de que en ambos casos se trata de la misma reacción, las rutas que se siguen son diferentes (y por lo tanto los compuestos formados), porque sus energías de activación son distintas. No todos los aceites producen las mismas sustancias ya que, además de influir la temperatura,

también lo hace el grado de insaturación y el tamaño de cadena de los ácidos grasos que contenga.

Al someter los lípidos a condiciones de freído, se han identificado 220 compuestos volátiles entre los que destacan las lactonas que tienen una gran influencia en el aroma, seguidas de ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, hidrocarburos, furanos y otros.<sup>5</sup>

Las lactonas se pueden sintetizar por la ciclización de los ácidos grasos hidroxilados (libres no esterificados), que contienen algunos aceites; destacan por su importancia y contribución al aroma, aquellas que contienen insaturaciones en los átomos de carbono 2 o 3.



bulirolactona

Cabe indicar que durante la oxidación de las grasas se generan aldehídos que interactúan con aminoácidos y amoníaco (propios del lípido o del alimento) y propician las reacciones del tipo del oscurecimiento no enzimático, como las ya descritas.

## 8.6 FERMENTACIONES

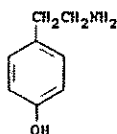
Existe un gran número de alimentos cuyas propiedades sensoriales se deben a una mezcla muy compleja de compuestos, producida por la acción de diversos microorganismos, como hongos, levaduras y bacterias; éstos provienen de una contaminación natural, o bien, se añaden intencionalmente en condiciones bien controladas para que lleven a cabo una determinada fermentación. Cuando estas transformaciones bioquímicas no se regulan adecuadamente, el resultado es un producto "descompuesto", "podrido" o "putrefacto", términos que se emplean para describir un alimento cuyo crecimiento microbiano no fue ordenado; esto se observa fácilmente en el caso de la leche sin refrigerar que sufre una fermentación láctea desordenada en la que se producen sustancias que confieren olores y sabores desagradables; en este caso particular, estos cambios no hacen que el producto sea dañino o tóxico, pero provocan su rechazo por su condición sensorial.

En general se ha visto que en el caso de la leche las bacterias psicrotrópicas, tales como *Pseudomonas fragi*, *Streptococcus lactis* y *Lactobacillus maltaromicus*, están directamente relacionadas con esta acción, ya que sintetizan lipasas y proteasas que degradan sus respectivos sustratos; mediante un gran número de reacciones acopladas y secuenciales, estos microorganismos generan ácidos grasos de cadena corta, ésteres etílicos, aldehídos, etcétera.

La misma situación se presenta con las carnes, en donde bacterias de los géneros *Lactobacillus*, *Streptococcus* y *Microbacterium*, transforman algunos aminoácidos libres: de los azufrados (vg. cisteína y cistina) se genera anhídrido sulfuroso, indol del triptofano y amoníaco de muchos otros; además, mediante transformaciones de descarboxilación, se sintetizan compuestos francamente indeseables, cuyo olor es típico de las heces: de la lisina se genera cadaverina; de la ornitina, la putrescina; de la valina, la isobutilamina; de la tirosina, la tiramina, y así otros.

En la literatura existen muchos ejemplos como los anteriores que se comprueban en la vida cotidiana cuando los alimentos no se conservan y almacenan adecuadamente.

Sin embargo, cuando la fermentación se planea bien, se logra fabricar alimentos con



tiramina



cadaverina



ornitina



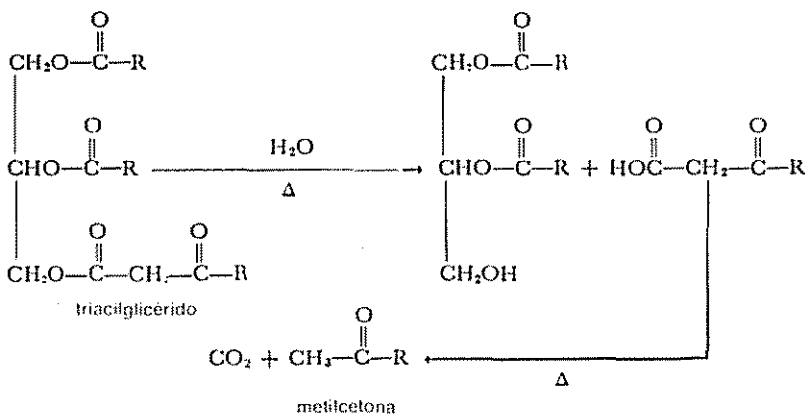
putrescina

gustos y aromas muy apreciados, como los vinos y muchas otras bebidas alcohólicas, los derivados de la leche (vg. yogurt, queso, mantequilla, etc.), los productos de la panificación y de la carne, etc. En todos ellos, para que se lleve a cabo el tipo de fermentación deseada, es preciso crear las condiciones físicas y químicas (vg. temperatura, actividad acuosa, pH, fuerza iónica, potencial de oxidación-reducción, etc.) en el alimento para así controlar y favorecer una determinada fermentación.

En el caso de la elaboración de los quesos madurados (véase el capítulo de leche) se efectúa un gran número de reacciones que conducen a la síntesis de los compuestos volátiles deseables; antes de someterla al proceso de maduración, la cuajada tiene un escaso aroma y un sabor ácido típico de los ácidos láctico y acético. Una vez terminada la maduración (que en ciertos casos puede durar hasta más de dos años), el queso presenta una gama muy amplia de sustancias volátiles, que en número llega a superar las 200.

Todas estas transformaciones las efectúan los microorganismos propios de la leche, los añadidos como inóculo, y las enzimas (propias y las que se añaden para acelerar la maduración).

Durante el primer paso que sucede en la elaboración del queso, la lactosa se transforma



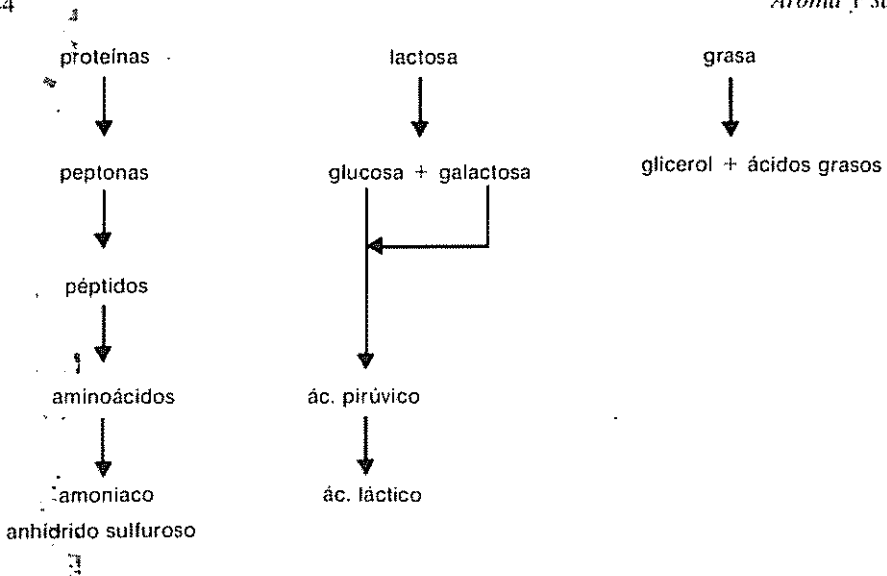


Figura 8.19 Resumen de las reacciones químicas de la maduración de los quesos.

en ácido láctico, pero permanece una pequeña cantidad que se usa en etapas posteriores. Por su parte, los lípidos se hidrolizan y generan glicerol y ácidos grasos libres: los volátiles de 4 a 10 átomos de carbono contribuyen directamente al aroma y se encuentran en concentraciones hasta de 800 ppm; los de cadena mayor se convierten, mediante la  $\beta$ -oxidación, en metilcetonas, como la pentanona; los insaturados se transforman en aldehídos y en ésteres metílicos; y finalmente, los ácidos grasos hidroxilados se ciclan y forman lactonas.

En el caso de las proteínas, las caseínas sufren una proteólisis que da origen a péptidos y a aminoácidos que siguen mecanismos muy diversos, principalmente de descarboxilación y de desaminación; por ejemplo, la metionina genera anhídrido sulfuroso, metanotiol y sulfuro de dimetilo. La producción de grupos disulfuro (-S-S-) es muy importante

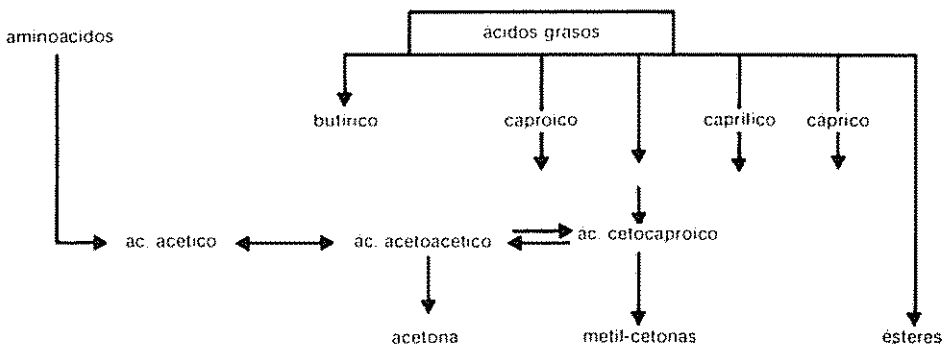


Figura 8.20 Productos de la conversión de ácidos grasos.<sup>12</sup>



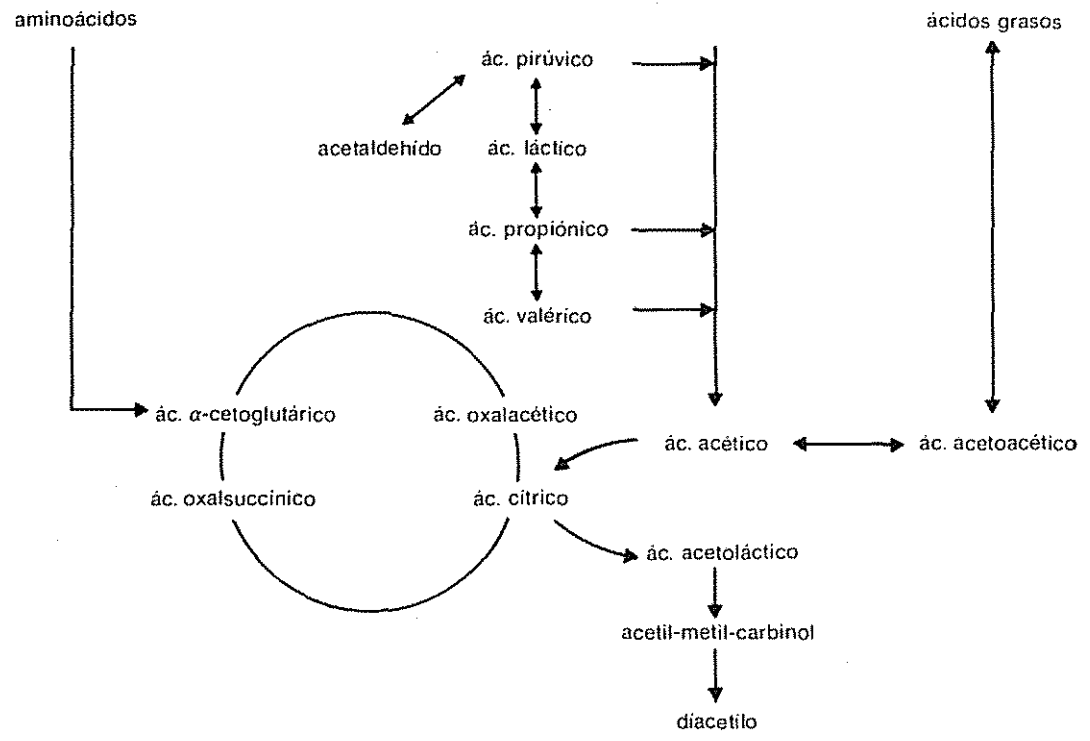


Figura 8.21 Rutas metabólicas de las fermentaciones de la lactosa y el citrato.<sup>12</sup>

para el desarrollo de los aromas, ya que facilitan las reacciones bioquímicas de oxidorreducción, puesto que sirven de aceptores de los hidrógenos producidos en la etapa de maduración; por esta razón, la leche requiere de un calentamiento previo para transformar los grupos sulfhidrilos libres (-SH) en sus correspondientes disulfuro y generar así un aroma más preciado.<sup>16</sup>

El aroma y el sabor de los quesos está determinado en gran medida por la proteólisis y la lipólisis que se presentan: en el caso de los quesos Camembert y Limburger se requiere de una proteólisis muy intensa, mientras que en el Roquefort se observa una fuerte lipólisis.<sup>12</sup> La compleja red de transformaciones que suceden en estos derivados lácteos se resume en las figuras 8.19, 8.20 y 8.21.

## 8.7 ACEITES ESENCIALES

Con este nombre se conoce el líquido oleoso volátil, generalmente insaponificable que se obtiene de las diferentes partes de una planta (hojas, raíces, flores, semillas y frutas) por algún método físico de extracción. Representa la fracción aromática más importante del vegetal; está constituido por una mezcla muy compleja de compuestos, principalmente terpenos, alcoholes, cetonas, fenoles, ácidos, aldehídos y ésteres (véanse los cuadros 8.12 y 8.13); se solubiliza parcialmente en etanol, en cloroformo y en aceites fijos y es insoluble en agua. Su composición y sus propiedades sensoriales varían aun en una misma planta; por ejemplo, el árbol del naranjo tiene aceites esenciales en sus flores (aceite de azahar), en sus vástagos y hojas nuevas (aceite de *petit-grain*) y en la cáscara del fruto; cada uno de ellos tiene un aroma propio y una composición diferente. En general, las plantas jóvenes contienen una mayor cantidad de aceite, pero no con el perfil tan aceptado como el de las plantas adultas.

No se conoce exactamente la función biológica del aceite esencial en el vegetal. Algunos investigadores consideran que sólo es un subproducto propio del metabolismo de la planta y que no tiene ninguna actividad o funcionalidad particular; sin embargo, otros suponen que el de las hojas y las flores sirve para atraer a los insectos y así favorecer la polinización, o que actúa como repelente contra los depredadores naturales.

Aun cuando no se conocen todos los procesos bioquímicos que conducen a la síntesis de estos aceites, en las secciones anteriores se describieron algunos mecanismos específicos para tal efecto (Figs. 8.13 y 8.14).

Existen varios métodos para obtenerlos pero uno de los principales es el de destilación con vapor: en un recipiente se coloca el material molido (vg. clavo, canela, pimienta, etc.),

CUADRO 8.12 *Compuestos volátiles en diferentes aceites esenciales cítricos*<sup>14</sup>

	Naranja	Toronja	Mandarina	Limón
Ácidos	5	4	7	4
Alcoholes	26	20	24	18
Aldehídos	25	14	11	16
Ésteres	16	13	4	11
Hidrocarburos	32	14	24	22
Cetonas	6	3	2	3
Otros	2	2	1	1
<i>Total</i>	<i>112</i>	<i>70</i>	<i>73</i>	<i>75</i>

CUADRO 8.13 Principales constituyentes del aceite de la cáscara de cítricos

Monoterpenos	Ácidos	Aldehidos
$\alpha$ -Pinoeno	Acético	Acetaldehido
$\beta$ -Pinoeno	Cáprico	Citral
$\alpha$ -Terpineno	Caprílico	Decanal
$\gamma$ -Terpineno	Decílico	Geranial
<i>d</i> -Limoneno	Fórmico	Octanal
Mirceno	Octílico	
<i>p</i> -Cimeno		Ésteres
Terpinoleno	Alcoholes	Acetato de geranilo
Sabineno	Citronelol	Acetato de linalilo
Canfeno	Geraniol	Antranilato de metilo
	Linalol	Acetato de octilo
Sesquiterpenos	Nonanol	
Bisaboleno	Octanol	
Cadineno	$\alpha$ -Terpincol	
Cariofileno	Terpinen-4-ol	

y se le hace circular una corriente de vapor que arrastra los volátiles correspondientes; éstos se recuperan al separar el condensado en una torre de enfriamiento. A pesar de que este método es muy común, es también el que más daño causa al aceite, ya que induce reacciones de oxidación, de hidrólisis y de polimerización.

Otro sistema que generalmente se usa para los cítricos es el de expresión, que consiste en aplicar una presión alta sobre la cáscara para obtener el aceite; en estas condiciones, el producto no se expone a temperaturas elevadas, no se daña, y se logra un líquido con características sensoriales más representativas de la materia prima correspondiente. Su composición se caracteriza por tener una alta proporción de hidrocarburos terpenoides (de 90 a 95%, principalmente monoterpenos como el limoneno) y una cantidad baja de los derivados oxigenados, que son realmente los responsables del aroma; debido a esta situación, es importante eliminar los terpenos insaturados, que son oxidables, ya que de otra manera se podrían alterar fácilmente, con lo cual se dañaría completamente el aceite.

El limoneno es el hidrocarburo que más abunda en los cítricos, pero también se ha identificado en muchos otros aceites esenciales; es fácilmente oxidable y tiene un umbral de detección de 10  $\mu\text{g}/1$ . Por su parte, el aceite de pimienta contiene también muchos monoterpenos, entre los que destacan el 3-careno, el limoneno, el felandreno y el sabineno.

La eliminación de los terpenos o desterpenación se puede efectuar por uno de los tres métodos siguientes: destilación fraccionada al vacío; extracción con disolventes, y cromatográficamente. El primero es el más común y se lleva a cabo a una presión reducida de aproximadamente 2 mm de mercurio, para poder destilar a una temperatura lo suficientemente baja para no causar daño térmico al aceite. En estas condiciones, el producto desterpenado no se deteriora tan fácilmente como el original, se puede almacenar durante largo tiempo y es soluble en etanol y en agua; está constituido básicamente por sesquiterpenos, aldehídos, cetonas y otros terpenoides oxigenados, además de compuestos no volátiles como pigmentos, flavonoides, ceras y resinas.

Los aceites esenciales tienen características sensoriales muy similares a la materia prima de donde provienen, pero con una potencia o intensidad hasta 100 veces mayor; por esta razón, se usan en concentraciones que van de 0.01 a 0.1% para aromatizar diversos alimentos, bebidas, perfumes, etcétera.

## 8.8 OLÉORRESINAS

Se obtienen de especias y de otras plantas, como pimienta, clavo, cúrcuma, etc., por medio de una extracción con disolventes orgánicos como hexano, acetona o éter, que después se eliminan por destilación; el producto resultante es un líquido que contiene una mezcla de los compuestos volátiles y no volátiles de la materia prima, aun cuando no se extraen todos los responsables del aroma. Las oleorresinas son muy viscosas y coloreadas y se usan en concentraciones muy bajas, normalmente de 5 a 10% con respecto a la especia de donde se extraen.

En su obtención se pueden acarrear algunas sustancias indeseables que dependen de la polaridad del disolvente y del contenido de humedad de la materia prima; las contaminaciones más importantes se deben a la presencia de taninos, azúcares, almidones, resinas y pigmentos, que se eliminan por medio de algunos tratamientos de solubilización, filtración o centrifugación; el paso que requiere de más precaución es la concentración, ya que sus constituyentes son muy sensibles a las altas temperaturas y se destruyen con facilidad.

## 8.9 SABORIZANTES

Históricamente, el hombre ha consumido sus comestibles adicionados con algún saborizante, como azúcar, vinagre, sal o una gran variedad de especias. Disfrutar un alimento es tal vez tan importante para su psique como el valor nutritivo lo es para el buen funcionamiento del organismo humano. Se puede comprobar que, en términos generales, los pueblos prefieren alimentos naturales ricos en aroma y sabor, y cada grupo étnico tiene sus propias costumbres al respecto.

Los alimentos procesados que continuamente se desarrollan deben reunir ciertas propiedades sensoriales para que sean aceptados por el consumidor; los sabores y los aromas asociados con ellos deben estar presentes en forma balanceada, de tal manera que recuerden el producto natural; por ejemplo, los saborizantes se emplean mucho en la manufactura de sustitutos de la carne y similares, a partir de proteína texturizada de soya y que son igualmente nutritivos; sin embargo, para que tengan una aceptación total es necesario proporcionarles características sensoriales similares a las de los productos ya conocidos.

El técnico se encuentra actualmente con el reto de desarrollar saborizantes para los nuevos alimentos destinados a satisfacer las necesidades de una población creciente; tanto la producción de estos alimentos como la manufactura de dichos saborizantes serán cada día más importantes. Hace años, cuando el nylon apareció, competía con la seda y el público estaba muy consciente de las diferencias entre ambos; actualmente se usa sin tener en mente lo artificial de su naturaleza y en muchos casos resulta mucho más conveniente que la propia seda; tal vez, en un futuro no muy lejano suceda lo mismo con los alimentos procesados.

El desarrollo de los saborizantes está estrechamente ligado a la química, ya que para elaborarlos es preciso, en primer término, identificar todos los agentes que producen el sabor y el aroma que se trata de imitar; posteriormente viene la síntesis y por último la experimentación con diferentes mezclas, hasta obtener lo que se desea.<sup>17</sup> Es lógico pensar que antes de emplearlos, éstos deben someterse a una serie de pruebas biológicas para determinar su posible toxicidad, aunque en teoría un compuesto sintetizado químicamente y de estructura similar a otro natural, no debería tener ningún efecto tóxico.

Actualmente existe en el comercio un gran número de compuestos, tanto sintéticos como naturales, que se emplean para elaborar sabores y aromas; los grupos químicos más

CUADRO 8.14 Imitación del sabor de fresa

Heptilato de etilo	0.80
Aldehído C <sub>14</sub>	2.90
Isobutirato de cinamilo	2.40
Etil-vainillina	2.60
Vainillina	3.00
Isovalerianato de cinamilo	3.20
Dipropil cetona	3.40
Metil-amil cetona	5.00
Diacetilo	6.00
Valerianato de etilo	21.20
Aldehído C <sub>16</sub>	23.15
Lactato de etilo	43.20
Etanol 96%	100.00
Propilenglicol	783.15
	1 000.00

importantes son aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, pirazinas, ésteres, éteres, compuestos heterocíclicos y otros. En ocasiones, los saborizantes sintéticos tienen mayor estabilidad térmica que sus homólogos naturales y pueden utilizarse en condiciones drásticas de procesamiento sin que sufran transformaciones. Con base en el conocimiento de la concentración de los constituyentes naturales que integran un determinado aroma o sabor, es posible igualarlos mezclando los mismos constituyentes pero sintéticos; como ejemplo, el cuadro 8.14 muestra la formulación de un sabor imitación de fresa.

En los últimos años se han desarrollado los llamados sabores de reacción que se basan en transformaciones del tipo de Maillard, catalizadas por altas temperaturas; es decir, se lleva a cabo el calentamiento controlado de una mezcla de compuestos para propiciar las reacciones descritas en el capítulo 2. El producto resultante tiene las características sensoriales típicas de alimentos cocidos como pollo, café, chocolates, cárnicos, etc. Por ejemplo, para elaborar un sabor que recuerde el del pollo, se mezcla metionina (5.5%), lisina (14%), cisteína (8.5%), grasa de pollo (55.5%), lactosa (11%) y fructosa (5.5%) y se calienta a 200 °C en un reactor, a una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> durante 25 minutos.

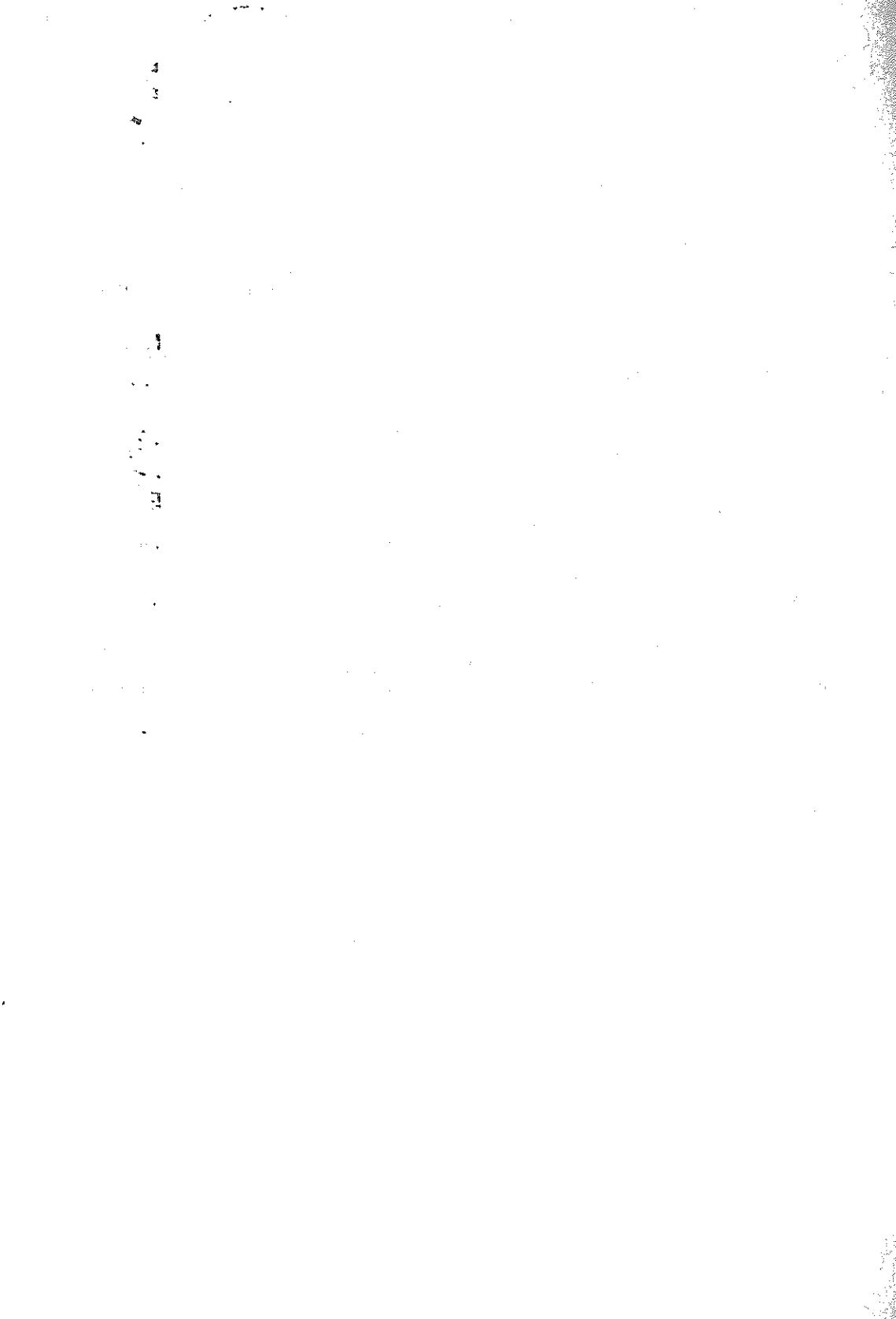
Además de la adición de saborizantes, en algunos alimentos se pueden generar intrínsecamente compuestos aromáticos por medio de la técnica comúnmente llamada modificación enzimática; ésta tiene su principio en reacciones bioquímicas que se favorecen por la adición de enzimas muy específicas que, al utilizar determinados sustratos, sintetizan volátiles deseables. El caso más conocido es el del queso, que con la ayuda de sistemas enzimáticos, principalmente de proteasas y lipasas, se acelera la maduración y se alcanza en un tiempo corto, con la ventaja de que la intensidad del aroma se incrementa hasta 30 veces.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ayers, J.E. 1964. "Off flavour of dehydrated carrot stored in oxygen", *Nature*, 203: 81.
2. Bandyopadhyay, C. y Gholap, A.S. 1973. "Relationship of aroma and flavour characteristics of mango (*Mangifera indica* L.) to fatty acid composition", *J. Sci. Fd. Agric.*, 24: 1497.

3. Belitz, H.D., Chen, W., Jugel, H., Stempf, H., Treleano, R. y Wieser, H. 1983. "QSAR of bitter tasting compounds", *Chem. Ind.* 1: 23.
4. Bliss, M.L. y Pratt, H.K. 1979. "Effect of ethylene, maturity and attachment to the parent plant on production of volatile compounds by muskmelons", *J. Amer. Soc. Hort.*, 104(2): 273.
5. Chang, S.S., Peterson, R.J. y Ho, C.T. 1978. "Chemistry of deep fat fried flavor", en *Lipids as a Source of Flavors*, Ed. M.K. Supran. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 75, Washington D.C.
6. Broekhof, M. 1987. "Natural flavors — A marketing perspective", *Perfumer & Flavorist*, 12: 23, 23.
7. Eskin, N.A.M. 1979. *Plant Pigments, Flavors and Texture*, Academic Press, Nueva York.
8. Freeman, G.G. y Mossadeghi, N. 1972. "Influence of sulphate nutrition on flavour components of three cruciferous plants: Radish (*Raphanus sativus*), cabbage (*Brassica capitata*) and white mustard (*Sinapsis alba*)", *J. Sci. Food Agric.*, 23: 387.
9. Gallard, F. y Matthew, J.A. 1977. "Lipoxygenase-mediated cleavage of fatty acids to carbonyl fragments in tomato fruits", *Phytochemistry*, 16: 339.
10. George-Nascimento, C. y Cori, O. 1971. "Terpene biosynthesis from geranyl and neryl pyrophosphates by enzymes from orange flavedo", *Phytochemistry*, 10: 1083.
11. Hüll, R.L. y Merwin, E.J. 1981. "The role of flavors", *Food Technol.*, junio: 46.
12. Harper, W.J. y Kristoffersen, T. 1956. "Biochemical aspects of cheese ripening", *J. Dairy Sci.*, 39(12): 1773.
13. Heath, H.B. y Reineccius, G. 1986. *Flavor Chemistry and Technology*, The Avi Publishing Co., Inc. Westport, Connecticut.
14. Keppler, J.G. 1977. "Twenty-five years of flavor research in a food industry", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 474.
15. Kier, L.B. 1972. "A molecular theory of sweet taste", *J. Pharm. Sci.*, 61: 1394.
16. Kristoffersen, T. 1973. "Biogenesis of cheese flavor", *J. Agr. Food Chem.*, 21: 573.
17. Lindsay, R.C. 1984. "Flavor ingredient technology", *Food Technol.*, 38(1): 76.
18. Maarse, H. 1984. *Volatile Compounds in Food, Quantitative Data*, vol. 1-3, Division for Nutrition and Food Research, TNO, Zeist, Países Bajos.
19. Maga, J.A. 1974. "Bread flavor", *Critical Reviews in Food Technology*, 5: 55, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
20. Marriot, J. y Lancaster, P.A. 1983. "Bananas and plantains", en *Handbook of Tropical Foods*, Ed. H.T. Chan, Jr. Marcel Dekker, Inc. Nueva York.
21. Ohloff, G., Flament, I. y Pickenhagen, W. 1985. "Flavor chemistry", *Food Reviews International*, 1(1): 99, Marcel Dekker, Nueva York.
22. Paillard, N. 1981. "Factors influencing flavour formation in fruits", en *Flavor*, Ed. P. Schreier, W. de Gruyter Co., Berlin.
23. Parliment, T.H. 1980. "The chemistry of aroma", *Chemtech.*, mayo: 284.
24. Reineccius, G.A. y Anandaraman, S. 1984. "Analysis of volatile flavors", en *Recent Advances in the Chromatographic Analysis of Organic Compounds in Foods*, Ed. J. Lawrence, Marcel Dekker, Nueva York.
25. Rodríguez Palacios, F.J., Iturbe Chiñas, F.A. y Valle Vega, P. 1986. "Edulcorantes", *Tecnología de Alimentos*, 21(4): 12.
26. Salunkhe, D.K. y Do, J.Y. 1976. "Biogenesis of aroma constituents of fruits and vegetables", *CRC Crit. Rev. Food Sci. and Nutr.*, 161.
27. Sanderson, G.W. y Graham, N.H. 1973. "The formation of black tea aroma", *J. Agric Food Chem.*, 21(4): 576.
28. Schreier, P. 1984. *Chromatographic Studies of Plant Biogenesis of Volatiles*, Huethig Publishing, Berlin.
29. Schwimmer, S. y Austin, S.J. 1971. "γ-Glutamyl transpeptidase of sprouted onion", *J. Food Sci.*, 36: 807.
30. Shallenberger, R.S. y Acree, T.E. 1967. "Molecular theory of sweet taste", *Nature*, 216: 480.
31. Shallenberger, R.S. y Birch, G.G. 1975. *Sugar Chemistry*, The Avi Publishing, Westport, Connecticut.
32. Shankaranarayana, M.L., Raghavan, B., Abraham, K.O. y Natarajan, C.P. 1982. "Sulfur

- compounds in foods", en *Food Flavours*, Part A. *Introduction*, Ed. I.D. Morton y A.J. MacLeod, Developments in Food Science, Elsevier, Londres.
33. Simon, P.W. Peterson, C.E. y Lindsay, R.C. 1980. "Genetic and environment influences on carrot flavor", *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 105(3): 416.
  34. Ting, S.V. 1983. "Citrus fruits" en *Handbook of Tropical Foods.*, Ed. H.T. Chan, Jr. Marcel Dekker, Inc., Nueva York.
  35. Tookey, H., Van Etten, C.H. y Daxenbichler, M.E. 1980. "Glucosinolates", en *Toxic Constituents of Plant Foodstuffs*, Ed. I.E. Liener, Academic Press, Nueva York.
  36. Tressl, R. y Drawert, F. 1973. "Biogenesis of banana volatiles", *J. Agric. Food Chem.*, 21: 560.
  37. Tressl, R., Holzser, M. y Apetz, M. 1975. "Biogenesis of volatiles in fruit and vegetables", en *Aroma Research*, Ed. H. Maarse y P.J. Groenen. Proc. of Int. Symposium on Aroma Research, Wageningen, Países Bajos.
  38. Tressl, R. 1977. "Formation of flavor components in asparagus. 1. Biosynthesis of sulfur-containing acids in asparagus", *J. Agr. Food Chem.*, 25: 455.
  39. Tressl, R. 1977. "Formation of flavor components in asparagus. 2. Formation of flavor components in cooked asparagus", *J. Agr. Food Chem.*, 25: 459.
  40. Tressl, R., Rewicki, D., Helak, B. y Kamperschroer, H. 1985. "Formation of pyrrolidines and piperidines on heating L-proline with reducing sugars", *J. Agric. Food Chem.*, 33(5): 924.
  41. Vernin, G. y Vernin, G. 1982. "Heterocyclic compounds in foods: Occurrence and organoleptic properties" en *The Chemistry of Heterocyclic Flavouring and Aroma Compounds*, Ed. G. Vernin Ellis Horwood., Chichester.
  42. Vernin, G. y Parkanyi, C. 1982. "Mechanisms of formation of heterocyclic compounds in Maillard and pyrolyses reactions", en *The Chemistry of Heterocyclic Flavourings and Aroma Compounds*, Ed. G. Vernin, Ellis Horwood, Chichester.
  43. Yamaguchi, S. 1979. "The umami taste", *Food Taste Chemistry*, Ed. J.C. Boudreau, American Chemical Society, Washington, D.C.
  44. Yamanishi, T. 1981. "Tea, coffee, cocoa and other beverages", en *Flavor Research, Recent Advances*, Ed. R. Teranishi, R.A. Flath y H. Sigasawa, Marcel Dekker, Nueva York.
  45. Yu, M.H. y Spencer, M. 1969. "Conversion of L-leucine to certain keto acids by a tomato enzyme preparation", *Phytochemistry*, 8: 1173.





## 9 ADITIVOS

- 9.1 INTRODUCCIÓN, 455
- 9.2 ASPECTOS LEGALES, 456
- 9.3 CONSERVADORES, 462
  - 9.3.1 *Ácido benzoico y benzoatos*, 463
  - 9.3.2 *Ácido sórbico y sorbatos*, 464
  - 9.3.3 *Ácido acético y acetatos*, 464
  - 9.3.4 *Parabenos*, 465
  - 9.3.5 *Ácido propiónico y propionatos*, 465
  - 9.3.6 *Sulfitos y dióxido de azufre*, 466
  - 9.3.7 *Nitritos y nitatos*, 467
  - 9.3.8 *Antibióticos*, 470
  - 9.3.9 *Pirocarbonato de dietilo*, 471
  - 9.3.10 *Epóxidos*, 471
  - 9.3.11 *Otros conservadores*, 472
- 9.4 EMULSIONANTES, 472
- 9.5 ALCOHOLES POLIHÍDRICOS O POLIOLES, 476
- 9.6 POTENCIADORES DEL SABOR, 477
- 9.7 ÁCIDOS, 479
- 9.8 SECUESTRADORES O QUELANTES, 482
- 9.9 EDULCORANTES, 483
- 9.10 POLVOS PARA HORNEAR, 486
- 9.11 MEJORADORES DEL PAN, 488

- 9.12 ANTIAGLOMERANTES, 489
- 9.13 ANTIESPUMANANTES, 490
- 9.14 COLORANTES, 490
- 9.15 AGENTES CLARIFICANTES, 493
- 9.16 FOSFATOS, 494
- 9.17 NUTRIMENTOS, 496
  - 9.17.1 *Vitaminas*, 497
  - 9.17.2 *Aminoácidos*, 497
  - 9.17.3 *Minerales*, 498
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 499

## 9 ADITIVOS

### 9.1 INTRODUCCIÓN

Como ya se ha indicado en repetidas ocasiones en este texto, la aceptación de un alimento por el consumidor depende de muchos factores entre los que resaltan el color (como primer contacto), el aroma, el sabor, la textura, el costo, el valor nutritivo, la facilidad de preparación, la vida de anaquel y, en muchos casos, el sonido que produce al consumirse.<sup>50</sup> Cada componente del producto influye en alguna medida en estas características; sin embargo, en ocasiones este efecto necesita ser reforzado con el fin de obtener mejores propiedades.

Un aditivo, ya sea natural o sintético, se define como una sustancia o mezcla de sustancias diferentes al alimento que se encuentran en el mismo como resultado de una adición intencional durante las etapas de producción, almacenamiento o envasado para lograr ciertos beneficios, por ejemplo, evitar su deterioro por microorganismos e insectos, conservar la frescura, mejorar el valor nutritivo, desarrollar alguna propiedad sensorial o como ayuda para el proceso.

Es claro que en esta definición no se incluyen materiales contaminantes indeseables, tales como plaguicidas, fumigantes, fertilizantes, metales pesados y otros que pueden causar algún daño al hombre.

Existen más de 3 500 compuestos dentro de esta categoría; de todos ellos, la gran mayoría cabe en uno de los siguientes grupos principales: antioxidantes, potenciadores, emulsionantes, conservadores, secuestradores, agentes tensioactivos, colorantes, amortiguadores de pH, acidulantes, espesantes, álcalis, antiespumantes, clarificantes, blanqueadores, humectantes, saborizantes, enzimas, edulcorantes, vitaminas, aminoácidos y minerales.<sup>15</sup>

Existe mucha controversia sobre el uso de estas sustancias, sobre todo entre la gente que desconoce los aspectos legales que involucran su adecuada aplicación. Los aditivos se deben emplear como una ayuda en la fabricación de los alimentos, pero nunca para enmascarar materias primas o productos finales de mala calidad; en este sentido, el profesionalismo del técnico es primordial para no engañar al consumidor mediante un abuso indiscriminado en su empleo.

Cada país tiene sus propias leyes al respecto y algunos de ellos (principalmente los desarrollados, como Estados Unidos, Japón, Inglaterra, Alemania y Francia) llevan a cabo análisis toxicológicos para demostrar la seguridad o la inocuidad de cada aditivo.

Para este fin se efectúan pruebas agudas en donde un determinado animal de laboratorio recibe una sobredosis del compuesto, o pruebas crónicas, en las que se administran cantidades bajas durante largos periodos.

En general, las leyes sanitarias permiten usar los aditivos en determinadas concentraciones máximas que previamente se establecen, según los resultados de los análisis toxicológicos; dichos máximos son muchas veces menores (100 o más) que las dosis que llegan a causar daños a los animales. En otras palabras, sólo consumiendo una excesiva cantidad de aditivo (lo cual es difícil que suceda en condiciones normales de fabricación y de consumo del alimento) puede presentarse algún problema de toxicidad en el humano.

Su empleo aumenta a medida que los países adquieren un grado tecnológico y económico más avanzado, ya que este nivel de vida requiere de un mayor número de alimentos preparados y listos para servirse; esto ha ocasionado que en muchos casos la función de los aditivos utilizados sea sólo para facilitar la preparación del alimento en el hogar. Contrariamente, en los países en vías de desarrollo donde aún se consiguen fácilmente muchos productos frescos y hay tradición en la preparación hogareña, el uso de estos compuestos es más reducido.

Entre la enorme lista de aditivos, existen algunos muy conocidos como la sacarosa, el cloruro de sodio y el ácido acético, que se han empleado desde hace varios siglos con la finalidad de conservar los alimentos y mejorar sus propiedades sensoriales. Además, éstos también se encuentran en forma natural en muchos productos comestibles, por lo que a través de los años se ha comprobado la seguridad en su consumo. En este caso, la mayoría de los países no restringe el uso de estos aditivos tan conocidos, y la única limitante que existe se relaciona con aspectos de aceptación de los productos que los contengan.

En este capítulo se describirán sólo aquellos aditivos que no han sido revisados en otra sección de este libro. Los antioxidantes se estudiaron en el capítulo 4, y las diferentes gomas y polisacáridos se revisaron en su sección correspondiente. Las enzimas utilizadas en la fabricación de alimentos también se consideran aditivos y ya fueron revisadas en el capítulo 5.

## 9.2 ASPECTOS LEGALES

En relación con la legislación mexicana sobre aditivos, el Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios, expedido en 1988, define como aditivos "aquellas sustancias que se añaden a los alimentos y bebidas, con el objeto de proporcionar o intensificar aroma, color o sabor, prevenir cambios indeseables o modificar en general su aspecto físico. Queda prohibido su uso para: *a*) ocultar defectos de calidad; *b*) encubrir alteraciones y adulteraciones en la materia prima o en el producto terminado; *c*) disimular materias primas no aptas para el consumo humano; *d*) ocultar técnicas y procesos defectuosos de elaboración, manipulación, almacenamiento y transporte; *e*) reemplazar ingredientes en los productos que induzcan a error o engaño sobre la verdadera composición de los mismos, y *f*) alterar los resultados analíticos de los productos en que se agreguen".<sup>4</sup>

En este mismo documento se establecen los siguientes grupos de aditivos, de acuerdo con su función:

1. Acentuadores de sabor;
2. Acidulantes, alcalinizantes y reguladores de pH;
3. Antiaglomerantes;
4. Antiespumantes;
5. Antihumectantes;

6. Antioxidantes;
7. Antisalpícales;
8. Colorantes y pigmentos;
9. Conservadores;
10. Edulcorantes sintéticos;
11. Emulsivos, estabilizadores y espesantes;
12. Enturbiaadores;
13. Enzimas;
14. Espumantes;
15. Gasificantes para panificación;
16. Hidrolizantes;
17. Humectantes;
18. Ingredientes para gomas de mascar;
19. Leudantes;
20. Oxidantes;
21. Saboreadores y aromatizantes."

Debido a la gran importancia que representa en México este documento en el uso de los aditivos, a continuación se transcriben las definiciones de cada uno de estos grupos de compuestos:

"2. Acidulante, alcalinizante y regulador de pH: sustancia que modifica o mantiene la aromas o sabores de los alimentos; sólo se permiten:

- ácido glutámico;
- cloruro de sodio o de potasio;
- glutamato monosódico;
- etil-maltol;
- guanilato disódico;
- hidrolizado de proteínas vegetales;
- inosinato disódico;
- maltol;
- sacarosa.

"2. Acidulante, alcalinizante y regulador de pH: sustancia que modifica o mantiene la acidez o alcalinidad de los alimentos; sólo se permiten:

- acetato de sodio, potasio o calcio;
- ácido acético;
- ácido adípico;
- ácido cítrico;
- ácido clorhídrico;
- ácido fumárico;
- ácido láctico;
- ácido ortofosfórico
- ácido málico;
- ácido tartárico;
- bicarbonato de amonio, de sodio o de potasio;
- carbonato de amonio, de sodio o de potasio;
- carbonato de calcio;
- carbonato de magnesio;
- citrato de sodio o potasio;
- fosfato de amonio;
- fosfato dibásico de amonio o de sodio;

fosfato tricálcico;  
 fumarato de sodio;  
 hidróxido de amonio;  
 hidróxido de calcio;  
 hidróxido de magnesio;  
 hidróxido de sodio o de potasio;  
 lactato de calcio o de sodio;  
 óxido de magnesio;  
 tartrato de sodio o de potasio.

"3. Antiaglomerante: sustancia o mezcla de sustancias que se agregan a los alimentos o a los aditivos para evitar su cohesión; sólo se permiten:

bióxido de silicio;  
 carbonato de magnesio;  
 estearato de calcio;  
 estearato de magnesio;  
 fosfato tribásico de calcio o de magnesio;  
 óxido de magnesio;  
 silicato de calcio o de magnesio;  
 sílico-aluminato de sodio o de calcio.

"4. Antiespumante: sustancia o mezcla de sustancias que adicionadas durante el proceso de elaboración de alimentos o bebidas, disminuyen la formación de espumas; sólo se permiten:

ácidos grasos;  
 oxiestearinas;  
 monoestearato de sorbitana.

"5. Antihumectantes: sustancias que disminuyen las características higroscópicas de los productos alimenticios; sólo se permiten:

magnésia calcinada;  
 fosfato tricálcico.

"6. Antioxidante: sustancia o mezcla de sustancias destinadas a retardar o impedir la oxidación y enranciamiento de los alimentos; sólo se permiten:

ácido ascórbico;  
 ácido eritórbico;  
 alfa-tocoferol;  
 ascorbato de sodio;  
 ascorbato de calcio;  
 4-hidroxi-metil-1,2,6 di ter-fenol-butilado;  
 butil hidroxianisol (BHA);  
 butil hidroxitolueno (BHT);  
 2-(1,1-dimetil)-1,4-bencenadiol (TBHQ);  
 eritorbato de sodio;  
 galato de dodecilo;  
 galato de propilo;  
 lecitina;  
 palmitato de ascorbilo;  
 resina de guayaco;  
 tiodipropionato de laurilo;  
 tocoferoles mixtos.

"7. Antisalpicante: sustancia o mezcla de sustancias que añadidas a las grasas emulsio-

nadas con agua, evitan el esparcimiento de la misma al calentarse; sólo se permiten:

- monoestearato de glicerilo;
- sal de sodio del sulfoacetato de monoestearina.

"8. Colorante: sustancia obtenida de los vegetales, animales o minerales, o por síntesis, empleada para impartir o acentuar el color de los alimentos; sólo se permiten:

a) colorantes orgánicos naturales:

- aceite de zanahoria (*Daucus carota*);
- achiote, annato (extracto de semillas de *Bixa orellana*);
- azafrán (estigmas de *Crocus sativus*);
- beta-apo-8-carotenal;
- betabel deshidratado;
- beta-caroteno;
- caramelo;
- clorofila;
- cochinilla (extracto de *Coccus cacti*);
- cúrcuma (polvo y oleoresina del rizoma de *Curcuma longa*);
- extracto de tegumento de uva (enocianina);
- harina de semilla de algodón, cocida, tostada y parcialmente desgrasada;
- jugos de frutas;
- jugos de vegetales;
- pimiento (*Capsicum annuum*);
- pimiento oleoresina;
- riboflavina;
- xantofilas; flavoxantina, rubixantina, zeaxantina y los productos naturales que las contengan.

b) colorantes orgánicos sintéticos o colorantes artificiales:

- amarillo núm. 5 (tartrazina), Color Index 19140;
- azul núm. 1 (azul brillante FCF), CI 42090;
- azul núm. 2 (indigotina), CI 73015;
- rojo cítrico núm. 2 (sólo se permite para colorear la corteza de la naranja) CI 12156;
- rojo núm. 3 (eritrosina), CI 45430;
- rojo núm. 40 (6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo] 2-naftalensulfonato disódico);
- verde núm. 3 (verde firme FCF) CI 42053

c) colorantes orgánico mineral y mineral permitidos:

- gluconato ferroso;
- dióxido de titanio.

"9. Conservador: sustancia o mezcla de sustancias que previenen, retardan o detienen el proceso de la fermentación, enmohecimiento, putrefacción, acidificación u otra alteración de los alimentos, causados por algunos microorganismos y por algunas enzimas; sólo se permiten:

- ácido benzoico y su sal de sodio;
- ácido sórbico y sus sales de sodio y de potasio;
- ácido propiónico y su sal de sodio y de calcio;
- agua oxigenada;
- díacetato de sodio;
- dióxido de azufre;
- metil parabeno;
- nisina;

nitrato de sodio o potasio;  
 nitrito de sodio o potasio;  
 propil parabeno;  
 sulfito de sodio o potasio;  
 metabisulfito de sodio o potasio.

"10. Edulcorante sintético; sustancia orgánico-sintética, que puede sustituir parcial o totalmente el sabor dulce del azúcar; se emplea en alimentos o bebidas para regímenes especiales de alimentación para personas cuya ingestión de carbohidratos debe ser restringida; sólo se permiten:

aspartame;  
 sacarina cálcica;  
 sacarina sódica;  
 xilitol.

"11. Emulsivo: sustancia o mezcla de sustancias que favorecen en forma permanente la suspensión del producto, así como las que obran como protectores de la emulsión; sólo se permiten:

almidones modificados;  
 ésteres del ácido diacetil tartárico;  
 gomas (arábiga, guar, karaya, tragacanto y xantán);  
 lecitina;  
 monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos no polimerizados de cadena lineal, saturados o insaturados de aceites y grasas comestibles, esterificados o no con los siguientes ácidos: acético, acetiltartárico, cítrico, láctico, tartárico y sus sales de sodio y de calcio; ortofosfato monosódico, disódico y trisódico.

"11'. Estabilizador: sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir en los alimentos cualquier cambio fisicoquímico; sólo se permiten:

ácido alginico;  
 agar-agar;  
 alginato de amonio;  
 alginato de calcio;  
 alginato de potasio;  
 alginato de sodio;  
 carboximetilcelulosa de sodio (CMC);  
 carragenina;  
 celulosa microcristalina;  
 dextrinas;  
 fosfatos (mono, di y poli) de sodio o de potasio;  
 gelatina;  
 glicerina;  
 gomas (arábiga, guar, karaya, tragacanto y xantán);  
 metilcelulosa;  
 metil-etil-celulosa;  
 mono y diglicéridos de ácidos grasos;  
 mono-oleato de polioxietileno;  
 pectinas;  
 polisorbato (60, 65 y 80);  
 propilenglicol.

"11''. Espesante: sustancia o mezcla de sustancias que añadidas a los alimentos o a las bebidas modifican su viscosidad; sólo se permiten:



almidones modificados o no modificados;  
celulosas;  
estearato de calcio o de magnesio;  
féculas;  
gomas (arábica, guar, karaya, tragacanto y xantán).

"12. Enturbador: sustancia o mezcla de sustancias que al agregarse a un líquido le restan claridad y que sirven para equilibrar la baja densidad de los aceites esenciales en un producto determinado; sólo se permiten:

aceite vegetal bromado;  
aceites vegetales comestibles.

"13. Enzima: sustancia proteica de origen animal, vegetal o microbiano, que se emplea en la elaboración de algunos alimentos; sólo se permiten:

amiloglucosidasa derivada de *Rhizopus niveus*;  
alfa-galactosidasa de *Mortierella vinaciae*;  
carbohidrasa de *Rhizopus oryzae*;  
carbohidrasa y celulasa de *Aspergillus niger*;  
catalasa de *Micrococcus lysodekietus*;  
estereasa-lipasa de *Mucor miehei*;  
bromelina;  
papaina;  
pepsina;  
renina;  
tripsina.

"14. Espumante: sustancia que adicionada a un líquido modifica su tensión superficial y estabiliza las burbujas formadas o favorece la formación de espuma; sólo se permiten:

albúmina;  
gelatina;  
goma (arábica, guar, karaya, tragacanto y xantán);  
mucilagos.

"15. Gasificantes para panificación o polvos para hornear: sustancia o mezcla de sustancias que, adicionadas durante el proceso de elaboración de productos de panadería, favorecen el desprendimiento de dióxido de carbono; sólo se permiten:

ácido tartárico;  
bicarbonato de amonio;  
bicarbonato de sodio;  
bitartrato de potasio;  
fosfato monobásico de calcio;  
fosfato mono y dibásico de amonio;  
pirofosfato ácido de sodio;  
sulfato doble de aluminio y sodio.

"16. Hidrolizante: preparación enzimática cuya acción es hidrolítica.

"17. Humectante: sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir la pérdida de humedad de los alimentos; sólo se permiten:

glicerina;  
polimetáfosfato de potasio;  
propilenglicol;  
sorbitol y su solución;  
triacetina.

"18. Ingredientes para gomitas de mascar: sustancia o mezcla de sustancias, de origen

natural o sintético; coaguladas o concentradas, adicionadas con un ablandador o plastificante, antioxidante y, en su caso, con un controlador de la polimerización.

"19. Levadura: levadura de cerveza prensada, húmeda o deshidratada, obtenida por proliferación del *Saccharomyces cerevisiae*, empleada en productos de panadería para favorecer la formación de dióxido de carbono.

"20. Oxidante: sustancia o mezcla de sustancias que por proceso de oxidación condicionan o mantienen determinadas características en algunos ingredientes de los alimentos; también pueden ser empleados como blanqueadores; sólo se permiten:

- azodicarbonamida;
- bromato de potasio;
- cloro;
- cloruro de nitrosilo;
- dióxido de cloro;
- óxido de nitrógeno;
- peróxido de benzoilo;
- peróxido de calcio;
- peróxido de hidrógeno;
- persulfato de amonio.

"21. Saboreador o aromatizante: sustancia o mezcla de sustancias de origen natural, las idénticas a las naturales y las sintéticas artificiales, con o sin diluyentes inocuos, agregados o no, de otros aditivos que se utilizan para proporcionar o intensificar el sabor o el aroma de alimentos y bebidas; sólo se permiten:

- aceites esenciales naturales o sus mezclas;
- concentrados no naturales de aceites esenciales;
- esencias naturales;
- concentrados de aceite natural con jugo de frutas;
- concentrado de frutas;
- bases artificiales;
- esencias artificiales;
- concentrados artificiales;
- concentrados artificiales con jugos de frutas;
- extractos y extractos destilados aromáticos o saboreadores."

### 9.3 CONSERVADORES

Es un grupo muy importante de aditivos cuya finalidad es prevenir el crecimiento microbiano de hongos, levaduras y bacterias. No cualquiera de ellos es adecuado para todos los alimentos, ya que su efectividad depende de varios factores: *a)* especificidad de acción: algunos tienen un espectro muy amplio de acción, mientras que otros son específicamente efectivos contra un determinado tipo de microorganismo; *b)* composición del alimento: el pH, la fuerza iónica, la actividad acuosa, la disponibilidad de nutrientes para los microorganismos, etc., son algunos de los parámetros que afectan igualmente la acción de los conservadores; *c)* nivel inicial de la contaminación: los productos altamente contaminados no pueden controlarse con la adición normal de estos aditivos, y *d)* manejo y distribución del producto terminado: la conservación de los alimentos no sólo debe recaer en los aditivos, sino que se requiere de un manejo adecuado para evitar nuevas contaminaciones microbianas.<sup>38</sup>

Es preciso recordar que los microorganismos también se controlan mediante la reducción del pH y de la actividad acuosa, por lo que el vinagre, la sacarosa o el cloruro de

sodio, además de ejercer una acción protectora, funcionan como conservadores.

En esta categoría de aditivos destacan los siguientes: benzoatos, parabenos, propionatos, acetatos, sorbatos, sulfitos, nitritos, nitratos, antibióticos, pirocarbonato de etilo y epóxidos. Excepto estos últimos que tienen un efecto bactericida (destruyen las bacterias), todos los demás actúan fundamentalmente como inhibidores (vg. bacteriostático) del crecimiento microbiano.

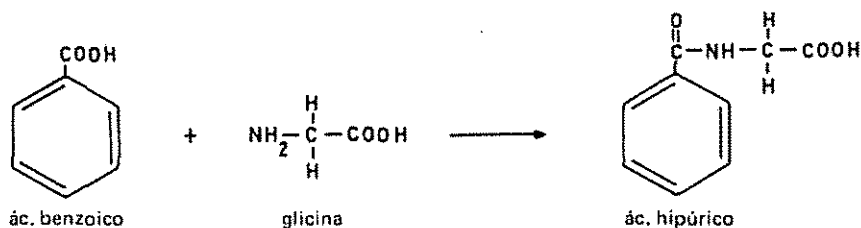
### 9.3.1 ÁCIDO BENZOICO Y BENZOATOS

La sal sódica del ácido benzoico (ácido bencencarboxílico o ácido fenilfórmico) se utiliza ampliamente en un gran número de alimentos, y es tal vez uno de los conservadores más comunes en la industria. En forma natural, el ácido benzoico se encuentra en la canela, el clavo, las ciruelas (conc. de 0.05%) y otras frutas, y en algunas flores; al igual que sucede con otros aditivos de esta índole, la forma no disociada del ácido es la que presenta actividad antimicrobiana, por lo que el pH tiene un efecto decisivo en su efectividad (véase el cuadro 9.1); se observa que a  $\text{pH} < 4.0$  existe una proporción alta sin disociar y esto hace que actúe óptimamente a valores de pH de 2.5 a 4.0. Es decir, en los productos ácidos como jugos de frutas, bebidas carbonatadas, postres, alimentos fermentados y otros, controla el crecimiento de levaduras y bacterias y en menor grado el de hongos.

CUADRO 9.1 Efecto del pH en el grado de disociación de algunos conservadores<sup>41</sup>  
(Porcentaje de ácido sin disociar)

pH	Sorbico	Benzoico	Propiónico
3	98	94	99
4	86	60	88
5	37	13	42
6	6	1.5	6.7
7	0.6	0.15	0.7
pKa	4.67	4.19	4.87

Debido a que la solubilidad del ácido es baja (3.4 g/l a 25°C), en su lugar se prefiere utilizar el benzoato de sodio (550 g/l a 25°C), que una vez en el alimento se convierte en la forma de ácido no disociada; la dosis letal media de la sal es de 4.07 g/kg oralmente para ratas. Estos compuestos no causan problemas de toxicidad en el hombre cuando se ingieren en las concentraciones que normalmente se permiten y se usan en los alimentos (0.05 a 0.1% en peso), ya que se eliminan en la orina como ácido hipúrico (benzil-glicina) al reaccionar con la glicina en una reacción de detoxificación. Sólo cuando se consume de manera excesiva llega a provocar problemas de salud, que pueden llegar a producir convulsiones del tipo de la epilepsia.<sup>49</sup>



### 9.3.2. ÁCIDO SÓRBICO Y SORBATOS

Este ácido ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$ ) y sus sales de sodio y de potasio se usan en una concentración menor de 0.3% en peso para inhibir el crecimiento de hongos y levaduras en los alimentos con un pH hasta de 6.5; su efectividad aumenta al reducir el pH, es decir, la forma sin disociar es la activa. Se emplea en quesos, encurtidos, jugos de frutas, pan, vino, pasteles, mermeladas y otros; la dosis letal media del ácido es de 7.3 g/kg oralmente para ratas. No es tóxico para el hombre ya que éste lo metaboliza como cualquier otro ácido graso por medio de reacciones de  $\beta$ -eliminación. Dado que su solubilidad en agua es baja (0.16 g/100 ml a 20 °C), es preferible usar en su lugar los sorbatos que son mucho más solubles.

Se supone que la acción de este ácido como conservador se basa en que tiene la propiedad de unirse a la superficie de las células microbianas, modificando la permeabilidad de la membrana y el metabolismo, pero también se ha sugerido que su estructura de dieno interfiere con el sistema enzimático de las deshidrogenasas de los microorganismos. Existen otros ácidos grasos con insaturaciones en el carbono  $\alpha$ , que ejercen acciones semejantes; igualmente se considera que el ácido sórbico está sujeto a reacciones de oxidación debido a su insaturación, lo que produce radicales libres que atacan la membrana de la célula e inducen reacciones secundarias que inhiben el crecimiento microbiano.

Algunos microorganismos como el *Penicillium roqueforti*, utilizan este ácido como sustrato y producen hidrocarburos que tienen olor a gasolina; se ha comprobado que esta transformación sucede en los quesos cuya superficie ha sido tratada con ácido sórbico.

El sorbato de potasio es la sal más usada porque se le ha encontrado un gran número de aplicaciones; en diferentes alimentos y en distintas condiciones se ha demostrado que controla el crecimiento de *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio parahaemoliticus*, *Clostridium botulinum* y otros.<sup>6,37,43,46,48</sup> Por esta razón, los sorbatos se han sugerido como sustituto de los nitritos y los nitratos que se usan en la curación de los derivados cárnicos, como salchichas, jamones, etc.; igualmente, también se han empleado soluciones al 5% para rociar o sumergir piezas de distintos tipos de carne (vg. de pollo, de res, etc.) con lo cual se les prolonga su vida de anaquel.<sup>39</sup>

Además, esta acción se mejora cuando se emplea en combinación con ácidos, tales como el fórmico,<sup>10</sup> el cítrico o el láctico.<sup>36</sup>

También se ha sugerido su empleo en la conservación de las tortillas de maíz, puesto que a nivel experimental se ha visto que incrementa considerablemente la vida de anaquel de este producto tan importante en México.

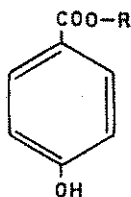
### 9.3.3. ÁCIDO ACÉTICO Y ACETATOS

Este ácido ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) se encuentra como agente activo en el vinagre en una concentración de 4 a 5%; además de que contribuye al gusto y al aroma de los alimentos, se utiliza para el control de diferentes especies de levaduras y de bacterias y en menor grado, de hongos, razón por la cual se ha sugerido usarlo para el control microbiano de productos cárnicos que se almacenan por corto tiempo.<sup>10</sup> Su efectividad se incrementa con la reducción del pH, ya que la molécula sin disociar es la activa; los usos que tiene el ácido (o el vinagre) son muy amplios en la industria alimentaria, principalmente en mayonesas, aderezos, salsas, encurtidos, carnes, pescados y muchos otros. No es tóxico en las concentraciones generalmente empleadas (muy variables, pero no mayor de 3%), y tiene una dosis letal media oral para las ratas de 3.53 g/kg. Los acetatos de sodio y de calcio y el diacetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{CONa}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{1/2H}_2\text{O}$ ) se emplean de igual manera en

diversos productos, principalmente en la panificación, en concentraciones hasta de 0.4%; la función que desempeñan es evitar el crecimiento de hongos y específicamente el desarrollo del *Bacillus mesentericus*, causante de la alteración glutinosa que da origen al pan hilante. Dado que no actúan sobre las levaduras, no afectan el proceso natural de la fermentación panaria.

### 9.3.4 PARABENOS

Estos compuestos corresponden a los ésteres del ácido *p*-hidroxibenzoico con cadenas de alcoholos, principalmente metilo, etilo, propilo y butilo. En concentraciones de 0.05 a 0.2% en peso son efectivos en el control del crecimiento de hongos y levaduras y, en menor grado, de bacterias, especialmente Gram negativas (*Salmonella*, *E. coli*). Su actividad se incrementa al aumentar el tamaño del grupo sustituyente, pero, paralelamente, se reduce su solubilidad; por ejemplo, las solubilidades en agua a 25°C en g/l, para los derivados metílico, etílico, propílico y butílico son de 2.5, 0.7, 0.4 y 0.15, respectivamente. Se mantienen sin disociar a valores de pH elevados, por lo que se pueden emplear aun en productos con pH hasta de 9. No son tóxicos para el hombre ya que se eliminan en la orina en forma de ácido hipúrico, después de haberse hidrolizado el enlace éster; la dosis letal media para los derivados metílico y propílico es superior a 8 000 mg/kg. Se emplean en cremas, pastas, jarabes, bebidas y otros productos con pH de 3 a 7.



R = CH<sub>3</sub>, metilparabeno

R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, etilparabeno

R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, propilparabeno

R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, butilparabeno

### 9.3.5 ÁCIDO PROPIONICO Y PROPIONATOS

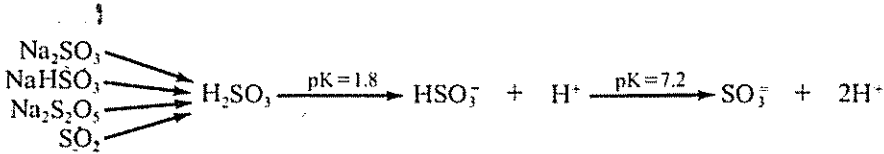
El ácido propiónico (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) es un líquido corrosivo por lo que generalmente se prefieren sus sales, los propionatos. Se encuentran naturalmente en concentración hasta de 1% en el queso suizo impartiendo el aroma y el gusto característicos, y es un metabolito en el rumen de los animales; es más efectivo a medida que el pH se reduce, tiene una dosis letal media de 4.29 g/kg en forma oral para las ratas y su efecto tóxico sobre los hongos se debe a que éstos no pueden utilizar ácidos de tres átomos de carbono.

Por su parte, los propionatos más empleados son el de sodio y el de calcio, con solubilidades de 1 g/ml y 0.33 g/ml, respectivamente; actúan bien hasta un pH de 6 contra hongos en quesos y en frutas deshidratadas, y específicamente evitan el crecimiento del *Bacillus mesentericus* causante de la alteración glutinosa que da origen al pan hilante; la concentración usada (0.3% en peso) no causa ningún problema en el hombre ya que lo metaboliza como cualquier ácido graso.

En el caso del pan, se prefiere el derivado de calcio sobre el de sodio (aunque tienen la misma actividad) ya que el primero contribuye al enriquecimiento de este producto; sin embargo, no es recomendable cuando en la panificación se utilizan carbonatos y bicarbonatos, ya que el calcio interfiere con la producción de anhídrido carbónico.

## 9.3.6 SULFITOS Y DIÓXIDO DE AZUFRE

Bajo el nombre de sulfitos se agrupan diversos compuestos que en solución acuosa ácida liberan ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) y los iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) y bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) en diferentes proporciones de acuerdo con el pH; destacan por su importancia los sulfitos de sodio y de potasio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ), los bisulfitos de sodio y de potasio ( $\text{NaHSO}_3$  y  $\text{KHSO}_3$ ) y los metabisulfitos de sodio y de potasio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Son polvos y cristales con una alta solubilidad en agua (la menor es de 250 mg/ml), por lo que se aplican en un gran número de alimentos sin ningún problema.



La proporción de cada especie química que se produce está en función del pH, ya que, por ejemplo, a 4.5 se tiene una alta cantidad del bisulfito y a medida que se reduce el pH se favorece la forma no disociada del ácido sulfuroso, considerado como el agente propiamente activo contra los microorganismos.

Por su parte, el dióxido de azufre o anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) es un gas incoloro de fuerte olor que se genera por la combustión del azufre y que desde los antiguos romanos y egipcios se ha usado en la conservación del vino; en contacto con el agua, el  $\text{SO}_2$  genera el ácido sulfuroso.

Los sulfitos y el dióxido de azufre son compuestos que tienen una gama muy amplia de funciones y por lo tanto son muy comunes en el procesamiento de los alimentos dado que: *a*) inhiben las reacciones de oscurecimiento no enzimático de Maillard ya que bloquean los grupos carbonilo libres de los azúcares y evitan que éstos interaccionen con los aminoácidos; además, ejercen una acción decolorante sobre los pigmentos melanoidinas, productos finales de estas transformaciones (véase el capítulo 2); *b*) evitan las reacciones de oscurecimiento enzimático pues su poder reductor inhibe la síntesis de quinonas además de que pueden tener una acción inhibitoria sobre la propia enzima (véase el capítulo 5); *c*) ejercen una acción antimicrobiana definida sobre diversos hongos, levaduras y bacterias, cuyo modo de acción no se conoce totalmente, aunque existen varias teorías al respecto que se basan en el hecho de que el  $\text{H}_2\text{SO}_3$  penetra en la célula microbiana y provoca: *i*) reacción con el acetaldehído de las células; *ii*) reacción del bisulfito con enzimas que contienen enlaces disulfuro y la reducción de éstos, y *iii*) interferencia del bisulfito con los mecanismos de respiración de los microorganismos en los que interviene el dinucleótido de nicotinamida.<sup>9,26</sup>

Estos aditivos tienen una gran demanda en la industria vitivinícola, puesto que ejercen diferentes acciones en el vino: *a*) son blanqueadores y eliminan los colores café indeseables; *b*) son agentes reductores y actúan como antioxidantes al reaccionar con el peróxido de hidrógeno y con los fenoles y aldehídos oxidados, transformándolos en compuestos menos activos, y *c*) tienen una función antimicrobiana contra levaduras indeseables y ciertas bacterias.<sup>2</sup>

Debido a que interaccionan con los azúcares reductores, una parte de los sulfitos añadidos queda retenida y no cumple su función antimicrobiana; por esta razón, cuando se formulan estos aditivos para un determinado producto, es preciso considerar la concentración de estos hidratos de carbono. Los sulfitos se encuentran en el alimento básicamente

te en tres formas: libre, reversiblemente unidos e irreversiblemente unidos; a la suma de los dos primeros se le llama sulfitos totales y son los que verdaderamente actúan como aditivo.<sup>25</sup>

En las concentraciones normalmente empleadas (500 ppm máximo) no generan olores indeseables ni son tóxicos para la mayoría de los individuos; mediante la enzima sulfito oxidasa se metabolizan y se eliminan en la orina como sulfato sin ningún efecto dañino. Sin embargo, recientemente se han llevado a cabo investigaciones que muestran que hay individuos, sobre todo aquellos que padecen de asma, que son sensibles a los sulfitos y sufren de broncoespasmos; aun las personas sanas, cuando los consumen en exceso, pueden padecer constricciones bronquiales. Parece ser que este problema de hipersensibilidad está directamente relacionado con la concentración de los sulfitos libres y no con el total de ellos.<sup>3</sup>

Por otra parte, estos compuestos también se han relacionado con el desarrollo de cáncer en ratas en ciertas condiciones de administración; sin embargo, esto es sólo materia de discusión ya que no se ha demostrado plenamente.

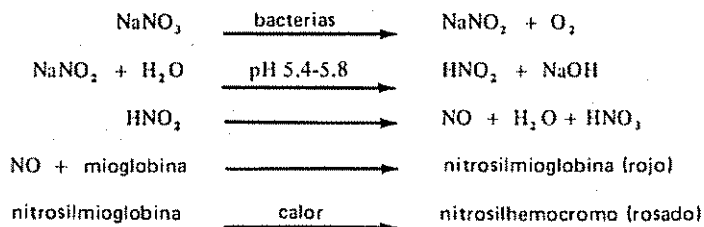
De acuerdo con lo descrito en el capítulo de vitaminas, los agentes reductores, como son los sulfitos, destruyen la tiamina pero esto no representa un verdadero problema para la gente que consume una dieta variada. También interaccionan con las antocianinas (véase el capítulo 7) y las llegan a transformar en productos incoloros.

Su análisis cuantitativo se puede hacer por diversos métodos, cada uno de los cuales tiene ventajas y desventajas;<sup>51</sup> recientemente se ha propuesto un sistema de cromatografía iónica que permite medir tanto el sulfito libre como el total de un producto.<sup>25</sup>

### 9.3.7 NITRITOS Y NITRATOS

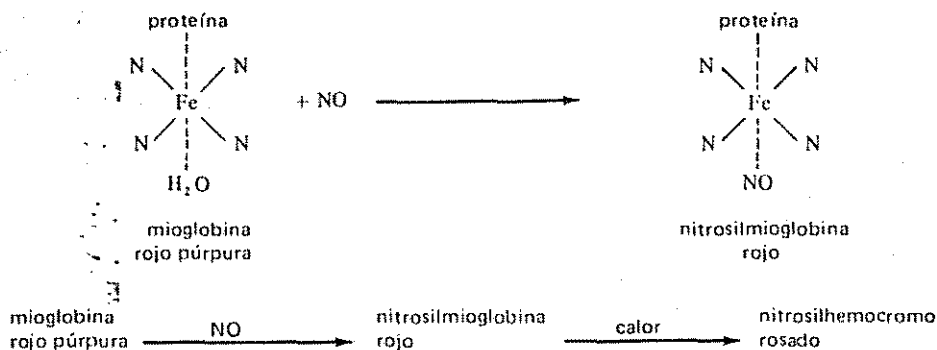
En la elaboración de diversos productos cárnicos embutidos se emplean las llamadas sales de curación, constituidas por nitrito y nitrato de sodio o de potasio, cloruro de sodio, ácido ascórbico (o en su lugar ascorbato o eritorbato de sodio), fosfatos, azúcar y otros. Cada uno de ellos desarrolla un papel muy importante en el proceso. En el caso de los nitritos y los nitratos, éstos actúan en dos sentidos principalmente: desarrollan un color característico al formar la nitrosilmioglobina, pigmento típico de las carnes curadas, y actúan como inhibidores muy específicos del crecimiento del *Clostridium botulinum*. Sin embargo, algunos autores también consideran que, dadas sus propiedades de antioxidante, contribuyen a estabilizar el aroma y el gusto de estos productos.<sup>18</sup>

En el caso de la generación del color, la secuencia de reacciones en las que intervienen estos aditivos se resume de la siguiente manera:



es decir, los microorganismos propios de la carne transforman los nitratos en nitritos y, junto con los nitritos añadidos, son éstos los que realmente cumplen con las funciones descritas más arriba. Como una nota de interés, cabe indicar que en el intestino humano

sucede la misma transformación y que el nitrito producido se absorbe a través de las paredes intestinales. Debido al pH que prevalece en la carne, el nitrito se convierte en ácido nitroso y finalmente en óxido nítrico que al reaccionar con la mioglobina produce la nitrosilmioglobina de color rojo; cuando la carne se somete a un cocimiento por encima de 60 °C, este pigmento se desnaturaliza y se convierte en el nitrosilhemocromo que da como resultado el color rosado típico de las salchichas, los jamones, etcétera.<sup>8</sup>



Sin embargo, el nitrosilhemocromo puede transformarse mediante reacciones de oxidación y generar coloraciones que van del verde al amarillo.<sup>16,17</sup> Además, se debe controlar la concentración de estos aditivos ya que cuando la cantidad es baja no se desarrolla el color y, por lo contrario, cuando se añade en exceso causa lo que se conoce como quemadura por nitritos, en cuyo caso el color que se produce no es el adecuado.

Por otra parte, su función como conservador es muy específica en cuanto a que inhibe el crecimiento del *Clostridium botulinum*, microorganismo anaeróbico altamente peligroso por las potentes neurotoxinas que sintetiza, que cuando se consumen producen un alto grado de mortalidad. Su efecto antimicrobiano se ve favorecido si, además, se toma en cuenta que; a) por su naturaleza de ácido débil, los nitritos son más efectivos a pH ligeramente ácidos de 5.0 a 5.5; en caso de que el pH sea superior, la concentración que normalmente se emplea en los cárnicos (200 ppm de nitritos y 500 ppm de nitratos) será insuficiente; b) su acción se ve muy favorecida por el efecto sinérgico que se presenta cuando se mezcla con el cloruro de sodio, y c) al igual que sucede con cualquier otro alimento, las temperaturas bajas de almacenamiento contribuyen al control microbiológico y, consecuentemente, a la eficiencia de los nitritos.

Su mecanismo de acción como conservador no se conoce totalmente, pero existen diversas teorías al respecto. Se sabe que los nitritos forman sustancias tóxicas para los microorganismos cuando reaccionan con los grupos sulfhidrilo de las proteínas o con algunos monofenoles como la tirosina, de donde se derivan compuestos nitrados monoaminodisustituidos. También se pensó que sus interacciones con el sistema de citocromos (similares a las reacciones con el hemo de la mioglobina) podrían ser la causa de esta acción; sin embargo, se ha visto que los nitritos inhiben el crecimiento de aquellos organismos que no cuentan con un sistema respiratorio basado en estos grupos. Debido a que los diferentes microorganismos tienen una capacidad distinta de tolerancia a los nitritos, es muy posible que existan varios mecanismos a través de los cuales actúen como conservadores.

Por otra parte, y como una tercera función, los nitritos ayudan a conservar un sabor adecuado en los productos cárnicos, ya que actúan como antioxidante evitando el deterioro oxidativo de las grasas insaturadas; se ha comprobado que al añadirlos se reduce la



velocidad de oxidación catalizada por el átomo de hierro presente en la mioglobina; hay que recordar que, de llevarse a cabo, estas transformaciones generan sustancias de peso molecular bajo y de olor desagradable, que perjudican considerablemente la calidad sensorial del producto.

En relación con su inocuidad, hay que mencionar que en las concentraciones que comúnmente se emplean no causan problemas de toxicidad en el hombre; sin embargo un consumo excesivo causa cianosis, sobre todo en los niños; esta cianosis se produce por la síntesis de la metahemoglobina en la sangre, que es el producto de la oxidación de la hemoglobina y que no tiene la capacidad de combinarse con el oxígeno. La dosis letal media en forma oral para la rata es de 200 y 180 mg/kg para el nitrato y el nitrito, respectivamente.

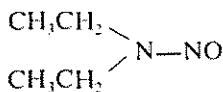
Se considera que algunos vegetales, como las espinacas, pueden llegar a concentrar en sus tejidos una alta cantidad de nitritos que pueden tener implicaciones serias en la salud; dicha cantidad se incrementa cuando los vegetales se producen en suelos fertilizados con productos que contienen gran cantidad de nitrógeno.

El principal inconveniente que tiene el empleo de estos productos es que reaccionan con diferentes aminas secundarias y terciarias y producen nitrosaminas, que son agentes que se considera son capaces de provocar cáncer en el hombre.<sup>40</sup> Las aminas primarias no tienen importancia desde el punto de vista de la toxicidad, ya que generan monoalquil nitrosaminas, que son sustancias muy inestables y que se descomponen rápidamente en un alcohol y un alqueno.

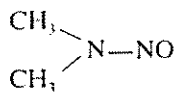
La síntesis de nitrosaminas se efectúa con el  $N_2O_3$  como agente nitrante:



Entre los compuestos producidos por este mecanismo se encuentran la *N*-nitrosodietilamina (a partir de la dietilamina) y la *N*-nitrosodimetilamina (a partir de la dimetilamina), ambos identificados como potentes hepatocarcinógenos.



*N*-nitrosodietilamina



*N*-nitrosodimetilamina

Existen algunos trabajos que relacionan la incidencia del cáncer de colon y de esófago en Japón y en ciertos países africanos con el elevado consumo de nitrosaminas; se considera que la capacidad mutagénica de estas sustancias se debe a su facilidad para metilar la posición 3 de la citosina de los ácidos nucleicos.

De todos los alimentos, las carnes y los pescados son los productos donde se encuentra la mayor cantidad de nitrosaminas, aunque la concentración no es tan elevada como la que se emplea en las pruebas experimentales de laboratorio para demostrar su toxicidad. El pH óptimo de su síntesis es de 3,4 y se producen aun en condiciones de congelación, ya que en la fracción líquida no congelada se concentran los nitritos y las aminas y esto les da mayor facilidad de interacción.<sup>5,13</sup>

Debido a esta situación y considerando que es difícil la sustitución de los nitritos, sobre todo por su capacidad de controlar el crecimiento del *C. botulinum*, se han llevado a cabo investigaciones para determinar la manera de reducir las nitrosaminas en los productos

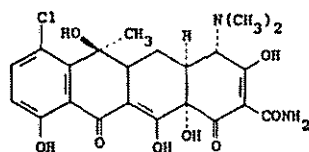
cárnicos. Para tal efecto se ha usado el  $\alpha$ -tocoferol, sin afectar la acción antibotulínica del nitrito.<sup>14b</sup> o se ha sustituido parcialmente el nitrito por sorbatos.<sup>7,42</sup> La adición conjunta de hidratos de carbono (dextrosa, ribosa, lactosa o maltosa) y de  $\alpha$ -tocoferol reduce hasta en 80% la cantidad de nitrosaminas, principalmente la formación de *N*-nitrosopirrolidina.<sup>45</sup> Los agentes reductores, principalmente el eritorbato de sodio, inhiben la síntesis de estos compuestos en las salchichas.

### 9.3.8 ANTIBIÓTICOS

Existen diversos organismos que sintetizan este grupo de compuestos como mecanismo de defensa contra otros. Los antibióticos se usan generalmente en medicina para el control de infecciones microbianas, aunque en ciertos países se utilizan algunos de ellos como conservadores, sobre todo en carnes y pescados; entre los antibióticos más importantes para este fin podemos mencionar la nisina, la clorotetraciclina, la oxitetraciclina y la pimarcina o natamicina.

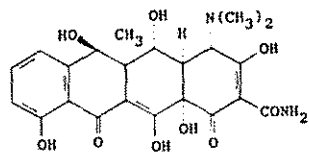
La nisina ( $C_{143}H_{230}O_{17}N_{42}S_7$ , pm 3 354.25) es producida por *Lactobacillus lactis*, está formada por 34 aminoácidos entre los que se cuentan la lantionina, la metil-lantionina y otros seis aminoácidos pocos comunes; actúa contra las bacterias Gram positivas, en especial *Clostridium* spp; es estable a pH ácidos y algo termosensible; el organismo humano la degrada y no produce resistencia cruzada con otros antibióticos, por lo que no es tóxica para el hombre; se usa principalmente en vinos y quesos.

La clorotetraciclina ( $C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$ , pm 478.88) es un antibiótico producido por *Streptomyces aureofaciens*, actúa contra los microorganismos Gram positivos y negativos, algunos virus y rickettsias, y menos contra los hongos; es sensible al calor, su uso en la carne fresca se permite en concentración hasta de 10 ppm ya que en la cocción se destruye y el producto comestible no la contiene. Se ha sugerido emplearla en combinación con serbato de potasio para la conservación de filetes de pescado, pues en conjunto tienen un efecto mayor que en forma individual.



clorotetraciclina

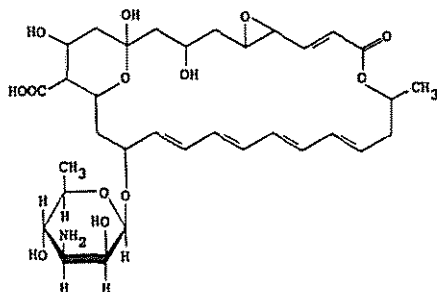
La oxitetraciclina ( $C_{22}H_{24}O_9N_2$ , pm 460.44), comúnmente llamada terramicina, es un derivado del grupo perhidronaftaleno; se obtiene por fermentación controlada de *Streptomyces* spp. de amplio espectro, actúa contra bacterias Gram positivas y negativas; se permite su empleo en las carnes frescas porque en la cocción se destruye.



oxitetraciclina

La pimarcina ( $C_{33}H_{47}O_{13}N$ , pm 665.75) la produce el *Streptomyces natalensis*, está formada por una lactona unida a un azúcar; la dosis letal media oral para ratas es de 2.73 g/kg, es poco tóxica para el hombre, y se usa en varios países como conservador contra

hongos en concentraciones hasta de 100 ppm en quesos y otros derivados fermentados en donde no interfiere con la microflora deseada, pero sí inhibe la que no se desea.



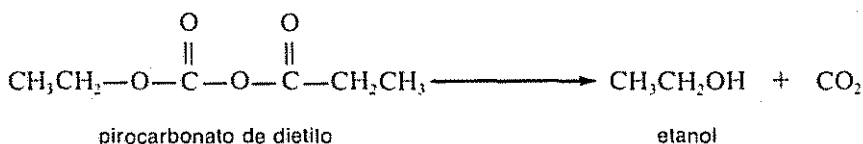
pimarcina

Los mecanismos de acción de los antibióticos son muy variados; entre ellos se incluye la inhibición de la síntesis de proteínas, la alteración de los sistemas enzimáticos y de permeabilidad celular, etcétera.

### 9.3.9 PIROCARBONATO DE DIETILO

Es un líquido viscoso, incoloro, que en contacto con el agua se descompone en etanol y anhídrido carbónico, en un proceso que se favorece a medida que el pH se incrementa; no es muy soluble en agua, pero sí en disolventes orgánicos; en presencia de amoníaco o de aminas produce uretano ( $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), cuyo efecto carcinogénico se ha comprobado en animales de laboratorio, razón por la cual algunos países han prohibido este compuesto como conservador de alimentos.<sup>28</sup>

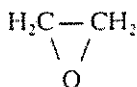
En concentraciones hasta de 300 ppm, el pirocarbonato de dietilo se ha empleado como agente conservador en bebidas y vinos, ya que actúa principalmente sobre las levaduras; a pH menores de 4 mejora su acción dado que en estas condiciones se descompone más lentamente y su efecto puede durar hasta 30 horas.



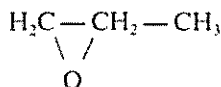
### 9.3.10 EPÓXIDOS

Un epóxido es un compuesto que tiene un átomo de oxígeno como puente entre dos átomos de carbono contiguos; los más importantes, usados como conservadores, son los óxidos de etileno y de propileno, que a diferencia de los agentes descritos más arriba, que son inhibidores del crecimiento microbiano (bacteriostáticos), éstos son letales (bactericidas) para los microorganismos. El tratamiento con epóxidos se llama "esterilización en frío", debido a que se puede lograr una esterilización comercial del producto sin emplear temperaturas elevadas. Normalmente se emplean en alimentos que no pueden calentarse, como son los de baja humedad o deshidratados, las especias, los condimentos y otros.

Su espectro de acción es muy amplio y variado ya que destruyen toda clase de



óxido de etileno



óxido de propileno

microorganismos, incluyendo esporas y hasta virus; el proceso se lleva a cabo en cámaras herméticamente cerradas en las que se inyecta el óxido en estado gaseoso y se deja a una determinada presión durante un tiempo. Al terminar el proceso, la cámara se evacua para eliminar el exceso de gas; esta operación se puede mejorar mediante un ligero calentamiento. El óxido de etileno es un gas incoloro, sus vapores son tóxicos y las mezclas con aire, explosivas; con cloruros produce clorhidrinas ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) consideradas tóxicas, por lo que algunos países tienen regulaciones sobre el contenido de estos compuestos en los alimentos tratados con epóxidos. En concentración de 700 ppm destruye toda clase de microorganismos, es más efectivo que el óxido de propileno y, por ser muy inflamable, comercialmente se expende mezclado con 90% de anhídrido carbónico.

Por su parte, el óxido de propileno es un líquido incoloro cuyo punto de ebullición es de  $35^\circ\text{C}$ , que para poder aplicarse debe mantenerse en estado gaseoso; tiene una dosis letal media de 1.14 g/kg en forma oral para ratas; por ser menos efectivo y penetrante que el anterior, su uso implica tiempos de contacto más largos y en ocasiones es preciso agitar el producto para favorecer su acción; la humedad le hace perder su actividad.

No se conoce el mecanismo de acción de estos compuestos; anteriormente se consideraba que dado que en contacto con agua producen glicoles (vg. etilenglicol,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), éstos eran en realidad los agentes activos, pero esta teoría se ha desechado en vista de que dichos glicoles tienen una toxicidad muy baja. Es posible que su actividad se deba a la capacidad de producir reacciones de alquilación con derivados hidroxietílicos del metabolismo celular. Cabe indicar que estos gases destruyen diversas vitaminas, sobre todo la riboflavina, la niacina y la piridoxina, lo cual tal vez no sea grave por la naturaleza de los productos que se someten a este tratamiento.

### 9.3.11 OTROS CONSERVADORES

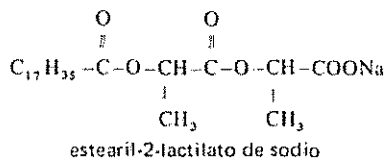
Existen otros agentes conservadores, algunos de los cuales están prohibidos en varios países, pero los ya revisados son definitivamente los más empleados. Por ejemplo, el sulfato de cobre es aceptado por algunos, mientras que otros lo rechazan. Los ésteres del glicerol también se han propuesto para este fin, pero debido a que sólo actúan en concentraciones elevadas y en productos altos en lípidos, tienen algunas limitaciones.

### 9.4 EMULSIONANTES

Estos compuestos, también llamados emulsificantes, tienen como función estabilizar las mezclas de los líquidos inmiscibles, como son las emulsiones que se revisan en el capítulo 10. Para nuestro estudio, las emulsiones pueden ser básicamente: *a*) de aceite en agua, que es cuando la fase continua es el agua, y las gotas de aceite están dispersas (helados, mayonesa, aderezos, leche, etc.); *b*) de agua en aceite, cuyo ejemplo más representativo es la margarina o la mantequilla, en donde las gotas de agua se distribuyen en la fase continua del aceite. Como se comprende fácilmente, el primer sistema es mucho más común que el segundo.

En virtud de que actúan en la interfase de la emulsión, también se les designa con el nombre de surfactante, proveniente del anglicismo *surfactant*, que a su vez es una contracción de las palabras *surface active agent*.

Estos aditivos reducen la tensión superficial, lo cual provoca que las dos fases logren un contacto más estrecho y se estabilicen. Este fenómeno se comprueba con el siguiente ejemplo: las tensiones superficiales del agua y del aceite son de 72 y 34 dinas/cm a temperatura ambiente, por lo que siempre existe un rechazo mutuo; sin embargo, la simple adición de 0.01% de estearoil-2-lactilato de sodio reduce la tensión del agua a la misma que la del aceite y de esta manera se logra que las dos fases se estabilicen; en estas condiciones se evita la tendencia de las partículas de grasa a interaccionar con ellas mismas, con lo cual se producirían grandes agregados fácilmente separables.



Existen diversas maneras de clasificar estos aditivos, pero la más común se basa en su estructura química, conforme a su grado de ionización; así, se tienen dos grandes grupos: los iónicos, que a su vez se dividen en aniónicos y catiónicos, y los no iónicos (véase el cuadro 9.2). Los primeros, como el estearoil-2-lactilato de sodio, son, por su naturaleza, muy reactivos y tienen el inconveniente de que interaccionan con diferentes iones y con moléculas cargadas de signo opuesto, ocasionando una neutralización de su carga eléctrica y de sus propiedades emulsionantes; por su parte, los no iónicos, como los ésteres de glicerol, de mono y diacilglicéridos, etc., son los que más se emplean en la industria alimentaria, pues no tienen la reactividad de los anteriores y por consiguiente son más estables y efectivos.

Tanto los emulsionantes iónicos como los no iónicos están constituidos por dos fracciones con propiedades diferentes: una parte de su molécula es hidrófila, pues se solubiliza en agua, mientras que la otra es hidrófoba (o lipófila) que lo hace mejor en los lípidos. Sin embargo, siempre predomina una de las dos características; es decir, son un poco más hidrosolubles que liposolubles, o viceversa. Por otra parte, la temperatura también determina su tendencia a la solubilización; así si un emulsionante se solubiliza fácilmente en agua fría, es muy probable que al aumentar la temperatura del sistema lo haga mejor en los lípidos.

De los emulsionantes indicados en el cuadro 9.2, varios de los naturales forman parte del sistema de metabolismo de los lípidos en el organismo humano; el colesterol, las sales biliares y los fosfolípidos que secreta emulsifican las grasas ingeridas para que así puedan ser atacadas más fácilmente por las lipasas del intestino delgado. De todos los fosfolípidos, la lecitina es el más importante pues cumple una función estabilizadora en la leche dado que emulsiona los glóbulos de grasa; además, se extrae industrialmente durante la refinación del aceite de soya (véase el capítulo 4), y se usa en productos de confitería, en alimentos infantiles y en leches maternizadas, en donde sólo se permiten emulsionantes naturales.

En ese mismo cuadro se incluyen proteínas y gomas (vg. agar, tragacanto, guar, karaya, algarrobo, carragaenina, arábica, etc.), ya que también éstas estabilizan las emulsiones aceite en agua, aun cuando el mecanismo no sea igual que el del resto de los emulsionantes; con estos polímeros se consigue un incremento en la viscosidad de la fase

CUADRO 9.2 Clasificación de los emulsionantes

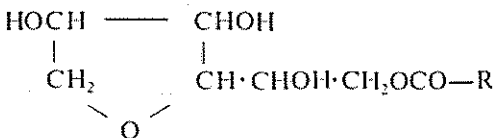
- 
- A. Naturales
- Iónicos:
- Sales biliares
- Fosfolípidos
- Proteínas
- Gomas
- No iónicos:
- Colesterol
- Saponinas
- Gomas
- B. Sintéticos
- Iónicos:
- Sales de ácidos grasos
- Estearoil-2-lactilato de sodio
- No iónicos:
- Ésteres del glicerol
- Ésteres del poliglicerol
- Ésteres del propilenglicol
- Ésteres de la sacarosa
- Ésteres de ácidos grasos con sorbitana
- Ésteres polioxicilénicos de sorbitana
- 

acuosa con lo cual se evita que el aceite tienda a unirse y a separarse del agua. En el caso de las proteínas puede existir también la estabilización mediante una interacción hidrófila-lipófila: los aminoácidos hidrófobos (vg. leucina, fenilalanina, triptofano, isoleucina, valina y alanina) se orientan hacia la fase lípida, mientras que los hidrófilos (vg. glicina, serina, treonina, cisteína, cistina, tirosina, etc.) lo hacen hacia la fase acuosa, con lo cual las proteínas actúan como un emulsionante lípico.

Como ya se indicó, la mayoría de los emulsionantes comerciales que se emplean en la industria alimentaria son no iónicos; entre ellos destacan los que aparecen en el cuadro 9.3.

Los ésteres del glicerol son de los más sencillos y pueden contener ácidos como láctico, cítrico, acético y diacetiltartárico. Los ésteres del poliglicerol se sintetizan polimerizando el glicerol y haciéndolo reaccionar después con un ácido graso, como el esteárico. Igualmente, los ésteres del propilenglicol se obtienen con un ácido graso, como el esteárico. También existen los ésteres de la sacarosa, pero éstos no han tenido un uso tan extenso como los demás emulsionantes.

Por su parte, los ésteres de sorbitana se obtienen al hacer reaccionar el ácido graso con el sorbitol; entre los más conocidos están el monoestearato de sorbitana y el monopalmitato de sorbitana, que generalmente se conocen por la marca comercial Span.



R = ácido graso

Span

CUADRO 9.3 *Emulsionantes empleados en la industria alimentaria*

	BHL
Triesteurato de sorbitana	2.1
Monoesteurato de propilenglicol	3.4
Monoesteurato de glicerilo	3.8
Monooleato de sorbitana	4.3
Monoesteurato de sorbitana	4.6
Monoesteurato de diglicerilo	5.5
Triesteurato de sorbitana y polioxietileno (polisorbato 65)	10.9
Monolaurato de sorbitana y polioxietileno (polisorbato 20)	14.9
Monooleato de sorbitana y polioxietileno (polisorbato 80)	15.0
Estearoil-2-lactilato de sodio	21.0

Finalmente, los ésteres de sorbitana y de polioxietileno reciben el nombre de polisorbatos y normalmente se conocen bajo la marca comercial Tween; son mezclas de ésteres de ácidos grasos con sorbitol y su anhídrido, y condensados con 20 moles de óxido de etileno por mol de sorbitol. Los productos comerciales generalmente contienen un ácido graso que predomina y otros que se presentan como impurezas. Entre los más empleados están los siguientes: *a*) monolaurato de sorbitana y polioxietileno o polisorbato 20; *b*) monopalmitato de sorbitana y polioxietileno o polisorbato 40; *c*) monoesteurato de sorbitana y polioxietileno o polisorbato 60 o Tween 60, y *d*) monooleato de sorbitana y polioxietileno o polisorbato 80 o Tween 80.

En el mercado existe un gran número de emulsionantes pero no todos funcionan adecuadamente en cualquier alimento; de acuerdo con su composición y estado de dispersión cada sistema requiere de un emulsionante específico. Por esta razón, la selección del aditivo adecuado debe ser muy cuidadosa. Realmente no hay un método ideal para dicha selección; la mejor manera es probar algunos directamente en el alimento y observar su comportamiento.

Sin embargo, hay una forma aproximada de conocer el emulsionante adecuado que es mediante los valores del balance hidrófilo-lipófilo (BHL); este parámetro es una medida de la solubilidad en agua o en lípidos de un compuesto, y varía aproximadamente de 2 a 21; aquellos emulsionantes con valores de BHL de 2 a 6 son más solubles en aceites, mientras que los de 8 o más son más hidrosolubles; los primeros favorecen las emulsiones de agua en aceite, y los segundos, las de aceite en agua. El BHL de los diferentes emulsionantes se conoce (véase el cuadro 9.3), pero en caso de no ser así, se puede calcular por comparación con compuestos de referencia.

Por otra parte, las mezclas de los distintos emulsionantes ofrecen una alternativa cuando no se tiene uno con el BHL deseado para un alimento en particular.<sup>21,33</sup>

En la literatura existen algunas ecuaciones matemáticas que relacionan el BHL con algún factor o característica típica de un determinado tipo de emulsionante: éste es el caso de los mono y diacilglicéridos y otros ésteres de ácidos grasos, cuyos índices de yodo (*A*) y de saponificación (*S*) se relacionan así:

$$\text{BHL} = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right)$$

igualmente, existe otra relación como:

$$\text{BHL} = \frac{E + P}{5}$$

donde  $E$  es igual al porcentaje en peso del polioxietileno del emulsionante y  $P$ , el porcentaje en peso del poliol empleado, ya sea sorbitol o glicerina.

Estos aditivos se emplean en muchos productos tales como aderezos, cárnicos, salsas, chocolates, pastas, postres, masas de panificación, helados, margarinas, mantecas y otros más en los que es preciso estabilizar las fases lipídica y acuosa. De manera particular tienen efectos como los siguientes: evitan el endurecimiento de la miga del pan; mejoran la aireación y el volumen de los pasteles; retrasan el eflorescimiento graso del chocolate; aumentan la cremosidad de los helados; reducen la salpicadura de las grasas para freír; mantienen estables las emulsiones de los embutidos cárnicos, etcétera.

En ocasiones, los emulsionantes se emplean conjuntamente con algunos hidrocoloides como gomas, pectinas y derivados celulósicos; estos polímeros incrementan la viscosidad de la fase acuosa continua y además forman películas alrededor de las gotas de aceite, mejorando la estabilidad de las emulsiones, como ocurre en el caso de los aderezos.

## 9.5 ALCOHOLES POLIHÍDRICOS O POLIOLES

Estos compuestos (azúcares-alcoholes), a diferencia de los azúcares de donde provienen, sólo contienen grupos hidroxilos como sustituyentes en todos sus átomos de carbono; debido a su estructura química son solubles en agua (más que sus respectivos azúcares), tienen un sabor dulce y producen soluciones con distintos grados de viscosidad, esto último dependiendo del tamaño de la molécula del poliol. Los que más se emplean en la industria alimentaria son el propilenglicol, el glicerol, el manitol, el sorbitol y el xilitol; excepto el primero, los demás se encuentran en forma natural en diversas frutas y hortalizas.<sup>5</sup>

Su alta capacidad de hidratación los hace muy adecuados en la elaboración de alimentos de humedad intermedia (véase el capítulo I) pues reducen la actividad acuosa y consecuentemente controlan el crecimiento microbiano. Otras propiedades son que, además de no cristalizar, evitan que esto suceda en otros azúcares. Por carecer de grupos reductores, aldehídos o cetonas, no intervienen en reacciones de oscurecimiento no enzimático tipo Maillard.

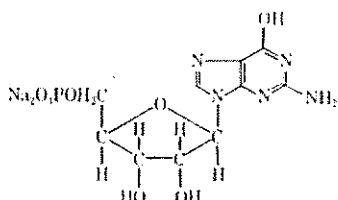
Su poder edulcorante varía pero puede alcanzar el mismo que el de la sacarosa (véase el cuadro 8.2); sin embargo, tienen el problema de que presentan un resabio amargo cuando se consumen en concentraciones elevadas. Su absorción en el tracto gastrointestinal es más lenta que la de la glucosa, por lo que su consumo no da como resultado un aumento inmediato de azúcares en la sangre; sin embargo, el sorbitol, por ejemplo, una vez absorbido se convierte en fructosa y se metaboliza como tal. En el caso del xilitol, se presenta una entalpía endotérmica mayor que la de la sacarosa, por lo que al disolverse en la boca produce la sensación de frescura; dado que su metabolismo no incrementa los azúcares, se ha empleado en alimentos para diabéticos.<sup>1</sup>

En relación con su toxicidad, sólo cuando se consumen de manera excesiva pueden ocasionar efectos de laxante y diurético; por ejemplo, la dosis letal media para el xilitol es de 25.7 g/kg en forma oral para el ratón. Por tener características de hidrato de carbono, finalmente se puede metabolizar como tal (aunque más lentamente que los azúcares) y producir un número semejante de calorías.

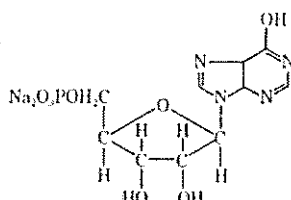


## 9.6 POTENCIADORES DEL SABOR

Estos compuestos, también llamados exaltadores o realzadores del sabor, intensifican y enriquecen el sabor deseado en un alimento y eliminan el indeseado, en concentraciones tan bajas que por sí solos no contribuyen al sabor global del producto; es decir, una característica de ellos es que no tienen un sabor propio y por lo tanto no ejercen ninguna influencia directa en el del alimento. Entre los más conocidos está el glutamato monosódico y los nucleótidos de la guanosina (guanilato disódico) y de la inosina (inosinato disódico) que intensifican principalmente los sabores salados, y el maltol y el etil maltol que hacen lo mismo en el caso de los sabores dulces. Sin embargo, existen otros menos empleados, y que incluso están prohibidos en ciertos países, como es el caso del ácido ciclámico, el dioctil-sulfosuccinato sódico y la *N,N'*-di-*o*-toliletilendiamina; otros se han desarrollado específicamente para realzar sabores como los de vainilla, café, etcétera.



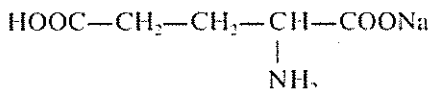
guanilato sódico



inosinato sódico

El maltol y su derivado, el etil-maltol, se usan para reducir la cantidad de sacarosa empleada en bebidas, ya que añadidos en pequeñas cantidades (< 75 ppm) sustituyen hasta 15% del disacárido en la formulación; el maltol es menos soluble en agua (1 g/82 ml) que el derivado etílico (1 g/55 ml), y este segundo, a su vez, es seis veces más potente que el primero.

El glutamato monosódico es un sólido insípido o con ligero sabor dulce-salado, muy soluble en agua y en soluciones ácidas e insoluble en etanol; una disolución acuosa al 5% produce un pH de 6.7 a 7.2. Es ampliamente utilizado ya que realza los sabores de las carnes, las sopas, los aderezos, los pescados, las salsas, los condimentos y muchos otros productos; la concentración que se emplea es muy variada, pero puede ir desde 1 ppm hasta 4 000 ppm, como ocurre en ciertos condimentos. No se conoce exactamente la razón por la cual intensifica los sabores, pero existen algunas teorías al respecto para explicar el mecanismo de su acción: una de ellas es que incrementa la sensibilidad de las células gustativas de la lengua; otra, que favorece la salivación por lo que produce una mejor disolución de los componentes del alimento y una percepción global mayor, y otra más que es que suprime los sabores indeseables.



glutamato monosódico

La dosis letal media del glutamato monosódico en forma oral para las ratas es de 19.9 g/kg; no hay evidencia de que sea un compuesto tóxico, pero se han presentado casos de personas que sufren palpitaciones y dolores musculares y de cabeza después de un

consumo excesivo, cuadro clínico que se conoce como síndrome del restaurante chino; éste se observa en gente que ingiere comida fuertemente condimentada con el glutamato monosódico, como ocurre con la de origen chino o japonés.

Por su parte, los nucleótidos están integrados químicamente por una purina, que es una base nitrogenada, el azúcar ribosa de cinco átomos de carbono y el grupo fosfato. Tanto el guanilato disódico como el inosinato disódico son solubles en agua y se pueden obtener por una degradación química o enzimática de los ácidos nucleicos, o por diversos procesos de fermentación. Como potenciadores son más efectivos que el glutamato monosódico, por lo que normalmente se emplean en una concentración mucho menor para el mismo tipo de alimento (generalmente sólo 10% de la que se utiliza para el glutamato monosódico). En relación con su toxicidad, solamente el consumo excesivo trae problemas de salud, ya que durante su metabolismo se genera ácido úrico en las articulaciones, lo que da como resultado la enfermedad llamada gota.

Se sabe que la estabilidad térmica del glutamato monosódico es mayor que la de los nucleótidos; esto se ha comprobado sobre todo en alimentos enlatados que se someten a esterilización, durante la cual tanto el guanilato como el inosinato se degradan: como primer paso se observa la hidrólisis del grupo fosfato y la formación de los correspondientes nucleótidos, inosina y guanosina, para después seguir otra hidrólisis hasta llegar a la hipoxantina y la guanina, como se observa en la figura 9.1; la pérdida de estos potenciadores llega a ser hasta de 50% o más,<sup>30</sup> dependiendo de las condiciones del tratamiento térmico.

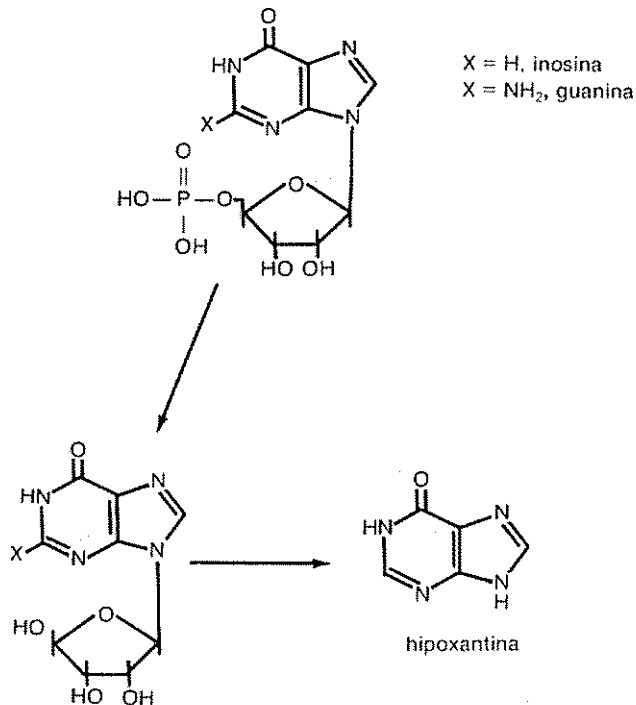
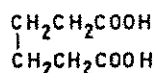


Figura 9.1 Hidrólisis de los nucleótidos.<sup>30</sup>

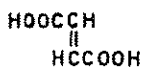
## 9.7 ÁCIDOS

Los ácidos, también llamados acidulantes, cumplen un gran número de funciones cuando se añaden a los alimentos, entre las que destacan las siguientes, algunas de las cuales están relacionadas con la reducción del pH: amortiguador de pH; conservador, pues evita el crecimiento microbiano; saborizante, porque produce o intensifica ciertas notas deseadas; promotor de las reacciones de curado de los derivados cárnicos; sinergista en la actividad de los antioxidantes; modificador de la viscosidad de algunos productos; coagulante de la leche; inhibidor de las reacciones de oscurecimiento; agente hidrolizante de la sacarosa y del almidón para fabricar jarabe invertido y dextrinas, respectivamente; promotor, junto con la sacarosa, de la gelificación de las pectinas, etcétera.<sup>20</sup>

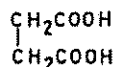
En esta categoría de aditivos se encuentran varios compuestos, entre los que destacan ácidos orgánicos como acético, adipico, benzoico, cítrico, fumárico, láctico, málico, propiónico, sórbico, succínico y tartárico; el fosfórico es el ácido inorgánico más común, pero también se utiliza el clorhídrico, sobre todo para producir reacciones de hidrólisis. Además de estas sustancias, existen muchas otras, pero con características de sales ácidas (algunos fosfatos y el tartrato ácido de potasio), que cumplen funciones semejantes a las descritas más arriba.



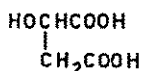
ác. adipico



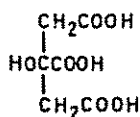
ác. fumárico



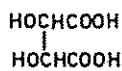
ác. succínico



ác. málico



ác. cítrico



ác. tartárico

Muchos de los ácidos se encuentran de manera natural en diversos alimentos de origen vegetal, como parte del metabolismo de estos tejidos y contribuyen a la acidez y al sabor típico. Por ejemplo, las manzanas, los plátanos, las peras, las papas y las zanahorias contienen una alta proporción de ácido málico, mientras que el tartárico se localiza en aguacates, uvas y toronjas y el ácido cítrico está presente prácticamente en todos los vegetales indicados en el cuadro 9.4.

En relación con su empleo como aditivos, las actividades de los ácidos benzoico, propiónico y sórbico ya fue discutida en este mismo capítulo en la sección de conservadores; otros, principalmente el cítrico, tienen propiedades de secuestradores y ayudan la acción de los antioxidantes. La mayoría de estos ácidos son solubles en agua con excepción del fumárico que prácticamente es insoluble (Fig. 9.2). La selección de un ácido está determinada por varios factores, como es la solubilidad, la compatibilidad con los otros constituyentes de los alimentos, el costo, etc.; no todos ellos llevan ni cumplen las funciones ya indicadas con los mismos resultados.

La principal forma comercial del ácido acético es como vinagre, en donde se encuentra en una concentración de 4%; puro tiene un olor fuerte irritante y un gusto ácido; la dosis

CUADRO 9.4 Ácidos más comunes en frutas y verduras

	Ácidos*
<b>Frutas</b>	
Manzana	Málico, quínico, $\alpha$ -cetoglutárico, oxalacético, cítrico, pirúvico, fumárico, láctico y succínico
Albaricoque	Málico y cítrico
Aguacate	Tartárico
Plátano	Málico, cítrico, tartárico, acético y fórmico
Higo	Cítrico, málico y acético
Toronja	Cítrico, tartárico, málico y oxálico
Uva	Málico, tartárico, cítrico y oxálico
Limón	Cítrico, málico, tartárico y oxálico
Lima	Cítrico, málico, tartárico y oxálico
Cáscara de naranja	Málico, cítrico y oxálico
Naranja	Cítrico, málico y oxálico
Durazno	Málico y cítrico
Pera	Málico, cítrico, tartárico y oxálico
Piña	Cítrico y málico
Membrillo	Málico
Fresa	Cítrico, málico, succínico y glicérico
<b>Verduras</b>	
Brócoli	Málico, cítrico, oxálico y succínico
Zanahoria	Málico, cítrico, isocítrico, succínico y fumárico
Chícharo	Málico
Papa	Málico, cítrico, oxálico y fosfórico
Tomate	Cítrico, málico, oxálico, succínico, tartárico y fosfórico

\* Se enumeran en orden de importancia.

letal media es de 3.5 g/kg de manera oral para las ratas. El ácido adípico tiene un poder acidificante semejante al del ácido cítrico, a veces se utiliza como amortiguador de pH en un intervalo de 2.3 a 3.0, y por no ser higroscópico, se prefiere al ácido tartárico en polvos para hornear. Por su parte, el ácido cítrico se presenta en forma de cristales que llegan a eflorescer en presencia de aire seco, es muy soluble en agua y se emplea como secuestrador de metales en mezclas con antioxidantes, para acelerar el curado de los derivados cárnicos y también como saborizante. El ácido fumárico es el isómero *trans* del ácido málico y no se solubiliza en agua como los otros ácidos. Finalmente, el ácido málico es muy hidrosoluble (Fig. 9.2), y al igual que el succínico y el tartárico, se usa como secuestrador y saborizante.

Todos estos compuestos tienen un sabor ácido, aunque de diferente intensidad, y además provocan paralelamente diversas percepciones sensoriales; el grado de acidez que desarrollan depende del sistema en el que se encuentran; por ejemplo, no es la misma si se trata de una bebida gaseosa o de un jugo de frutas. Algunos tienen la característica de intensificar el sabor de otras sustancias, incluyendo los saborizantes sintéticos, como ocurre principalmente en las bebidas a base de frutas; en este caso, el ácido málico tiene la peculiaridad de retardar la velocidad de evaporación y de retener los compuestos volátiles, aumentando así el tiempo de conservación de las propiedades sensoriales del producto.

Los ácidos no son propiamente antioxidantes, y sin embargo ejercen un efecto sinergista cuando se emplean con aditivos como el butil-hidroxianisol o el butil-hidroxitolueno; en este caso, su acción está en estrecha relación con su capacidad de secuestrar los metales como el hierro y el cobre, que son iniciadores de la oxidación, y con el hecho de que

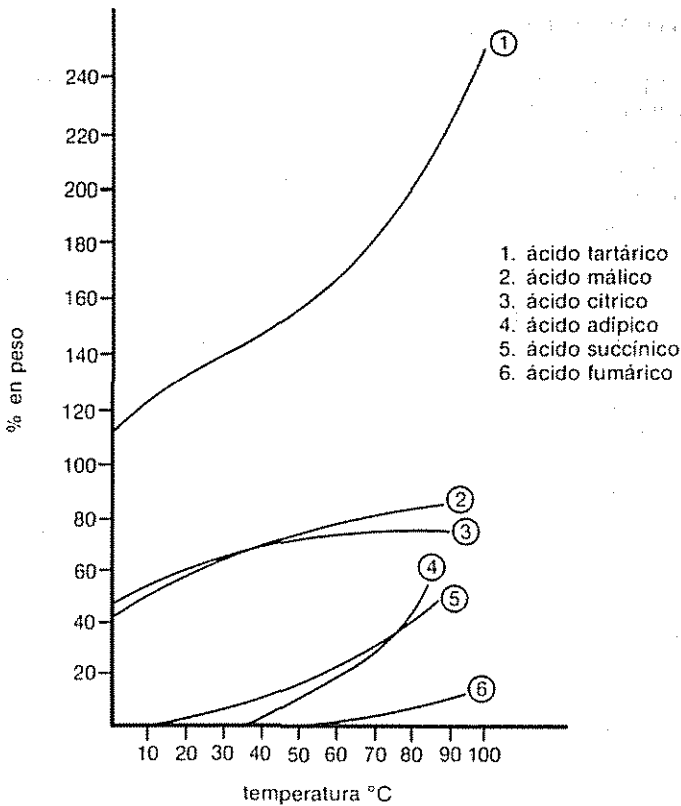
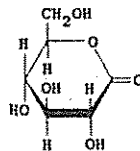


Figura 9.2 Solubilidad en agua de varios ácidos orgánicos.<sup>20</sup>

afectan el sistema de oxidorreducción, favoreciendo el equilibrio redox hacia la forma reducida del antioxidante.

Además de los ácidos mencionados, existen varios compuestos que aunque no contienen en su molécula el grupo carboxílico, funcionan con las propiedades de los ácidos; entre éstos destacan los fosfatos y los tartratos ácidos, así como la  $\delta$ -gluconolactona; esta última ha tenido muchas aplicaciones en los últimos años porque su descomposición lenta genera ácido glucónico; esto ha hecho que se utilice tanto en las sales de curación, ya que selecciona la microflora, como en los polvos para hornear y como secuestrador.



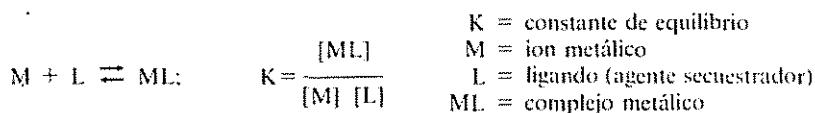
gluconolactona

## 9.8 SECUESTRADORES O QUELANTES

Un quelato se puede definir como el compuesto de coordinación en el que un átomo, generalmente un metal, está unido mediante enlaces de coordinación a dos o más átomos de una o más moléculas o iones, llamados quelantes o secuestradores. Tienen la peculiaridad de que el metal que contiene no desarrolla funciones (vg. catalíticas) como lo podría hacer si estuviera libre (no quelado).

Los quelatos se encuentran comúnmente en la naturaleza y forman parte de la estructura de diversos sistemas bioquímicos de muchos alimentos; por ejemplo, el magnesio está en la clorófila, el hierro se une a la molécula de porfirina en la mioglobina y la hemoglobina, el cobalto es parte constitutiva de la cobalamina, y varios metales como el cinc, el cobre y el magnesio funcionan como coenzimas de muchos sistemas enzimáticos; todos estos casos son quelatos.

La formación del complejo metal-secuestrador se efectúa cuando se satisfacen fundamentalmente dos condiciones: *a*) el ligando o secuestrador debe tener el sitio estérico y la configuración electrónica adecuados para el metal de que se trate, y *b*) el medio ambiente que rodea la reacción, pH, fuerza iónica, solubilidad, etc., deben favorecer la integración del complejo.

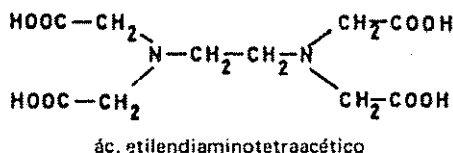
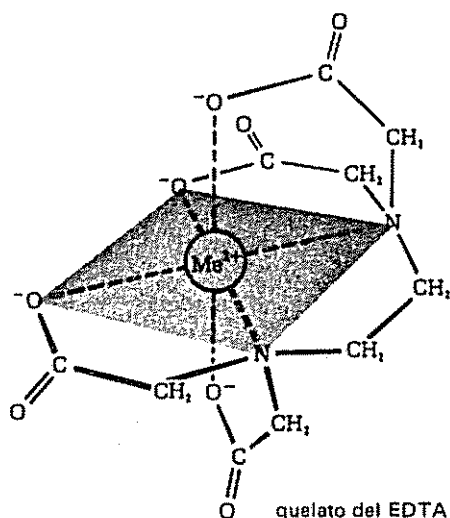


La K es específica para cada secuestrador con respecto a los diferentes metales; cuanto mayor sea, mayor será la cantidad del complejo que se produzca, y menor la concentración del metal en solución que quede.<sup>19</sup>

Estos compuestos se usan en la industria con la finalidad de eliminar los iones que más daño pueden causar a los alimentos, principalmente hierro y cobre, y también en ocasiones en que se desea evitar el calcio y algún otro catión divalente. Entre los más comunes están los ácidos tartárico, málico, oxálico, succínico y fosfórico, los gluconatos, los hexametáfosfatos, los fosfatos, los tartratos, los tripolifosfatos, el etilendiamintetracetato de sodio (EDTA) y otros; estos compuestos tienen la peculiaridad de que su molécula contiene un par de electrones sin compartir (vg. del hidroxilo, del carbonilo o del carboxilo) capaz de establecer complejos con los iones metálicos.

El uso de estos compuestos es muy abundante en las mezclas de antioxidante que se emplean para proteger los lípidos insaturados; los secuestradores no son propiamente antioxidantes como fueron definidos en el capítulo 4, pero evitan la acción de los iones cobre y hierro que son los catalizadores más importantes de las reacciones de oxidación. La combinación antioxidante-secuestrador se emplea porque presenta un efecto sinérgico en el control oxidativo. Estas mismas mezclas se usan para la conservación de vitaminas (como la A), de pigmentos (como los carotenoides) y de otros compuestos con dobles ligaduras.

En el enlatado de vegetales se pueden llevar a cabo reacciones químicas que reducen la calidad global del alimento y que son inducidas por la presencia de algunos metales que pueden provenir del agua empleada, del desprendimiento metálico de la propia lata, o del mismo alimento que los libera en el proceso de escaldado. Estas reacciones se evitan añadiendo secuestradores como el EDTA o algún otro, antes de efectuar el proceso de escaldado.



Por otra parte, algunas de las transformaciones de oscurecimiento enzimático, como las que se llevan a cabo en la papa, se pueden controlar con la adición de una mezcla de ácido cítrico y EDTA, o con pirofosfatos y EDTA; esto se debe a que las enzimas que efectúan estos cambios requieren de cobre para su actividad, mismo que queda nulificado con los secuestradores.

Muchos derivados marinos tienen concentraciones tan altas de magnesio que pueden dar lugar a la formación de cristales de fosfato de amonio y magnesio durante el almacenamiento; como la apariencia de dichos cristales es indeseable en estos productos, se les añade mezclas de polifosfatos y EDTA para secuestrar el magnesio y evitar su cristalización.

Los ácidos fosfórico y cítrico que se emplean en las bebidas refrescantes también cumplen la función de secuestrar los metales que pueden provocar la oxidación de los terpenos responsables del aroma de estos productos.

El abuso en el empleo de los secuestradores, especialmente el EDTA, puede traer problemas de nutrición ya que también elimina iones indispensables para el buen funcionamiento del organismo humano; es decir, pueden reducir la disponibilidad biológica de los metales que contienen los alimentos.

## 9.9. EDULCORANTES

Tanto la naturaleza como el hombre producen diversos alimentos que son aceptados por su sabor dulce: esta percepción sensorial se lleva a cabo gracias a un gran número de compuestos químicos, muchos de ellos sintetizados en el laboratorio, que dan esas propiedades sensoriales tan agradables para la mayoría de los individuos. A los agentes que producen esta sensación se les designa con el nombre de edulcorantes y en términos muy genéricos se pueden dividir en naturales y sintéticos.<sup>23</sup>

Entre los primeros están: *a)* mono y oligosacáridos (glucosa, fructosa, sacarosa, lactosa, miel de abeja, azúcar invertido y jarabes de maíz); *b)* glucósidos (filodulcina, esteviósido, osladina, glicirricina y los del fruto lo-han); *c)* alcoholes polihídricos (sorbitol y xilitol); y *d)* proteínas (miralina o miraculina, monelina y taumatina).

Por su parte, los sintéticos están constituidos por acesulfame K, aspartamo, L-azúcares, ciclamatos, dihidrochalconas, dulcina y sacarina. Éstos no son los únicos compuestos que provocan la sensación de dulzura; de hecho, existen muchos otros que no están considerados aquí.

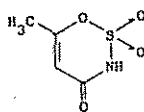
El poder edulcorante, es decir, la capacidad de una sustancia para causar dicha sensación, se mide subjetivamente tomando como base de comparación la sacarosa, a la que se le da un valor arbitrario de 1 o de 100. Es decir, si un compuesto tiene un poder de 2 (1 para la sacarosa), indica que es 100% más dulce que el disacárido; el cuadro 8.2 muestra, en orden ascendente, los valores relativos de muchas sustancias; en este caso a la sacarosa se le ha dado el valor 1.

La sustitución de la sacarosa por los edulcorantes sintéticos no siempre es sencilla, ya que este azúcar no sólo desempeña un papel como saborizante, sino que, en muchos casos, también actúa como conservador y para conferir al producto una textura y una consistencia adecuadas; esto se observa en las mermeladas y en alimentos semejantes en los que el alto contenido de sacarosa reduce la actividad acuosa a  $< 0.8$  para evitar hongos y levaduras; además, las pectinas de alto metoxilo gelifican en presencia de este hidrato de carbono. Sin embargo, si se combinan adecuadamente los materiales, se puede lograr la sustitución.

Los edulcorantes naturales se estudian con más detalle en los capítulos de hidratos de carbono y de proteínas; de los sintéticos se anotan las siguientes consideraciones.

En general, no son metabolizados; por consiguiente, no producen las calorías que generan los tradicionales hidratos de carbono; además, debido a que son mucho más dulces, se usan en menor cantidad y ésta, a su vez, está limitada por las legislaciones de cada país.

El *acesulfame K* es el derivado potásico (K) de los ácidos acetoacético (ACESulfame) y sulfámico (aceSULFAME), tiene una estructura química que en algunos aspectos semeja a la de la sacarina y un poder edulcorante de 130 a 200 veces el de la sacarosa; es estable a las temperaturas elevadas y mantiene sus propiedades sensoriales en un intervalo amplio de pH. Actualmente algunos países europeos lo están empleando principalmente en bebidas y en lácteos porque no deja resabio desagradable. Tiene un efecto sinérgico con la fructosa, hecho que se puede aprovechar para reducir la cantidad de sacarosa en algunos productos.<sup>47</sup>

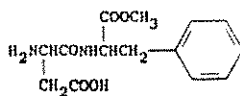


acesulfame

El *aspartamo* es el éster metílico del dipéptido L-aspartil-L-fenilalanina y, consecuentemente, se metaboliza como cualquier otro péptido, generando dos aminoácidos. En solución se descompone y pierde su dulzor, a través de una reacción de primer orden, en la que influyen en gran medida el pH y la temperatura; es más estable en un pH de 2.5 a 5.0 y a bajas temperaturas;<sup>34</sup> su degradación se lleva a cabo por la hidrólisis del enlace éster metílico, por la ruptura de la unión peptídica, o por un reacomodo intramolecular que da origen a la dicetopiperidina.<sup>24</sup> Además, por su carácter protéinico, cuando se calienta en presencia de azúcares reductores, está sujeto a reacciones de Maillard; esta transformación tiene una energía de activación de 22.0 kcal/mol y un valor de  $Q_{10} = 2.4$  en un sistema modelo con una actividad acuosa de 0.8.<sup>44</sup>



Es de 100 a 200 veces más dulce que la sacarosa y aparentemente no tiene un resabio amargo como otros edulcorantes. Su empleo se ha difundido mucho en la última década, sobre todo en la industria de las bebidas refrescantes bajas en calorías.

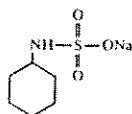


aspartamo

El problema que presenta su consumo es que algunas personas a las que se les llama fenilcetonúricos son intolerantes a concentraciones elevadas de fenilalanina porque tienen una deficiencia de la enzima hidroxilasa de la fenilalanina del hígado que convierte este aminoácido en tirosina; la acumulación de la fenilalanina o de sus derivados en la sangre provoca una mielinización deficiente del cerebro y, en consecuencia, un retraso mental. Sin embargo, la ocurrencia de esta enfermedad en la población es muy baja.

En relación con los *L-azúcares* todavía queda mucho por investigar, pero se considera que pueden llegar a tener un uso importante en el futuro. En la naturaleza los monosacáridos son de la serie D; se ha comprobado que algunos de la L tienen un poder edulcorante semejante al de los primeros, pero con la gran ventaja de que no producen calorías porque no son metabolizados. Aún no tienen una aplicación comercial y se siguen estudiando.

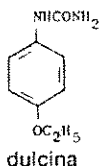
Los *ciclamatos* se producen por la sulfonación de la ciclohexilamina, y son de los primeros edulcorantes sintéticos que se emplearon en la industria alimentaria; sin embargo, en la década de los setenta muchos países prohibieron su empleo porque encontraron que su hidrólisis genera la ciclohexilamina, que se elimina en la orina, a la cual se le han atribuido las alteraciones cromosómicas y carcinomas de las vejigas en los animales de laboratorio.



ciclamato de sodio

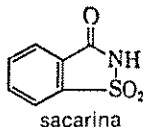
Tienen un poder edulcorante hasta de 80 veces el de la sacarosa, con la ventaja de que no deja el resabio amargo que produce la sacarina. Comercialmente existen las sales de sodio y de calcio; la segunda se presenta en forma de cristales solubles en agua (1 g/4 ml), resistentes a las temperaturas elevadas, con una dosis letal media de 15 a 16 g/kg en forma oral para las ratas.

La *dulcina* corresponde químicamente a la *p*-etoxifenilurea o *p*-fenetolcarbamida; muchos países han prohibido su uso como edulcorante porque su hidrólisis genera *p*-aminofenol, agente que se ha comprobado es tóxico para el hombre. Tiene un poder edulcorante de 250 el de la sacarosa, es soluble en agua caliente e insoluble en lípidos, presenta una dosis letal media de 1 g/kg en forma oral para las ratas.



dulcina

La *sacarina*, que es uno de los edulcorantes más empleados, se obtiene a partir de la *o*-toluensulfonamida; tiene un dulzor de 300 a 400 veces el de la sacarosa, con el inconveniente de que provoca un resabio amargo al consumirla. Comercialmente se encuentra tanto en la forma sódica como en la cálcica, ambas muy solubles en agua (1 g/1.5 ml); en relación con su toxicidad, se ha encontrado que produce cáncer en animales de laboratorio alimentados con megadosis, que generalmente nunca se encuentran en la dieta humana. Por esta razón, algunos países tienen regulaciones estrictas para su consumo.



Además de todos los compuestos señalados, existen otros que también se usan como edulcorantes, entre los que destacan varios polialcoholes, tales como el sorbitol, el manitol y el xilitol; ya mencionados en la sección de alcoholes polihídricos o polioles, en este mismo capítulo. De estos tres el primero es el que más se emplea; tiene un poder edulcorante de 0.5 a 0.7 veces el de la sacarosa y el mismo valor calórico que cualquier otro hidrato de carbono metabolizable; se usa principalmente en chocolates y otros productos de la industria confitera.

El manitol es aproximadamente 0.7 veces tan dulce como la sacarosa, no es higroscópico y por eso se ha empleado en diversos alimentos en polvo; al igual que los otros polialcoholes, éste tampoco propicia la caries dental y por eso se ha sugerido para las gomas de mascar. El xilitol es el polialcohol más dulce ya que semeja el poder edulcorante de la sacarosa.

Por otra parte, en los últimos años se han encontrado y sintetizado diversas sustancias que tienen un gran potencial como edulcorante, pero que por razones de costo, de toxicidad o del tiempo tan largo que se requiere para su aprobación legal, no se usan en nivel comercial. Entre las sustancias edulcorantes encontradas en la naturaleza destacan los glucósidos glicirricina, esteviósido y osladina, ya descritos en el capítulo de hidratos de carbono, y las proteínas monelina, taumatina y miralina o miraculina, revisadas en su capítulo correspondiente.

Otra sustancia que se ha sintetizado en el laboratorio pero que no ha tenido todavía un uso industrial, es la dihidrochalcona de la neohesperidina que se obtiene de las naranjas; es aproximadamente 1 500 veces más dulce que la sacarosa, estable, soluble en agua y en etanol y muy adecuada para emplearse en productos secos; en el capítulo de pigmentos, en la sección de flavonoides, se dan más detalles sobre este compuesto.

Además de los anteriores, existen otros compuestos que se han sintetizado a partir de la sacarosa y que son mucho más dulces que el disacárido; entre éstos destacan algunos derivados clorados y la tricloro-galactosacarosa que llega a tener un poder edulcorante de 2 000 el de la sacarosa; debido a que aún no se conoce la inocuidad de este compuesto, todavía no está aprobado su uso comercial.

## 9.10 POLVOS PARA HORNEAR

Estos productos, también llamados "leudantes químicos o levaduras químicas", son mezclas de distintos compuestos que tienen la propiedad de generar anhídrido carbónico cuando se ponen en agua; por esta razón, se emplean en la panificación cuando no se lleva a cabo la fermentación panaria tradicional con levaduras. El gas así generado ejerce una presión en el interior de la red tridimensional de las proteínas y de los hidratos de carbono

del gluten, lo que hace que el pan se expanda y se esponje. En las burbujas así formadas es donde propiamente se inicia dicha expansión, que va en aumento a medida que el gas se calienta y se incrementa la presión de vapor del agua propia de la masa; para obtener una textura adecuada, es muy importante que estas burbujas sean muy abundantes, pequeñas y que estén distribuidas homogéneamente.

Los polvos para hornear están constituidos por el bicarbonato de sodio y un ácido o una sal ácida. El bicarbonato de amonio no se emplea mucho, pues en presencia de agua genera amoniaco que llega a permanecer en el pan; sólo se utiliza en galletas o en masas con muy bajo contenido de humedad. El bicarbonato de sodio es barato, muy disponible y cumple bien con su función pues se descompone en agua y  $\text{CO}_2$  en presencia de ácidos.

CUADRO 9.5 Formulaciones de polvos para hornear<sup>12</sup>

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Bicarbonato de sodio	28.0	28.0	30.0	30.0	30.0	27.0	30.0	30.0	30.0
Fosfato monocálcico monohidratado	35.0		8.7	12.0	5.0		5.0		5.0
Fosfato monocálcico anhidro		34.0							
Almidón de maíz	37.0	38.0	26.6	37.0	19.0	20.0	24.5	26.0	27.0
Sulfato sódico-alumínico			21.0	21.0	26.0				
Pirofosfato ácido de sodio							38.0	44.0	38.0
Sulfato de calcio			13.7						
Carbonato de calcio					20.0				
Cremor tártaro (tartrato ácido de potasio)						47.0			
Ácido tartárico						6.0			
Lactato de calcio							2.5		

Por otra parte, entre los ácidos o las sales ácidas más comunes, destacan el ácido tartárico, el tartrato ácido de potasio (bitartrato o cremor tartaro), el sulfato sódico-alumínico, el ortofosfato monocálcico, el pirofosfato ácido de sodio y la glucono-delta lactona; esta última no es propiamente un ácido, pero su lenta descomposición genera ácido gluconico, que es el que actúa como agente activo.

En el cuadro 9.5 se muestran algunas formulaciones típicas de polvos para hornear; se observa que contienen una proporción alta de almidón que sólo sirve de base para la formulación; cada ácido o sal ácida tiene una capacidad para neutralizar el bicarbonato, y esto se tiene que tomar en cuenta cuando se prepara un producto de esta naturaleza. En el cuadro 9.6 se indican algunas de las sales ácidas, así como la velocidad con la que

CUADRO 9.6 Ácidos usados en los polvos para hornear<sup>29</sup>

		Velocidad de reacción	Partes requeridas para neutralizar una de bicarbonato
Ortofosfato monocálcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rápida	1.25
Tartrato ácido de potasio	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	media	2.25
Pirofosfato ácido de sodio	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	media	1.33
Fosfato ácido sódico-alumínico	$\text{NaH}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	baja	1.00
Glucono delta lactona	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	baja	2.12
Ácido adípico	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	baja	0.87

reaccionan con el bicarbonato y la cantidad necesaria para neutralizar una parte de dicho bicarbonato.

Cada formulación comercial produce distintos volúmenes de gas con diferente velocidad, de tal suerte que hay polvos para hornear para cada necesidad de la industria de la panificación. En general, se prefieren mezclas que liberen el anhídrido carbónico durante el horneado y no cuando se efectúa el mezclado de todos los ingredientes.

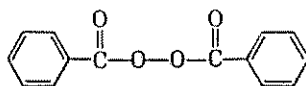
## 9.11. MEJORADORES DEL PAN

En esta categoría de aditivos se incluyen varios grupos de compuestos cuya función es facilitar el proceso de panificación en sus distintas etapas. Por su importancia, destacan los llamados maduradores del gluten, los blanqueadores de la harina, las sales que sirven de nutrimento a las levaduras y los emulsionantes;<sup>29</sup> estos últimos ya fueron revisados en su correspondiente sección en este mismo capítulo.

Como se explicó en el capítulo 3, las proteínas del trigo desempeñan un papel muy importante en la fabricación del pan y sus derivados; estos polímeros son los que hacen que se establezca la estructura tridimensional mediante enlaces disulfuro (-S-S-), que es básica para que la masa esponje e incremente su volumen por la presión del anhídrido carbónico proveniente de las levaduras o de los polvos para hornear. Sin embargo, no todos los trigos presentan las mismas propiedades físicas y químicas y, por consiguiente, pueden variar las características de la masa que producen.

Los compuestos llamados maduradores del gluten actúan por oxidación de los grupos sulfhidrilo (-SH) de la cisteína, y generan disulfuros, tanto inter como intramoleculares; entre los más importantes están el persulfato de amonio; el bromato de potasio,  $\text{KBrO}_3$ ; el yodato de potasio,  $\text{KIO}_3$ ; el yodato de calcio,  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ , y la azodicarbonamida,  $\text{NH}_2\text{-CO-N=N-CO-NH}_2$ . Se emplean en una concentración que depende del tipo de trigo, pero que generalmente varía entre 10 y 150 ppm. El establecimiento de los disulfuros hace que la masa tenga mejores propiedades viscoelásticas y facilita el proceso de fabricación; sin embargo, una excesiva oxidación da origen a panes de mala calidad y de escaso volumen. La acción de estos aditivos puede iniciarse ya sea cuando la harina se mezcla con todos los ingredientes, o en la masa ya fermentada con su pH ácido que favorece la actividad de los oxidantes; las altas temperaturas de la estufa o del horno también aceleran esta transformación.

Por otra parte, a las harinas también se les añade otros compuestos que sirven para decolorar la harina y volverla más blanca; a éstos se les llama blanqueadores y son también agentes oxidantes que mediante un mecanismo de hidroperóxidos destruyen los pigmentos carotenoides insaturados responsables del color amarillo. Entre los más conocidos están el peróxido de benzoilo y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), además del dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) y el cloruro de nitrosilo ( $\text{NOCl}$ ); generalmente se utilizan en una concentración que varía entre 10 y 70 ppm.



peróxido de benzoilo

En contacto con el agua, el peróxido de benzoilo se convierte en ácido benzoico y oxígeno; éste es realmente el agente activo que actúa como oxidante de los pigmentos y los transforma en compuestos incoloros. En estado seco, este peróxido es muy reactivo y

puede explotar espontáneamente, por lo que se deben tomar precauciones en su manejo; ésta es la razón por la que las formulaciones comerciales generalmente contienen una buena proporción de almidón. Su acción es lenta, puede tomar más de 30 horas, tiempo que necesita estar en reposo la harina.

También se emplea el dióxido de nitrógeno ya que en presencia de agua se convierte en ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) y oxígeno, que cumple las funciones de oxidante como en el caso anterior.

Algunos de los blanqueadores no sólo actúan oxidando los carotenoides, sino que también modifican las proteínas del gluten; en esta categoría están algunos compuestos como el tricloruro de nitrógeno ( $\text{NCl}_3$ ), el cloro y el dióxido de cloro. Sin embargo, hay países que prohíben el uso de algunos de ellos por considerarlos dañinos para la salud.

Finalmente, existen muchas sales que se utilizan como nutrimentos para las levaduras, de tal forma que se acelera su crecimiento y reproducción y llevan a cabo la fermentación en menos tiempo; entre las más importantes se encuentran diversas sales de calcio y de amonio, tales como cloruros, sulfatos y fosfatos.

## 9.12 ANTIAGLOMERANTES

Este grupo de aditivos tiene la función de evitar la adherencia o la aglomeración de las partículas de un producto seco en polvo, y así ayudar a que éstas fluyan fácilmente; por esta razón, a los antiaglomerantes también se les conoce como antiapelmazantes, auxiliares de flujo y lubricantes.

Existe un gran número de alimentos en polvo, por ejemplo, huevo, azúcar, sal, harinas, vegetales (ajo, cebolla, etc.), quesos, y otros, así como varias especias molidas y diversos aditivos, tales como sales de curación, saborizantes, colorantes, etc., que si no se manejan en forma inadecuada, tienden a crear aglomerados mediante la unión de muchas partículas pequeñas. Dicha aglomeración se puede dar ya sea porque el polvo se somete a una alta presión (por ejemplo, un mal almacenamiento de las bolsas en que se encuentra), por la liberación de un líquido propio, como grasa o agua, que sirve de agente ligante, o por la adsorción de la humedad del aire. Este último mecanismo es el más importante y el más común, y por esta razón, los polvos higroscópicos deben conservarse en empaques y embalajes adecuados, así como en lugares con una baja humedad atmosférica.

Cuando los alimentos secos se humedecen, se provoca una disolución de las sales y los azúcares superficiales alrededor de las partículas, lo que provoca la aglomeración de éstas; posteriormente, si llega a existir un aumento de temperatura o este producto apelmazado se almacena en una atmósfera de baja humedad, se induce la deshidratación y las sales y los azúcares se solidifican, y crean una unión más rígida entre las partículas aglomeradas. Además de que la apariencia y la fluidez de los alimentos en estas condiciones son malas, se presentan problemas para su manejo, envasado, etc., ya que la densidad aparente del sistema cambia.

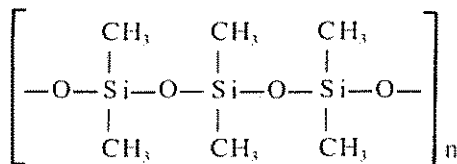
Por lo anterior, es importante utilizar los antiaglomerantes para evitar el apelmazamiento de los alimentos en polvo; en esta categoría destacan el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), el silicato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), el silicoaluminato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), el estearato de calcio ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Ca}$ ), el estearato de magnesio, el fosfato tricálcico [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] y la celulosa microcristalina; también se usa el ferrocianuro de potasio [ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ], pero éste es exclusivo para la sal de mesa. Estos productos tienen una densidad aparente que varía desde 0.05 hasta 0.60  $\text{g}/\text{cm}^3$ , un área específica de 60 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño de partícula de 3 a 100  $\mu$ . Generalmente se emplean en una concentración de 2%, que es suficiente para cubrir la superficie de los sólidos que se desea proteger.

Existen diversas teorías para explicar su funcionalidad. Por ejemplo, los estearatos de calcio y de magnesio lubrican ciertos polvos, de tal suerte que reducen la fricción entre las partículas y hace que éstas fluyan más fácilmente. El ferrocianuro de potasio actúa muy específicamente alterando la cristalografía del cloruro de sodio; si la sal se hidrata y después se seca, el tipo de cristal que se produce es tan frágil que se rompe de inmediato y no se crean aglomerados rígidos. El dióxido de silicio, que es uno de los antiaglomerantes más empleados, es un compuesto hidrófilo que actúa fundamentalmente como adsorbente de la humedad, de tal manera que evita que el agua llegue hasta el producto.

### 9.13 ANTIESPUMANANTES

Son aditivos que se añaden a los líquidos para evitar que éstos formen espumas durante su agitación, como ocurre con diversos jugos de frutas en donde la presencia de éstas causa problemas en la línea de producción. Los antiespumantes actúan produciendo un aumento de la tensión superficial, lo que hace que las espumas sean inestables y difíciles de crearse; entre los compuestos más conocidos están el dimetil-polisiloxano, los ácidos grasos láurico, oleico, esteárico y palmítico, los estearatos de aluminio y de amonio y la oxiestearina; esta última es un sólido graso constituido por una mezcla de glicéridos con ácidos grasos parcialmente oxidados, insoluble en agua pero soluble en disolventes orgánicos.

De todos, el dimetil-polisiloxano es el más común; pertenece a las siliconas y es un polímero cuyo monómero es el dimetil-siloxano,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ; es un líquido insoluble en agua, se usa en una concentración hasta de 100 ppm y debido a su estructura lineal y a su capacidad de repeler el agua, disminuye la resistencia de las burbujas y retarda la formación de nueva espuma durante varias horas.



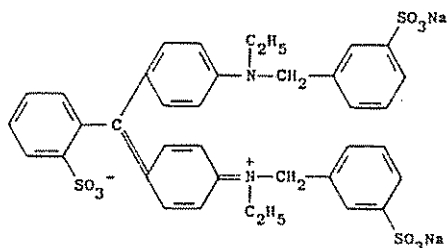
### 9.14 COLORANTES

El color de los alimentos es definitivamente muy importante para el consumidor, ya que, siendo el primer contacto que tiene con ellos, es determinante para que un comestible sea aceptado o rechazado. La homogeneidad del color de los productos durante todo el año es fundamental. El público desea encontrar siempre el alimento con los mismos colores; de otro modo, se descontrola y desconfía. Por estas razones, existen en el mercado diversos agentes químicos que sirven para colorear; básicamente los hay de dos tipos: los naturales y los sintéticos. Entre los primeros destacan los ya revisados en el capítulo 7, que incluye carotenoides, betalaina, clorofila y ácido carmínico, así como el caramelo, revisado en el capítulo de hidratos de carbono; todos éstos provienen de fuentes naturales.

Por otra parte, los sintéticos se obtienen mediante un proceso químico industrial y existe una gran cantidad de ellos; sin embargo, sólo algunos están aprobados en México, aunque se permitan en otros países. Esta situación es muy común con estos aditivos, ya que las legislaciones europeas, de Estados Unidos y de Japón, por mencionar sólo algunos países, no siempre están de acuerdo en relación con la toxicidad o inocuidad de cada uno de estos aditivos.

A continuación se ofrece una breve monografía de los principales colorantes sintéticos; en ella se incluyen los nombres químico y comercial, así como su clasificación de acuerdo con el *Color Index* (CI); este último número proviene de la Society of Dyers and Colourists, de Inglaterra, que se encarga de clasificar todas las sustancias que imparten un color. Igualmente se indica la clasificación de la oficina de Food and Drug Administration (FD&C) de Estados Unidos.

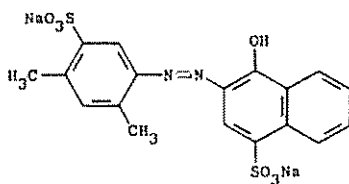
El azul número 1, llamado azul brillante (FD&C *Blue* No. 1), es un derivado del ácido trifenilmetano, clasificado como CI 42090; es un polvo púrpura-café, con brillo metálico. DL<sub>50</sub> subcutánea para el ratón 4.6 g/kg, es higroscópico y estable en ácidos y a la luz; tiene una máxima absorción a 630 nm, inestable con agentes reductores y anhídrido sulfuroso, muy soluble en agua (20 g en 100 ml) y etanol, insoluble en grasas.



azul núm. 1

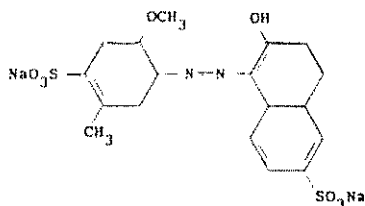
El rojo cítrico número 2 es el 1-(2,5-dimetoxifenilazo)-2-naftol, clasificado como CI 12156, y se presenta como cristales rojos de punto de fusión 156 °C, algo soluble en agua y en etanol; se usa principalmente para colorear algunos cítricos.

El rojo número 4 (FD&C No. 4) es la sal disódica del ácido 3-[(2,4-dimetil-5-sulfofenil)azo]-4-hidroxi-1-naftalensulfónico y está clasificado como CI 14700; comercialmente son cristales rojos. DL<sub>50</sub> oral para ratas > 2 g/kg, máxima absorción a 500 nm, soluble en agua (22 g/100 ml) y muy poco en etanol; algunos países prohíben su uso como colorante sintético.



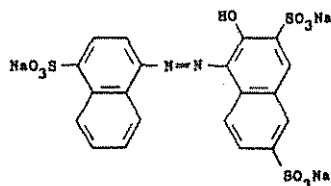
rojo núm. 4

El rojo número 40 se clasifica como CI 16035, es un polvo rojo oscuro, estable a pH ácidos, soluble en agua (22 g/100 ml) y en etanol al 50%.



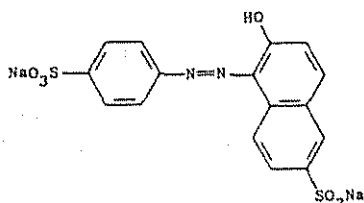
rojo núm. 40

Por su parte, el amaranto, también conocido como el rojo número 2, es la sal trisódica del ácido azonaftalensulfónico-2-naftol-3,6-disulfónico, clasificado como CI 16185: es un polvo rojo-café, de máxima absorción a 522.5 nm, soluble en agua (1 g/15 ml) y poco en etanol, sus soluciones son estables a la luz y su coloración se incrementa en presencia de hidróxido de sodio; algunos países prohíben su uso por considerarlo carcinógeno y teratogénico.



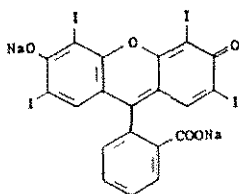
amaranto

El amarillo número 6 (FD&C Yellow No. 6) es la sal disódica del ácido 1-sulfofenilazo-2-naftol-6-sulfónico, clasificado como CI 15985: es un polvo naranja, inodoro, higroscópico, de máxima absorción 480 nm (en acetato de amonio),  $DL_{50}$  oral para ratas > 10 g/kg, muy soluble en agua (19 g/100 ml), estable en ácidos, sensible a los agentes reductores.



amarillo núm. 6

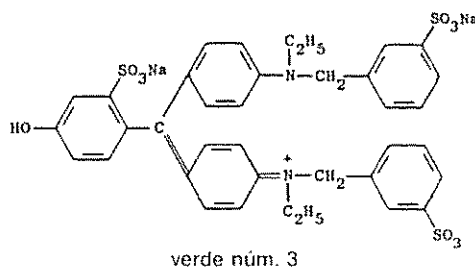
La eritrosina o rojo número 3 (FD&C No. 3) es la sal sódica o potásica de la tetrayodofluoresceína: es un polvo rojo-café,  $DL_{50}$  oral para ratas de 2.89 g/kg, máxima absorción a 524 nm y es inestable en presencia de ácidos, luz y cobre, pero resiste las altas temperaturas; es insoluble en grasas, pero soluble en agua (9 g/100 ml) y poco en etanol, se clasifica como CI 45430.



eritrosina

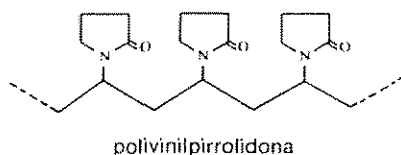
El verde número 3 (FD&C No. 3) está clasificado como CI 42053, es un polvo verde oscuro o gránulos con lustre metálico,  $DL_{50}$  oral para ratas 2 g/kg, de máxima absorción a 628 nm, estable en ácidos y soluble en agua (20 g/100 ml).





## 9.15 AGENTES CLARIFICANTES

En la manipulación y elaboración de productos líquidos, como cervezas, vinos y jugos de frutas y en la obtención de sacarosa, se llega a presentar una turbiedad que debe eliminarse, ya que de otra manera causa un aspecto desagradable; esta situación es provocada principalmente por diversos sólidos poliméricos en suspensión, tales como proteínas, pectinas y taninos-polifenoles, que no se pueden eliminar por los métodos tradicionales de filtración. Por esta razón, los agentes clarificantes desempeñan un papel muy importante; entre ellos destacan: *a)* enzimas, pécticas y proteolíticas; *b)* gelatina; *c)* ácido tánico; *d)* bentonita, que es una arcilla coloidal cuyo principal componente es la montmorillonita o silicato de aluminio hidratado, y *e)* polivinilpirrolidona, que es un homopolímero sintético de peso molecular que va de 10 000 a 700 000; se fabrica mediante la condensación de la vinilpirrolidona en presencia de agua y de amoníaco a altas temperaturas.



Como ya se discutió en el capítulo de hidratos de carbono y de enzimas, las pectinasas degradan las pectinas coloidales de los jugos de uva y de manzana y con esto llevan a cabo la clarificación; por otra parte, existen diversas enzimas proteolíticas de origen microbiano que se emplean para eliminar las proteínas de la cerveza, lo cual también se revisó en el capítulo de enzimas.

Los otros agentes clarificantes actúan y dan lugar a complejos inestables que precipitan; tal es el caso de las proteínas y los taninos que se unen por puentes de hidrógeno; por esta razón, cuando la turbiedad proviene de polifenoles o de taninos, se utiliza una proteína (vg. gelatina) como clarificante; por lo contrario, cuando la turbiedad es causada por una proteína, se pueden emplear los taninos como agentes clarificantes, aun cuando ésta no es una práctica muy recomendable.

La bentonita está constituida por pequeñas partículas, con una gran área específica por gramo, que en su exterior llevan una carga eléctrica negativa y que, consecuentemente, pueden interactuar electrostáticamente con los grupos positivos de las proteínas; esta asociación provoca una macromolécula que precipita por carecer de mecanismos de estabilidad. Cuando la bentonita elimina proteínas, también lo hace paralelamente con los taninos, ya que éstos, a su vez, son arrastrados por los polipéptidos.

Por su parte, la polivinilpirrolidona tiene una función semejante de acomplejante y

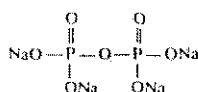
precipitante de las proteínas y de los taninos; su uso es común en las industrias de la cerveza y también en la del azúcar, como paso previo a la cristalización del disacárido.

## 9.16 FOSFATOS

De todas las sustancias que se usan como aditivos, los fosfatos son los más versátiles ya que cumplen con un gran número de funciones; por esta razón, se discuten aquí brevemente, por separado. Entre los fosfatos más empleados están los siguientes:<sup>12</sup>

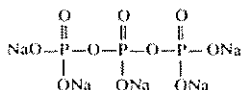
a) fosfatos simples, también llamados ortofosfatos, de fórmula general  $R_3PO_4$ , donde R representa un radical monovalente; dentro de esta categoría se encuentran los monofosfatos, los difosfatos y los trifosfatos;

b) pirofosfatos, que son dímeros de los fosfatos simples, de fórmula condensada  $R_4P_2O_7$ :



pirofosfato de sodio

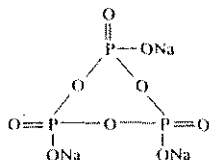
c) tripilifosfatos, trímeros lineales de los fosfatos simples, de fórmula condensada  $R_5P_3O_{10}$ :



tripilifosfato de sodio

d) polifosfatos, polímeros lineales de los fosfatos simples, de fórmula condensada  $(RPO_3)_n$ , donde n va desde 4 hasta 20; cuando n = 6, se refiere a los hexametáfosfatos ( $R_6P_6O_{24}$ ), y

e) metafosfatos, que son polímeros cíclicos entre los que destacan el trimetafosfato ( $R_3P_3O_7$ ) y el tetrafosfato ( $R_4P_4O_{12}$ ).



trimetafosfato de sodio

Dada su gran versatilidad, sus funciones son muy variadas, pero están basadas, en gran medida, en su capacidad de actuar como aniones muy reactivos; esto les permite interactuar con otros constituyentes de los alimentos que también contienen grupos ionizables, como son las proteínas, algunos polisacáridos, los metales, etc.; además, establecen puentes de hidrógeno y, por consiguiente, se hidratan y retienen una gran cantidad de agua.

En el cuadro 9.7 se muestran algunos de los fosfatos más importantes y el uso que se les da de acuerdo con la función que desarrollan en el alimento.

En los productos de la panificación se usa el fosfato sódico-alumínico y el fosfato monocalcico, solos o en combinación con algunos ácidos, en las formulaciones de polvos

CUADRO 9.7 Usos de los principales fosfatos

	Ácido fosfórico	Fosfato monoamónico	Fosfato monosódico	Fosfato monocalcico	Fosfato disódico	Fosfato dicálcico	Fosfato trisódico	Fosfato tricálcico	Fosfato sódico-alumínico	Metafosfato de sodio	Hexametáfosfato de sodio	Tripolifosfato de sodio	Pirfosfato ácido de sodio	Pirfosfato tetrasódico
Acidulante	X	X	X	X										
Amortiguador de pH			X		X		X					X		X
Coagulante	X									X			X	X
Dispersante											X	X	X	X
Emulsionante					X		X							X
Antiaglomerante								X						
Sales de panificación				X		X			X				X	
Suplemento nutricional				X		X		X						
Conservador	X											X		
Interacción con proteínas					X		X				X	X	X	X
Secuestrador											X	X	X	X

para hornear; en concentraciones de 0.25 a 0.50% de peso de la harina, el segundo reduce el pH y favorece la fermentación de las levaduras.

Por su parte, en los quesos, tanto el fosfato disódico como el fosfato tricálcico no sólo ayudan a mantener una textura más adecuada, sino que evitan que liberen grasa al fundirlos.

Tienen un amplio uso en la industria de cárnicos para retener agua en la carne cruda, cocida o en embutidos, y además para mejorar y estabilizar el color de los productos curados. Los fosfatos ácidos bajan el pH, aumentan la intensidad y la estabilidad del color de los embutidos, pero reducen la capacidad de retención de agua; por su parte, los alcalinos aumentan el pH, reducen la formación del color y su estabilidad, pero incrementan la retención de agua. En general, a medida que aumenta el pH de los derivados de la carne se reduce el color y aumenta su capacidad de hidratación (véase el cuadro 9.8). El hexametáfosfato de sodio, junto con el tripolifosfato son muy comunes en esta industria.<sup>22</sup>

No se conoce totalmente el mecanismo por el cual estos compuestos aumentan la retención de agua en las carnes; sin embargo, se piensa que puede ser porque evitan la interacción de las fracciones proteínicas de actina y miosina, lo que las hace más solubles y consecuentemente aumenta su hidratación. Estas modificaciones estructurales de las proteínas aumentan la hidratación del tejido muscular, ya que en lugar de interactuar unas con otras, ahora lo hacen con las moléculas de agua que las rodean; también se considera que los fosfatos ejercen un efecto secuestrador sobre los iones calcio presentes en la carne y que son necesarios para que exista una unión de la actina con la miosina. Por

CUADRO 9.8. Desarrollo de color y capacidad de retención de agua de diferentes fosfatos usados en embutidos<sup>31</sup>

Fosfato añadido a la carne al 0.5%	pH	Formación de color	Estabilidad del color	Capacidad de retención de agua
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5.95	Aumenta	Aumenta	Reduce
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	6.00	Aumenta	Aumenta	Reduce
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	6.04	Aumenta	Aumenta	Reduce
Control (no fosfato)	6.06			
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{11}$	6.25	Reduce	Reduce	Aumenta
$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_7$	6.35	Reduce	Reduce	Aumenta
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6.43	Reduce	Reduce	Aumenta

otra parte, el aumento de la fuerza iónica, ya sea por la adición directa de cloruro o de hexametáfosfato de sodio (o algún otro fosfato), hace que las proteínas retengan una mayor cantidad de agua por un efecto de solubilización por salado.

Estas propiedades de los fosfatos representan muchas ventajas, ya que los productos cármicos y sus derivados no pierden agua durante los tratamientos térmicos a los que se sujetan, o cuando se descongelan; además, los conservan en buen estado sensorial ya que estabilizan las emulsiones o las hacen más resistentes a las reacciones de oxidación debido a su efecto secuestrador sobre los iones hierro de los pigmentos mioglobina y hemoglobina. Sin embargo, un uso desmedido de fosfatos puede traer consigo adulteraciones de los productos.

En ocasiones se llegan a formar pequeños cristales de fosfato disódico en la superficie de la carne, que provienen de una degradación efectuada por la propias enzimas del tejido animal sobre los fosfatos añadidos como aditivos.

### 9.17 NUTRIMENTOS

La adición de nutrientes es un aspecto complejo, y antes de efectuarla se deben estudiar varios aspectos como son las necesidades del consumidor y el tipo de alimento base que se empleará. Esta práctica se efectúa por alguna de las siguientes razones: *a)* reconstitución, para alcanzar el contenido original que tenía un alimento antes de su procesamiento; *b)* estandarización, para compensar la variación natural del contenido de nutrientes; *c)* enriquecimiento, para incrementar la cantidad que normalmente está presente en un producto, y *d)* fortificación, para tener nutrientes que normalmente no están presentes.

Los nutrientes que generalmente se emplean son vitaminas, aminoácidos y minerales, y para que tengan verdaderamente un efecto significativo se añaden por las siguientes causas: *a)* el consumo del nutriente está por debajo del nivel adecuado de la dieta de un número significativo de personas; *b)* el alimento base debe consumirse en cantidades importantes para que contribuya adecuadamente en la población necesitada; *c)* la adición no provoca un desequilibrio de los nutrientes indispensables del alimento base; *d)* el compuesto añadido es estable en las condiciones de procesamiento, almacenamiento y consumo del alimento; *e)* el nutriente se añade en una forma fisiológicamente disponible, y *f)* no existen problemas de toxicidad causados por los nutrientes en las concentraciones añadidas.

La fortificación debe efectuarse paralelamente a una educación del público consumidor, ya que en muchos casos existe desconfianza hacia todo producto que no sea "natural", sobre todo en poblaciones que tienen una larga tradición en el consumo de ciertos

alimentos. Por otra parte, también se presenta el caso opuesto en que el público tiende a excederse con los alimentos ricos en algún nutriente; dicho exceso suele dar como resultado intoxicaciones o simplemente pérdida de nutrientes, ya que la capacidad del cuerpo humano para el aprovechamiento de estos agentes es limitada.

Para la adición de nutrientes se requiere conocer muy bien qué efectos físicos y químicos producen en el alimento; por ejemplo, la adición de cobre o de hierro a productos altos en ácidos grasos insaturados acelera las reacciones de oxidación; la tiamina en alimentos fluidos que contengan vitamina C y riboflavina induce transformaciones fotoquímicas y genera varias sustancias volátiles que imparten olores y sabores desagradables; es poco recomendable añadir vitamina A a la leche descremada y condensada ya que en la esterilización se descompone en ausencia de lípidos que la protejan, y sintetiza sustancias odoríficas indeseables. Ejemplos como éstos existen muchos.

### 9.17.1 VITAMINAS

Al igual que con los otros nutrientes, la adición de vitaminas resulta complicada debido a que las pequeñas cantidades empleadas deben homogeneizarse perfectamente en el alimento sólido o líquido. En ocasiones, la vitamina adicionada requiere de otros aditivos que la estabilicen, como es el caso de los antioxidantes que se emplean con la vitamina A. En el cuadro 9.9 se muestran las formas comerciales más importantes de vitaminas que se emplean para este fin; su estructura y propiedades químicas ya se discutieron en el capítulo correspondiente.

La vitamina D se utiliza en forma de aceite o cristalina, y en muchas ocasiones se adiciona junto con la vitamina A, principalmente en leches. De todas las vitaminas, la D es la más tóxica, por lo que hay que tener cuidado en su empleo.

La tiamina se usa en harinas de cereales; es inestable a pH mayores de 5 y su degradación térmica produce un olor desagradable de azufre; el mononitrato es menos higroscópico que el clorhidrato y se emplea más en deshidratados.

El fosfato de 5'-riboflavina es la forma más comercial de la vitamina B<sub>2</sub>; es soluble en agua, estable a pH ácidos, pero sensible a la luz; oxida la metionina de las proteínas y genera metional, de olor indeseable.

De todas las vitaminas la niacina es la más estable y se usa como ácido nicotínico o niacinamida; esta última es más soluble, pero imparte un sabor amargo a los alimentos. Por su parte, la C es muy inestable ya que se oxida fácilmente, según se discutió en el capítulo 6.

En la actualidad existen varias de estas vitaminas en forma microencapsulada con algún polímero, como gomas o almidón; este recubrimiento las protege y les confiere una mayor estabilidad a la luz, al oxígeno, a los metales, etcétera.

### 9.17.2 AMINOÁCIDOS

La lisina y la metionina han sido los dos aminoácidos tradicionalmente empleados para enriquecer algunos alimentos; el clorhidrato es la forma comercial más importante del primero.

La estabilidad de la lisina depende de los azúcares reductores que contenga el alimento, así como de la temperatura a la que se someta. Para adicionar este aminoácido en diversos cereales, tales como arroz, trigo, maíz y sorgo se ha utilizado en infusión; sin embargo, se ha visto que para que esta práctica tenga éxito, el cereal debe almacenarse en condiciones adecuadas de temperatura y de humedad relativa, para así evitar las reacciones que destruyen la lisina.<sup>11</sup>

CUADRO 9.9 Formas y usos comerciales de las vitaminas

	<i>Forma comercial</i>	<i>Usos</i>
Vit. A	Acetato, palmitato	Estable en la mayoría de las aplicaciones. Se recomienda evitar tratamientos térmicos fuertes
Vit. D	Vit. D <sub>2</sub> y D <sub>3</sub> , en forma de aceite o cristales	Las formas comerciales están estabilizadas con antioxidantes
Tiamina	Mononitrato, clorhidrato	Estable en productos deshidratados y en bebidas ácidas
Riboflavina	Sal monosódica de fosfato de 5-riboflavina	Muy estable en la mayoría de las aplicaciones comerciales
Niacina	Ác. nicotínico, niacinamida	Muy estable en la mayoría de las aplicaciones comerciales
Piridoxina	Clorhidrato de piridoxina	Estable en alimentos sujetos a tratamientos térmicos ligeros
Ác. fólico	Ác. fólico cristalino	Usos muy amplios, estable
Ác. pantoténico	Pantenol, pantotenato de calcio	Se usa la sal de calcio por ser más estable
Cianocobalamina	Cianocobalamina	Existe vit. B <sub>12</sub> microencapsulada en gelatina, que es muy estable
Biotina	Derivado D-isómero	Poco usado en fortificación de alimentos, estable
Ác. ascórbico	Ascorbato de sodio, ác. ascórbico	La estabilidad depende del pH, de la temperatura y del oxígeno del sistema

Por su parte, en ciertos alimentos, la metionina puede ser inestable en presencia de ácido ascórbico y de riboflavina; actualmente se produce DL-metionina por un proceso químico, y así es como se añade. Su adición a la soya mejora considerablemente la calidad nutritiva, medida como la relación de eficiencia proteínica (cuadro 9.10). Cabe indicar que un consumo excesivo de metionina trae consigo problemas serios de toxicidad.

### 9.17.3 MINERALES

Como se discutió en el capítulo 6, los minerales tienen determinados mecanismos de absorción, por lo que el simple hecho de adicionarlos no implica su aprovechamiento; cada sal de un mineral tiene una disponibilidad biológica que se refleja en su absorción y utilización en el cuerpo humano.

Por ejemplo, el hierro se presenta comercialmente como citrato férrico amónico, fosfato férrico, pirofosfato férrico, fumarato ferroso, gluconato ferroso y sulfato ferroso.

La disponibilidad biológica del cinc se reduce en presencia de las proteínas de la soya y

CUADRO 9.10 Eficiencia proteínica de productos de soya fortificados con DL-metionina<sup>35</sup>

Producto	Eficiencia proteínica (REP)
Harina de soya desgrasada	2.16 — 2.48
+ 1% de metionina	2.97
Concentrado de soya	2.02 — 2.48
+ 1.5% de metionina	3.09 — 3.24
Aislado de soya	1.08 — 2.11
+ 1.5% de metionina	2.11 — 2.45

del trigo (véase el cuadro 9.11); se ha visto que en los alimentos para aves, la soya requiere de una adición de 15 a 30 ppm de este elemento para evitar deficiencia y aumentar el crecimiento de estos animales.<sup>22,32</sup>

CUADRO 9.11 Disponibilidad biológica del cinc en varios alimentos<sup>32</sup> (%)

	En aves	En ratas
Trigo	59	38
Maíz	63	57
Arroz	62	39
Soya	67	—
Pescado	75	84
Leche descremada	82	79

La adición de calcio se efectúa con diversas sales, tales como lactatos, fosfatos o gluconatos; a pesar de su abundancia, este elemento se absorbe con dificultad, como se vio en el capítulo 6. En general, el uso de cationes divalentes en alimentos puede crear ciertos problemas de estabilidad ya que inducen modificaciones en las proteínas y en algunos polisacáridos como las pectinas.

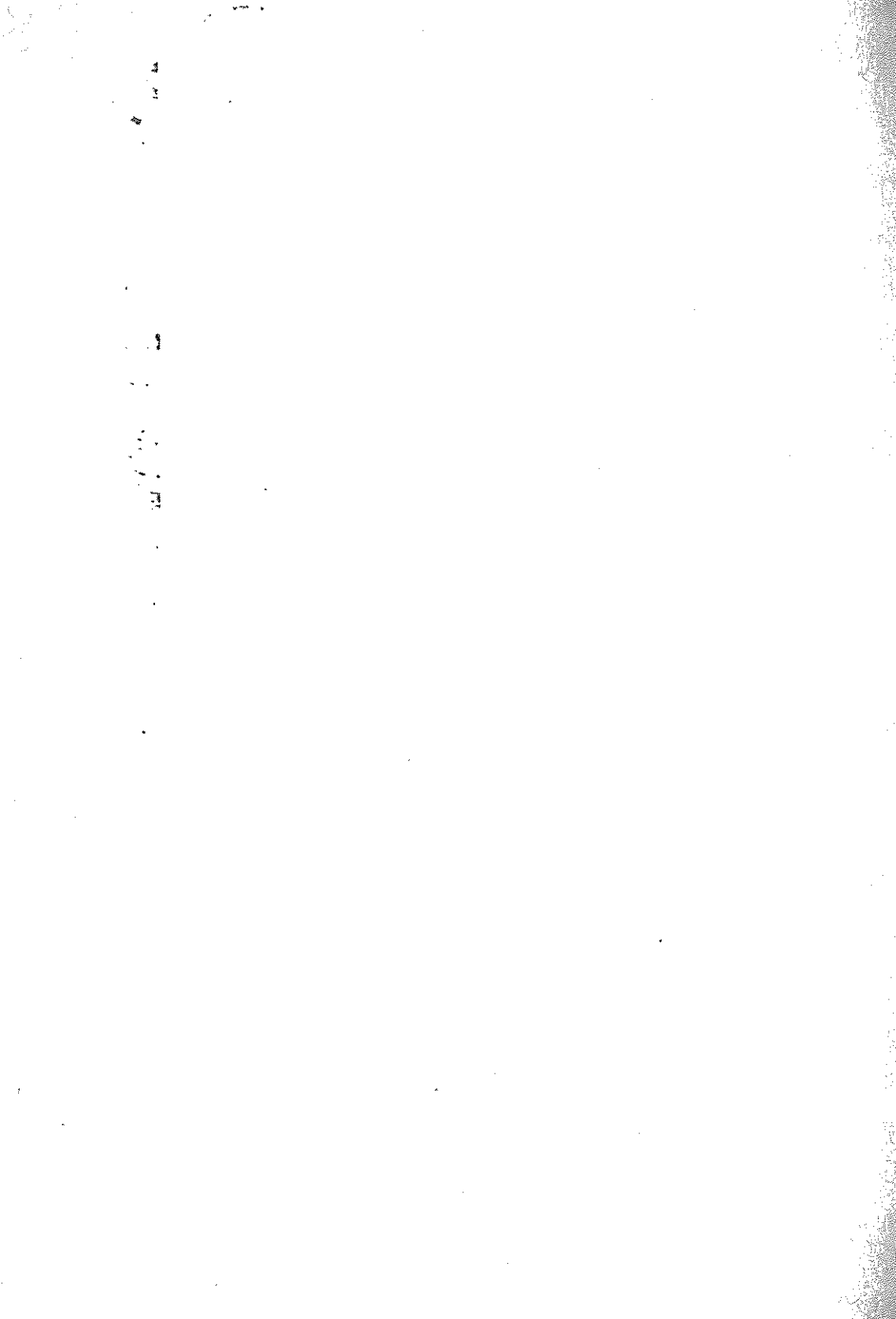
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abril, J.R., Stull, J.W., Taylor, R.R., Angus, R.C. y Daniel, T.C. 1982. "Characteristics of frozen desserts sweetened with xylitol and fructose", *J. Food Sci.*, 47: 472.
2. Amerine, M.A., Kunkee, R.E., Ough, C.S., Singleton, V.L., y Webb, A.D. 1980. "Chemistry of fermentation and composition of wines", en *The Technology of Wine Making*, (4th ed.), The Avi Publishing Co., Westport, CT.
3. Anónimo. 1984. "Hypersensitive reaction may be to free, not total sulfite levels", *Food Chemical News*, nov. 191.
4. Anónimo. 1988. "Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios", *Diario Oficial de la Federación*, 18 de enero, México, D.F.
5. Babayan, V.K. 1968. "Versatile intermediates and new foods: The polyfunctional polyglycerols", *Food Prod. Dev.*, 2(2): 58.

6. Blocher, J.C., Busta, F.F. y Sofos, J.N. 1982. "Influence of potassium sorbate and pH on ten strains of type A and B *Clostridium botulinum*". *J. Food Sci.*, 47: 2028.
7. Bushway, A.A., Ficker, N., y Jen, C.W. 1982. "Effect of nitrite and sorbate on total number of aerobic microorganisms in chicken white and dark meat patties". *J. Food Sci.*, 47: 858.
8. Cassens, R.G., Greaser, M.L., Ito, T., y Lee, M. 1979. "Reactions of nitrite in meat". *Food Technol.*, 33: 46.
9. Chichester, D.F. y Tanner, F.W. 1972. "Antimicrobial food additives", en *Handbook of Food Additives*, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
10. Cioletti, L.J., Gilliland, S.E., y Henrickson R.L. 1982. "Acetic acid, formic acid, and potassium sorbate as preservatives for short term storage of bovine hides". *J. Food Sci.*, 47: 1793.
11. Ekberg, A. 1979. "Effect of storage on lysine enriched corn, millet and sorghum". *J. Food Sci.*, 44: 630.
12. Ellinger, R.H. 1972. "Phosphates in food processing", en *Handbook of Food Additives*, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
13. Fiddler, W. 1972. "Effect of sodium nitrite and concentration of nitrosodimethylamine". *J. Food Sci.*, 37: 668.
14. Fiddler, W., Pensabene, J.W., Piotrowski, E.G., Philips, J.G., Keating, J., Mergens, W.J. y Newmarck, H.L. 1978. "Inhibition of formation of volatile nitrosamine in fried bacon by the use of cured-solubilized  $\alpha$ -tocopherol". *J. Agr. Food Chem.*, 26(3): 653.
15. *Food Chemicals Codex*. 1981. National Academy Press, Washington, D.C.
16. Fox, J.B. 1966. "Chemistry of meat pigments". *J. Agr. Food Chem.*, 14: 207.
17. Fox, J.B. 1967. "Cured color development during frankfurter processing". *Food Technol.*, 21: 386.
18. Froehlich, D.A., Gullett, E.A. y Osborne, W.R. 1983. "Effect of nitrite and salt on the color, flavor and overall acceptability of ham". *J. Food Sci.*, 48: 152.
19. Furia, T.E. 1972. "Sequestrants in food", en *Handbook of Food Additives*, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
20. Gardner, H.W. 1966. *Food Acidulants*, Allied Chemical Corporation, Nueva York.
21. Griffin, W.C. y Lynch, M.J. 1972 "Surface active agents", en *Handbook of Food Additives*, Ed. T.E. Furia, CRC Press, Cleveland.
22. Ham, R. 1971. "Interactions between phosphates and meat proteins", en *Symposium: Phosphates in Food Processing*, Ed. J.M. DeMan and P. Melnychyn, The Avi Publishing Co., Westport, Conn.
23. Inglett, G.E. 1981. "Sweeteners: a review". *Food Technol.*, 35(3): 37.
24. Ishii, H. y Koshimizu, T. 1981. "Toxicity of aspartame and its diketopiperazine for Wistar rats by dietary administration for 104 weeks". *Toxicology*, 21: 91.
25. Kim, H.J., y Kim Y.K. 1986. "Analysis of free and total sulfites in food by ion chromatography with electrochemical detection". *J. Food Sci.*, 51: 1360.
26. King, A.D., Ponting, J.D., Sanshuck, D.W., Jackson, R. y Mihara, K. 1981. "Factors affecting death of yeast by sulfur dioxide". *J. Food Protection*, 44: 92.
27. Lease, J.G. 1967. "Availability to the chick of zinc". *J. Nutr.*, 93: 523.
28. Loforth, G. y Gejvall, T. 1971. "Diethyl pyrocarbonate: Formation of urethan in treated beverages". *Science*, 174: 1248.
29. Manley, D.J.R. 1983. *Technology of Biscuits, Crackers and Cookies*, Ellis Horwood Ltd. Publishers, Chichester.
30. Nguyen T.T., y Sporns, P. 1985. "Decomposition of the flavor enhancers, monosodium glutamate, inosine-5'-monophosphate and guanosine-5'-monophosphate during canning". *J. Food Sci.*, 50: 812.
31. Ockerman, H.W. 1973. *Chemistry of Meat Tissue. Training Course for Processed Food Inspectors*, The Ohio State University, Columbus, Ohio.
32. O'Dell, B.L. 1972. "Evaluation of zinc availability in foodstuffs of plant and animal origin". *J. Nutrition*, 102: 653.
33. Powrie, W.D. y Tung, M.A. 1976. "Food dispersions", en *Food Chemistry*, Ed. O.R. Fennema, Marcel Dekker, Nueva York.

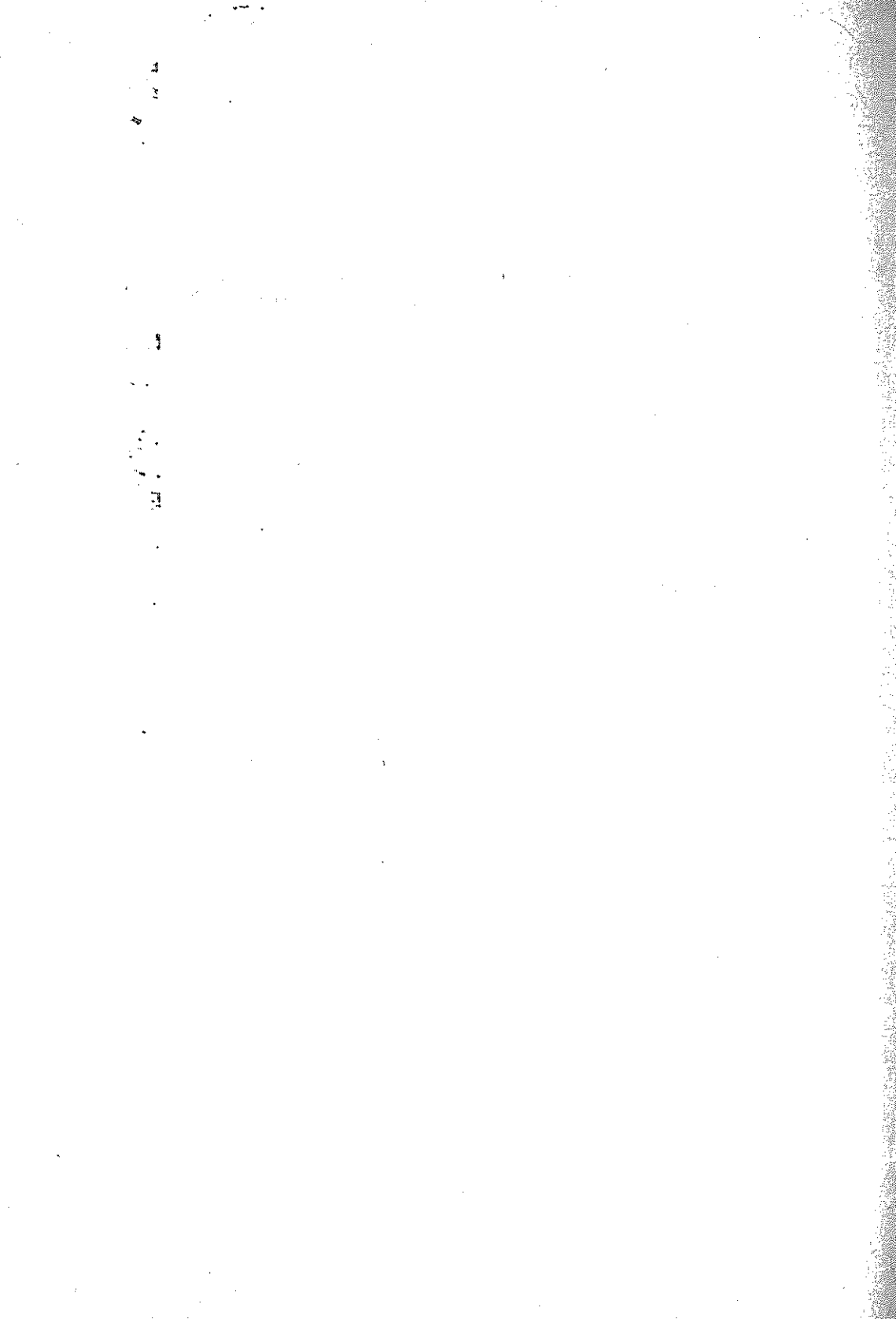


34. Prudel, M., Davidek, J., y Kminek, M. 1986. "Kinetics of decomposition of aspartame hydrochloride (Usal) in aqueous solutions", *J. Food Sci.*, 51: 1393.
35. Rakosky, J. 1974. "Soy grits, flour concentrates and isolates in meat products", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51: 123A.
36. Restaino, L., Komatsu, K.K., y Syracuse, M.J. 1982. "Effects of acids on potassium sorbate inhibition of food-related microorganisms in culture media", *J. Food Sci.*, 47: 134.
37. Robach, M.C. 1979. "Influence of potassium sorbate on growth of *Pseudomonas putrefaciens*", *J. Food Prot.*, 43: 312.
38. Robach, M.C. 1980. "Use of preservatives to control microorganisms in foods", *Food Technol.*, 34(10): 81.
39. Robach, M.C. y Sofos, J.N. 1982. "Use of sorbates in meat products, fresh poultry and poultry products: A review", *J. Food Protection*, 45: 374.
40. Rubin, L.J. 1977. "Nitrites and nitrosamines in perspective", *Can. Inst. Food Sci., Technol. J.*, 10: 111.
41. Sauer, F. 1977. "Control of yeasts and molds with preservatives", *Food Technol.*, 31(2): 66.
42. Sofos, J.N., Busta, F.F. y Allen, C.E. 1979. "Sodium nitrite and sorbic acid effects on *Clostridium botulinum* spore germination and total microbial growth in chicken frankfurter type emulsions during temperature abuse", *Appl. Environ. Microbiol.* 37: 1103.
43. Sofos, J.N. 1986. "Antimicrobial activity and functionality of reduced sodium chloride and potassium sorbate in uncured poultry products", *J. Food Sci.*, 51: 16.
44. Stamp, J.A y Labuza, T.P. 1983. "Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures", *J. Food Sci.*, 48: 543.
45. Theiler, R.F., Sato, K., Aspelund, T.G., y Miller, A.F. 1984. "Inhibition of *N*-nitrosamine formation in a cured ground pork belly model systems", *J. Food Sci.*, 49: 341.
46. To, E.C. y Robach, M.C. 1980. "Potassium sorbate dip as a method of extending shelf life and inhibiting the growth of *Salmonella* and *Staphylococcus aureus* on fresh, whole broilers", *Poultry Sci.*, 59: 726.
47. Tornout, P.V., Pelgroms, J. y Van der Meeren. 1985. "Sweetness evaluation of mixtures of fructose with saccharin, aspartame or acesulfame K", *J. Food Sci.*, 50: 469.
48. Tsai, W.Y.J., Shao, K.P.P., y Bullerman L.B. 1984. "Effects of sorbate and propionate on growth and aflatoxin production of sublethally injured *Aspergillus parasiticus*", *J. Food Sci.*, 49: 86.
49. Valle Vega, P. 1986. "*Toxicología de alimentos*". Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud", Organización Mundial de la Salud, Metepec, México.
50. Vickers, Z.M. 1983. "Pleasantness of food sounds", *J. Food Sci.*, 48: 783.
51. Wedzicha, B.L. 1984. *Chemistry of Sulphur Dioxide in Foods*, Elsevier Applied Science Publishers, Nueva York.



# 10 ESTADO DE DISPERSIÓN

- 10.1 INTRODUCCIÓN, 505
- 10.2 GENERALIDADES SOBRE LOS COLOIDES, 505
- 10.3 SOLES, 508
  - 10.3.1 *Propiedades reológicas*, 511
- 10.4 ESPUMAS, 515
- 10.5 EMULSIONES, 517
- 10.6 GELES, 519
- BIBLIOGRAFÍA, 519



## 10 ESTADO DE DISPERSIÓN

*Antonio Anzaldúa Morales*

### 10.1 INTRODUCCIÓN

Los constituyentes de los alimentos tienen la capacidad de interactuar a través de sus diferentes grupos reactivos, dando como resultado la formación de una estructura tridimensional estable que se refleja en el estado físico, la apariencia y la textura global de cada producto; así, tenemos que las macro y las micromoléculas de los tejidos vegetales y animales presentan un alto grado de organización, y crean células que son la base de la estructura firme de estos alimentos. Otro tipo de organización molecular es la que producen los coloides, grupo al que pertenece la mayoría de los alimentos sin estructura celular.

El estudio de las estructuras celulares de los tejidos animales y vegetales está totalmente fuera del alcance de este libro; sin embargo, debido a la gran importancia de los alimentos que carecen de una estructura celular establecida, a continuación se discuten los principios básicos de los diferentes sistemas dispersos en que pueden encontrarse.

### 10.2 GENERALIDADES SOBRE LOS COLOIDES

Todos los componentes de los alimentos se encuentran en uno de los siguientes estados de dispersión: *a)* dispersión molecular o verdadera solución; *b)* dispersión coloidal, y *c)* dispersión gruesa. La diferencia entre ellos se basa fundamentalmente en el tamaño de partícula de sus moléculas. La verdadera solución está formada por una sola fase constituida por moléculas de peso molecular bajo, como son las sales y los azúcares que se disuelven rápidamente y de manera homogénea en el agua. Los polímeros como el almidón o las proteínas no se disuelven sino que crean un sistema heterogéneo llamado coloide, compuesto por dos fases distintas. El tercer estado de dispersión es lo que se llama dispersión gruesa: en él las partículas son de un tamaño mayor y tienden a la sedimentación (ver el cuadro 10.1).

Los coloides se caracterizan por estar integrados por dos o más fases: una discontinua, también conocida como fase dispersa o externa y otra, llamada continua, fase dispersante o interna, que puede ser agua, una solución acuosa o un aceite. Las partículas de mayor tamaño producen la fase dispersa y se encuentran distribuidas entre las moléculas de peso molecular bajo de la fase dispersante. Para que un sistema de este tipo tenga características coloidales típicas, el tamaño de las partículas de la fase dispersa debe estar dentro de las dimensiones correspondientes, que van de 10 a 1 000 Å. Estos límites no son muy precisos:

existen partículas de mayor tamaño que continúan presentando propiedades de coloide, como sucede en el caso de algunas proteínas.

Los coloides que están formados por dos fases nada más se llaman simples y pueden ser producidos por ocho combinaciones distintas, como se puede observar en el cuadro 10.2; en la naturaleza existen estos sistemas, pero en los alimentos sólo son importantes algunos de ellos: los soles, las espumas y las emulsiones son los más comunes. La dispersión de un gas en otro no existe en la práctica, ya que siempre se difunden sus moléculas, por lo que este sistema no se muestra en el cuadro de referencia. Un tipo de coloide simple muy importante en los alimentos, y que se estudiará con más detalle posteriormente, es aquél cuyas partículas de la fase dispersa se encuentran en contacto unas con otras de tal manera que mantienen una red tridimensional que engloba a la fase dispersante y que origina un sistema semisólido llamado gel.

Por su parte, los coloides complejos se caracterizan por tener dos o tres fases dispersas en una continua, como es el caso de las cremas batidas, los aderezos y las mayonesas; en éstos existen líquidos, sólidos y gases dispersos en un líquido integrando una combinación de emulsión, sol y espuma, respectivamente. Por esta razón, muchos productos no se pueden considerar de manera aislada como emulsión, sol o espuma, dado que se presentan las tres dispersiones simultáneamente, sobre todo cuando se tienen lípidos, proteínas, hidratos de carbono y gases como fase dispersa, y agua como dispersante.

En general, las propiedades coligativas y las características físicas y químicas de los sistemas coloidales heterogéneos son muy diferentes a las de las verdaderas soluciones homogéneas; esto se acentúa más aún cuando se trata de sistemas multiformes, en cuyo caso un coloide simple puede ser la fase dispersa de otra más compleja.

Los coloides en los alimentos se pueden formar a través de diversos métodos, que pueden ser mecánicos, químicos y enzimáticos; muchos productos comerciales tienen este estado de dispersión que se puede lograr con el uso de las materias primas apropiadas y por medio de alguno de los métodos indicados.

Los sistemas celulares de los tejidos vegetales y animales pueden transformarse en coloides cuando su estructura biológica ordenada se destruye por esfuerzos mecánicos de molienda, de tal manera que sus polisacáridos y proteínas pasan a integrar parte de la fase dispersa; un ejemplo característico de la modificación de polisacáridos se presenta en la obtención de jugos de fruta (vg. extracción y evaporación), en los que el derivado final es un coloide, mientras que la materia prima tiene una estructura celular. Los tratamientos térmicos que inducen la desnaturalización de las proteínas causan una modificación en el estado de dispersión de estos polímeros.

Las enzimas de los tejidos sólo actúan cuando el orden metabólico así lo requiere; sin embargo, cuando sucede la ruptura celular, estos catalizadores biológicos se van a la dispersión (vg. en el jugo de frutas) y allí ejercen una acción que puede provocar cambios de color (oscurecimiento enzimático por polifenoloxidasas o destrucción de la clorofila

CUADRO 10.1

<i>Dispersión gruesa</i>	<i>Dispersión coloidal</i>	<i>Verdadera solución o dispersión molecular</i>
Tamaño de partícula:	Tamaño de partícula:	Tamaño de partícula:
>100 nm (>1 000 Å)	100 — 1 nm (1000 — 10 Å)	< 1 nm (<10 Å)

por clorofilasas), de aroma y sabor y de consistencia y comportamiento reológico (el coloide puede transformarse de sol a gel o viceversa).

Una de las propiedades más importantes de los coloides que los diferencian de otros sistemas es el tamaño reducido de su partícula (véase el cuadro 10.1) que hace que adquieran una enorme superficie específica (área/volumen o área/masa); esto repercute en que sus propiedades físicas y químicas sean muy peculiares y distintas a las del resto de los sistemas que se encuentran en los alimentos. Estas condiciones hacen que exista una gran área de contacto entre las fases dispersa y dispersante que genera una elevada energía interfásica sobre la superficie que las separa; la estabilidad de los coloides depende directamente de la formación y de la naturaleza de las interacciones que ocurren en dicha superficie.

CUADRO 10.2 *Sistemas dispersos en alimentos*

<i>Nombre</i>	<i>Fase dispersa o interna</i>	<i>Fase continua o externa</i>	<i>Ejemplo</i>
Sol	Sólido	Líquido	Proteínas en agua, leche descremada
Espuma	Gas	Líquido	Cremas batidas
Espuma sólida	Gas	Sólido	Helados, pan
Emulsión	Líquido	Líquido	Mayonesa, leche
Gel	Líquido	Sólido	Gelatinas
Aerosol (humo)	Sólido	Gas	Humo para productos cárnicos
Aerosol (nube)	Líquido	Gas	Poco importantes
Sol sólido	Sólido	Sólido	Poco importantes

Para entender mejor la influencia de la energía interfásica en el establecimiento de una dispersión, nos referiremos a la figura 10.1; en el sistema todas las moléculas se mantienen en ese estado mediante un equilibrio de fuerzas provocado por una atracción o una repulsión de sus cargas.

En la interfase aire-líquido o la del líquido A-líquido B, existe un alto grado de desequilibrio termodinámico pero que es reducido por la energía de expansión de superficie o energía libre de expansión, la cual se expresa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

donde  $E_s$  = energía total de la superficie.

$\gamma$  = energía libre de expansión o tensión superficial.

$T$  = temperatura

$T \frac{d\gamma}{dT}$  = calor para mantener la superficie a temperatura constante.

Además,

$$\gamma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = \kappa(T_c - T - 6)$$

donde  $M$  = peso molecular  
 $\rho$  = densidad  
 $T_c$  = temperatura crítica  
 $T$  = temperatura

Esta propiedad tiene gran importancia en el caso de dispersiones alimenticias, especialmente las emulsiones, en las que el agente emulsionante es una sustancia capaz de abatir la tensión superficial mediante su asociación a ambas fases, reduciendo así el trabajo de expansión de la superficie.

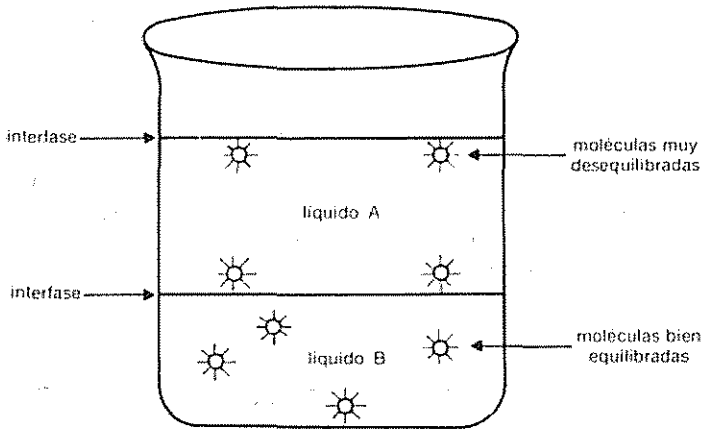


Figura 10.1 Equilibrio y desequilibrio de las moléculas.

### 10.3 SOLES

Uno de los principales sistemas coloidales que se encuentran en los alimentos son los soles, integrados por la dispersión de un material sólido en uno líquido; las moléculas que intervienen son fundamentalmente polímeros, tales como polisacáridos y proteínas, que pueden crear dos tipos de coloides: hidrófobos e hidrófilos. Los primeros precipitan con facilidad y son menos estables que los segundos; por su parte, los segundos están fuertemente hidratados y se puede considerar que su mecanismo de estabilidad está determinado por su grado de interacción con el medio dispersante.

La superficie de los soles coloidales posee una carga eléctrica positiva o negativa, según sea el pH del sistema. Dichas cargas eléctricas generan fuerzas de repulsión entre los coloides, con lo que el sistema se estabiliza; esto se debe a que en estas condiciones no existe una tendencia a la interacción de partículas individuales y éstas se distribuyen homogéneamente en toda la fase dispersante. Si las fuerzas de repulsión no existieran, se induciría la

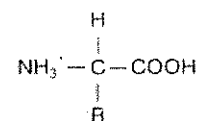


agregación de las macromoléculas con su consecuente precipitación. Este fenómeno se puede comprobar fácilmente con las micelas de las caseínas de la leche que se encuentran estables a su pH normal (6.7) por tener una carga neta negativa que las hace rechazarse mutuamente, pero que precipitan cuando se reduce el pH a su punto isoelectrico en el que su carga neta es cero (para mayor información, véase el capítulo que trata sobre la leche).

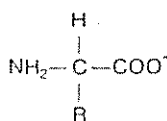
La carga eléctrica de los coloides depende directamente de la naturaleza química de los grupos funcionales expuestos hacia el exterior, en contacto directo con el medio dispersante. Esto nos lleva a considerar los dos posibles mecanismos de generación de dicha carga:

a) Ionización directa de los grupos químicos de la propia molécula del coloide. En este caso, las proteínas son el ejemplo más característico ya que sus grupos carboxilo y amino se pueden ionizar fácilmente, impartiendo una carga negativa o positiva, según el pH al que se encuentren. Si el pH del sistema está por encima del punto isoelectrico de la proteína, ésta adquiere una carga negativa, mientras que a pH menores que el punto isoelectrico, la proteína desarrolla una carga positiva. Cuando el pH es el mismo que el punto isoelectrico, la carga neta del polímero es cero y por tanto, no existe mecanismo de estabilidad del coloide, lo que induce su precipitación, como se muestra esquemáticamente en la figura 10.2. Otra fuente de cargas de los coloides puede ser la presencia de grupos ionizables de los fosfolípidos y de algunos hidratos de carbono.

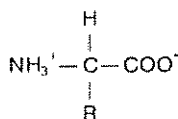
b) Adsorción de iones de la solución. La carga del coloide también está determinada por los iones que provienen del medio dispersante en que se encuentra. La intensidad de la interacción del coloide con los iones depende directamente de la temperatura del sistema, así como del pH y de la fuerza iónica de la solución dispersante. Los polisacáridos ácidos pueden fácilmente interaccionar con varios iones y adquirir una carga eléctrica, al igual que lo hacen las proteínas mediante grupos como el imidazol de la histidina y algunos metales de transición. Un caso especial de generación de carga mediante este mecanismo (aunque de poca importancia), se presenta cuando hay adsorción de moléculas polares como el agua sobre la superficie de la micela: cuando el H<sub>2</sub>O tiene orientada su parte positiva hacia la micela, la negativa está dirigida hacia el medio dispersante y por lo tanto le confiere una carga negativa al coloide. También se puede presentar el caso contrario, y entonces la micela adquiere una carga positiva.



forma protonada a  
pH < pI



forma no protonada  
a pH > pI



carga neta de cero  
pH = pI

**Figura 10.2** Cargas eléctricas de un aminoácido (extrapolable a una proteína): las formas protonada y no protonada son estables ya que la carga ejerce un efecto de repulsión entre las micelas; en el punto isoelectrico (pI) el aminoácido o la proteína tiende a precipitar por carecer de una carga eléctrica.

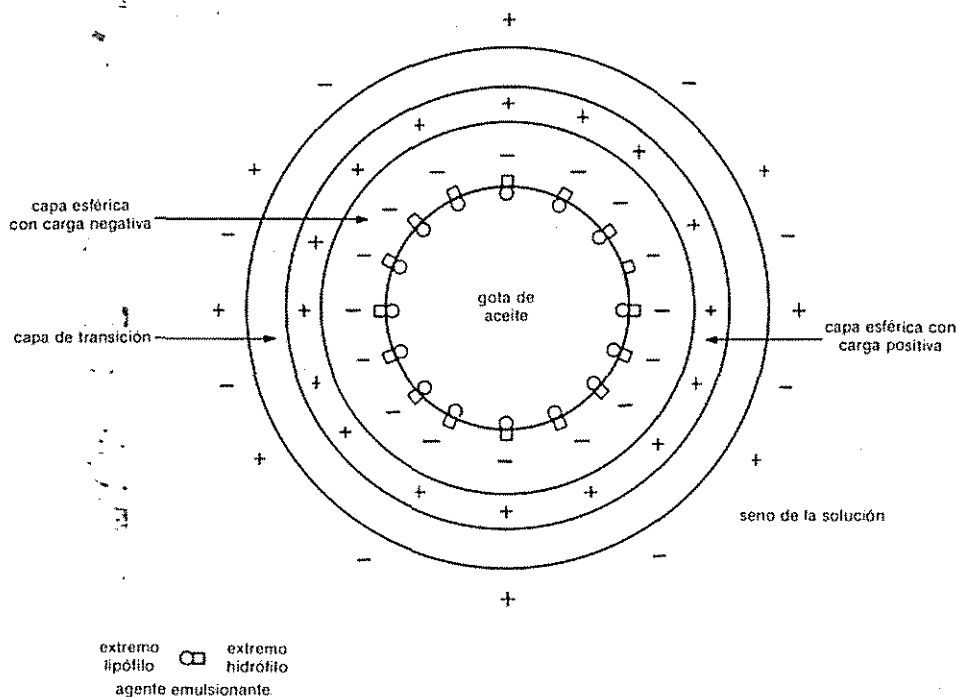


Figura 10.3 Representación esquemática de una micela.

La naturaleza de la carga eléctrica que se establece alrededor de las micelas se entiende mejor si se estudia la teoría de la doble capa eléctrica. Originalmente se pensó que dicha capa estaba constituida como un simple condensador, pero luego se modificó este concepto y se llegó a lo que actualmente es aceptado: la doble capa consiste primeramente en una capa fija interna sencilla de iones de carga opuesta (también llamados contraiones) unidos a la superficie del coloide, y una segunda capa externa de estructura difusa, constituida por los mismos iones, que envuelve a la micela en forma de nube y cuya concentración va disminuyendo hasta hacerse cero en el seno del líquido dispersante. La primera capa de contraiones está inmóvil, permanece fuertemente unida a la superficie micelar mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals y representa aproximadamente 60-80% de los iones que contiene la micela. La segunda capa es difusa y su potencial eléctrico va disminuyendo a medida que se aleja de la pared micelar. En la figura 10.3 se representa esquemáticamente ésta estructura micelar.

Las cargas de la doble capa eléctrica crean un potencial electroquímico conocido como potencial épsilon ( $\epsilon$ ) que se genera entre la superficie libre del coloide y el seno del líquido. A su vez, dicho potencial se ha dividido fundamentalmente por zonas: *a*) el de la zona entre la superficie del coloide y la capa inmóvil de contraiones, también conocido como potencial Stern, y *b*) el potencial zeta o electrocinético que es la diferencial del potencial entre la capa inmóvil de contraiones y el seno del líquido (Fig. 10.4). El punto isoeléctrico de una proteína se caracteriza por tener un potencial zeta de cero.

Muchas de las propiedades de reactividad de los coloides se basan en las características del potencial zeta. La adición de bajas concentraciones de sales a los soles hidrófilos reduce su potencial zeta hasta llegar a un punto en que se elimina y se induce la precipitación; este fenómeno es comúnmente conocido como precipitación por salado (véase el capítulo 3), y se debe a la disminución del potencial electrocinético por un acortamiento de la distancia entre las dos capas de iones. La viscosidad de los soles también disminuye al reducir su potencial zeta. Por otra parte, los soles que están fuertemente hidratados requieren de una mayor cantidad de sales para eliminar el agua de solvatación que los estabiliza y así poderlos precipitar.

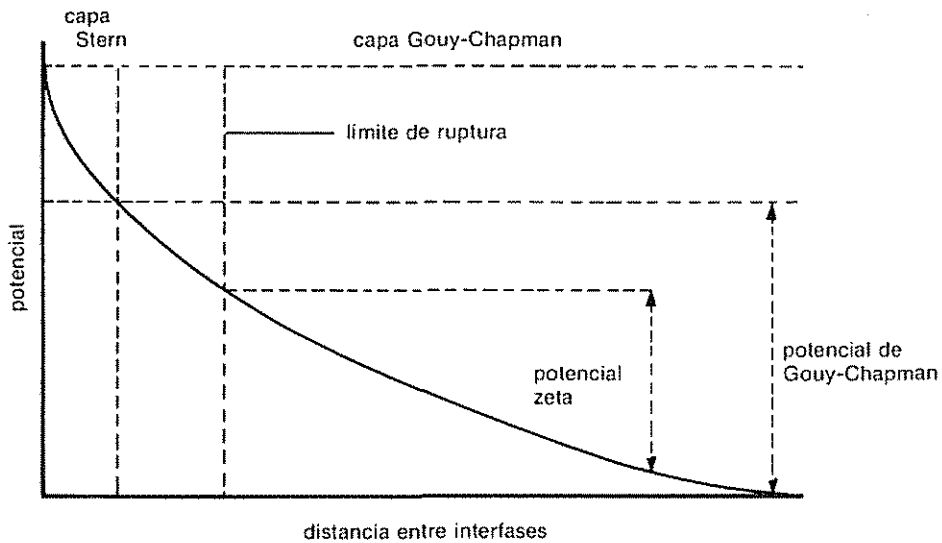


Figura 10.4 Variación del potencial eléctrico a través de una dispersión.

### 10.3.1 PROPIEDADES REOLÓGICAS

La disolución de macromoléculas coloidales aumenta la viscosidad del medio que las contiene, y ésta es una de las principales finalidades que se persiguen cuando se emplean gomas y otros polímeros en la elaboración de los diferentes alimentos. La viscosidad es una propiedad muy característica de cada sistema coloidal que se puede modificar de acuerdo con las necesidades del tecnólogo de alimentos; el incremento de ésta favorece la estabilidad de las dispersiones y retarda la velocidad de separación de la fase dispersa del suero de la dispersante, como puede comprobarse en la siguiente ecuación:

$$v = \frac{g D^2 (d_1 - d_2)}{18\mu}$$

donde  $v$  = velocidad terminal de separación de la fase dispersa  
 $D$  = diámetro de partícula de la fase dispersa  
 $d_1$  y  $d_2$  = densidades de ambas fases  
 $\mu$  = viscosidad de la fase continua  
 $g$  = fuerza de la gravedad

Se observa que al incrementar  $\mu$ , la velocidad de separación disminuye, por lo que es posible mantener durante más tiempo la dispersión, sea un sol, una emulsión o una suspensión.

Por tener muy poco grado de hidratación, los soles hidrófobos desarrollan viscosidades similares a la del sistema dispersante en el que se encuentran. Por otra parte, los soles hidrófilos se hidratan fácilmente y modifican la viscosidad del medio dispersante de acuerdo con su concentración y temperatura.

La viscosidad es la resistencia que una sustancia presenta para fluir libremente, y el resultado de la fricción interna que se genera entre las capas del líquido. Para comprender mejor este concepto, imaginemos un líquido que tiene diferentes capas, como las que se muestran en la figura 10.5: al aplicar una fuerza sobre la capa más externa, ésta adquiere una velocidad  $v_1$ ; la segunda capa se moverá más lentamente ( $v_2$ ) debido a la viscosidad (o fricción) entre capas; el movimiento se sigue transmitiendo, pero cada vez más lentamente, de tal manera que la capa más interna presenta la velocidad más baja (o incluso, cero).

La unidad de viscosidad absoluta es el poise, que es la fuerza tangencial requerida para mantener una velocidad de 1 cm/seg de un fluido entre dos planos paralelos de un área de 1 cm<sup>2</sup> y separados por una distancia de 1 cm. Así, 1 poise es igual a 1 g/cm-seg; en sistemas poco viscosos, tales como el agua, se emplea el centipoise.

Por lo general, en las mediciones rutinarias no se emplea la viscosidad absoluta, sino la llamada viscosidad específica, o viscosidad relativa que se expresa mediante comparaciones con un fluido, como el agua, cuya viscosidad es conocida. Para líquidos muy espesos es

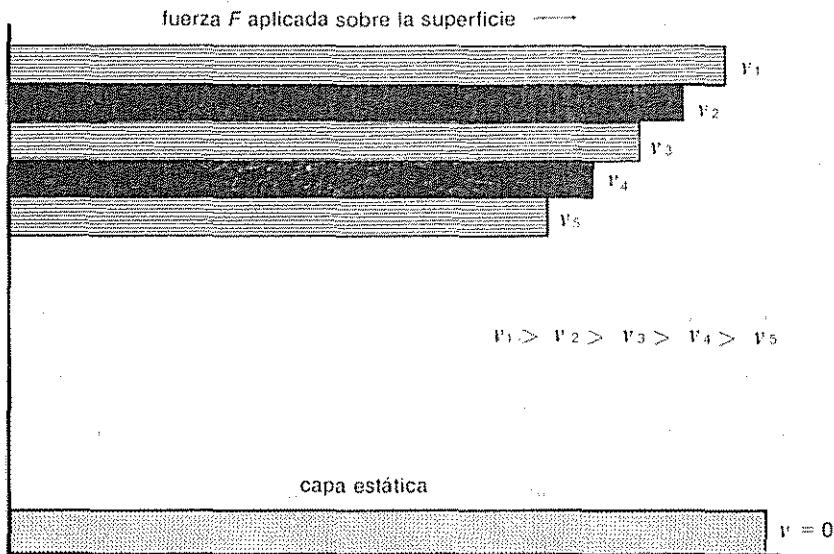


Figura 10.5 Distribución de velocidades en el seno de un fluido sometido a una fuerza tangencial  $F$ .

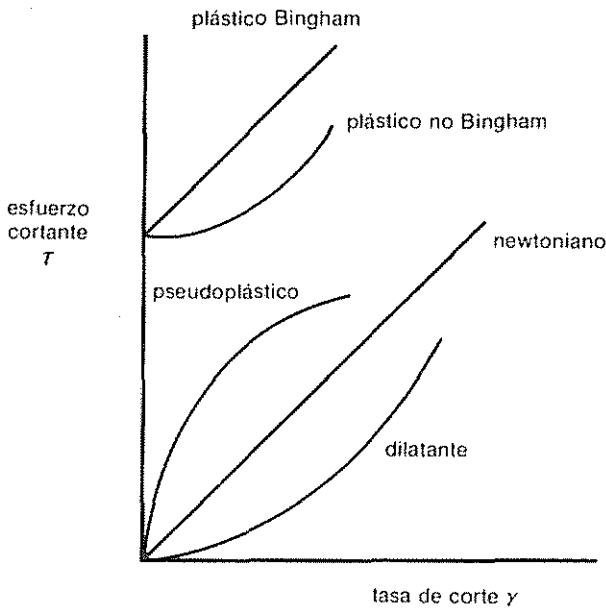


Figura 10.6 Comportamiento reológico de los fluidos.

preferible que el líquido de referencia tenga una viscosidad alta, como es el caso del glicerol o del etilenglicol.

De acuerdo con su comportamiento reológico (que es el comportamiento o respuesta de un líquido frente a una fuerza o esfuerzo aplicado), los fluidos se han dividido en newtonianos y no newtonianos; los primeros (típicamente el agua) son los que presentan una relación proporcional entre el esfuerzo de cizallamiento o esfuerzo cortante aplicado ( $\tau$ ) y la rapidez de corte o rapidez de la deformación ( $\gamma$ ), a través del coeficiente de viscosidad ( $\eta$ ) del fluido en cuestión. Esta relación, en el caso de los fluidos newtonianos, está representada por la ecuación de Newton:

$$\tau = \eta \gamma$$

En los alimentos la mayoría de los sistemas son no newtonianos, y sólo los soles con concentraciones muy bajas de coloides pueden presentar comportamiento newtoniano; las propiedades de los primeros dependen de las características moleculares y estructurales de los coloides que los componen: la forma y el tamaño de las partículas, al igual que el grado de interacción y el ordenamiento que existe entre ellas determinan en gran medida este comportamiento.

Los fluidos no newtonianos se pueden dividir a su vez en pseudoplásticos, plásticos y dilatantes, y sus características reológicas en relación con la rapidez de corte y esfuerzo cortante se muestran en la figura 10.6. Se puede apreciar que los pseudoplásticos (vg. soles de las principales gomas, leche, etc.) reducen su viscosidad cuando se aumenta la rapidez de corte; los plásticos Bingham adquieren una viscosidad constante sólo después de que se les ha aplicado una fuerza para que empiecen a fluir, como ocurre con las salsas de tomate

tipo "catsup" que requieren de un golpe o una fuerte agitación para que fluyan de la botella; por su parte, los dilatantes incrementan su viscosidad al aumentar la rapidez de corte, como sucede en las dispersiones de almidón en agua.

A diferencia de los newtonianos, los fluidos pseudoplásticos y dilatantes se ajustan a la llamada "ecuación de potencia",  $\tau = m\dot{\gamma}^n$ , en la que  $m$  se conoce como viscosidad aparente y  $n$  es el exponente que define el tipo de fluido. Por su parte, en aquellos que requieren de un esfuerzo inicial para poder fluir (plásticos Bingham y no Bingham) la ecuación que rige su comportamiento es  $\tau - \tau_c = \eta_p \dot{\gamma}$ , donde  $\tau_c$  se denomina esfuerzo de fluencia y,  $\eta_p$  la "viscosidad plástica".

Las conductas reológicas mostradas en la figura 10.6 se dan cuando las viscosidades absoluta, aparente o plástica no dependen del tiempo; sin embargo, existen fluidos que sí presentan cambios con respecto a este parámetro, como son los tixotrópicos. Como ejemplo se puede indicar la clara de huevo cuyo comportamiento está definido por

$$\log(\tau - \tau_c) = A_2 - B_2 t$$

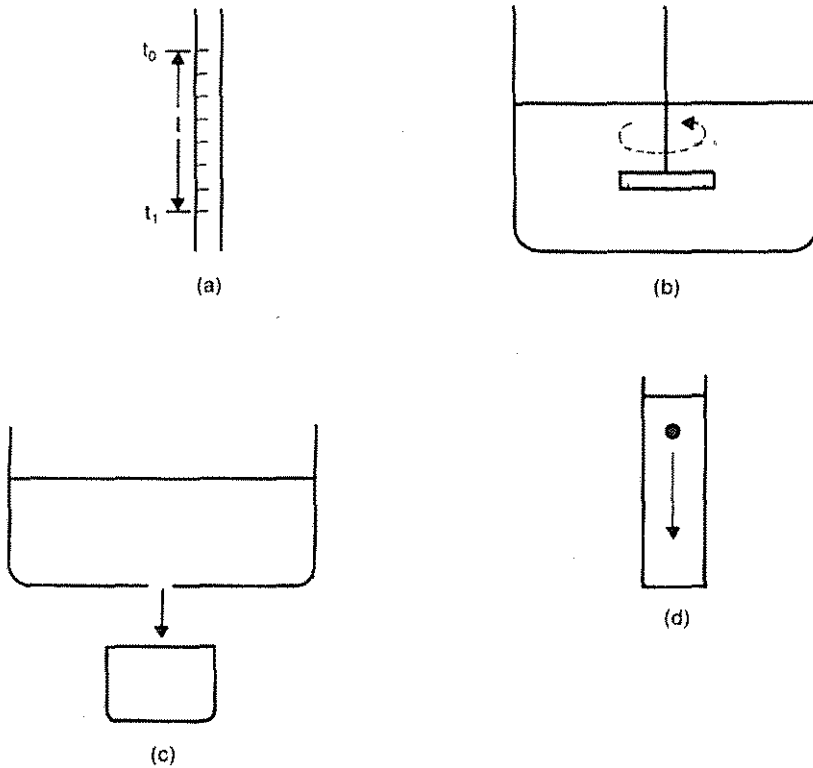
- $\tau$  = esfuerzo
- $\tau_c$  = firmeza o equilibrio de la textura
- $A_2$  = constante
- $B_2$  = constante
- $t$  = tiempo

En este caso, el esfuerzo cortante a una tasa de corte determinada varía con el tiempo, debido a un aumento de la viscosidad. En otros fluidos este efecto es inverso y a dicho fenómeno se le conoce como reopexia.

La medición de la viscosidad de un alimento con propiedades de dispersión se lleva a cabo según sea su comportamiento reológico. Los sistemas newtonianos pueden ser evaluados con viscosímetros de flujo capilar (vg. el de Ostwald) o de tiempo de vaciado (vg. el de Saybolt o la copa Ford). Por su parte, los no newtonianos, como los dilatantes y los pseudoplásticos, se estudian con viscosímetros rotatorios en los que un cilindro gira dentro del recipiente que contiene la dispersión y se mide el torque que depende directamente de la viscosidad. El más conocido de estos instrumentos es el de Brookfield.

Existen también viscosímetros cuyo principio consiste en medir el tiempo que tarda en caer un objeto a través de la dispersión analizada. El más común de estos aparatos es el de la "esfera descendente"; sin embargo, debido a la dificultad de obtener esferas con una densidad determinada, recientemente se ha desarrollado el viscosímetro de aguja descendente en el que la esfera se ha sustituido por un tubo delgado de vidrio que contiene trozos de metal con un peso determinado y la densidad requerida. El principio de operación de ambos es el mismo, pero el segundo es más adecuado y exacto. La viscosidad, medida con este sistema, sigue la Ley de Stokes y se aplica tanto para fluidos newtonianos como para no newtonianos (Fig. 10.7).

En el caso de los fluidos plásticos Bingham y no Bingham que requieren de un esfuerzo inicial de fluencia, la viscosidad se mide de manera distinta. Si dicho esfuerzo es equivalente a una fuerza (por unidad de área) superior a la de la gravedad, se refiere entonces a la consistencia, y no a la viscosidad plástica. Esta consistencia se determina con equipos llamados consistómetros, como el de Adams, que se usa para purés de frutas y cremas, o el de Bostwick, empleado en salsas de tomate "catsup". Ambos miden la extensión del flujo, o distancia recorrida por el fluido, después de un tiempo determinado en una superficie plana o en un canal, respectivamente.



**Figura 10.7** Principio de funcionamiento de viscosímetros más comunes: (a) de capilar (vg. Ostwald); (b) de cilindro rotatorio (vg. Brookfield); (c) de vaciado, y (d) de esfera descendente.

Además de las propiedades reológicas, los soles presentan ciertas propiedades ópticas muy características, sobre todo en lo referente al índice de refracción ( $I_r$ ), que varía con la concentración  $c$  y el tamaño de partícula  $d$  de la fase dispersa:

$$I_r = \kappa \frac{c}{d}$$

esta ecuación sólo se aplica si  $d > 1$  micra.

## 10.4 ESPUMAS

Este estado de dispersión se puede definir como una dispersión de burbujas de gas (generalmente aire) suspendidas en el seno de un líquido viscoso o de un semisólido, y se producen por una adsorción de moléculas reactivas en la interfase gas-líquido; el fluido que se localiza entre los glóbulos de gas se designa con el nombre de lamela y sirve como estructura básica. La mayor estabilidad de las espumas se obtiene cuando la lamela, o la distancia entre dos burbujas, es del orden de 0.2 a 1  $\mu$ ; cuando ésta es menor de 0.05  $\mu$ , el

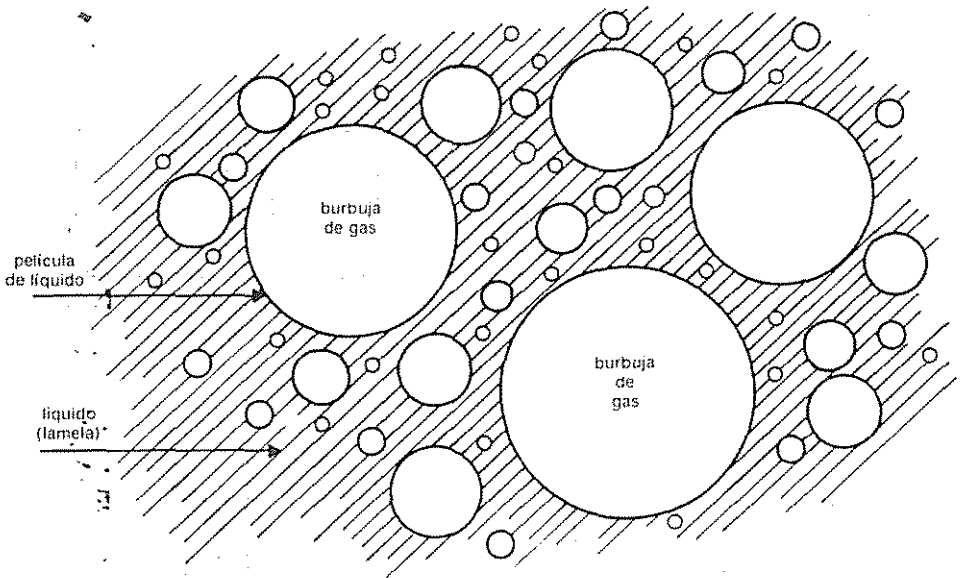


Figura 10.8 Representación esquemática de una espuma.

sistema se vuelve muy inestable debido a que existe una difusión de gas a través de las paredes de las burbujas, lo que ocasiona su ruptura. En la figura 10.8 se muestra esquemáticamente la estructura de una espuma.

Por estas razones, la estabilidad y la densidad de las espumas dependen en gran medida de las características que presente la lamela, así como de la presión de vapor y de la tensión superficial de la fase discontinua; la adición de sustancias que ayuden a darle una mayor rigidez a la interfase mejoran la estabilidad de las espumas.

Las espumas más comunes en los alimentos se forman al disminuir la tensión superficial en la interfase gas-líquido por medio de agentes tensioactivos, proteínas o, en algunos casos, ciertos hidratos de carbono; las más conocidas son los merengues, las cremas y mantequillas batidas, los pasteles, el pan y la producida por las cervezas; esta última se forma por la presencia de algunas sustancias provenientes del lúpulo que se utiliza en la manufactura de esta bebida. La albúmina del huevo es una de las proteínas más empleadas en la fabricación de alimentos que requieren de espumas (véase el capítulo 3).

La formación de espumas con proteínas implica un proceso de desnaturalización controlado, ya que este polímero se tiene que desdoblarse para que oriente sus aminoácidos hidrófobos hacia el interior de la burbuja y los hidrófilos hacia el exterior, en contacto con la fase acuosa. En algunos casos un calentamiento drástico de estos polipéptidos reduce su capacidad de espumado debido a una excesiva desnaturalización. No obstante, en el caso de la albúmina del huevo, un calentamiento gradual hasta alcanzar una temperatura elevada puede estabilizar la espuma, ya que entonces la proteína coagula en forma de película, estableciéndose así una lamela más resistente, casi sólida. Esto se aplica en la fabricación de algunos productos, tales como *soufflés*, merengues, betunes o cubiertas para pastel, así como ciertos dulces, especialmente el *nougat* o turrón; en todos estos alimentos, a la clara de huevo batida y espumada se le añade lentamente un chorro delgado



de solución de azúcar a una temperatura de aproximadamente 120 °C. Una vez fría, la espuma resultante es sólida y resistente; el alimento es algo chicloso, pero al mismo tiempo muy terso, ya que la alta viscosidad que prevalece y las pequeñas burbujas de aire que quedan atrapadas impiden el crecimiento de cristales de azúcar.

En el caso de los panes y los pasteles, las temperaturas altas también provocan la desnaturalización de las proteínas, con lo cual se producen muchas celdillas de burbujas de aire con una lamela sólida.

La estabilidad de las espumas mejora si se aumenta la viscosidad del sistema con pequeñas cantidades de gomas y de proteínas; también se emplean el glicerol y sus derivados, así como varios alcoholes y azúcares que imparten además un determinado sabor a estos productos. Por lo contrario, la destrucción de las espumas es más rápida si se reduce la viscosidad, ya sea por métodos químicos o por tratamientos térmicos.

## 10.5 EMULSIONES

Estos sistemas de dispersión están constituidos por dos líquidos inmiscibles en los que la fase dispersa se encuentra en forma de pequeñas gotas, entre 0.1 y 10  $\mu$ m distribuidas en la fase continua o dispersante; son inestables, y si se les permite reposar por algún tiempo, las moléculas de la fase dispersa tienden a asociarse para constituir una capa que puede precipitar o migrar a la superficie, según la diferencia de densidades entre las dos fases. La producción de emulsiones estables requiere necesariamente de agentes emulsionantes que reduzcan la tensión superficial entre ambas fases, mismos que se estudian con detalle en el capítulo 9.

La mayoría de las emulsiones que se encuentran en los alimentos están compuestas por aceite y agua, pero pueden contener otros compuestos que no necesariamente se encuentran emulsionados. Según las concentraciones del aceite y del agua, las emulsiones sencillas son de aceite en agua (mayonesas, leche, aderezos y cremas), o de agua en aceite (margarina) (Fig. 10.9).

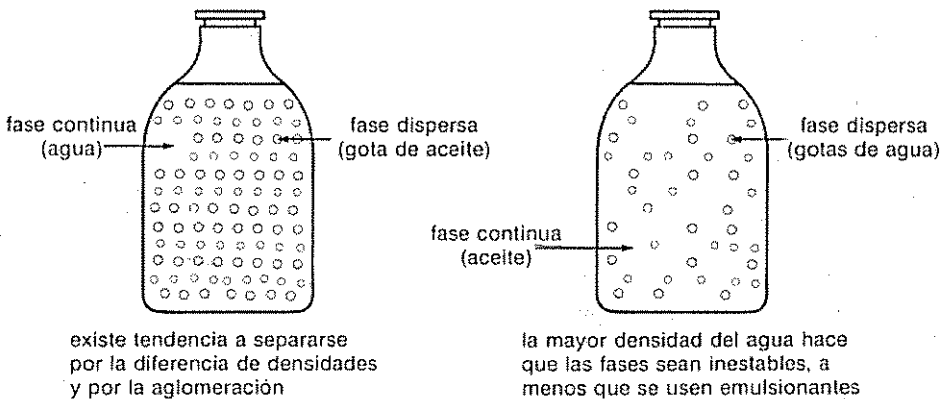


Figura 10.9 Representación esquemática de los dos tipos de emulsiones.

Una emulsión de aceite en agua es aquella en la que el aceite se encuentra en forma de pequeñas gotas como fase dispersa, y el agua en la fase continua como agente dispersante. Además de los aditivos mencionados (véase el capítulo 9), las emulsiones de agua en aceite se estabilizan con sustancias liposolubles, como el colesterol y las sales de calcio de los ácidos grasos, mientras que las de aceite en agua se propician con compuestos más hidrosolubles como proteínas y fosfolípidos.

Por lo general, los emulsionantes son sustancias cuyas moléculas contienen una parte no polar y otra polar, por lo que es posible que se disuelvan tanto en agua o soluciones acuosas como en disolventes orgánicos y aceites. Dependiendo del predominio de una de las partes de la molécula sobre la otra, el emulsionante tendrá un carácter lipófilo o lipófilo, y por consiguiente, presentará una mayor afinidad por el agua o por los aceites; esta característica se conoce como balance hidrófilo-lipófilo, o BHL (HLB, en inglés), y es una propiedad importante que debe tomarse en cuenta al seleccionar un emulsionante. Por ejemplo, si se requiere elaborar una emulsión de aceite en agua es preferible un emulsionante lipófilo mientras que para las emulsiones de agua en aceite es recomendable uno hidrófilo.

En los alimentos, generalmente no se presentan emulsiones sencillas; se encuentran dispersiones complejas en las que la fase discontinua no es un aceite líquido sino una mezcla de lípidos en estado líquido y cristalino, y la fase continua un sol o un líquido no newtoniano. El comportamiento de estos sistemas se acerca más a la viscoelasticidad (por ser semisólidos), que a los líquidos. Éste es el caso de las emulsiones lácteas, la mantequilla y la crema de cacahuete.

Para conocer las características de una emulsión es necesario primero determinar a qué tipo pertenece: aceite en agua o agua en aceite. Para este fin existen cuatro métodos principales.

*Método de la conductividad.* Se basa en que la corriente eléctrica circula fácilmente por las emulsiones de aceite en agua, y con dificultad en las de agua en aceite.

*Método del colorante.* Según sea la solubilidad de un determinado colorante (hidrosoluble o liposoluble), éste tenderá a dispersarse mejor en la fase más afín; al observar esto en el microscopio se puede determinar si el colorante está uniformemente distribuido o en gotitas discretas.

*Método de la dilución.* Añadiendo unas gotas de agua a la emulsión se puede observar si ésta se mezcla o no con la fase continua.

*Método de fluorescencia.* Se basa en que los aceites tienen la particularidad de fluorescer con irradiaciones del ultravioleta; las emulsiones de agua en aceite presentan un campo uniforme, mientras que las de aceite en agua no lo desarrollan.

La estabilidad de las emulsiones, como todas las dispersiones alimenticias, está en función de la ecuación de velocidad terminal de separación ya descrita. Los factores que más afectan dicha velocidad son el tamaño de la partícula (directamente proporcional) y la viscosidad de la fase dispersante (inversamente proporcional). Por ello, las operaciones y los procedimientos para aumentar la estabilidad se basan en disminuir el tamaño de partícula (vg. homogeneización) o aumentar la viscosidad (vg. uso de estabilizantes y de gomas).

Dependiendo del tamaño de partícula deseado y de la viscosidad del sistema, la homogeneización puede ser efectuada mediante válvulas de alta presión (para líquidos poco viscosos y tamaños de gota menores de una micra), molinos coloidales (para sistemas viscosos y pastas), u homogeneizadores ultrasónicos (para reducir el tamaño en sistemas líquidos).

De acuerdo con la composición química de ambas fases, el tipo de emulsionante y el grado de homogeneización, se puede obtener una gama muy amplia de comportamientos reológicos. Si a una misma emulsión, por ejemplo el yogurt, se le añade como estabilizante una mezcla de alginato y de propilenglicol, desarrolla una consistencia de semisólido viscoelástico, pero si se agregan otros aditivos puede obtenerse una bebida líquida ligera, una pasta cremosa o el yogurt con la consistencia de un flan.

## 10.6 GELES

Son sistemas creados por una red continua de macromoléculas interconectadas y entrelazadas en una estructura tridimensional en la que queda atrapada la fase continua de agua. Se pueden concebir como un estado en el que las macromoléculas coloidales se orientan formando fibrillas que al interactuar establecen un "cuerpo básico o esqueleto", que sirve de soporte para retener el agua mediante puentes de hidrógeno. Este mecanismo se observa en la gelificación de las pectinas durante la elaboración de las mermeladas, según se explicó en el capítulo de hidratos de carbono. Igualmente, en la figura 2.30 se muestra un posible mecanismo de gelificación con polisacáridos del tipo de la carragenina.

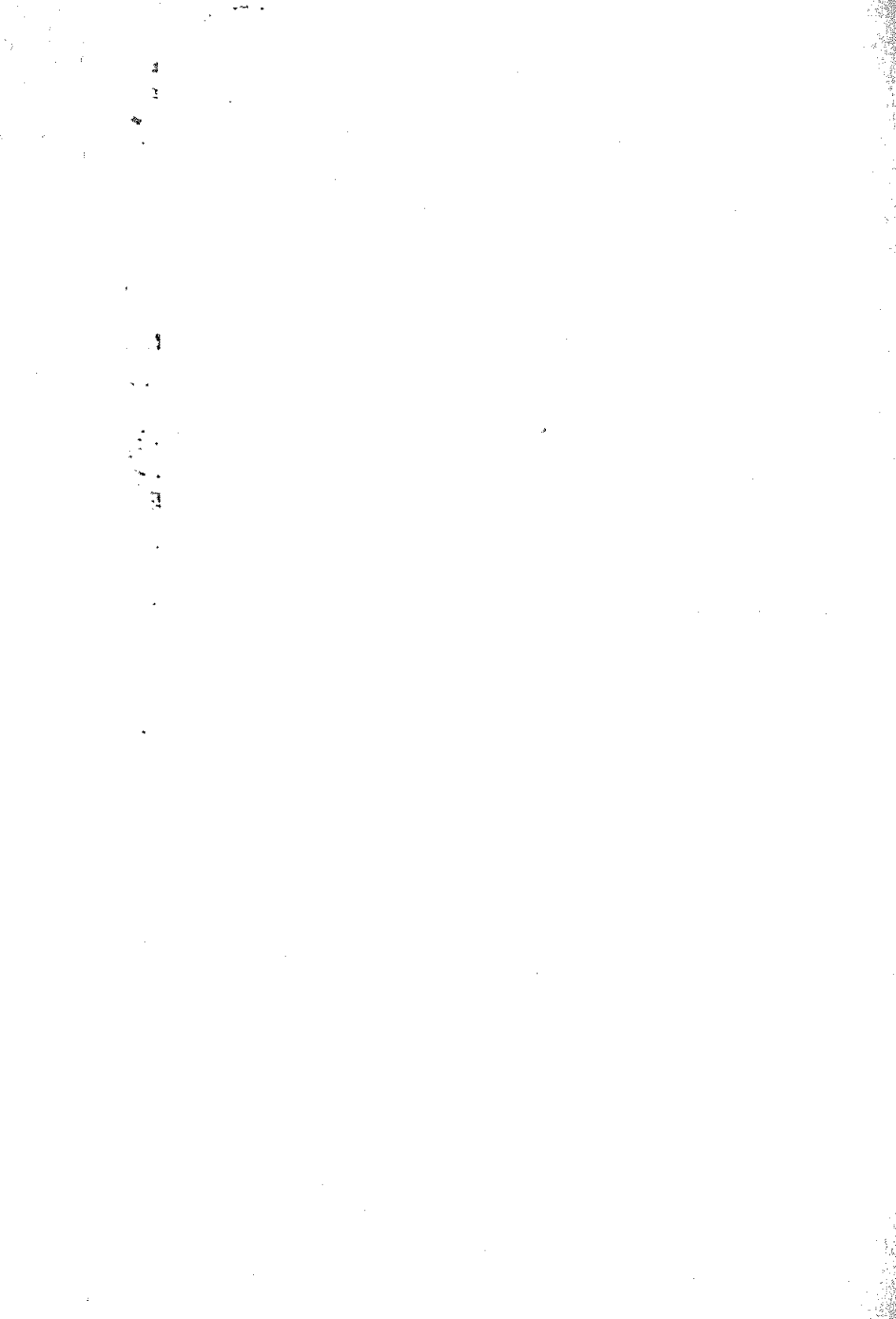
Los diferentes geles que se encuentran en los alimentos presentan diversos grados de elasticidad y de rigidez, lo cual depende de muchos factores, tales como el tipo de polímero y su concentración; también influye la concentración de sales, el pH y la temperatura del sistema.

Los coloides hidrófilos producen geles más rápidamente que los hidrófobos, ya que tienen más afinidad por las moléculas de agua que los rodean. Las sales divalentes como el calcio y el magnesio aceleran la gelificación de polímeros como las pectinas y algunas proteínas, mientras que las monovalentes, como el potasio, lo hacen con la carragenina. A medida que se reduce la temperatura se acelera el establecimiento del gel, mientras que las temperaturas altas inducen la licuefacción. Los geles presentan el fenómeno de histéresis durante su formación y licuefacción ya que los perfiles de temperaturas a los que se llevan a cabo estos dos procesos son diferentes.

La sinéresis es un fenómeno que se presenta comúnmente en los geles y consiste en una exudación de la fase acuosa que elimina parte del agua constituyente del gel. El líquido exudado está compuesto en parte por las propias moléculas coloidales en forma diluida. Existen muchos ejemplos de sinéresis, pero los más comunes son los que se presentan en las gelatinas y postres similares cuando se refrigeran. La sinéresis implica una contracción del gel, lo que origina la expulsión del agua. Esta contracción se debe a un reajuste físico de las macromoléculas que adquieren una estructura más estable y provocan un ajuste en las interacciones soluto-disolvente. La sinéresis está influenciada por factores como la concentración del coloide, el pH, la temperatura o los cambios de ésta y la presencia de otros agentes que la puedan acelerar o inhibir.

## BIBLIOGRAFÍA

- Becher, P. 1965. *Emulsions, Theory and Practice*, Reinhold, Nueva York.  
Glicksman, N. 1969. *Gum Technology in the Food Industry*, Academic Press, Nueva York.  
Graham, H.D. 1977. *Food Colloids*, The Avi Publishing, Westport, Conn.  
Inglett, G.E. 1975. *Fabricated Foods*, The Avi Publishing, Westport, Conn.  
Sheludko, A. 1966. *Colloid Chemistry*, Elsevier, Amsterdam.



# 11 ELEMENTOS DE NUTRIOLOGÍA

## 11.1 INTRODUCCIÓN, 523

## 11.2 ¿QUÉ ES LA NUTRICIÓN?, 523

### 11.2.1 *Tipos de nutrición, 526*

## 11.3 LOS NUTRIMENTOS, 527

### 11.3.1 *Nutrimentos inorgánicos, 528*

#### 11.3.1.1 *Funciones de los nutrimentos inorgánicos, 530*

### 11.3.2 *Nutrimentos orgánicos, 532*

#### 11.3.3 *Grupo de las vitaminas, 536*

#### 11.3.4 *La fibra dietaria, 538*

#### 11.3.5 *El conjunto nutrimental, 540*

## 11.4 PRECURSORES DE LOS NUTRIMENTOS, 544

### 11.4.1 *Proporciones relativas de los precursores nutrimentales, 544*

#### 11.4.1.1 *El caso peculiar de la lactosa, 546*

## 11.5 LOS ALIMENTOS, 547

### 11.5.1 *Agrupaciones de alimentos, 556*

## 11.6 LOS PLATILLOS, 560

## 11.7 LA DIETA, 561

## 11.8 BALANCE NUTRIMENTAL, 562

### 11.8.1 *Signos del balance nutrimental, 563*

### 11.8.2 *Balance nutrimental fisiológico, 564*

### 11.8.3 *Balance nutrimental patológico, 565*

### 11.8.4 *Balance nutrimental y composición corporal, 565*

11.9. REQUERIMIENTOS Y RECOMENDACIONES  
NUTRIMENTALES. 567

BIBLIOGRAFÍA. 578

# 11 ELEMENTOS DE NUTRIOLOGÍA

*Héctor Bourges Rodríguez*

## 11.1 INTRODUCCIÓN

La inclusión de un capítulo sobre la nutrición en un libro de un tema tan específico como es la química de los alimentos es un hecho poco común; y es natural que lo sea porque la nutrición es un fenómeno muy complejo en el cual los alimentos desempeñan sólo un papel parcial y, en ellos, los aspectos químicos son apenas una de muchas facetas. En pocas palabras, es difícil hacer caber lo general y extenso en lo específico de lo parcial.

Pero incluir un capítulo sobre la nutrición en un libro de química de los alimentos, aunque insólito, es un hecho afortunado. Como se explicará en el texto, ser alimento es un accidente; salvo la leche de la propia especie, ninguno de los alimentos lo es en esencia sino que es el ser humano quien, al comerlos y verlos como tales, los hace "alimentos". Si el cuerpo no necesitara nutrirse no habría alimentación ni se pensaría en alimentos; serían los botánicos y los zoólogos, los anatomistas y los fisiólogos quienes estudiarían, por otras razones, lo que este libro estudia. Dado que los alimentos deben su existencia como tales a la nutrición, justo es que se intente tratarla en este libro.

La justificación es doble si se considera además lo peligroso que puede ser prestar excesiva atención a detalles minúsculos sin por lo menos tener claro a qué universo pertenecen, cómo encajan en el todo y cuál es su destino final.

Por supuesto, esta tarea, justa pero difícil, sólo puede cumplirse abordando la nutrición en forma muy general y resumida sin hacer el intento de incursionar en los aspectos sociales ni en los patológicos.

## 11.2 ¿QUÉ ES LA NUTRICIÓN?

De acuerdo con el diccionario, nutrición y alimentación son sinónimos y es de suponer que ambas palabras son parte del castellano desde los albores mismos de la lengua. El avance en el conocimiento de la biología que se ha operado en los últimos 50 años ha hecho necesaria toda una terminología especial para distinguir los numerosos fenómenos descubiertos y sus componentes; para construirla se han generado palabras nuevas, la mayoría de ellas a partir del griego o del latín, se han aceptado algunos barbarismos y se ha dado una nueva dimensión a los viejos términos; tal es el caso de la palabra nutrición que gradualmente ha adquirido un significado más amplio que el original y ha dejado de ser un sinónimo de alimentación, por lo menos entre los profesionales de la biología. Esta

evolución lingüística es razonable ya que no tiene caso conservar sinónimos cuando hacen falta palabras para denominar nuevos fenómenos u objetos y ha sido tan gradual que si bien puede decirse que la mayoría de los profesionales tienen casi el mismo concepto de lo que significa actualmente nutrición, no es fácil encontrar una definición adecuada. Las que existen dicen cosas ciertas, pero no delimitan el término ni cubren todas sus características.

Para el que firma, después de dos décadas de contacto cotidiano con el tema, nutrición es "el conjunto de fenómenos involucrados en la obtención, por el organismo, y en la asimilación y utilización metabólica, por las células, de la energía y de las sustancias estructurales y catalíticas necesarias para la vida".

Esta definición es general para poder cubrir todo el espectro de seres vivos y puede volverse más específica cuando se trata de grupos de organismos determina los. Señala primero que se trata de un conjunto de fenómenos, ya que la nutrición comprende numerosos procesos de la bioquímica celular y de la fisiología del organismo así como todo aquello que tiene que ver con el abastecimiento de alimentos al cuerpo.

Se distinguen tres etapas: obtención, asimilación y utilización metabólica. La primera se aplica sólo a organismos pluricelulares ya que en los unicelulares, obtención y asimilación son lo mismo.

En esta definición se menciona la energía separadamente de las sustancias estructurales y catalíticas puesto que una gran parte de los organismos vivos son capaces de capturar la energía libre, pero los organismos que carecen de esta habilidad obtienen la energía de sustancias reducidas, las cuales oxidan para liberar la energía química que contienen. En este caso, que es el de los animales, la definición especificaría "...de las sustancias energéticas, estructurales y catalíticas necesarias para la vida".

Conviene en este momento asignar un nombre a estas sustancias. Se llaman nutrimentos (en castellano no existe la palabra nutrimentos que por desgracia utilizan descuidadamente muchas personas). Los nutrimentos son, pues, sustancias capaces de suministrar energía y materiales estructurales o catalíticos. En la práctica es fácil distinguirlos pues toda sustancia con un papel metabólico, que se obtiene del medio ambiente, es un nutrimento. La glucosa, el triptofano, el selenio o la tiamina, por ejemplo, son nutrimentos pues cumplen ambas características. El almidón o las proteínas de la dieta o la sal o la fibra no son nutrimentos pues no entran al organismo y no pueden cumplir, por lo tanto, un papel metabólico; son, por supuesto, fuentes de nutrimentos (glucosa, aminoácidos, sodio y cloro, ácidos grasos cortos, respectivamente) pero en sí no son nutrimentos.

En la definición anotada, alimentación es la primera etapa, es "el conjunto de fenómenos involucrados en la obtención de los nutrimentos por el organismo" y comprende desde la ingestión de alimentos —y todo lo que la determina— y su digestión, hasta la absorción de los nutrimentos y su transporte hasta las células. Así, alimentación es un concepto que sólo se aplica a organismos pluricelulares en los que ocurren todos estos pasos o la mayoría de ellos y no a los unicelulares en los que la primera etapa es la asimilación.

Por lo anterior, alimentación y nutrición ya no son sinónimos. La primera es parte de la segunda, la primera es factor y la segunda es resultado, es el proceso completo. Nótese que la nutrición es un proceso continuo y que ocurre finalmente en las células. Continuamente éstas reciben nutrimentos y los utilizan, y sólo cuando mueren se detiene la nutrición. La alimentación, en cambio, es intermitente, comemos una, dos, tres o cuatro veces al día cuando mucho.

Un comentario precautorio. La distinción a que hemos hecho referencia entre nutrición y alimentación en el castellano actual, no está bien establecida en otros idiomas y puede prestarse a confusión. La palabra *nutrition* del inglés, que uno traduciría como nutrición, se utiliza en ese idioma con el significado de alimentación y, a veces, sin mayor



advertencia, como nutrición; el término *alimentation* existe en inglés, pero no se utiliza. El lector debe tener sumo cuidado con esta situación si no quiere incurrir en errores como, por ejemplo, el muy común de llamar "nutrición parenteral" a lo que es "alimentación parenteral".

Si bien la nutrición ocurre finalmente en las células, en el organismo pluricelular sólo se puede concebir plenamente en forma integrada. El que se nutre es todo el organismo ya que la nutrición celular puede sumarse e integrarse para pensar en la nutrición de los tejidos y de los órganos y la nutrición de éstos puede sumarse e integrarse en la nutrición del organismo completo. La suma es simple, pero la integración sólo cabe en el nivel del organismo y completo.

El estudios puede interesarse en cualquiera de estos niveles o en todos: el celular, el tisular o el del organismo completo; depende de sus inclinaciones y propósitos. Más todavía, como el hombre es un ser social, es importante también conocer la nutrición de grupos —familia, comunidad, gremios, etc.— que es un nivel más complejo de integración.

A partir de la ingestión de los alimentos, es decir del primer paso de la alimentación, los distintos individuos de cada especie se nutren de una forma virtualmente igual. Hay sí, diferencias de tono o cuantitativas, pero son muy pequeñas; todos digieren los alimentos con las mismas enzimas en un aparato digestivo cuya anatomía y cuya fisiología son las mismas; todos absorben los nutrimentos y los transportan de igual manera, y todos transforman esos nutrimentos mediante los mismos procesos metabólicos según el tejido de que se trate. Esta parte fisiológica de la nutrición es, pues, similar en todos y aun bastante parecida entre especies, géneros, familias y clases.

En cambio, la parte inicial de la nutrición es muy diversa. Por la intervención de factores geográficos, históricos, culturales y económicos, los diferentes grupos humanos se alimentan de manera diferente. Utilizan distintos alimentos, distintas proporciones, distintas formas de preparación. Es evidente la enorme distancia que hay entre lo que comen los chinos, los mexicanos y los esquimales por anotar solamente tres ejemplos.

Así, en tanto que la parte fisiológica de la nutrición se puede, en general, estudiar en cualquier parte y los resultados tienen una aplicación universal, la alimentación debe por fuerza estudiarse en un determinado marco socioeconómico, cultural y geográfico y los resultados no se pueden generalizar. La fisiología de la nutrición ha alcanzado un gran avance en países como Estados Unidos e Inglaterra, por lo que cuentan con una literatura científica que goza mercedamente de un gran prestigio y que se consulta en todo el mundo; pero, desafortunadamente, como mucha de esa literatura trata también el tema alimentario que es aplicable sólo localmente, se ha transmitido la idea de que la alimentación en esos países es ejemplar y que es el modelo a seguir; pero no es así porque la alimentación puede asumir diversas formas correctas o por lo menos satisfactorias y, más aún, el tiempo ha probado que la dieta "occidental" está plagada de defectos al grado de que actualmente se gastan sumas enormes de recursos para modificarla.

La dominación económica transitoria de unos países sobre otros se acompaña con frecuencia de una predominancia cultural que se comprende, pero que es injusta pues cada cultura tiene sus propios valores y, como en este caso, es hasta peligrosa. Sin pretender el aislamiento, puesto que el contacto con otras formas de ser puede enriquecer la propia con la incorporación de algunos rasgos selectos de conducta, lo cierto es que una cultura alimentaria compleja, milenaria, rica hasta ser barroca, nutriológicamente buena y sobre todo adaptada a la realidad geográfica y económica como es la mexicana, no debe sustituirse por culturas alimentarias menos ricas, menos complejas, que apenas nacen y están plagadas de errores y que nada tienen que ver con nuestras circunstancias y recursos.

Bienvenida la incorporación selecta de lo que enriquece, pero no la sustitución que recrea el proverbial trueque de oro por cuentas de vidrio y que se está viendo ocurrir ahora, en parte por la colonización económica, pero también en mucho por la falta de sensibilidad de parte de los profesionales de la salud y la nutrición.

Es labor del profesional en estas áreas evitar incurrir en errores tan graves pues debe ser capaz de distinguir entre lo universal y lo particular y entre lo correcto y lo incorrecto sin dejarse llevar por temores e inseguridades infundados.

La disciplina científica que estudia la nutrición es la nutriología (llamar nutrición a la nutriología es un error común, pero no por ello menor) y el estudioso de la nutrición se conoce como nutriólogo sin importar su grado académico (doctor, maestro, licenciado, etc.) o su actividad previa si la tuvo (biólogo, médico, químico, etc.).

Dada la extrema complejidad de la nutrición, su estudio exige la concurrencia de múltiples disciplinas tales como la biología (sobre todo la fisiología en sus ramas digestiva, neuroendocrina y renal, así como la genética), la química (en especial la bioquímica y la bromatología), la termodinámica, la psicología, la antropología, la epidemiología, la sociología, la economía, la administración, la agronomía, la zootecnia y las ciencias del mar, entre otras. Cuando la nutrición no se lleva al cabo correctamente en un individuo o en un grupo, la detección, la comprensión y la corrección de las causas precisan la participación de las ciencias clínicas, de la pedagogía, de la tecnología de los alimentos y hasta de las ciencias políticas, la jurisprudencia, la historia y, en general, de cualquier disciplina que aborde los factores que inciden en la nutrición. La labor del nutriólogo es integrar coherentemente todos estos enfoques pues sólo así puede entender cabalmente su objeto de estudio y actuar sobre él.

### 11.2.1 TIPOS DE NUTRICIÓN

A pesar de las similitudes, conviene señalar algunas diferencias básicas en la nutrición de las distintas especies.

Muchos organismos requieren únicamente nutrimentos inorgánicos, a partir de los cuales sintetizan todas las moléculas orgánicas que su metabolismo exige (glúcidos, aminoácidos, ácidos nucleicos, ácidos grasos, vitaminas, hormonas, pigmentos, antibióticos, etc.). Como es de esperar, estos organismos crecen fácilmente en casi cualquier lugar, sin depender de otros y por eso se les llama autótrofos (crecen por sí solos).

Por lo contrario, otros organismos requieren de esos mismos nutrimentos inorgánicos y muchos más de naturaleza orgánica ya que carecen de los mecanismos para sintetizarlos. Como la única fuente de todas esas sustancias orgánicas son otros organismos, están obligados a comer seres vivientes, sus restos o sus secreciones. Esta enorme dependencia en su nutrición, seguramente el precio evolutivo por la adquisición de nuevas funciones, hace que se les llame heterótrofos (crecen dependiendo de la existencia previa de otros organismos).

Un segundo criterio de distinción para el tipo de nutrición es la forma de energía que se utiliza. Unos organismos captan directamente la energía electromagnética del sol y la fijan como energía química en sustancias reducidas como la glucosa o los ácidos grasos; se les llama organismos fotosintéticos. Otros, en cambio, sólo pueden utilizar la energía que se libera gradualmente de la oxidación metabólica de sustancias reducidas (energía química) y se les llama organismos quimiosintéticos.

Un tercer criterio de clasificación es el tipo de donadores de electrones, que pueden ser inorgánicos (organismos litosintéticos) u orgánicos (organismos organosintéticos).

Si se combinan los tres criterios se puede definir así la nutrición de una especie: los

animales son heterótrofos, quimiosintéticos y organosintéticos mientras que las plantas son autótrofas, fotosintéticas y litosintéticas y, por ello, la nutrición de las plantas es independiente y la de los animales es totalmente dependiente. Entre los microorganismos hay combinaciones que les dan distinto grado de dependencia.

De estos conceptos se derivan las figuras "cadena trófica o alimentaria" y "pirámide alimentaria" que describen las relaciones nutricias entre especies y que tienen enorme importancia teórica y práctica en la biología. Sobre estas figuras podrían discutirse numerosos aspectos que escapan al objetivo de este capítulo, pero cabe destacar los siguientes:

a) Toda cadena trófica se inicia con un organismo autótrofo y fotosintético, A, que es ingerido por un organismo heterótrofo organosintético,  $H_1$ . Éste, a su vez, puede servir como alimento a otro heterótrofo organosintético,  $H_2$ , y así sigue la cadena a un  $H_3$ , un  $H_4$ , etc. Como  $H_2$ ,  $H_3$ , etc. a veces ingieren también al autótrofo y, de hecho, a varios autótrofos y a varios  $H_1$ , la cadena rara vez es simplemente lineal y rara vez única: el resultado es que se forman verdaderas redes o tramas.

b) En cada paso o "eslabón" de la cadena, se pierde materia y energía además del gasto natural del organismo que ingiere. La conversión dista de ser completa. Debido a esto que he llamado "entropía biológica", el crecimiento de  $H_1$  requiere de cantidades progresivamente mayores de  $H_3$ ,  $H_2$ ,  $H_1$ , y A; esto nos hace imaginar una pirámide (la pirámide alimentaria), que representa la biomasa relativa de los eslabones, cuya base, amplia, es el autótrofo y cuya cúspide, angosta, es el heterótrofo terciario o cuaternario; los otros niveles ocupan un volumen cada vez menor conforme se asciende en la pirámide.

c) Las pérdidas de energía y de materia en la cadena trófica, que se traduce en la figura piramidal descrita, explican la ineficiencia de conversión de los animales, la escasez y el costo mayor de su biomasa y los peligros de la competencia, hoy tan discutida, entre el hombre y los animales de granja por los granos. Explica también la enorme reserva alimentaria que se logra automáticamente al cambiar de eslabón hacia uno más abajo en la pirámide.

En un mundo con tanta abundancia de alimentos no parece necesario recurrir a cambios drásticos en la trama alimentaria del ser humano, fuera de la razonable mesura en el consumo de productos animales, pero la propia trama ofrece respuestas para un futuro menos abundante.

Las competencias entre especies dentro de una trama pueden ser tolerables en tanto no afecten la disponibilidad real de alimentos. La afectan ya en ciertas circunstancias, pero no es un hecho generalizado y en cada situación es necesario tomar decisiones diferentes. Por su dependencia nutricia, los animales están obligados a utilizar otros organismos como fuentes de nutrimento, es decir como alimento.

### 11.3 LOS NUTRIMENTOS

El funcionamiento del cuerpo humano exige cerca de una centena de sustancias que habitualmente están presentes en la dieta, es decir que existen cerca de 100 nutrimentos para el ser humano. No se puede asegurar que ya se conocen todos los nutrimentos, pero aun así no hay duda de que la enorme mayoría han sido ya identificados y suman entre 80 y 90.

Virtualmente todos los nutrimentos son necesarios para la función de los distintos tejidos. Sin embargo, alrededor de la mitad pueden ser sintetizados en algún tejido, por lo menos, siempre que se disponga de los precursores apropiados; por lo tanto, existen dos fuentes posibles para obtenerlos: la síntesis y la dieta. Su presencia en la dieta es dispensa-

ble. El resto de los nutrientes no pueden ser sintetizados o su síntesis es mínima, por lo que la única fuente es la dieta. Su presencia en la dieta es indispensable.

Así, los nutrientes pueden clasificarse en dos categorías: nutrientes dispensables en la dieta y nutrientes indispensables en la dieta, pero todos son necesarios para el organismo. De hecho, más de 95% del peso seco de la dieta actual del ser humano está constituido por nutrientes dispensables ya que es más fácil y conveniente ingerirlos que sintetizarlos, no sólo porque la síntesis es metabólicamente muy costosa y pondría en aprietos los sistemas de excreción de subproductos, sino también porque estos nutrientes abundan en la naturaleza.

Esta clasificación es obviamente importante para el estudioso del metabolismo, pero a menudo se interpreta mal. Al omitirse, en bien de la brevedad, la expresión "en la dieta", que es fundamental, queda la impresión de que la clasificación se refiere a una dispensabilidad metabólica que no es el caso pues, como ya se ha repetido, virtualmente todos los nutrientes son metabólicamente indispensables. Basta un ejemplo, de por sí notable, para ilustrar lo anterior, que es el de la glucosa. Este nutriente es necesario para la vida, y hay tejidos, como el nervioso, que mueren en pocos minutos si no cuentan con glucosa; sin embargo figura entre los nutrientes dispensables en la dieta, puesto que es sintetizable por varias vías, y por otro lado, representa de 40 a 80% del peso seco de la dieta humana.

Contribuye a la confusión el uso de los términos esencial y no esencial, otro caso de traducción inapropiada. Esencial quiere decir lo relativo a una esencia o aroma —sentido que aquí no es aplicable— y por extensión sirve para referirse al "espíritu de algo" o a "lo más importante de algo". Tampoco es el caso, no hay nutrientes más importantes y menos importantes.

Los nutrientes pueden clasificarse también desde un punto de vista químico. Cabe una primera distinción en inorgánicos y orgánicos que representan aproximadamente una cuarta parte y tres cuartas partes del total, respectivamente.

### 11.3.1 NUTRIENTOS INORGÁNICOS

Los animales necesitan casi los mismos nutrientes inorgánicos que las plantas. Cabe mencionar en primer término el oxígeno y el agua, pero la lista incluye además entre 15 y 20 iones que se requieren en cantidades muy pequeñas y tienen, en general, un recambio muy lento. El conjunto de los nutrientes inorgánicos no ha sido establecido definitivamente pues aunque la participación de muchos de ellos en la nutrición está fuera de dudas, en otros casos se trata apenas de una sospecha. Una vez aceptados como nutrientes, todos los de este grupo se clasifican como indispensables en la dieta pues no pueden sintetizarse.

El análisis de plantas, microorganismos, animales y cadáveres de seres humanos revela la presencia de más de 60 elementos de la tabla periódica, de los cuales 36 se encuentran con regularidad y son los siguientes: aluminio, antimonio, arsénico, azufre, bario, boro, bromo, cadmio, calcio, cinc, cloro, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, flúor, fósforo, galio, hierro, litio, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo, potasio, rubidio, selenio, silicio, sodio, titanio, vanadio y yodo. Desde luego, la mera presencia de un elemento en el organismo no prueba su participación en el metabolismo y por lo tanto su calidad de nutriente; en muchos casos puede tratarse de simples contaminantes.

Dentro de este grupo, el calcio y el fósforo son los más abundantes, tanto en la dieta (aproximadamente 1 gramo diario) como en el cuerpo humano (representan respectivamente 2 y 1% del peso de un organismo) y se conocen bien sus muy numerosas funciones

estructurales y catalíticas. También son conocidas las diversas funciones del sodio, del cloro, del potasio, del hierro, del yodo, del flúor, del azufre, del cinc, del calcio, del cobre, del magnesio, del manganeso, del molibdeno y del selenio. Hay evidencias fuertes que señalan que el cadmio, el cromo, el níquel, el silicio y el vanadio pudieran ser nutrimentos y, más débilmente, en el caso del arsénico y el estaño. Todos los demás no se aceptan como nutrimentos.

Los textos anglosajones dividen, innecesariamente, los nutrimentos inorgánicos en *minerals* y *trace elements*. Si bien lo inorgánico pertenece automáticamente al reino mineral, no se trata de minerales en el sentido habitual de sales complejas, sino de iones. No falta quien traduzca *trace elements* como elementos "traza" que es un disparate pues traza significa apariencia; el término mejor para estos nutrimentos, sin ser del todo satisfactorio, es el de oligoelementos.

La idea de que las sustancias inorgánicas pueden ser nutrimentos se conformó a finales del siglo XIX al descubrirse que la sangre contiene hierro y que éste, el cobre y el cinc son necesarios para las plantas y para algunas bacterias. Esta concepción evolucionó lentamente y alcanzó madurez hace apenas 50 años.

La incorporación de diversos elementos inorgánicos a la lista de los nutrimentos ha seguido tres caminos: *a)* la abrumadora evidencia de su función metabólica —el calcio en el esqueleto, el hierro en la hemoglobina, el cloro en el jugo gástrico, el cinc en varias enzimas, entre muchos otros—; *b)* el descubrimiento gradual, y a menudo casual, de que ciertas enfermedades coinciden con cambios en las concentraciones de alguno de estos elementos, y *c)* la investigación minuciosa de dietas carentes de un determinado elemento, a fin de probar que su presencia es necesaria para la salud.

Los dos primeros caminos fueron útiles inicialmente; en los últimos lustros, en cambio, ha sido necesario usar el tercero. El criterio que se toma en cuenta es el siguiente: se puede asegurar que un determinado elemento es un nutrimento cuando una dieta no tóxica, suficiente en los demás nutrimentos pero carente de aquél, genera un cuadro de deficiencia que sólo se previene o corrige con la administración del mencionado elemento. Transcurrido un tiempo se podrá demostrar que tanto la concentración de esta sustancia en la sangre y en los tejidos como su metabolismo se alteran cuando aparece el cuadro de deficiencia. El cromo, el cobre, el cobalto, el magnesio, el molibdeno, el selenio y el cinc se aceptaron como nutrimentos para varias especies animales según el procedimiento descrito. También así se obtuvieron evidencias de que el níquel, el estaño y el vanadio pueden ser nutrimentos para el pollo y la rata.

Es indudable que el avance tecnológico y la acumulación de información despejarán incógnitas y agregarán otros elementos a nuestra hipotética lista, que no puede considerarse definitiva. La historia de los nutrimentos inorgánicos, probablemente la más cambiante en la nutriología actual, está inconclusa.

En esta área, el campo para el investigador es amplio y prometedor, pero también está plagado de obstáculos. En los últimos veinte años se han generado debates en torno a la posible participación de algunos elementos inorgánicos en la aterosclerosis, el cáncer, la hipertensión arterial, la artritis, las porfirias, la esclerosis múltiple, el lupus eritematoso y la esclerosis lateral amiotrófica. En estas enfermedades se notan acumulaciones o descensos en las concentraciones de ciertos elementos inorgánicos, pero parece que las mencionadas variaciones no tienen un papel causal.

Algunos elementos inorgánicos se encuentran en concentraciones tan pequeñas (de 0.001 microgramos a 1 miligramo por kilo de peso) que resulta muy difícil identificarlos y cuantificarlos en forma precisa. En la práctica, muchas de las deficiencias de estos nutrimentos son leves; sus manifestaciones son poco específicas y están moduladas por

otros factores como la especie, la edad, el sexo, la duración del cuadro y una serie de interacciones. Por ejemplo, en las ratas se observa un cuadro de anemia, crecimiento lento y reproducción alterada cuando hay exceso de cinc; en el ganado se verifica diarrea frente al exceso de molibdeno. En realidad, ambos cuadros se deben a la deficiencia de cobre, ya que las grandes cantidades de cinc o de molibdeno interfieren con el cobre.

Los requerimientos de algunos elementos son muy pequeños. Por ello, para provocar en forma experimental una deficiencia, se necesitan dietas muy purificadas, a tal grado que es casi imposible prepararlas puesto que basta la menor contaminación para que no sean realmente deficientes. Varios nutrimentos inorgánicos tienen más de una función. Muchos actúan en una estrecha gama de concentraciones, y por abajo o por arriba de ella hay deficiencia o toxicidad. Por lo tanto, es necesario repetir los experimentos un gran número de veces para determinar la concentración correcta.

Algunos de estos nutrimentos tienen funciones indirectas, como el cobalto que participa en la estructura de la vitamina B<sub>12</sub>. Todos estos factores complican sobremanera la investigación y la interpretación de los resultados.

La disponibilidad de isótopos radiactivos o pesados de algunos elementos inorgánicos y la aparición de nuevos métodos de medición muy precisos, permitirá que en los próximos años se realicen estudios más completos. Con el auxilio de estas técnicas se podrá determinar cómo y cuánto se absorbe y se excreta de cada elemento, cuánto se retiene en el organismo, cuáles son las concentraciones normales en la sangre y en diversos tejidos (según la edad, el sexo y la localización geográfica) y qué alteraciones se producen en las distintas enfermedades.

La localización geográfica desempeña un papel clave en el caso de los nutrimentos inorgánicos, ya que éstos se encuentran en distinta concentración en los suelos y en el agua según las regiones. Esto se refleja en la composición de las plantas que crecen en cada lugar, en los animales que se alimentan de ellas y, por supuesto, en los seres humanos que allí viven.

El efecto de la geografía es más notable en los animales que en el hombre. Éste crece y se reproduce con menor intensidad que el ganado y los animales de granja; por ello sus requerimientos de nutrimentos inorgánicos son menores y está menos expuesto a la deficiencia. Por otro lado, la mayoría de los seres humanos integra su dieta con productos que provienen de diversas regiones, con lo que se elimina, por lo menos en parte, el posible efecto de las deficiencias regionales. En este sentido, la creciente industrialización de los alimentos contribuye significativamente a reducir la influencia geográfica, a la que sólo quedarían expuestos los grupos humanos muy aislados.

Muchos de estos nutrimentos actúan en relación con enzimas; se distinguen dos tipos de participación: *a)* un elemento inorgánico puede ser parte integral de la enzima, que se conoce entonces como metaloenzima; a su vez, el metal se llama grupo prostético. En este caso, el elemento inorgánico ocupa siempre el mismo sitio en la molécula, mantiene las mismas cantidades, se encuentra firmemente unido a la proteína y a menudo su papel es clave en la función de la enzima, y *b)* un elemento inorgánico puede activar una enzima sin formar parte de ella. Esta activación no siempre es necesaria y a menudo es inespecífica, es decir que la pueden llevar a cabo diferentes elementos de manera indistinta.

### 11.3.1.1 Funciones de los nutrimentos inorgánicos

Son numerosas y complejas y no cabe aquí sino mencionar las principales sin explicarlas con detalle.

El oxígeno actúa fundamentalmente como el comburente que libera la energía conteni-

da en los enlaces químicos de los sustratos energéticos, aunque no se combina con ellos sino que está presente al final de la cadena respiratoria aceptando hidrógenos para formar agua.

El agua es el componente mayor del organismo, representa de 60 a 70% de la masa total; es el medio ideal para los fenómenos vitales ya que a las temperaturas en que ocurre la vida es un líquido casi inerte, ni ácido ni alcalino y capaz de disolver muchas de las sustancias de importancia biológica; cumple además funciones de transporte (sangre, linfa), de secreción, de excreción y de regulación de la temperatura corporal.

El calcio y el fósforo forman parte del tejido óseo y representan 2 y 1% del peso corporal, respectivamente. El calcio iónico participa además en la coagulación sanguínea, en la secreción y el transporte a través de membranas, en la contracción muscular y como cofactor de numerosas enzimas. El fósforo a su vez, forma parte fundamental de los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y sus nucleótidos, de los compuestos de alta energía (ATP, fosfoenolpiruvato, fosfato de creatina, etc.), de numerosas coenzimas (TPP, FMN, FAD, NAD, NADP, fosfato de piridoxal, etc.), de fosfoproteínas, de fosfolípidos y de numerosos metabolitos.

El sodio, el cloro y el potasio se conocen como electrolitos; intervienen en el equilibrio eléctrico, ácido básico y osmótico del organismo y son cofactores de numerosas enzimas. El sodio y el potasio participan en la transmisión del impulso nervioso y en la contracción muscular. El sodio es fundamental en el transporte a través de membranas. El cloro es parte del ácido clorhídrico del jugo gástrico.

El magnesio es el segundo catión intracelular; forma parte de muchas enzimas de la respiración celular y del metabolismo energético y participa en la síntesis de proteínas, de ácidos grasos, de sales biliares y de ácidos nucleicos. Interviene asimismo en la transmisión neuromuscular y forma parte del hueso. Las descarboxilasas suelen contener este elemento que, por cierto, también es parte de la clorofila.

El hierro forma parte de la hemoglobina, de la mioglobina, de los citocromos y de muchas enzimas y el yodo de las hormonas tiroideas. El flúor se incorpora en la estructura ósea y dental confiriéndole una especial dureza.

El cinc es parte de la anhidrasa carbónica y de muchas peptidasas y deshidrogenasas y participa en la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos. Tiene participación en el crecimiento y el funcionamiento de los testículos, del corioide ocular y del sentido del gusto. El cobre interviene en la absorción y el depósito del hierro y en la síntesis de la hemoglobina; es grupo prostético de las oxidasas del citocromo C, de las monoaminas y de las diaminas y activa la lecitinasa, la descarboxilasa del oxaloacetato y la tirosinasa en la síntesis de melanina; interviene en la síntesis de colágena y elastina y la mayor parte se une a la ceruloplasmina y a la eritrocupreína, proteínas cuya función es desconocida.

El manganeso se concentra en el esqueleto, en el páncreas y en la glándula mamaria activa; es parte de la carboxilasa pirúvica dependiente de biotina y de mucopolisacáridos y participa en la función de las células beta del páncreas. El selenio es grupo prostético de las metaloenzimas ligadas a sistemas antioxidantes y el molibdeno lo es de las oxidasas de la xantina y de aldehídos y participa en la respiración celular y en la reducción del hierro de la ferritina.

El cobalto es parte de la cobalamina y el azufre de la metionina, la cisteína, la taurina, la tiamina, la biotina, la coenzima A, el ácido lipoico y el glutatión. Esto no justifica la denominación de nutrimentos de estos dos elementos, pero existen ciertas evidencias de que sí lo son, en especial el azufre, por su participación en el fosfosulfato de fosfoadenosil (PAPS).

No se ha comprobado aún que el arsénico, el cadmio, el cromo, el níquel, el silicio y el

vanadio sean nutrimentos ya que sólo existen indicios al respecto. El arsénico favorece el crecimiento y la fertilidad de la rata. El cadmio se une a la metalotioneína y su exceso produce hipertensión arterial, nefritis y osteomalacia; su ingestión depende de los factores geográficos. El cromo parece ser cofactor de la insulina en la rata y su administración mejora la tolerancia a los glucidos. El níquel se une a la níqueloplasmina e influye en el crecimiento de la rata. El silicio favorece el crecimiento y la síntesis de la matriz ósea en las ratas y el vanadio propicia la fertilidad y el crecimiento en esa especie; se ha sugerido que el vanadio participa en la bomba de sodio. Por último, el estaño ha sido también considerado como posible nutrimento, pero la evidencia al respecto es aún más débil.

En resumen, no hay duda de la calidad de nutrimentos de 16 sustancias inorgánicas ( $O_2$ ,  $H_2O$ , Ca, P, Na, Cl, K, Mg, Fe, Mn, I, F, Cu, Zn, Mb y Se) a los que se agregan el azufre y el cobalto y siete posibilidades más: As, Cd, Cr, Ni, Si, Sn y Va.

Existen numerosas interacciones antagónicas de los nutrimentos inorgánicos, de las que cabe listar las principales: Ca-P, Na-K, As-Zn, Cd-Zn, Ca-Fe, Ca-Zn, Ca-Mg, Mb- $SO_4$ , Si-Mb, Mb-Cu, Si-F y Si-Mg.

El selenio se conoció antes como tóxico que como nutrimento y tal vez ése vaya a ser el caso del arsénico y del cadmio.

Con excepción del  $O_2$ , del agua y de los electrolitos, los nutrimentos inorgánicos se absorben poco en el intestino. De lo ingerido se suele absorber 30-40% del calcio, 60% del fósforo, 10-20% del níquel, 1% del vanadio y menos aún del cadmio y del cobalto.

Para muchos de estos nutrimentos no existen recomendaciones de ingestión o éstas tienen poco fundamento. El tema es muy amplio y no cabe discutirlo aquí pero a manera de ejemplo se listan las recomendaciones diarias de varios de ellos para adultos.

Oxígeno:	variable; 400 a 500 litros
Agua:	variable; 3 litros
Calcio y fósforo:	500 mg
Sodio:	2.3 g
Cloro:	3.5 g
Potasio:	0.9-2.7 g
Magnesio:	6 mg/kg peso
Hierro:	10 mg en hombres y 18 mg en mujeres
Manganeso:	2-5 mg
Yodo:	80 a 150 microgramos
Flúor:	1.5-4.0 mg
Cobre:	2-3 mg
Cinc:	15 mg
Molibdeno:	0.15-0.50 mg
Cobalto:	0.1 microgramos
Cromo:	20-120 microgramos

### 11.3.2 NUTRIMENTOS ORGÁNICOS

Sólo los organismos heterótrofos necesitan ingerir sustancias orgánicas. Las que ingiere el ser humano y cumplen alguna función metabólica se pueden clasificar químicamente en tres grandes grupos:

1. *Hidratos de carbono*. En los alimentos existen alrededor de 10 monosácaridos relativamente abundantes pero sólo funcionan como nutrimentos algunas hexosas y pentosas aunque el glicerol, que es una triosa, y algunas tetrasas y heptosas pueden también entrar en



la definición. Los principales nutrimentos de naturaleza glucídica o similar son la glucosa, la galactosa, la fructosa, la manosa, la ribosa, la desoxirribosa, el ácido ascórbico y el inositol. De todos ellos el único que el organismo no puede sintetizar es el ácido ascórbico; en la práctica, y dada su importancia cuantitativa en la dieta y el metabolismo, resulta muy difícil y costoso para el organismo sintetizar toda la glucosa necesaria y de hecho, cuando la dieta es pobre en glucosa, el ser humano desarrolla cetosis.

La glucosa es el nutrimento orgánico más abundante en la dieta y el que el organismo necesita en mayor cantidad, pues es la principal fuente de energía metabólica. Generalmente representa de 40 a 60% (a veces hasta 80%) del peso seco de la dieta y participa en funciones estructurales y catalíticas (como parte de enzimas) en forma de glucoproteínas, además de que, para las células, es el combustible más económico y disponible a corto plazo. El tejido nervioso depende casi exclusivamente de la glucosa como fuente de energía y muere en minutos si no dispone de ella.

La galactosa, la fructosa y la manosa se convierten en glucosa, pero también participan en moléculas estructurales y catalíticas.

La ribosa y la desoxirribosa (ésta no es propiamente un glúcido) forman parte del ARN y del ADN que controlan el metabolismo celular y contienen y transmiten hereditariamente la información genética. Por lo tanto, su función es fundamentalmente catalítica.

El ácido ascórbico (vitamina C) y su forma oxidada, el ácido dehidroascórbico, desempeñan un papel catalítico en el metabolismo que aún no se precisa del todo. Participa en sistemas redox que protegen a diversas enzimas y que elevan la absorción intestinal del hierro.

El mioinositol y sus isómeros son polialcoholes cíclicos que el organismo sintetiza y que abundan en la dieta como fosfolípidos en productos animales y como ácido fítico en los granos. El ácido fítico parece deprimir la absorción intestinal de muchos iones inorgánicos, pero por otra parte se le señala como protector contra la caries. Su función es estructural y catalítica y forma parte de fosfolípidos de gran importancia funcional en las membranas. Se le señala como agente lipotrópico.

2. *Lípidos*. Los nutrimentos de naturaleza lipídica pertenecen a varias subclases: ácidos grasos, esteroides, retinoides, carotenoides, tocoferoles, naftoquinonas y benzoquinonas. Son nutrimentos por lo menos 12 ácidos grasos saturados, dos monoinsaturados y de cuatro a seis poliinsaturados. Los ácidos grasos saturados entre dos y 24 carbonos tienen una función fundamentalmente energética pues aportan 9 kcal/g y entre 20 y 45% de la energía de la dieta; como parte de los fosfolípidos desempeñan también un papel estructural y catalítico. Los más abundantes en la dieta son el palmítico (16:0) y el esteárico (18:0), pero el butírico (4:0) y el mirístico (14:0) son importantes en la mantequilla y el laúrico (12:0) en el aceite de coco.

Los principales ácidos grasos monoenoicos en la dieta son el oleico (18:1) y el palmítoleico (16:1). Son dispensables en la dieta; sin embargo algunos estudios epidemiológicos han mostrado que la incidencia de padecimientos cardiovasculares es menor en las poblaciones cuya alimentación incluye fuentes de ácido oleico (aceite de oliva). Estos ácidos grasos participan en los fosfolípidos que intervienen en las funciones de transporte y en la estructura de las membranas.

Los principales ácidos grasos polienoicos en la dieta son el linoleico (18:2, n-6), el  $\gamma$ -linolénico (18:3, n-6), el dihomio  $\gamma$ -linolénico (20:3, n-6), el araquidónico (20:4, n-6), el linolénico (18:3, n-3) y el eicosapentaenoico (20:5, n-3). El linoleico y el linolénico son indispensables en la dieta y son precursores de los otros mencionados que, por lo tanto, son dispensables. Nótese que existen dos familias, la de los ácidos n-6 que se inicia con el linoleico, abundante en los aceites vegetales, y la de los ácidos n-3, que se inicia con el

linoléico, cuya principal fuente es el aceite de pescado y por supuesto el de linaza. El ácido araquidónico, a su vez, es precursor de las prostaglandinas de las series 1, 2 y 3 y otros eicosanoides, en tanto que el ácido eicosapentaenoico, que puede originar prostaglandinas, interviene sobre todo en las membranas confiriéndoles cierta fluidez.

Las prostaglandinas, los tromboxanos, las prostaciclina y los leucotrienos se conocen como eicosanoides. Las prostaglandinas son un grupo de más de 100 sustancias que se clasifican en grupos A, B, C, D, E, F, G, H e I de las cuales el E y el F comprenden las primarias, que actúan sobre el músculo liso, la tensión arterial y la secreción gástrica; los tromboxanos intervienen en la agregación de las plaquetas; las prostaciclina tienen efectos vasculares, disminuyen la formación de trombos y de úlceras digestivas, y los leucotrienos actúan sobre el músculo de los bronquios y del estómago y participan en la migración, la agregación y la adhesión de los leucocitos polimorfonucleares. Así, los ácidos grasos poliinsaturados tienen fundamentalmente un papel catalítico y son bien conocidos por su efecto "protector" en enfermedades cardiovasculares. Hoy en día se da especial importancia no sólo a la cantidad total sino también a la proporción de las dos familias en la dieta.

Entre los esteroides se destacan el colesterol, el ergocalciferol y el colecalciferol. El colesterol es indispensable en la dieta y, de hecho, su ingestión en cantidades relativamente bajas puede conducir a hipercolesterolemia y aterosclerosis en individuos genéticamente predispuestos. El colesterol es precursor de los ácidos biliares y de las hormonas esteroideas (aldosterona, cortisol, progesterona, andrógenos, estrógenos y colecalciferol). El colecalciferol (vitamina D<sub>3</sub>) es, por lo tanto, indispensable en la dieta; su papel es como precursor del 1,25-dihidroxicalciferol, hormona que favorece la absorción intestinal de calcio y la liberación de calcio del compartimiento óseo. El ergocalciferol (vitamina D<sub>2</sub>) está presente en la dieta en pequeña cantidad y se metaboliza como el colecalciferol; como puede ser sustituido por éste, no se le considera indispensable en la dieta. Hay otras formas muy escasas como las vitaminas D<sub>4</sub> y D<sub>7</sub>.

Los retinoides son compuestos derivados de la  $\beta$ -ionona como el retinol, el retinal, el ácido retinoico, el 11-*cis*-retinal y otros que, como grupo, integran la vitamina A. Sus funciones, evidentemente catalíticas no se conocen bien, con excepción del papel del 11-*cis*-retinal en el ciclo visual de los bastones como constituyente de la rodopsina.

Los carotenoides son más de 400 pigmentos subsidiarios de la clorofila en la fotosíntesis, treinta de los cuales pueden convertirse en retinol aunque sólo uno, el  $\beta$ -caroteno, lo hace en forma apreciable. Como son precursores del retinol se consideran indistintamente como grupo y muchos nutriólogos los incluyen en el término vitamina A. En tanto que los retinoides son indispensables en la dieta, los carotenoides, que son sus precursores, son indispensables.

Los tocoferoles son por lo menos ocho sustancias que en conjunto integran la vitamina E. Hay dos familias, la de los tocoles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ) y la de los tocotrienoles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ), esta última de escasa importancia en la dieta. Son indispensables como grupo y su función es actuar como antioxidantes aunque seguramente tienen otras funciones aún no esclarecidas.

Las naftoquinonas forman en conjunto la vitamina K. Hay dos grandes grupos, la filoquinona o vitamina K<sub>1</sub> presente en las hojas de las plantas, y varias menaquinonas (vitamina K<sub>2</sub>) que sintetizan las bacterias intestinales. Estas sustancias intervienen en la síntesis de la protrombina y de los factores VII, IX y X de la coagulación. Son indispensables en la dieta.

Las benzoquinonas se incluyen en la lista de nutrimentos por la ubiquinona que participa en la cadena respiratoria. Se trata de un nutrimento indispensable en la dieta.

3. *Sustancias nitrogenadas*. Se incluyen aquí 21 ácidos aminados, la colina, la carnitina, algunas purinas (adenina, guanina e hipoxantina), ciertas pirimidinas (citosina, uracilo y timina), la tiamina, la riboflavina, la nicotinamida y el ácido nicotínico, el piridoxol, el piridoxal y la piridoxamina, el ácido pantoténico, la biotina, el ácido pteroilglutámico y las cobalaminas.

Los  $\alpha$ -L-aminoácidos tienen múltiples funciones como fuentes de glucosa o de acetyl coenzima A (energía), como integrantes de proteínas estructurales y catalíticas (enzimas) y como precursores de numerosas moléculas no proteínicas importantes en el metabolismo (creatina, glutatión, hormonas tiroideas, adrenalina, noradrenalina, melanina, histamina, ácido  $\gamma$ -aminobutírico, serotonina, niacina, melatonina, etc.). Son indispensables en la dieta la lisina, la valina, la leucina, la isoleucina, la metionina, la fenilalanina, la treonina y el triptofano. Son dispensables en la dieta la glicina, la alanina, la serina, el ácido glutámico, la glutamina, la prolina, la asparaguina, el ácido aspártico y la arginina. La histidina es dispensable, pero durante el crecimiento la síntesis no cubre los requerimientos y es necesario ingerirla. La tirosina proviene de la fenilalanina y la cisteína proviene de la metionina por lo que, en principio, son dispensables en la dieta, pero sólo si los precursores se ingieren en cierto exceso.

La taurina es un aminoácido que participa como componente del ácido taurocólico de la bilis; por razones no esclarecidas, la taurina debe estar presente para que la retina funcione correctamente. Al parecer este nutrimento es dispensable en la dieta.

La colina es una amina trimetilada sintetizable en el organismo humano que forma parte de ciertos fosfolípidos (lecitina) y de la acetilcolina, que es un neurotransmisor. Se le atribuye un efecto lipotrópico.

La carnitina es una amina cuaternaria sintetizable en el organismo y abundante en la carne y otros alimentos, cuyo papel metabólico es transportar ácidos grasos a través de la membrana de la mitocondria.

Las purinas y las pirimidinas participan en los ácidos nucleicos ADN y ARN y en nucleótidos como el ATP el UTP el GTP y el AMP cíclico. El ATP es la molécula energética por excelencia ya que se sintetiza captando la energía liberada de la oxidación de muchos sustratos y, en su momento, cede esa energía a otros procesos metabólicos. El UTP participa en procesos de destoxificación y el AMP cíclico es conocido como un "segundo mensajero" ya que inicia procesos metabólicos intracelulares críticos. Las purinas y las pirimidinas son dispensables en la dieta.

El resto de las sustancias nitrogenadas de la dieta son precursores de coenzimas y se les incluye dentro de las vitaminas hidrosolubles.

La tiamina es la vitamina B<sub>1</sub> y es indispensable en la dieta. Está formada por una pirimidina y un anillo de tiazol unidos por un puente metilénico. Su forma coenzimática es el pirofosfato de tiamina que participa en descarboxilaciones.

La riboflavina es la vitamina B<sub>2</sub> y es indispensable en la dieta. Está formada por isoaloxazina y un ribitol. Sus formas coenzimáticas, fundamentales en algunas reacciones de oxidorreducción, son el monocucleótido de flavina (FMN) y el dinucleótido de flavina y adenina (FAD).

El ácido nicotínico o niacina y la nicotinamida o niacinamida son dispensables en la dieta pues pueden sintetizarse a partir del triptofano. Químicamente son muy cercanos a la pirimidina. Las formas coenzimáticas son el dinucleótido de niacina y adenina (NAD) y el fosfato de dicho dinucleótido (NADP), cuya función metabólica radica en la facilidad con que se reducen (a NADH y NADPH) y con que se oxidan.

El piridoxol (o piridoxina), el piridoxal y la piridoxamina constituyen en conjunto la vitamina B<sub>6</sub>. Son indispensables en la dieta y la forma coenzimática —clave en transamina-

ciones y desaminaciones— es el fosfato de piridoxal.

El ácido pantoténico, llamado así por su abundancia en casi todos los alimentos (pantos: en todas partes), es un nutrimento indispensable en la dieta y su forma coenzimática es la coenzima A.

La biotina, también indispensable en la dieta, actúa como coenzima en algunas reacciones de carboxilación. La oxibiotina y la destiobiotina tienen una actividad muy débil.

El ácido pteroilglutámico o ácido fólico, llamado así por su abundancia en las hojas, es indispensable en la dieta. Sus formas coenzimáticas son el ácido dihidrofólico y el ácido tetrahidrofólico e intervienen en metilaciones y formilaciones.

Las cobalaminas son corrininas, moléculas sumamente complejas, que en grupo forman la vitamina B<sub>12</sub>. Son indispensables en la dieta y su forma coenzimática es la coenzima B<sub>12</sub> que participa en la activación del ácido fólico y en reacciones de mutasas e isomerasas.

### 11.3.3 GRUPO DE LAS VITAMINAS

El lector se sentirá sin duda sorprendido por la clasificación hasta aquí presentada ya que difiere mucho de la que suelen presentar los textos de nutriología y que incluye cinco familias: glúcidos, grasas, aminoácidos, vitaminas y minerales. Esta clasificación tiene varios inconvenientes: *a)* concede a los nutrimentos inorgánicos la misma categoría que a cuatro grupos de nutrimentos orgánicos cuando lo lógico es establecer dos clases, inorgánicos y orgánicos, y subdividir esta última. El término mineral, como ya se ha mencionado es poco apropiado lo mismo que el de grasas; *b)* no incluye nutrimentos como el inositol, el colesterol, la ubiquinona, la carnitina, la colina, las purinas y las pirimidinas que están en la dieta y cumplen un papel metabólico en el organismo, y *c)* mezcla criterios al formar el grupo de vitaminas, que tiene un fondo histórico, e incluirlo en una clasificación con bases químicas. Equivale a clasificar los colores en rojo, verde, grande, amarillo, azul, etc.; el más lego observador objetaría la categoría "grande". Como se ha podido comprobar, todas las vitaminas caen en alguna de las otras clasificaciones y no viene al caso formar un grupo discordante del criterio químico básico; parece increíble que se persista en ello con tanto afán.

Lo anterior no significa que históricamente no se reconozcan las vitaminas como objeto de un capítulo apasionante de la evolución de la ciencia. Las vitaminas están presentes en la dieta en cantidades minúsculas, que van de unos cuantos microgramos a 100 o 200 mg por kilogramo de alimento. Es decir, representan de 1/10 000 a 1/100 000 000 de la dieta. Es poco probable que, estando presentes en tales cantidades y acompañadas de cientos de sustancias más abundantes, ya se hubieran descubierto. Pero si su presencia es tan inaparente, su ausencia, que se acompaña de cuadros clínicos graves y aparatosos, es sumamente aparente.

Los síndromes que se presentan por carencias vitamínicas son bien conocidos desde la antigüedad. El papiro de Ebers, escrito hace 3 500 años, describe ya el escorbuto, el raquitismo y la ceguera nocturna y hasta sugiere atinadamente que esta última se cura comiendo hígado. Más recientemente, fueron identificados y estudiados cuidadosamente la pelagra y el beriberi.

Aunque el concepto, hoy elemental, de enfermedades por carencia de un principio nutritivo no existía claramente antes del presente siglo, la historia de las vitaminas es la historia de la búsqueda de la curación de todas esas enfermedades. Al comenzar el siglo XX se conocían muchos de los ácidos aminados, de los ácidos grasos y de los monosacáridos,

así como muchos de los nutrimentos inorgánicos por lo que, gradualmente, se empezó a sospechar que había un "factor" dietario aún desconocido; con el tiempo se vio que se trataba de más de uno y en 1912 Funk, creyendo que todos eran aminas y dada su función vital los llamó vitaminas. Un año después, McCollum y Davis descubrieron la vitamina A cuya carencia produce gerosis, queratomalacia y nictalopia. En poco tiempo se descubrieron las vitaminas que prevenían el raquitismo, la pelagra, el escorbuto, el beriberi, la anemia perniciosa, etc. La contribución de estos hallazgos a la salud humana fue enorme, prestigió notablemente a la ciencia y estimuló la imaginación del público. Los detalles y anécdotas acerca del descubrimiento de las vitaminas se prestan a un tratamiento literario; hay en estos episodios todos los ingredientes: la casualidad, el ingenio, los viajes legendarios, el heroísmo, la persistencia, el sacrificio, etc., que hacen de ésta una historia apasionante. Los intereses comerciales que percibían un futuro de prosperidad para quienes pudieran dominar los nuevos descubrimientos, inyectaron un entusiasmo especial en este campo; muchas de las vitaminas se pudieron sintetizar y poner a disposición de una población ávida de novedades maravillosas. Creció todo, las firmas especializadas en vitaminas, la investigación, el conocimiento nutriológico, pero también la confusión y una suerte de mito. La lista de vitaminas se elongaba con redescubrimientos o con sustancias sin verdadero papel nutritivo y sólo el tiempo la depuró. Para el público, vitamina resultó una palabra mágica —no en vano la raíz *vita*— correspondiente a sustancias inventadas por el hombre, disponibles en presentaciones farmacéuticas y capaces de convertir a simples individuos en casi superhombres llenos de salud, fuerza y vigor; esta visión fabulosa contrasta con la realidad de estos nutrimentos, desde luego indispensables para la vida, normalmente presentes en la dieta en cantidades adecuadas, cuya carencia es grave, pero cuyo exceso no sólo no produce superhombres sino que a veces resulta tóxico y que no tienen que ver ni con la energía, ni con la fuerza, más allá que cualquier otro nutrimento.

Un capítulo tan *sui generis* de la historia de la ciencia, que se abrió en 1913 con el hallazgo de la vitamina A y que se cerró en 1948 con el descubrimiento de la cianocobalamina, no puede ignorarse y de ahí la indebida inclusión de las vitaminas en la clasificación de familias de nutrimentos.

De acuerdo con esta historia se llamó vitamina B<sub>1</sub> a la sustancia que prevenía el beriberi; vitamina A a las sustancias que prevenían la gerosis y la nictalopia; vitamina D a las que prevenían el raquitismo, etc. Para cada cuadro clínico una vitamina, pero a veces se trata de varias sustancias con función semejante. Conviene utilizar el término vitámeros aplicable a las diversas sustancias con función igual o similar que previenen o curan una enfermedad carencial. Así, la vitamina B<sub>1</sub> o la B<sub>2</sub> tienen cada una un sólo vitámero, tiamina y riboflavina respectivamente, pero la vitamina A tiene cuatro o más de 30 si se incluyen los carotenos; la vitamina D tiene dos; la E tiene ocho; la B<sub>6</sub> tiene tres, etc. Por tradición, se hace referencia a 13 vitaminas (A, D, E, K, C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, niacina, ácido pantoténico, biotina y ácido fólico) aunque incluyen varias decenas de vitámeros.

Ciertas sustancias como el inositol, la colina, la ubiquinona, la carnitina, los flavonoides y el ácido lipoico fueron alguna vez incluidos entre las vitaminas, pero se eliminaron por ser dispensables en la dieta o no conocerse cuadros clínicos de deficiencia. Mal argumento porque la vitamina D y la niacina también son dispensables y porque tampoco se conocen cuadros carenciales de la vitamina E y del ácido pantoténico; pero así es la historia. Estos nutrimentos sin grupo, en las clasificaciones convencionales han sido llamados vitamínoides por algunos autores.

En la clasificación que se emplea en este capítulo, los vitamínoides ya tienen grupo según su estructura química.

### 11.3.4 LA FIBRA DIETARIA

No se trata de un nutrimento aunque sí de un componente de la dieta importante para la salud y, como está de moda, vale la pena hacer algunos comentarios acerca de ella. Durante décadas, quienes analizan alimentos han medido un "extracto no nitrogenado resistente a la digestión por ácidos y alcalis" presente sólo en los vegetales. Debido a su apariencia filamentososa le llamaron fibra y por ser tan inespecífica la calificaron como bruta.

Hace escasos 15 años Burkitt y Trowell sugirieron que la prevalencia de ciertas enfermedades degenerativas (ateroesclerosis, diabetes mellitus, algunos tumores, diverticulosis del colon, etc.) se asocia con dietas pobres en fibra. Como consecuencia, la fibra ha sido muy estudiada y gradualmente se han cambiado nombres y conceptos. Basándose en criterios fisiológicos se ha definido la fibra dietética, que no corresponde con el concepto de fibra bruta la cual tiene bases químicas.

El término fibra es poco afortunado. No se trata de filamentos como parecería indicar y, como son varias sustancias y muy heterogéneas, el uso del singular es inapropiado. El adjetivo dietética (o dietaria si se prefiere) indica que esta fibra se encuentra en la dieta y no en los textiles, pero en verdad no agrega mucho al término si se considera que en la dieta existen centenas de sustancias que ameritarían también llamarse dietéticas. Urge, sin duda, una nueva terminología que separe las distintas clases de fibra; por ahora usaremos el viejo término, pero en plural: fibras dietéticas (FD).

Las FD tienen en común que son materiales presentes en la pared de las células vegetales, a la que le confieren cierta rigidez, los cuales no se digieren en el tubo digestivo alto (hasta el íleon) de nuestra especie. La mayoría son polisacáridos como la celulosa, la hemicelulosa, las pectinas y los galactomananos entre otros, pero se incluye la lignina que no es un polisacárido.

Los alimentos que contienen FD son las frutas y verduras y las semillas no refinadas de los cereales, las leguminosas y las oleaginosas; hoy en día se agregan algunas FD como aditivos en alimentos procesados industrialmente. En tanto que en las frutas y verduras predominan las pectinas (35% de las FD) y la celulosa (35%), en las semillas predomina la hemicelulosa (80%).

Entre las propiedades que distinguen a las FD destacan:

a) su solubilidad en agua, que determina la viscosidad y que establece dos clases: las FD solubles (pectinas) y las insolubles (celulosa, hemicelulosa y lignina);

b) su capacidad de retener agua, que hace aumentar el volumen del bolo digestivo y por lo tanto su desplazamiento;

c) su digestibilidad en el colón, que es mínima para la celulosa y la hemicelulosa, pero apreciable para las pectinas, las gomas y los mucilagos, y

d) su capacidad de combinarse específicamente con otros componentes de la dieta. Por ejemplo, la lignina y en menor grado la hemicelulosa y la celulosa, arrastran ácidos biliares en las heces. Las pectinas, por su parte, se unen al colesterol y disminuyen su absorción intestinal.

El contenido de FD por 100 g (base seca) es de 6.6 g en la tortilla, 16 g en el frijol, 7 g en la avena y la cebada, 12 g en el chícharo, 10 g en la harina integral, y 3 g en la harina refinada de trigo, 0.7 g en las hojuelas de maíz y 45 g en el salvado de trigo. Por 100 g en base húmeda, la zanahoria, las hojas de col y la manzana tienen alrededor de 2 g de FD. Nótese la diferencia en el aporte de FD entre la tortilla y las hojuelas de maíz y entre las harinas integral y refinada de trigo.

La dieta de la mayoría de la población mexicana, rica en tortilla y frijol, aporta

cantidades altas de FD; la dieta rural media aporta por lo menos 32 g de FD por día sin contar las frutas y verduras. Por lo contrario, la dieta norteamericana promedio — que no incluye leguminosas y en la cual los cereales se consumen refinados— sólo aporta las FD de las frutas y verduras y casi siempre en escasa cantidad.

La fermentación colónica de las FD es un proceso fisiológico importante. Ocurre en el ciego por acción de la flora bacteriana —cada gramo de contenido colónico seco alberga 100 000 millones de bacterias pertenecientes a varios cientos de especies distintas— donde se produce hidrógeno, metano y ácidos grasos de cadena corta como el acético, el propiónico y el butírico, los cuales se absorben y llegan a representar hasta 60% de la energía bruta de las FD cuando éstas son solubles. El grado de fermentación colónica de las FD depende así de otros factores como son el tipo de microflora, la velocidad del tránsito intestinal, la anatomía del colon, los componentes de la dieta (proporciones de almidón, triglicéridos, proteínas y FD), la forma de preparación de los alimentos y otros. Por ejemplo, la digestibilidad energética del arroz pulido es mayor que la del arroz no pulido pues en aquél predomina más el almidón el cual se digiere tanto en el intestino alto (80-90%) como en el bajo (10-20%) casi en 100%; el grano molido tiene aún mayor digestibilidad.

El cocimiento, la refinación, la molienda y otros procedimientos desnaturalizan las FD. Así, los jugos de frutas y verduras son pobres en FD comparados con el puré respectivo o con el alimento crudo. La presencia de FD tiene efectos sobre la digestión mediante varios mecanismos. Los alimentos ricos en FD son más voluminosos por lo que atraen menos el apetito y exigen una masticación más prolongada que puede adelantar la saciedad. Las FD insolubles encarcelan varios componentes de los alimentos protegiéndolos de las enzimas y disminuyendo así la digestibilidad. Las FD solubles retardan el vaciamiento gástrico y aceleran el tránsito intestinal con lo que la absorción de nutrimentos disminuye. Las FD reducen la actividad de algunas enzimas digestivas (amilasa, lipasa y peptidasa pancreáticas). Se ha visto que el nitrógeno fecal se eleva hasta en 30% en dietas ricas en FD y que los triglicéridos fecales se duplican con dietas altas en FD solubles.

Las pectinas, la hemicelulosa, al igual que los fitatos y los taninos, reducen la absorción de hierro y de cinc. En general, las dietas ricas en FD aumentan el volumen de las heces (éstas están constituidas normalmente por 75% de agua, 10% de bacterias y 10% de FD) e incrementan la flora (por la fermentación de FD solubles de frutas y verduras) o el contenido de agua (por las FD insolubles de los granos).

Por su efecto sobre la fisiología digestiva, las FD son, sin duda, componentes importantes de la dieta, pero no caben en la definición de nutrimentos aplicable sólo a aquellas sustancias presentes en la dieta que cumplen alguna función metabólica. Las FD son varias moléculas, no una; ninguna de ellas penetra en el organismo para participar como tal en el metabolismo. Como no se trata de un nutrimento, no son aplicables los conceptos de requerimiento ni de recomendación nutrimentales. No obstante y dada su importancia fisiológica, se ha propuesto que la ingestión de FD conveniente en adultos es de 30 a 35 g/día, de la cual 50% debe provenir de granos (hemicelulosa) y otro 50% de frutas y verduras (pectinas). Esta propuesta es tentativa y tiene bases meramente empíricas, pero es razonable.

Se comentó que el tema de las FD está de moda. Ciertamente lo está entre los nutriólogos, las autoridades de salud, la industria de los alimentos y el público en general. Esta moda proviene en última instancia de otra moda, ésta de tipo alimentario, que cobró fuerza hace poco menos de dos siglos.

Durante millones de años los ancestros de la especie humana comieron grandes cantidades de fibras todos los días, como aún lo hacen todos los primates. Al establecerse la agricultura hace 10 o 15 milenios, esta situación se modificó disminuyendo la ingestión

total de FD y cambiando de un predominio de las FD solubles a un predominio de la hemicelulosa proveniente de los granos. En una historia tan larga, éste es un cambio reciente y más reciente aún es la costumbre de refinar los cereales que surgió en Europa Occidental y en el Asia Oriental.

Este capricho alimentario hizo que se abatiera drásticamente la ingestión de FD en esos países; si la mitad de las propiedades que se atribuyen a las FD fueran ciertas, puede decirse que el capricho hubiera resultado costoso, tanto económicamente como en términos de salud, ya que habría cobrado más vidas que las guerras mundiales.

El capricho en cuestión lo fue de pocos —la enorme mayoría de los seres humanos no redujeron las FD en su dieta— pero de pocos cuya influencia en el pensamiento científico es fuerte. Ante los hallazgos epidemiológicos que han sido mencionados, las sociedades occidentales han recapacitado y han decidido corregir su error incrementando su consumo de FD. A pesar de que este error debería ya ser obvio en este tercer tercio del siglo XX, hay un tono de sorpresa en este acto de recapacitación y, lo que es peor, se presentan las cosas como si el consumo de FD fuera una novedad, un descubrimiento científico occidental. En tanto la enorme mayoría de los seres humanos ingieren FD como algo cotidiano, normal y natural.

Para las sociedades occidentales el remedio es claro: ingerir más FD. Las campañas que promueven un mayor consumo de FD son generales para la mayoría de la población, aunque no el 100% lo necesita. Se debe convencer a la población de mejorar sus costumbres alimentarias consumiendo granos integrales, frutas y verduras en mayor cantidad; los nuevos productos exageradamente ricos en fibra pueden ser útiles, pero no son necesarios y representan una duplicación poco razonable de esfuerzos y costos (es más fácil no refinar que refinar y ofrecer por otra parte el salvado de los granos).

Que en países donde el bajo consumo de FD está generalizado se recomiende elevarlo es apropiado; que se pretenda hacer esta recomendación en países donde el problema no existe es, en cambio, peligroso y reproduce el conocido desatino de transplantar indiscriminadamente recetas de un lugar a otro muy diferente.

México se encuentra en este caso. Ciertamente existen sectores de la población mexicana que deberían aumentar su consumo de FD, pero no son la mayoría y por lo tanto las recomendaciones y las campañas generales están fuera de lugar. De hecho, para esa mayoría que nunca enfermó de aquella moda de la refinación, la receta de comer más FD puede ser perjudicial al deprimir la digestibilidad de la dieta. Así, tratando de resolver un problema inexistente se habría generado un nuevo problema real.

### 11.3.5 EL CONJUNTO NUTRIMENTAL

Hasta aquí se han enumerado y clasificado los nutrimentos del ser humano que se conocen y algunos que en el futuro podrían llegarse a aceptar como tales. A continuación se hace una sinopsis de ellos (véase el cuadro 11.1).

Este conjunto de 100 o más nutrimentos llega a los tejidos y las células los asimilan y utilizan. Cada tejido tiene necesidades diferentes tanto cualitativa (no todos necesitan la totalidad de los nutrimentos) como cuantitativamente. Existe un flujo continuo de nutrimentos de unos tejidos a otros cuya descripción sería muy compleja y escapa a los fines de este capítulo. Para algunos nutrimentos existen verdaderos depósitos de reserva (retinol, hierro, ácidos grasos, por ejemplo) o "pozas metabólicas" que actúan virtualmente como reservas (calcio y fósforo en el hueso, aminoácidos en el músculo). Los nutrimentos dispensables suelen ser sintetizados sólo por algunos tejidos, entre los que destaca el hígado. Así, por ejemplo, la glucosa se sintetiza (gluconeogénesis) en el hígado y el riñón y



CUADRO 11.1

<i>Familia</i>	<i>Dispensable</i>	<i>Indispensable</i>
INORGÁNICOS		Oxígeno Agua Calcio Fósforo Sodio Cloro Potasio Magnesio Hierro Cobre Manganeso Cinc Yodo Flúor Molibdeno Selenio (Cobalto) (Azufre) Arsénico? Cromo? Cadmio? Níquel? Silicio? Vanadio? Estaño?
Subtotal	0	17 + (2) + 7?
ORGÁNICOS		
A. Hidratos de carbono		
	(Glicerol) Glucosa Galactosa Fructosa Manosa Ribosa Desoxirribosa Mioinositol	Ácido ascórbico
Subtotal	7 + (1)	1
B. Lípidos		
I. Ácidos grasos saturados	Acético (2:0) Butírico (4:0) Caproico (6:0)	

<i>Familia</i>	<i>Dispensable</i>	<i>Indispensable</i>
	Caprílico (8:0) Cáprico (10:0) Láurico (12:0) Mirístico (14:0) Palmítico (16:0) Estéarico (18:0) Araquídico (20:0) Behénico (22:0) Lignocérico (24:0)	
2. Ácidos grasos monoenoicos	Palmitoleico (16:1) Oleico (18:1)	
3. Ácidos grasos polienuicos	Gamalinolénico (18:3) Dihomogamalinolénico (20:3) Araquidónico (20:4) Eicosapentaenoico (20:5)	Linoleico (18:2) $\alpha$ -Linolénico (18:3)
4. Esteroles	Colesterol Colecalciferol Ergocalciferol	
5. Retinoides	Retinol Retinal Ác. retinoico 11- <i>cis</i> -retinal	
6. Carotenoides		$\beta$ -Caroteno y otros treinta (grupo)
7. Tocoferoles		Ocho tocoferoles (grupo)
8. Naftoquinonas		Filoquinona y menaquinonas (grupo)
9. Benzoquinonas	Ubiquinona	
Subtotal	26	Dos ác. grasos y tres grupos con más de 40 sustancias
C. Sustancias nitrogenadas		
1. Aminoácidos	Glicina Alanina Serina Ác. glutámico Glutamina Ác. aspártico Asparaguina	Lisina Valina Leucina Isoleucina Metionina Fenilalanina Treonina

<i>Familia</i>	<i>Dispensable</i>	<i>Indispensable</i>
	Prolina Arginina	Triptofano
		Cisteina* Tirosina* Histidina*
	Taurina	
2. Purinas	Adenina Guanina Hipoxantina	
3. Pirimidinas	Citosina Uracilo Timina	
4. Otras	Colina Carnitina Niacina Niacinamida	Tiamina Riboflavina Piridoxol Piridoxal Piridoxamina Ác. pantoténico Biotina Ác. pteroilglutámico Cobalaminas (grupo)
Subtotales	20	17
<i>Total</i>	<i>53 + (1)</i>	<i>40 + (2) + 7? (y más de 40 en grupos)</i>

\* Estos tres aminoácidos pueden clasificarse como dispensables o como indispensables según el caso (ver el texto).

puede ser utilizada por otros tejidos, como el nervioso, que no la puede sintetizar y que depende de ella en forma casi absoluta.

Es posible imaginar entonces un conjunto nutrimental global para el organismo y numerosos subconjuntos, uno para cada tejido, que tienen una composición precisa y que son la unidad de la nutrición celular, tisular y del organismo concebido globalmente.

Cabe recalcar que muchos de los glúcidos, de los ácidos grasos y de los aminoácidos son fuentes de energía. Una vez liberada ésta y captada en forma de ATP y otras moléculas de alta energía, su fuente es ya indistinguible; da lo mismo si proviene de glúcidos, ácidos grasos o aminoácidos. Por ello, un capítulo de la fisiología nutricia es el "metabolismo energético". Se miden los requerimientos de energía y el aporte energético de los alimentos en forma global. La energía no es nutrimento pero sí el destino de varias decenas de nutrimentos.

Algo similar ocurre con los aminoácidos. Como se ingieren en forma de proteínas y uno de sus principales destinos es la síntesis de proteínas en el organismo, por facilidad se estudian los requerimientos de proteínas y el aporte proteínico de los alimentos. Más aún, a menudo se maneja el concepto de requerimientos, ingestión y excreción "de nitrógeno" que facilita los cálculos; en este caso "nitrogeno" es un concepto más amplio que

aminoácidos aunque casi equivalente pues éstos representan casi la totalidad de las sustancias nitrogenadas ingeridas y metabolizadas.

Ninguno de los nutrimentos puede calificarse como "más importante". La importancia de cada uno de los nutrimentos es diferente, pero no mayor ni menor, ya que la falta de cualquiera de ellos produce disfunción y, finalmente, la muerte. Por otra parte, la urgencia con que se requieren los nutrimentos difiere de uno a otro: la falta de retinol o de hierro es tolerable durante meses, la falta de oxígeno durante minutos.

## 11.4 PRECURSORES DE LOS NUTRIMENTOS

Por definición, los nutrimentos, sean dispensables o indispensables, se encuentran en la dieta. Los caracteriza su origen externo. Sin embargo, la mayoría de ellos no suele estar en forma libre sino como parte de sustancias más complejas como son las sales o ciertos polímeros que se desdoblán en el tubo digestivo haciendo así posible la absorción. La digestión es justamente el proceso que desdobla los polímeros y las sales hasta liberar los nutrimentos.

Los aminoácidos se encuentran en forma polimérica como proteínas y péptidos y los ácidos grasos como triglicéridos. Las purinas y pirimidinas y la ribosa y la desoxirribosa están como ácidos nucleicos; la colina como lecitina (fosfolípido) y las vitaminas como sales orgánicas o inorgánicas o en sus formas coenzimáticas. Los iones inorgánicos se encuentran también como sales orgánicas o inorgánicas.

La glucosa se halla principalmente como almidón que es la sustancia más abundante en la dieta de nuestra especie, pero también como sacarosa, disacárido de glucosa y fructosa. En mucha menor cantidad se encuentra como lactosa (azúcar de la leche), disacárido de galactosa y glucosa. El glucógeno y la maltosa contienen glucosa, pero su presencia en la dieta es casi inexistente. El polímero de la glucosa más abundante en la naturaleza, mucho más que el almidón, es la celulosa, pero la unión beta entre glucosas en este polisacárido no es susceptible a la acción de las de  $\alpha$ -glucosidasas del tubo digestivo humano y, por lo tanto, la celulosa no se incluye entre los precursores de la glucosa y sí entre las fibras dietéticas.

De acuerdo con lo anterior, las proteínas, los péptidos, las sales, los triglicéridos, los ácidos nucleicos, el almidón, la sacarosa, la lactosa, etc. no son nutrimentos sino fuente de ellos. No son nutrimentos porque aunque se hallan en la dieta no entran al organismo para cumplir una función metabólica; ninguno de estos precursores se absorbe significativamente y antes de entrar al organismo (absorción) se fraccionan (digestión).

Es común encontrar que en los textos se mencionan las proteínas, el almidón, los disacáridos, los triglicéridos o el cloruro de sodio como nutrimentos. No lo son por lo ya mencionado; ninguno de ellos alcanza siquiera el torrente sanguíneo ni mucho menos los tejidos. Por supuesto, son parte importante de la nutrición, pero eso no los hace nutrimentos ni son susceptibles de calificación con adjetivos tales como dispensables o indispensables; tampoco existen, salvo en forma figurada, requerimientos de ellos, aunque en las recomendaciones, por su índole práctica, sí se puedan incluir.

### 11.4.1 PROPORCIONES RELATIVAS DE LOS PRECURSORES NUTRIMENTALES

En la alimentación actual de nuestra especie, el almidón, la sacarosa, los triglicéridos y las proteínas representan casi la totalidad del peso seco de la dieta. Las sales que contienen los nutrimentos inorgánicos así como las vitaminas no alcanzan en conjunto ni 1% del peso seco de la dieta.

De los cuatro precursores principales mencionados, las proteínas varían poco. Independientemente de la región o del estrato socioeconómico, la dieta contiene de 3 a 4 g de proteína (12 a 16 kcal) por cada 100 kcal. En cambio, el contenido de triglicéridos en la dieta es muy variable y responde sobre todo al poder adquisitivo del grupo; en poblaciones muy pobres la dieta contiene apenas 1 g (9 kcal) por 100 kcal, pero el aporte crece con el nivel económico hasta alcanzar 5 g (45 kcal) por 100 kcal en los estratos más pudientes. El contenido de hidratos de carbono en la dieta cambia en forma inversa y complementaria con los cambios en triglicéridos, desde 20 g (80 kcal) por 100 kcal, en los estratos pobres, hasta 11 g (44 kcal) por 100 kcal en los más ricos. Dentro de los hidratos de carbono el almidón abunda más que la sacarosa, pero este predominio es mayor en las dietas más económicas.

Estos patrones son muy consistentes y la expresión por 100 kcal elimina el efecto de las diferencias en la ingestión total de energía. Tal vez sorprenda al lector la falta de correlación entre la proporción de proteínas en la dieta y el nivel económico, pero es cierta en general; salvo en situaciones muy particulares, el ser humano consume dietas con 12% de proteínas con lo que casi siempre cubre sobradamente sus requerimientos de aminoácidos.

El comportamiento de las proporciones de los glúcidos y los lípidos no es sorprendente. Nuestra especie tiene un gusto peculiar por los triglicéridos, al grado de que desde hace milenios se ingenió para separarlos (aceites, mantequilla, manteca) y así poderlos agregar a discreción a sus platillos, muchos de los cuales ya los contienen en forma natural. Pero los triglicéridos son el componente más costoso de la dieta y de ahí que sólo cuando el poder adquisitivo lo permite el ser humano satisface plenamente su lipofilia. Los glúcidos son, en cambio, comparativamente baratos y por eso ocupan un sitio relativamente mayor en las dietas económicas y se ven desplazados gradualmente cuando aumenta el poder adquisitivo. Lo mismo puede decirse acerca de la relación almidón/sacarosa.

Los productos de origen animal (carne, leche, huevo) son mucho más caros que los de origen vegetal. Ello se refleja también en la dieta, pues conforme se eleva el nivel económico aumenta la proporción de productos pecuarios que, sin duda atractivos al paladar, tienen además un valor representativo de prestigio mayor. Este prestigio es subjetivo, es un capricho cultural, pero muy arraigado y el ser humano lo "compra" si tiene posibilidades.

Así, conforme se eleva la capacidad de compra, una mayor proporción de las proteínas y de los triglicéridos provienen de los productos animales sin llegar a predominar.

En la descripción de las proporciones de glúcidos, lípidos y proteínas en la dieta se mencionaron variaciones muy amplias que, en sus extremos, parecen asociarse con trastornos nutricios.

Las dietas de alto costo, ricas en triglicéridos y sacarosa y relativamente pobres en almidón, son automáticamente dietas de alta densidad de energía (5 o 6 kcal/gramo) con elevada proporción de productos de origen animal, ricas por lo tanto en ácidos grasos saturados, en colesterol y en sodio y ricas también en sacarosa; paralelamente, suelen ser pobres en fibras dietéticas y ácidos grasos poliinsaturados. Las poblaciones que las consumen muestran una elevada prevalencia de obesidad, diabetes mellitus, aterosclerosis, hipertensión arterial, osteoporosis, caries, diverticulosis, cáncer del colon y estreñimiento.

Por lo contrario, las dietas de los grupos más pobres, que tienen una baja densidad energética (3 kcal/g) con escasa presencia de productos pecuarios y ricas en fibras dietéticas, son voluminosas. Las poblaciones que las consumen tienen una elevada prevalencia de desnutrición.

Por supuesto, tanto la desnutrición como las enfermedades "por excesos" tienen una

etiología compleja y multifactorial y de ninguna manera se pretende atribuirles exclusivamente a la dieta, pero no cabe duda que ésta favorece o por lo menos permite su aparición. Los extremos, como suele siempre suceder, son indeseables. Las proporciones deseables son intermedias.

Pese a los avances de la nutriología no hay acuerdo general sobre cuáles deben ser esas proporciones. Seguramente no hay una respuesta única. Parecería adecuado aceptar que las proteínas representen de 3 a 4 g/100 kcal sin mayor señalamiento sobre su origen excepto que provengan de una amplia variedad de fuentes. Por supuesto, si más de 30% de ellas vienen de productos animales habría problemas en el renglón de colesterol, ácidos grasos saturados y fibras; contrario al mito, no hay inconveniente en que 100% provenga de fuentes vegetales si éstas son variadas.

Los triglicéridos deberían representar 2.8 g/100 kcal, nunca menos de 2.1 g/100 kcal, porque la densidad energética sería muy baja, y nunca más de 3 g/100 kcal por la razón opuesta. De ellos, los ácidos grasos poliinsaturados deberían representar por lo menos 1.1 g/100 kcal y los monoinsaturados otro tanto. Quedaría pendiente un pronunciamiento sobre la relación entre los ácidos linoleico (n-6) y linolénico (n-3). La ingestión de colesterol en adultos tal vez no deba exceder el intervalo de 300 a 500 mg diarios.

Entre los sacáridos se prefiere el almidón sobre la sacarosa, pero ésta no es claramente indeseable y llega a ser útil amén de agradable. La recomendación sería ingerir alrededor de 1.3 g de sacarosa por 100 kcal y unos 5 g de almidón/100 kcal en forma de harinas no refinadas. La ingestión de fibras dietéticas debería estar en alrededor de los 35 g diarios en adultos, las solubles y las insolubles en partes iguales.

El sodio posiblemente no deba exceder los 5 g/día en adultos y, por supuesto, en este conjunto de propuestas es fundamental que el balance energético sea el fisiológico para cada caso.

Las poblaciones europea y norteamericana, cuya dieta está entre las que favorecen enfermedades "por exceso", deberán educarse en búsqueda del término medio señalado; de hecho, existen intensas y costosas campañas, un tanto exageradas algunas de ellas, para lograrlo.

En México no existe un sólo patrón nacional sino muchos. Hay sectores cuya dieta comparte los defectos de la norteamericana, sectores que sufren dietas de baja densidad energética y sectores intermedios. Se requieren diferentes enfoques, diferentes recomendaciones y campañas para cada caso. Debe sí, quedar muy claro que la meta no es una dieta como la norteamericana y que, por lo contrario, en las tradiciones milenarias de nuestro país se encuentra a menudo ese justo medio deseado.

#### 11.4.1.1 El caso peculiar de la lactosa

Por haberse mencionado entre los precursores de la glucosa, conviene discutir aquí brevemente el problema que a veces representa la lactosa. Varias décadas atrás comenzaron a aparecer informes sobre casos de intolerancia a la lactosa que presentaban diarrea meteorismo y cólicos en respuesta a la ingestión de leche.

La lactosa existe sólo en la leche y algunos de sus derivados, aunque no en el queso pues este azúcar se pierde con el suero. En la membrana de los enterocitos de la mucosa intestinal existe una  $\beta$ -galactosidasa o lactasa que digiere la lactosa. De faltar o ser insuficiente esta enzima, la lactosa no se digiere y sigue su camino hasta el colón donde es fermentada por la flora intestinal, produciéndose gases y ácido láctico capaz de irritar a tal grado este órgano que se produce diarrea aguda agravada por el arrastre osmótico de agua. Por ello hay intolerancia a la leche.

La deficiencia de lactasa es más común en individuos de raza negra que en los de origen caucásico, lo cual se atribuyó en un tiempo a los diferentes hábitos de consumo de leche en estos grupos. Sin embargo, el estudio de este problema en diferentes mamíferos pronto reveló que la "deficiencia" es a menudo un fenómeno fisiológico ya que es normal que después de la infancia disminuya la enzima.

La presencia de una lactasa digestiva sólo tiene sentido si se ingiere leche. En condiciones naturales todos los mamíferos ingieren leche, pero únicamente durante un periodo corto al inicio de la vida, la lactancia, después del cual jamás vuelven a hacerlo; es pues de lo más congruente que la actividad de  $\beta$ -galactosidasa esté "programada" para disminuir después de esa primera etapa de la vida extrauterina. Lactar después de la lactancia es una conducta no natural que observan algunos seres humanos —no la mayoría, pero sí quienes pertenecen a las sociedades que dirigen la actividad científica— y que puede ser intolerable si la actividad de la lactasa es muy baja.

Al parecer, dicha actividad cae radicalmente después de los primeros meses de la vida, pero en diferente grado y de acuerdo con factores hereditarios. Así, todo mamífero no infantil es intolerante a la leche, pero en diferente medida, de manera que al combinarse esto con distintos hábitos de consumo de leche se pueden tener todas las combinaciones. Si un sujeto es intolerante a una dosis, por ejemplo, de 300 ml de leche y nunca toma más de un vaso (250 ml), pasará como "tolerante", pero si acostumbra dos vasos tendrá molestias y se le considerará "intolerante". Otro sujeto tal vez tolere sólo 100 ml, pero si nunca toma leche no será clasificado como intolerante.

Es posible que la costumbre de tomar leche entre los adultos caucásicos sea producto de su menor intolerancia genética y que la costumbre de no ingerir leche entre los pueblos africanos sea consecuencia de experiencias desagradables que acabaron por incorporarse a la cultura. El hábito, pues, sería producto y no causa de la intolerancia.

Por supuesto, existe una gama de trastornos verdaderos en la actividad de la lactasa. Existe el caso, muy poco común, de deficiencia real de la enzima en niños lactantes. También se dan casos de deficiencia adquirida, por desnutrición u otros padecimientos, que suele ser reversible. También hay otras causas de intolerancia a la leche que no tienen relación con la deficiencia de lactasa (deficiencias de otras enzimas, alergias, infecciones, etc.).

Los pueblos orientales y los pueblos americanos, en promedio no presentan tanta deficiencia de lactasa como la raza negra, pero sí más que la blanca. En México se han hecho varios estudios, tanto con dosis habituales de lactasa como con dosis mayores, y se han obtenido diferentes índices de prevalencia de deficiencia de lactasa. En poblaciones con origen predominantemente indígena se ha detectado "deficiencia" en casi 80% de los adultos, aunque sólo 10-15% presentaban síntomas. En poblaciones mestizas y que ingerían el equivalente a un vaso de leche se encontró deficiencia en 50% de los adultos.

En resumen, la deficiencia de lactasa es un problema relativo, común pero no grave, que depende de los hábitos y de otras circunstancias y que normalmente se resuelve con la fácil medida de tomar menos leche o dejar de tomarla.

## 11.5 LOS ALIMENTOS

La nutrición depende de la presencia oportuna y suficiente de un conjunto de alrededor de 100 nutrimentos, la mayoría de ellos insustituibles aunque no todos forzosamente deban ingerirse en la dieta. Cuáles son los nutrimentos que se necesitan y en qué cantidades es consecuencia de las características metabólicas de la especie, a su vez determinadas genéticamente. Aunque hay diferencias menores entre individuos, para fines prácticos esta

parte de la nutrición es similar en todos. Los nutrimentos se obtienen del exterior como polímeros o como sales cuyo tipo y cantidad ya no es tan similar de una a otra persona aunque todavía son más las semejanzas que las diferencias. Estos precursores, a su vez, no se obtienen en forma aislada sino como parte constituyente de lo que se conoce como alimentos. En este punto las posibilidades aumentan considerablemente; existen numerosos alimentos que se pueden utilizar de mil maneras distintas.

Todo ser humano tiene una noción intuitiva de lo que es un alimento, pero es tan difuso el concepto, que un producto que para alguien es alimento para otra persona puede no serlo. La razón es que se trata de un concepto básicamente cultural que se deriva de la práctica. Ningún alimento —salvo tal vez la leche de la propia especie— lo es intrínsecamente; se vuelve alimento al ser utilizado como tal. Las especies heterótrofas requieren nutrimentos inorgánicos y nutrimentos orgánicos. Los primeros se encuentran en relativa abundancia en la naturaleza, pero los segundos no, son escasos y están presentes sólo en otros organismos vivientes o en sus restos. Es así una ley natural que las especies heterótrofas se coman a otros organismos para poder sobrevivir; previamente se discutieron las cadenas tróficas.

En toda célula, tejido u organismo existen sustancias orgánicas —pocas o muchas— que son nutrimentos para el ser humano. Por lo tanto, en principio, todo organismo, de otra especie o de la propia, sus partes, sus restos, sus secreciones y sus excreciones, pueden servir como alimento.

Así pues, el número de posibles alimentos sería por lo menos el mismo que el de las distintas especies aun sin considerar sus diferentes partes. Las especies caracterizadas y registradas actualmente superan los 2 millones; sólo de insectos se conocen 750 000. No se precisa mayor reflexión para percibir que el ser humano no utiliza todas esas especies como alimento sino escasamente algunas decenas o centenas. El lector rechazará la idea de que todo ser viviente es comestible y difícilmente podrá nombrar cien especies que utiliza con ese propósito.

La diferencia entre  $10^2$  y  $2 \times 10^6$  es enorme. Existe sin duda una selectividad sorprendente, ¿por qué? Habría muchas respuestas que podrían resumirse en que la calidad de alimento depende de algo más que de contener nutrimentos. En efecto, para que una especie sea considerada como alimento debe llenar los siguientes requisitos:

a) Contener nutrimentos. Ya se comentó que este requisito lo llenan todas las especies, pero se pueden agregar ciertas condiciones como son que por lo menos un nutrimento se encuentre en concentración suficiente para que valga la pena ingerir esa especie y que el nutrimento o nutrimentos sean biodisponibles. Cualquier pasto tiene un contenido apreciable de glucosa en forma de celulosa, pero por no ser digerible por el ser humano, es como si no existiera.

b) Ser inocuo en las circunstancias normales de consumo. Si bien en cualquier especie hay nutrimentos, existen también otras muchas sustancias, unas inertes y otras francamente tóxicas. Evidentemente no es aceptable como alimento una especie cuya ingestión ponga en peligro la salud o la vida.

La toxicidad es una propiedad relativa a la dosis. Un tóxico presente en cantidades muy pequeñas puede no causar daño y una sustancia considerada no tóxica, incluso un nutrimento, puede causar la muerte si se ingiere en grandes cantidades.

Virtualmente todos los alimentos contienen una o varias sustancias que examinadas en forma aislada pueden clasificarse como tóxicas o por lo menos como factores antifisiológicos. Algunas de éstas son inherentes al producto y por lo tanto inevitables, mientras que otras son contaminantes cuya presencia accidental se puede prevenir.

De acuerdo con lo anterior, parecería que comer es un acto temerario, lleno de



peligros; sin embargo nuestra especie no sólo ha sobrevivido millones de años sino que ha progresado y disfruta cada día de mejor salud. La toxicidad de una sustancia va en función de la cantidad ingerida y de la sensibilidad de los comensales, y muchos de estos compuestos pierden su actividad cuando se someten al efecto de las altas temperaturas y de otros tratamientos culinarios. Es imprescindible entonces valorar la toxicidad considerando las cantidades ingeridas y las formas de consumo de los alimentos.

Los nutrimentos mismos pueden llegar a ser perjudiciales, en especial los inorgánicos, así como muchas de las vitaminas, algunos aminoácidos, la galactosa e incluso el agua; sin ir más lejos, es común el abuso en la ingestión de sodio, de colesterol y de ácidos grasos saturados.

Dejando a un lado contaminaciones y excesos de nutrimentos, es sorprendente la variedad de "tóxicos" naturales que contienen los alimentos más cotidianos. Por ejemplo: en el rábano, el brécol, la cebolla y el berro hay potentes agentes bociógenos y en el aguacate, el plátano, el queso, el limón y la naranja se encuentran aminas indeseables. La zanahoria contiene un neurotóxico activo (carotoxina) un alucinógeno (miristicina) y estrógenos, en tanto que en la manzana se halla la floricina que interfiere con la reabsorción tubular de glucosa en el riñón y provoca glucosuria.

El citral de los cítricos daña el nervio óptico y el endotelio arterial y compite con la vitamina A. El berro contiene antagonistas de la tiamina y en la naranja se encuentra la tangeritina, un embriotóxico. El psoraleno del perejil y la isopimpinellina de los cítricos son fotosensibilizadores.

En el huevo hay avidina que interfiere con la absorción de la biotina y tiene también un inhibidor de la tripsina. Los pescados y mariscos no se quedan atrás: en algunos de ellos abunda el arsénico y en ocasiones el flúor; otras veces contienen tiaminasas.

Por su contenido de lactasa, la leche llega a ser intolerable para algunas personas. En el jamón y los productos tostados o ahumados se identifica el benzopireno que tiene propiedades carcinógenas.

Para cerrar este pequeño recuento, cabe recordar la solanina, glucoalcaloide de la cáscara de la papa que inhibe la colinesterasa; los glucósidos cianogénicos de la yuca, el sorgo y algunas leguminosas; los taninos de la uva, el vino tinto, el café, la aceituna y algunas leguminosas; el ácido fítico; los oligosacáridos que producen meteorismo y las lectinas y saponinas de las leguminosas; el gopipol del algodón y la progoitrina de la colza; la canavalina, la canavanina y la concanavalina de las habas y otras leguminosas o la mimosina del guaje. La lista es interminable.

En realidad, si se busca cuidadosamente entre las miles de sustancias presentes en los alimentos, es muy posible que se acabe por encontrar alguna que es perjudicial o hasta mortal. Pero esto carece de importancia si su concentración es muy baja o si el tóxico se inactiva durante la preparación. Sería necesario que los alimentos habituales en la mesa actual se ingirieran en cantidades aberrantemente altas o tan grandes que sería imposible comerlas (por ejemplo 30 kg por día) o bien crudas cuando esto no es práctico; las semillas de leguminosas, por ejemplo, son muy duras y su sabor muy desagradable cuando están crudas.

Aun así, es evidente que muchas especies son claramente tóxicas e inaceptables como alimento (cicuta, amanita, etc.). Este hecho reduce seguramente el universo de posibles alimentos a un número menor que 2 millones.

c) Ser accesibles. Las diferentes especies no son igualmente accesibles tanto en las condiciones naturales como en las de la vida civilizada. Es claro por ejemplo, que los microorganismos y muchos insectos, aun cuando sean inocuos, simplemente no son accesibles por su tamaño y dispersión, salvo en circunstancias muy afortunadas.

Pero aun las especies accesibles, lo son en grado distinto sobre todo hoy después de 10000 años de agricultura. Es muy probable que los ancestros del ser humano utilizaran durante millones de años miles de diferentes especies que iban econtrando y que la experiencia o el gusto les señalaban como comestibles; pero al desarrollar la agricultura lo que el hombre hizo fue seleccionar aquellas especies —vegetales y animales— que con menor esfuerzo le ofrecieran una mayor disponibilidad de alimento en cada ecosistema. Los criterios fueron estrictos y la selección implacable y realizada durante milenios. Como resultado de ella sobrevivieron esas especies que hoy vemos con naturalidad, el maíz, el arroz, el trigo, la calabaza, el frijol, el tomate, la vaca, la cabra, la gallina, etcétera.

Lo que hoy se conoce como domesticación de las especies fue la selección mencionada de las más productivas y “nobles”, aquéllas cuyo cultivo exige menos trabajo e insumos, que son muy pocas por cierto. La accesibilidad en el mundo actual se relaciona generalmente con el precio y el precio de un alimento es uno de los factores capitales del consumo. Por supuesto, la disponibilidad y el precio dependen también de factores geográficos y de la estación del año. Es claro que un producto del que sólo están disponibles unas toneladas en todo el mundo o cuyo precio es exorbitante, no puede ser considerado alimento o lo es solamente para unas cuantas personas.

Cabe insistir en que a veces existen diferencias muy grandes de precio entre alimentos muy parecidos, lo que quiere decir que se pueden tener dietas costosas o económicas con el mismo aporte nutrimental.

d) Ser atractivos para los sentidos. Según la preparación, cada alimento ofrece características diferentes de sabor, aroma, textura, color y hasta de temperatura, que los hacen más o menos atractivos. Este atractivo tiene bases fisiológicas, pero se modifica en mayor o menor grado por las experiencias y por determinantes culturales de manera que, en último término, llega a ser bastante individual y subjetivo. Por supuesto, en muchos alimentos que sólo se ingieren ya transformados en la cocina, tiene importancia el atractivo organoléptico final.

Esté requisito, lejos de ser superfluo es muy importante llenarlo. No importa cuántas cualidades tenga un producto en términos de composición, inocuidad, abundancia y bajo costo; si es desagradable no será consumido y no podrá llamarse alimento.

e) Ser aceptados por la cultura. La aceptación cultural está ligada a los otros requisitos, sobre todo a la disponibilidad, al precio, a la inocuidad y al atractivo sensorial; la relación puede ser bidireccional. Además de los factores anteriores, influyen la historia, las creencias, el clima y desde luego el capricho, que suele ser muy complejo.

Cada cultura establece jerarquías entre los alimentos o les asigna papeles especiales (rituales, religiosos, festivos) y siempre un valor de prestigio social. La moda influye mucho en estos aspectos.

Hay alimentos “para pobres” y “para ricos”, “para niños” o sólo “para mayores”, “para Navidad”, “para vigilia”, “para cumpleaños”, propios sólo “para el desayuno”, propios sólo “para la comida o la cena”, etc. Con frecuencia es más prestigioso lo raro y lo caro que lo común y barato, pero los alimentos básicos cotidianos son los segundos en tanto que los primeros tienen un papel accesorio y su consumo suele ser ocasional. Como ya se dijo, todos estos conceptos son relativamente caprichosos, es decir que no obedecen a características nutricias reales del alimento, pero no por ello son menos importantes. Un producto que no sea aceptado por la cultura como alimento, difícilmente será consumido. Un producto que aún no es aceptado por lo menos por una cultura no puede ser llamado alimento; será, a lo más, un prospecto, pero no un alimento.

En resumen, son alimentos los organismos vegetales o animales, o sus partes, que reúnan los cinco requisitos. Debe notarse que el más fácil de llenar es el primero (contener

nutrimentos) y que por lo tanto es desatinado el énfasis que ponen en este aspecto los técnicos en alimentos, administradores, políticos, médicos y hasta muchos nutriólogos.

Los alimentos no lo son intrínsecamente, se hacen alimentos al ser utilizados como tales y tal uso es relativamente accidental. El lector se percatará fácilmente de que ninguno de sus alimentos existe en la naturaleza con ese propósito; son órganos, tejidos o secreciones de plantas o animales que tienen funciones primarias bien definidas, que son su razón de existir, y que es la humanidad quien al emplearlos en su alimentación, como pudo haber elegido otros, los conceptúa como alimentos. Se trata sólo de una apreciación humana y no de una esencia. Valga el siguiente ejemplo: para los mosquitos la sangre humana es alimento y es claro que ningún ser humano se ve a sí mismo o su sangre como alimento, sino que ve su sangre como un tejido con determinadas funciones; en este caso la sangre es alimento según la "apreciación" del mosquito como los alimentos del hombre lo son según su muy particular perspectiva; no hay diferencia de fondo.

Nótese también que por este carácter circunstancial de los alimentos tan dependiente de la cultura, lo que es alimento en una cultura puede no serlo en otra y que el concepto cambia con el tiempo.

Así el maíz que durante milenios, preparado en casi un millar de formas distintas, ha representado 50% de la dieta media del mexicano y que tiene un valor casi divino en nuestro país y en general en Mesoamérica, en otros países es considerado sólo apto para animales, en tanto que lo contrario ocurre con el sorgo; este cereal es básico en África y alimento "para animales" en México.

Algo semejante ocurre con la soya, leguminosa básica en el oriente, alimento pecuario en el resto del mundo, aunque en los últimos años comienza a ser aceptado, no sin cierta reticencia, en la dieta occidental.

Dada la circunstancialidad de ser o no ser alimento, debe quedar claro que *ningún alimento es indispensable* aunque, por apego, alguien puede sentir que equis alimento para él sí lo es.

Dado que todo alimento es dispensable, no existen requerimientos de alimentos como los hay para los nutrimentos. En el nivel de recomendación, pero por razones no nutricias sino tal vez por disponibilidad, precio u otras razones parecidas, sí se puede llegar a recomendar algún producto.

Por la misma circunstancialidad anotada, no hay un modelo único de alimento, sobre todo en lo que toca a la composición nutrimental. Entre los cinco requisitos mencionados no se especifica una composición de nutrimentos especial, y no podría haber un modelo puesto que los alimentos son "objetos" naturales como lo son una montaña, un árbol, un río o una nube, de los cuales no hay un modelo único; el hombre no puede dictar cómo debería ser un río; tan sólo lo reconoce como tal con base en sus características generales y sabe que hay muchas clases, tamaños y formas de ríos. Esto que parece elemental no siempre se aprecia, como resulta obvio al observar los enormes esfuerzos —casi siempre irrelevantes— que se dedican a "corregir" la composición de los alimentos. ¿Con qué propósito?, ¿con qué bases?, ¿de acuerdo con qué modelo?

En este punto es posible tratar de dar una definición de alimento. La tarea es especialmente difícil porque la palabra alimento es parte del lenguaje común en el cual tiene un significado laxo y a menudo hasta se usa figuradamente ("...alimento de su ira...") Lo mismo se utiliza para designar el producto natural o primario —digamos trigo— que para designar los productos del manejo culinario o industrial de un producto primario; por ejemplo, harina de trigo, pan, pastas, galletas o hasta preparaciones (plátillos) como la *lasagna* o el *kipe*. Este uso es correcto porque todos estos productos alimentan, luego son alimento. Pero la nutriología necesita nombres distintos para esos diferentes casos, uno de

los cuales puede ser alimento y la aplicación del término que parece más apropiada es para el producto primario dejando derivados y platillos para los otros dos niveles. Ésta es, por supuesto, una propuesta nada más, que ojalá prosperara si la nutriología ha de ganar precisión.

Se vio ya que los alimentos son otros organismos, sus partes, restos, secreciones o excreciones que cumplen ciertos requisitos. Aunque el canibalismo existe, tiene inconvenientes sanitarios (favorece contagios peligrosos), nutricios (conversión ineficaz y disponibilidad limitada), biológicos (atenta contra la propia especie) y, por supuesto, morales; por lo tanto, cabe eliminarlo haciendo referencia a "otras" especies. La coprofagia es un hecho también, no sólo como forma principal de alimentarse de ciertas especies sino también en el ser humano; cabe eliminarla igualmente de la definición.

Finalmente, puede decirse que el alimento "es un órgano, un tejido, una secreción o el organismo entero de otra especie, que contiene cantidades significativas de uno o más nutrientes suficientemente biodisponibles, cuya ingestión es inocua en las circunstancias habituales de consumo, fácilmente accesible por su amplia disponibilidad y bajo precio, atractivo a los sentidos, aceptable al menos por una cultura y que, por todas estas características, es utilizado por el ser humano con propósitos alimentarios". Esta larga definición tiene tal vez defectos, pero describe la naturaleza y los requisitos que debe llenar un alimento.

Un término —otro más— muy usado, pero mal comprendido es el de "valor nutritivo de un alimento". Valor nutritivo significa valor para la nutrición, y tiene varias dimensiones, es decir es un valor compuesto. Por lo menos cabe considerar cuatro dimensiones, la nutrimental, la toxicológica, la sensorial y la cultural, cada una de las cuales tiene varios componentes que no se miden de igual manera.

El aporte nutrimental es el resultado de la composición del alimento, pero también de la cantidad consumida que, entre otros factores, depende de la disponibilidad y del precio. Con frecuencia se olvida la importancia de la cantidad. Por ejemplo no es raro escuchar juicios de que los cereales son pobres en proteínas porque contienen 7-10% de ellas. El calificativo "pobre" es arbitrario, tal vez comparativo con las leguminosas y algunas carnes que contienen 20%, pero se hace referencia al huevo como gran fuente proteínica cuando también contiene 10% o hasta a la leche que sólo tiene 3%; es decir, no hay congruencia, sólo prejuicio. Una vez considerada la cantidad que se ingiere, se puede comprobar que el cereal es la principal fuente de proteína en la mayoría de las dietas del mundo, que en muchos casos la leche es también fuente importante y que, en cambio, las leguminosas y las carnes son fuentes relativamente pequeñas. De la misma forma se enfatiza mucho el alto contenido de vitamina C en el chile o en la guayaba, pero el chile, debido justamente a su característica picante, se ingiere casi como condimento, en muy escasa cantidad, por lo que su contribución a la ingestión de vitamina C es mínima; la guayaba, por su parte, se consume en una época corta del año y su lugar como fuente de vitamina C es menor que el de las verduras de consumo más frecuente. Como se observa, en muchos casos la concentración de un nutriente no permite predecir el papel del alimento en el aporte final.

El precio de los alimentos se traduce en un precio de cada nutriente, que conviene considerar siempre pues llega a ser muy disímulo, porque es uno de los determinantes centrales del consumo y porque en el mundo actual es una variable crítica; no se debe olvidar que las deficiencias nutrimentales endémicas se deben sobre todo a limitaciones en el poder de compra. Tomando en conjunto todos estos factores ya se puede valorar el aporte nutrimental de un alimento; este valor es descriptivo y no jerárquico.

En efecto, este valor nutrimental se convierte en una lista de nutrientes y sus

CUADRO 11.2 *Consumo aparente diario per cápita de energía y proteínas de nueve de los principales productos en México (1987)*

Producto	Energía		Proteína	
	(kcal)	(%)	(g)	(%)
Tortilla	1 363	59	29.0	39
Pan y pastas	512	21	16.0	21
Frijol	111	5	6.4	9
Arroz	43	2	0.9	1
Subtotal	2 029	89	52.2	70
Leche fluida	154	6.3	9.3	12.4
Huevo	49	2.1	3.7	5.0
Carne de res	53	2.1	4.9	6.5
Carne de cerdo	34	1.4	3.2	4.1
Carne de pollo	9.6	0.4	1.2	2.0
Subtotal	299.6	13	22.3	30
Total	2 328.6	100	74.5	100

concentraciones, que es de extrema utilidad porque permite calcular —multiplicando por la cantidad ingerida— el valor nutrimental práctico de ese alimento en una dieta determinada. Ese aporte puede ser “mucho” o “poco”, con relación a la dieta completa cuyo aporte es el que tiene importancia; tómese en cuenta que el alimento en cuestión pudo incluso estar ausente sin que ello demeritara la dieta. Lo que aporte ese alimento se sumará a los aportes de los demás alimentos y, sólo entonces, se sabrá si fue suficiente o no; pero aun si fue insuficiente, no se le puede atribuir culpa ninguna a ese alimento, porque el defecto sería de la dieta.

Si un alimento aporta muchos o pocos nutrimentos y a cual fuere la concentración de éstos, no se puede hablar de alimentos mejores o peores ya que cada uno aporta lo que por naturaleza contiene. De hecho, los alimentos cumplen funciones distintas en la dieta, todas importantes; y la cumplen bien pues desde la más remota antigüedad, esos alimentos bien integrados en dietas apropiadas han nutrido correctamente a miles de millones de seres humanos.

CUADRO 11.3 *Precio al público de 100 kcal y de 1 g de proteína en 10 productos (septiembre de 1988)*

Producto	Precio en pesos mexicanos	
	Por 100 kcal	Por g proteína
Tortilla	14.7	6.95
Pan	29.4	9.45
Frijol	27.4	4.75
Arroz	31.5	15.30
Leche	140.0	23.15
Huevo	115.0	15.45
Sardina	151.0	16.05
Carne de res	666.0	70.10
Carne de cerdo	437.0	46.60
Carne de pollo	705.0	54.50

Conviene analizar los cuadros 11.2 y 11.3. En el primero se presenta una lista de nueve de los principales alimentos en México y su consumo aparente en 1987 (calculado con base en estadísticas económicas y que equivale a disponibilidad), concepto que es paralelo, aunque siempre mayor, que el de ingestión verdadera. En el segundo se señala el precio al menudeo, en septiembre de 1988, de los mismos productos y de la sardina.

La lista es incompleta, pero ilustrativa. Nótese la importancia global del maíz (tortilla), muy superior en México a otros alimentos ya que por sí solo aporta, dentro de la lista, 59% de la energía y 39% de la proteína. Nótese también el poco peso del arroz y en general de los productos de origen animal. La leche, a pesar de contener sólo 3 g de proteína en 100 ml, aporta 12.4% de la proteína total y el huevo sólo 5%, casi igual que la carne de res, todos por debajo del trigo (pan y pastas) que aporta 21% de la proteína y de la energía.

El cuadro de precios es claro. Aun tratándose de un producto elaborado, la tortilla es la fuente más barata, y la más disponible de energía, y la segunda más barata de proteínas. Otros cereales cuestan el doble.

La proteína de la leche y del huevo cuesta el doble que la de maíz, y la de la carne de res cuesta 10 veces más que la del maíz y 14 veces más que la del frijol. Las diferencias en la utilización fisiológica entre las proteínas del huevo, de la leche y de la carne y las del maíz o el frijol no llegan a un factor de 2 y de 1.3 si se consideran aisladamente. Además, como en realidad se consumen juntas, la diferencia es irrelevante por lo que la diferencia fundamental, por cierto muy grande, es el precio. Esto no quiere decir que se ignoren o rechacen los alimentos de origen animal, pero sí que es necesario conocer bien que su costo es enorme y que su importancia en la dieta global es menor.

El valor sensorial de un alimento, como ya se señaló, es en parte objetivo y natural y en parte subjetivo, producto de un aprendizaje. Este valor no es numérico, pero sí susceptible de clasificarse de alguna forma, como por ejemplo en desagradable, muy desagradable, agradable, muy agradable, intermedio, excelente, etc.; se pueden emplear muchos adjetivos, entendiéndose que siempre se trata de una valoración subjetiva. Por ejemplo, a un mexicano no le cabe en la cabeza que ciertas preparaciones norteamericanas o inglesas puedan ser aceptables y sin embargo muchos millones de ciudadanos de esas nacionalidades parecen aceptarlas y hasta disfrutarlas.

El valor cultural de un alimento, como ya se anotó, es muy complejo, producto de caprichos o de consideraciones extraalimentarias. No es numérico pero sí clasificable de la manera indicada para el valor sensorial. Por haberse ya tocado algunos aspectos culturales de los alimentos quede lo anterior como suficiente.

Conviene en este momento hacer un pequeño ejercicio que ilustra la funcionalidad de este enfoque sobre el valor para la nutrición de un alimento y su eficacia para predecir su importancia en una dieta. Puede hacerse el ejercicio con el maíz, el arroz, el frijol, la soya, la carne de res, el amaranto y la espirulina en las condiciones de México, que seguramente serán distintas en otros países.

### *Maíz*

Disponibilidad: muy alta (la mayor en la dieta del mexicano).

Precio: el más bajo en energía y de los más bajos en proteínas.

Consumo: el más alto.

Aporte nutrimental global: 60% de la energía y 40% de las proteínas en el nivel nacional.

Valor sensorial: alto. La población ha dominado las técnicas culinarias para este cereal durante milenios y hay centenares de platillos basados en él.

Valor cultural: muy alto, al grado de que se habla de la cultura del maíz.

*Arroz*

Disponibilidad: baja, 40 veces menor que la del maíz.

Precio: el doble del maíz.

Consumo: bajo

Aporte nutrimental global: muy bajo, 2% de la energía y 1% de la proteína en el nivel nacional.

Valor sensorial: alto.

Valor cultural: relativamente alto.

*Frijol*

Disponibilidad: alta. La mayor entre las leguminosas. Suficiente para su función.

Precio: muy bajo, el más bajo como fuente de proteínas.

Consumo: alto.

Aporte nutrimental global: 5% de la energía y 8.5% de la proteína en el nivel nacional.

Valor sensorial: alto. Técnicas culinarias milenarias. Muchos platillos basados en él.

Valor cultural: muy alto.

*Soya*

Cabe recordar que se importa para la alimentación animal y la extracción de aceite. En el mercado no se dispone del "frijol" aunque sí de algunos preparados industrializados sobre los que se hace esta valoración.

Disponibilidad: mínima, 50000 toneladas anuales (1.7 g diarios por habitante).

Precio: Intermedio (el frijol soya es barato, pero no lo son tanto sus derivados).

Consumo: mínimo, más como ingrediente en productos industrializados.

Aporte nutrimental global: insignificante.

Valor sensorial: muy bajo.

Valor cultural: nulo. Aceptado como curiosidad por algunas personas.

*Carne de res*

Disponibilidad: relativamente baja.

Precio: muy alto.

Consumo: bajo y concentrado en los grupos de mayor capacidad adquisitiva.

Aporte nutrimental global: bajo, 6% de la proteína en el nivel nacional.

Valor sensorial: muy alto.

Valor cultural: muy alto. Figura como alimento cuyo consumo confiere prestigio.

*Amaranto*

Este grano fue el segundo cultivo en el México indígena, pero al ser combatido por los españoles por sus implicaciones religiosas su consumo disminuyó mucho. Actualmente está de moda.

Disponibilidad: mínima, menos de 1.5 g diarios por habitante.

Precio: muy alto en comparación con otros granos.

Consumo: mínimo.

Aporte nutrimental global: insignificante.

Valor sensorial: muy alto.

Valor cultural: alto.

*Espirulina*

Alga microscópica que fue parte de la dieta indígena. Redescubierta hace veinte años y

de moda entre grupos naturistas. Se incluye como ejemplo de proteína unicelular y en teoría su producción puede ser muy alta.

Disponibilidad: insignificante (0.01 g/persona y por día)

Precio: exorbitante debido a la demanda de los naturistas. Por gramo de proteína es 100 veces más cara que el maíz y 10 veces más cara que la carne de res.

Consumo: casi nulo.

Aporte nutrimental global: inexistente.

Valor sensorial: muy bajo.

Valor cultural: inexistente excepto entre naturistas quienes imaginan que tiene propiedades mágicas.

Seguramente de este análisis se desprenderá que en México el maíz debe ser básico y el arroz una alternativa menor de él; que la soya no tiene comparación con el frijol; que al amaranto le falta mucho para tener importancia; que la espirulina es sólo una curiosidad y que la carne de res, si bien importante, es secundaria en la dieta nacional. Como éstos, se pueden analizar los demás alimentos de México y de distintos países. Hay alimentos, como la carne que pueden calificar mal en precio, pero muy alto sensorial y culturalmente con lo cual se logra un consumo secundario, pero apreciable.

Ojala el lector quede disuadido de usar el término valor nutritivo sin considerar todos sus aspectos y sobre todo de suponer que equivale a composición.

#### 11.5.1 AGRUPACIONES DE ALIMENTOS

A pesar de que el ser humano no suele incluir regularmente en su dieta más de unas 100 o 200 especies como alimentos, procede agruparlos para su mejor estudio y comprensión. Existen muchos posibles criterios para basar un sistema de agrupación. Uno muy burdo y poco útil sería el origen del alimento; habría alimentos de origen vegetal y alimentos de origen animal o bien si se quiere de origen marino y de origen terrestre. Otro criterio podría ser por el color, útil sólo para fines de presentación estética. Otro más podría ser alguna propiedad mal definida y no demostrada que ha llevado a muchos pueblos a dividir los alimentos en "fríos" y "calientes" o en "Ying" y "Yang".

Por su importancia nutricia y bioquímica, es muy útil agrupar los alimentos de acuerdo con su composición nutrimental, y de hecho éste es el criterio más utilizado. El número de grupos que se puede establecer es variable de acuerdo con la precisión que se busque y ésta, a su vez, dependerá del propósito que se persiga.

El lector encontrará varios sistemas distintos de agrupación de los alimentos de acuerdo con su composición nutrimental y tal vez sospeche que hay caos o desacuerdos. Lo que ocurre es que son diferentes porque persiguen objetivos distintos. Si se agrupan los alimentos para fines dietoterapéuticos, que exigen dietas muy peculiares (por ejemplo blanda, hiposódica, pobre en glúcidos y purinas, pero elevada en proteína y fibra), ciertamente conviene tener ocho, 10, o tal vez 15 grupos. Si lo que se quiere es orientar a la población en general acerca de cómo combinar alimentos, no es apropiado recurrir a muchos grupos sino, por lo contrario, reducir lo más posible su número para que sean fáciles de recordar: procede entonces formar sólo tres grupos. Para los fines de este capítulo se usarán cinco grupos con la advertencia de que este sistema es aplicable en México y que en otros países la clasificación podría ser diferente. Los grupos son: *a)* semillas maduras de cereales y tubérculos; *b)* semillas maduras de leguminosas y semillas oleaginosas; *c)* tejidos vegetales frescos; *d)* Tejidos animales y huevo, y *e)* leche.

*a)* Los cereales son el centro de la dieta y el alimento más abundante desde que existe la agricultura. Tres son los principales en el mundo con producción muy semejante



(aproximadamente 300 millones de toneladas al año cada uno); el maíz, el arroz y el trigo, pero cabe incluir el centeno, la avena, la cebada, el sorgo y tal vez el triticale (cruza de trigo y centeno obtenida en este siglo y que todavía no encuentra su sitio, sobre todo porque al ser pobre en gluten no se presta para la panificación).

El maíz y el trigo no son naturales, son especies artificiales, como el triticale, creadas por el hombre; el desarrollo del maíz a partir posiblemente del teozintle sigue siendo una gran hazaña técnica que al parecer se realizó en la región de Tehuacán en épocas prehistóricas. Hoy en día toda cultura dispone de varios cereales que se usan en las proporciones que más le conviene, pero en el pasado era uno sólo. La cultura mesoamericana fue posible gracias al maíz, las del sur y el este asiáticos gracias al arroz, la cultura "occidental" gracias al trigo y varias culturas africanas gracias al sorgo.

El aporte fundamental de las semillas de los cereales es el almidón y la proteína, pero suministran también hemicelulosa (si no se han refinado), en algunos casos (maíz) aceite rico en ácidos grasos poliélicos y tocoferoles y cantidades importantes de tiamina, vitamina B<sub>6</sub> y hierro aunque éste, por el ácido fítico, no es muy absorbible. Aportan más fósforo que calcio.

Los tubérculos se agrupan, un tanto forzosamente, con las semillas de cereales por su aporte de almidón. A diferencia de las semillas de los cereales, son muy húmedos y perecederos, contienen cuando mucho 2% de proteína y poca fibra. Contienen vitamina C, pero ésta se pierde durante la cocción. Existen muchos tubérculos, de los cuales tres son los más importantes: la yuca, la papa y el camote (batata, *sweet potato*, etc.).

Algunos tubérculos se han incorporado a la alimentación en la dieta básica de muchas culturas, notablemente la papa en los pueblos andinos y la yuca en ciertas zonas de África. La popularidad de los tubérculos obedece a su gran atractivo sensorial y a su alta productividad agrícola.

<sup>4)</sup> Las leguminosas constituyen una numerosa familia botánica, integrada por más de 18 000 especies, desde enredaderas pequeñas hasta árboles gigantescos, como el eucalipto. Esta familia se caracteriza por producir vainas y por tener en sus raíces nódulos de bacterias capaces de fijar el nitrógeno atmosférico. De esta familia se utilizan raíces (jicama), frutos (tamarindo) y sobre todo las semillas; de éstas, siete tienen importancia internacional: frijol, garbanzo, haba, lenteja, chicharo (guisante), cacahuete (maní) y soya; sin embargo, existen otras 20 o 25 que son importantes regionalmente, como el guaje, el mezquite, el huamúchil (México), el mungo y el frijol alado (sureste de Asia), el caupi (Centroamérica), el guandú (Caribe), el lupino (Andes) y otros. La soya es la que se produce en mayor cantidad, pero el frijol común tal vez sea el de más amplia distribución geográfica y del que existen más variedades.

Estas semillas contienen entre 15 y 40% de proteínas y una cantidad variable de almidón, aceite y oligosacáridos; las que tienen más almidón suelen presentar menos aceite. Dicho aceite es rico en ácidos grasos poliinsaturados y vitamina E. Además, son ricas en fibras dietéticas y en hierro, aunque también en ácido fítico que inhibe la absorción de este mineral. Como es normal en los granos, el fósforo abunda más que el calcio.

Al igual que con el grupo anterior de alimentos, ciertas leguminosas se relacionaron en el pasado con determinadas culturas: el frijol con las mesoamericanas acompañando al maíz; la soya, en las sudasiáticas junto con el arroz, etc. Es interesante indicar que en términos de proteínas, las semillas de los cereales y de las leguminosas generalmente se complementan muy bien, de manera que la mezcla es aprovechada por el organismo con mayor eficacia que la que alcanzan los componentes por separado.

Este grupo de alimentos se complementa con las semillas oleaginosas: girasol, algodón, cártamo, colza y ajonjolí. Cabe indicar que el término oleaginosa no es botánico, sino

industrial ya que describe el alto contenido de aceite. Algunas de estas semillas son leguminosas. Hasta ahora, las oleaginosas se utilizan poco para el consumo humano, pero su potencial al respecto es alto.

c) Los tejidos vegetales frescos forman sin duda el grupo más amplio y diverso. Incluye las distintas partes de la planta: frutos, flores, tallos, ramas, hojas, raíces y hasta semillas inmaduras; se excluyen sólo las semillas maduras y los tubérculos ricos en almidón que ya se mencionaron en los dos grupos anteriores. Este grupo suele conocerse como frutas y hortalizas (o verduras).

Los tejidos vegetales frescos son la única fuente de vitamina C y por lo tanto este grupo difícilmente se puede sustituir. Durante por lo menos 30 millones de años, este grupo constituyó la base de la alimentación de nuestros ancestros; perdió parte de ese lugar central hace dos o tres millones de años cuando los homínidos se aventuraron en las llanuras y más al surgir la agricultura hace 10 o 15 mil años, pero todavía es muy importante.

Además de su aporte de vitamina C, este grupo es buena fuente de vitamina K, ácido fólico, carotenos y fibras solubles. En general contienen más calcio que fósforo. Algunos frutos son ricos en almidón (plátano) o triglicéridos (aguacate) y pueden por ello incluirse en el grupo de semillas de cereales y tubérculos.

d) El grupo de los tejidos animales incluye los músculos y las vísceras de las diversas especies animales aceptadas como comestibles y que en su mayoría pertenecen a las clases de los mamíferos, aves, peces, batracios, reptiles, moluscos y crustáceos. Este grupo aporta alrededor de 15 a 25% de proteínas, cantidades variables de triglicéridos saturados y colesterol, hierro hemínico (como el de la hemoglobina y la mioglobina, que es relativamente mejor absorbido), cinc, y más fósforo que calcio. No contienen glúcidos ni fibras dietarias. El hígado se destaca por contener, además, altas cantidades de retinol, tiamina, riboflavina, vitamina B<sub>6</sub>, ácido fólico y vitamina B<sub>12</sub>, de la cual es la única fuente importante en la dieta; no obstante, el hígado es demasiado rico en colesterol y ácidos grasos saturados. Los pescados tienen estos mismos aportes, pero sus triglicéridos son ricos en ácido  $\alpha$ -linolénico que en los últimos años ha sido motivo de gran promoción por sus aparentes propiedades benéficas.

El huevo de gallina se incluye en este grupo; aporta 10% de proteína de alta eficiencia de conversión, 10% de triglicéridos saturados, algo de hierro no hemínico y varias vitaminas (A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y biotina).

Del grupo de tejidos animales, los textos destacan las proteínas que sin duda, en términos generales, tienen una alta eficacia de conversión, pero su consumo es bajo. Ya se mencionó que en la dieta mexicana las carnes no aportan más de 10 a 12% del total, y el huevo 5% y a precios proporcionalmente altos. Igual ocurre en casi todo el mundo, con excepción de sólo ciertos pueblos como el norteamericano o los del Cono Sur de América, en cuya dieta las carnes son más importantes que en el caso de México, aunque no son la fuente mayoritaria de proteína. En general, no se debe considerar este grupo como fuente buena o importante de proteínas. En cambio cabe apreciarlo por su aporte de hierro y cinc.

Por su contenido de ácidos grasos saturados y colesterol, es importante evitar el exceso de algunos alimentos de este grupo. Se ha recomendado en muchos países que la ingestión de colesterol no sobrepase los 300 a 500 mg/día; una yema o 6 g de cerebro contienen 250 mg de colesterol.

Los insectos son parte tradicional de la dieta en muchas culturas. Su consumo no es nuevo ni raro. Los primates provenientes de especies insectívoras nunca abandonaron estos alimentos. Como en otros países no occidentales, los insectos son parte de la dieta de nuestro país; se incluyen unas 100 especies y cientos de formas de prepararlos. Algunos

insectos, el gusano de maguey sobre todo, han sufrido una súbita internacionalización al grado de que por la exportación se han vuelto escasos y muy costosos.

De los insectos se ha dicho que son alimentos del futuro y que por su capacidad reproductiva son esperanza de abundancia. Esto es ilusorio; se trata más de alimentos ocasionales y delicadezas que de alimentos potencialmente básicos. Su disponibilidad es muy limitada pues es difícil cultivarlos y más aún atraparlos, amén de que, como heterótrofos, convierten mucho alimento en poco y con frecuencia conviene combatirlos o limitarlos en vez de alimentarlos para que a su vez sirvan como alimento. Los insectos tienen una elevada humedad y material indigerible y sus proteínas, que son escasas, tienen una baja eficacia de conversión.

e) La leche. De todos los productos alimenticios éste es el único cuya existencia en la naturaleza tiene un fin exclusivamente alimenticio. En efecto, la leche es una secreción especializada que producen las hembras de la clase de los mamíferos para alimentar a sus crías durante un corto tiempo —llamado lactancia— al inicio de la vida extrauterina. Pero se trata de una transición alimentaria de duración finita pues no es un alimento completo y tarde o temprano debe ceder el paso a la dieta de la especie.

La evolución ha logrado que la leche de cada especie de mamífero tenga la composición apropiada para las necesidades particulares de la cría de esa especie. Lo mismo ocurre con la duración de la lactancia. Así, naturalmente, la leche materna es un alimento universal para cada mamífero durante la lactancia en la que, además, es la dieta (no hay otro alimento) y cumple también funciones no alimentarias, como son la inmunológica y la de relación entre la madre y la cría. Nuestra especie rompe esta regla sustituyendo, a veces, la leche propia por la de otros mamíferos o lactando "después de la lactancia". Ambos temas son apasionantes, pero no cabe tratarlos aquí. Sin duda, la leche de vaca puede cumplir algunas funciones de la leche humana en el lactante y es su mejor alternativa, pero no la sustituye del todo; el hombre puede ingerir leche después de la lactancia, pero puede no tolerarla.

La leche de vaca contiene 87% de agua, 3 a 4% de lactosa, 3 a 4% de triglicéridos y alrededor de 3% de proteínas. Contiene también vitamina A, tiamina, riboflavina y un poco de las vitaminas B<sub>6</sub> y B<sub>12</sub>. El calcio es más abundante que el fósforo. Casi no aporta hierro ni vitamina C.

Hasta aquí el resumen de los cinco grupos de alimentos.

Recuérdese que esta agrupación sigue un criterio bromatológico y que se inscribe en las condiciones de México. Para fines dietoterapéuticos el número de grupos sería mayor y para fines educativos puede y debe ser menor. De hecho, en México los programas de orientación al público hacen referencia a sólo tres grupos ya que el de la leche y el de los tejidos animales y el huevo se fusionan con el de semillas leguminosas y oleaginosas. En otras culturas la agrupación puede ser diferente. Por ejemplo, los esquimales no utilizan semillas y el pescado adquiere tal importancia que debe ser tratado aparte.

En México mismo, si el amaranto llega en el futuro a asumir un papel más importante, se tendría que incluir un grupo nuevo, el de las amarantáceas y quenopodiáceas ya que este grano no se parece lo suficiente a las semillas de cereales ni a las de las leguminosas y oleaginosas.

Ya sea que se busque un fin dietológico, educativo o de discusión académica, las agrupaciones de alimentos no sólo facilitan el conocimiento de los mismos sino que permiten integrarlos en la dieta. La importancia operativa de las agrupaciones radica en dos propiedades de las mismas.

1. Existe complementariedad entre grupos. La alimentación completa se logra combinando alimentos de diferentes grupos. Así, todo alimento es complemento de los demás y

es absurdo hablar de "complementos alimenticios" como comercialmente se estilaba.

2. Hay equivalencia entre alimentos de un mismo grupo. La equivalencia es aproximada aunque para fines prácticos se puede considerar como virtual identidad. Así, el maíz equivale al trigo y al arroz, el frijol a la lenteja o al garbanzo, la naranja a la manzana o la espinaca, etc. Hay diferencias sí, pero son menores. Si bien hay equivalencia en aporte, no necesariamente la hay en precio, disponibilidad y gusto.

Por supuesto no hay complementación entre semejantes ni equivalencia entre grupos diferentes. El huevo y la carne no se complementan ni lo hacen el maíz y el trigo. El frijol o la carne o las frutas no sustituyen al cereal y viceversa.

La agrupación examinada es de alimentos primarios, no se incluye en ella los derivados. Sin embargo, conviene hacerlo y no es difícil. Así, una agrupación de alimentos y de derivados sería la siguiente: *a)* semillas maduras de cereales, tubérculos, sus derivados, sacarosa, grasas y aceites; *b)* semillas maduras de leguminosas y oleaginosas y sus derivados; *c)* Tejidos vegetales frescos y sus derivados; *d)* tejidos animales, huevo y sus derivados, y *e)* leche y sus derivados.

En el grupo *a)* por ser la mayor fuente de energía en la dieta se agregan también el azúcar y las grasas (mantequilla y manteca) y los aceites comestibles, aunque algunos de ellos provengan de los grupos *b)* (aceites); *d)* (manteca, aceite de pescado), y *e)* (mantequilla y crema).

## 11.6 LOS PLATILLOS

En la vida actual los alimentos rara vez se ingieren individualmente y al natural. Generalmente se combinan, se someten a algún tratamiento (culinario o industrial) y se les agrega condimentos para obtener "platos", "platillos" o "preparaciones". El condimento es un producto cuyo aporte nutritivo es mínimo o nulo y cuya presencia en la dieta obedece a su sabor o aroma. Su variedad es enorme y su importancia evidente: hacer del acto de alimentarse una magnífica experiencia sensorial. Buscando condimentos, Colón emprendió su histórico viaje que lo hizo tropezar con América y sin nunca saberlo descubrió para su cultura un mundo nuevo; también encontró el chile que, abundante y barato, da sabor como la pimienta y facilita, como el clavo, la conservación de alimentos.

Los derivados de los alimentos son numerosos y muchos ya se mencionaron. El nixtamal es caso aparte, por lo menos en México. Quienes en Mesoamérica crearon culturas que en su momento eran la cumbre de la expresión humana, realizaron la hazaña aun no igualada de convertir el teozintle en maíz, y al maíz lo hicieron nixtamal cociéndolo con cal. Buscaban, el buen sabor y la elasticidad que la tortilla al fin tuvo, pero, sin saberlo, aseguraron un sobrado aporte de calcio y liberaron la niacina de sus formas indigeribles.

Transformar alimentos es una práctica antiquísima del ser humano que en búsqueda de mejores características sensoriales ha practicado desde que conoció el fuego y el cuchillo. A partir de entonces y cada vez con mayor complejidad la transformación culinaria de los alimentos ha ocupado un lugar central en la vida cotidiana; con ella se logra la mejoría sensorial mencionada, eliminar propiedades indeseables y muchas veces conservar los alimenteros.

De la tecnología culinaria, sin duda una de la más antiguas y con más influencia en un mayor número de personas, se derivó en los últimos siglos la tecnología industrial de los alimentos.

Si se parte de decenas de alimentos que pueden combinarse en número y proporciones diferentes que se pueden someter a uno o más procedimientos culinarios y agregárseles uno o más condimentos en distinta cantidad, se obtiene una enorme variedad de platillos.

De hecho, la actividad culinaria es un arte y siempre se pueden crear nuevos platillos acordes con la cultura, inocuos y de preferencia completos y equilibrados.

## 11.7 LA DIETA

El conjunto de alimentos y platillos consumidos en el día se conoce como dieta y es la unidad de la alimentación. La palabra viene del griego *diaitia* que es el modo de vida, por lo que cabe entender que dieta, a secas, se refiere a la habitual. La idea popular de que dieta es un régimen especial es estrecha; existen dietas especiales, pero dieta tiene el significado amplio señalado al principio de este párrafo.

Una dieta correcta es requisito *sine qua non* para una buena nutrición, aunque no basta por sí misma; una dieta es correcta cuando es satisfactoria en lo biológico, en lo psíquico y en lo social. Para que sea biológicamente satisfactoria la dieta debe contener todos los nutrientes en cantidades suficientes (si uno falta habrá enfermedad y hasta muerte). Es decir, debe ser completa y suficiente. Pero también debe ser equilibrada (balanceada es una mala traducción del inglés) para que se favorezcan los sinergismos entre nutrientes y se eviten los antagonismos y, por supuesto, deberá ser inocua. Para que la dieta sea satisfactoria en lo psíquico se necesita una congruencia muy especial entre los gustos y las expectativas del comensal y la habilidad culinaria de quien prepara los alimentos. Difícilmente podrá la dieta cumplir esta meta si no es diversa.

Por último, en forma integral, la dieta debe ser adecuada a las características de quien la consume (sexo, edad, tamaño corporal, actividad, estado de salud, religión, cultura, capacidad de compra) y a sus circunstancias (lugar donde vive, época del año).

Cuando la dieta no reúne los requisitos mencionados, entonces se dice que es incompleta, insuficiente, desequilibrada, dañina, inadecuada o monótona.

Los alimentos y platillos no tienen que ser completos porque pueden complementarse con los demás platillos y alimentos, ni suficientes, puesto que por definición son partes de un todo, ni equilibrados, dado que el equilibrio que interesa es el que se alcanza al integrar la dieta. Ésta en cambio, sí debe cumplir los seis requisitos ya mencionados.

Si cada día se incluyen dos raciones (la "ración" no es una cantidad fija sino la cantidad que cada persona acostumbra comer de un alimento o platillo) de cada grupo de alimentos, se logra automáticamente que la dieta sea completa (están todos los grupos), suficiente (las raciones se ajustan a las necesidades) y equilibrada. Si se aprovecha la amplia variedad de alimentos en cada grupo se logra la diversidad. La diversidad no sólo es fundamental para el atractivo sensorial, sino que también facilita la inocuidad ya que hace más lejana la posibilidad de acumular un mismo tóxico, natural o contaminante.

La monotonía en cambio favorece lo contrario. Conduce al hastío y aun a ingestión insuficiente. No todos los alimentos tienen la misma capacidad de hastiar; por razones obvias los que hastían menos son los básicos o no lo serían. Los productos alimenticios completos que con tanta frecuencia se proponen como "soluciones" a los problemas de nutrición no sólo son innecesarios —es más fácil, natural y agradable combinar alimentos— sino que atentan contra la diversidad de la dieta. Por esto tal vez tienen tan poco éxito. Su uso se restringe a situaciones muy especiales y extremas y por fuerza son de uso pasajero.

La diversidad y la combinación son los conceptos centrales para una dieta correcta. Al combinar alimentos no sólo se logra una dieta completa, se logra también complementar. El mejor ejemplo de ello es la tan mencionada "calidad proteínica", es decir, la eficacia de conversión de las proteínas de la dieta en proteínas del organismo. Muchas proteínas tienen una conversión mediana porque alguno o algunos aminoácidos están presentes en

cantidad insuficiente. Pero al combinarse alimentos se combinan proteínas deficientes en distintos aminoácidos y las deficiencias se corrigen mutuamente. La mezcla entonces tiene una eficacia de conversión mayor que la de las proteínas individuales que la componen.

Es, por supuesto, muy importante estudiar la conversión de proteínas en lo individual, pero para fines prácticos interesa la conversión de las proteínas de la dieta. Generalmente ésta es alta pues aun en dietas muy pobres se combinan varias proteínas. Salvo en condiciones muy peculiares y en sí mismas graves, la conversión proteínica no suele representar un problema real.

## 11.8 BALANCE NUTRIMENTAL

Si bien la nutrición es un proceso sumamente complejo, se puede ver de una manera general como un intercambio de sustancias y de energía entre el organismo y el ambiente. En efecto, el organismo humano es un sistema al que ingresan varias decenas de nutrimentos y del que egresan esos mismos nutrimentos o sus productos metabólicos; en el caso particular de la energía, ésta ingresa en forma de sustancias oxidables —monosacáridos, glicero, ácidos grasos y ácidos aminados— y de oxígeno, necesario para liberarla, y egresa en forma de trabajo (actividad física), calor y sustancias (agua, urea y creatinina).

La diferencia entre lo que ingresa y lo que egresa da una especie de "balance" en el sentido que esta palabra tiene en contabilidad y puede hablarse del balance de tal o cual nutrimento o del balance energético en su caso. Este concepto, "balance nutrimental", tiene una gran importancia teórica y práctica en la nutriología ya que permite comprender muchos aspectos de la fisiología y de la fisiopatología de la nutrición. Sorprendentemente, los textos de nutriología discuten apenas este concepto, de manera que las consideraciones que siguen representan un intento didáctico original.

El balance de un nutrimento  $B$  es entonces la diferencia entre la cantidad que se ingiere  $I$  de ese nutrimento y la pérdida o gasto  $G$  del mismo o de sus productos. En otras palabras,  $B = I - G$ .

Por supuesto, habrá un balance para cada uno de los nutrimentos que es relativamente independiente del balance de los demás nutrimentos. La independencia es relativa pues existen numerosas acciones entre los nutrimentos, pero en principio debe vérselos como fenómenos distintos. El balance de un nutrimento tiene que referirse a un lapso determinado; como el día es la unidad natural de tiempo más importante en la práctica y como no tendría sentido referirse al balance en un segundo, un minuto, una hora, un mes o un año, el balance se concibe siempre referido a 24 horas y así debe entenderse cuando no se especifique otra cosa.

El balance de un nutrimento es, pues, función de dos variables:

a) La ingestión, que es intermitente y que puede adoptar valores entre cero (no hubo ingestión, lo cual no es excepcional) y un máximo que difiere con el nutrimento de que se trate y con el individuo.

b) El gasto, que es continuo, más claramente continuo en el caso de la energía, y que puede adoptar valores entre un mínimo y un máximo que difieren también según el nutrimento y el individuo. Nótese que en este caso no se concibe el gasto cero que equivaldría a la muerte.

Tanto la ingestión como el gasto son variables sujetas a control fisiológico, de manera que se regule el balance nutrimental. Del examen de las características anotadas se desprende lo acertado de referir el balance a 24 horas ya que es evidente que en lapsos menores perdería sentido; piénsese por ejemplo en un balance de una hora, que resultaría muy diferente si se examina durante alguna de las comidas o entre ellas; en cada toma se

come un exceso que cubre el gasto inmediato y también el de las horas subsecuentes y, en cambio, entre tomas, que no hay ingestión, el gasto persiste.

La gama de valores que adopta la ingestión es evidentemente mayor que la que adopta el gasto. Por otra parte, si la variabilidad de la ingestión de los nutrimentos de consumo mayor (glúcidos, ácidos grasos, aminoácidos, agua) es poca, lo contrario es cierto para los nutrimentos habitualmente consumidos en escasa cantidad como las vitaminas y los inorgánicos, pues sin dificultad podría darse el caso de una ingestión decenas o centenas de veces mayor. Por ejemplo, la ingestión habitual de cobalamina es de 1 o 2 microgramos, pero un consumo abundante de hígado o la ingestión o inyección de un preparado farmacéutico, podría elevar la ingestión de esta vitamina a cientos, miles o decenas de miles de microgramos; en contraste, la ingestión de glucosa (o sus fuentes) difícilmente apenas podría duplicarse aun considerando un episodio de extrema glotonería.

En enfermos que no pueden utilizar su tubo digestivo se emplea hoy en día la técnica conocida como alimentación paraenteral (o "parenteral"), es decir la infusión de nutrimentos por la vía venosa, técnica que por cierto es uno de los grandes avances de la medicina del siglo XX ya que permite la supervivencia y hasta la curación de pacientes que hace sólo 20 años estaban irremisiblemente condenados a morir en desnutrición extrema. Si bien este caso es excepcional cabe comentar que la "ingestión" es aquí diferente y que debe considerarse en forma muy particular.

### 11.8.1 SIGNOS DEL BALANCE NUTRIMENTAL

El balance de un nutrimento puede asumir muchos valores posibles, pero éstos caen forzosamente en tres categorías: cero, mayor que cero o menor que cero.

a) Si la ingestión es mayor que el gasto ( $I > G$ ) el balance tendrá un valor mayor que cero, es decir positivo. Se dice entonces que se trata de un balance positivo y es evidente que en el organismo ha ocurrido una acumulación del nutrimento en cuestión.

b) Si la ingestión es igual al gasto ( $I = G$ ) el balance tendrá un valor de cero. Se dice entonces que se trata de un balance cero o balance neutro y es indicativo de que el contenido del nutrimento en cuestión en el organismo no ha sufrido ningún cambio.

c) Si la ingestión es menor que el gasto ( $I < G$ ) el balance tendrá un valor inferior a cero. Se dice entonces que se trata de un balance negativo y significa que ha ocurrido un agotamiento del contenido del nutrimento en cuestión en el organismo.

Como puede apreciarse, las tres grandes clases de balance implican situaciones muy distintas. Nótese que los balances positivo o negativo pueden adoptar valores muy diferentes, la gama es teóricamente infinita, pero el balance neutro adopta un solo valor exacto, cero. Tal exactitud es muy poco probable y de hecho, cuando se dice que el balance es cero es en realidad un valor, positivo o negativo, cercano al cero que resulta de la suma algebraica de oscilaciones alrededor del cero.

Se puede tener un mismo valor de balance nutrimental como resultado de un número infinito de combinaciones. Por ejemplo, un balance neutro de energía puede provenir de una ingestión y un gasto de 1 900 kcal, o de una ingestión y un gasto de 2 500 kcal o de una ingestión y un gasto de 3 900 kcal o, en fin, de cualquier combinación en que la ingestión y el gasto sean iguales. Y el número de combinaciones no tiene límite. Si esto pasa con el balance cero que es un solo resultado, igual pasa con cada uno de los infinitos valores positivos o negativos que puede adoptar el balance. No tiene sentido multiplicar infinito por infinito, pero ése es el caso. Las combinaciones posibles son infinitamente diversas.

Por supuesto, cabe preguntarse si para el organismo es lo mismo tener un equis valor de balance con ingestiones y gastos "bajos" o "medianos" o "altos". El balance es el mismo

cuando se comen y se gastan 1 856 kcal que cuando se comen y se gastan 3 205 kcal, pero es claro que el flujo de energía no es el mismo en uno y otro caso; es evidente que hay una gran diferencia entre ingerir 1 856 kcal e ingerir 3 205 o en gastar una y otra cantidad.

¿Es importante el flujo? Ciertamente lo es. En el caso de la energía, si una persona tiene balance cero con 1 856 kcal de ingestión y de gasto quiere decir que gasta poco y come poco y si tiene balance cero con 3 205 kcal quiere decir que gasta bastante y come en concordancia con ello. Su balance es el mismo, pero seguramente el ejercicio físico que realiza es diferente y, de acuerdo con el conocimiento actual, el resultado a largo plazo es distinto. No obstante que hay experimentos que sugieren mayor longevidad en animales expuestos a una dieta restringida en energía, hay abundantes evidencias de que el ejercicio físico es mejor que el sedentarismo puesto que promueve la salud cardiovascular y es un estímulo anabólico amén de los beneficios que aporta a la salud mental y social si se realiza con la razonable medida.

Si todo parece favorecer un flujo moderadamente alto de energía, para ciertos nutrientes puede concluirse lo opuesto. Tal es el caso del sodio. Nuevamente, un balance neutro de sodio puede obtenerse con ingestiones y gastos de 0.5 g, 1.0 g, 10 g, 20 g, etc., pero el riesgo de hipertensión arterial es mayor conforme los valores de ingestión y gasto son mayores.

¿Qué resultado es mejor, positivo, negativo o neutro? Los tres pueden ser deseables o indeseables ya que, dependiendo del caso, puede convenir que se acumulen los nutrientes, que se agoten o que no cambien. En otras palabras, cualquier valor de balance puede ser fisiológico y por lo tanto deseable, o patológico por exceso o deficiencia y por lo tanto indeseable.

## 11.8.2 BALANCE NUTRIMENTAL FISIOLÓGICO

Es fisiológico el balance de signo positivo en todos aquellos estados en los que es de esperar la acumulación de nutrientes, es decir alguna forma de crecimiento.

Ellos son: *a)* el crecimiento normal del niño y el púber hasta alrededor de los 18 años de edad; *b)* el crecimiento que se observa durante el embarazo, no sólo en el producto sino también en la madre (útero, tejido adiposo, etc.); *c)* el crecimiento de la masa muscular que ocurre al principio del entrenamiento físico después de un periodo de cierta inactividad. Este crecimiento suele ser moderado y temporal, y *d)* el crecimiento de diversos compartimentos corporales que sigue a un periodo de agotamiento. Es el caso de la convalecencia.

En cada uno de estos casos existe un valor óptimo de balance positivo, que difiere no sólo con cada nutriente como es natural, sino también en cada momento y con cada individuo según sus características. Por ejemplo, para cada edad del niño se espera un cierto crecimiento acorde con el crecimiento previo y con las características genéticas de cada individuo; lo mismo ocurre en el embarazo y en los demás casos anotados.

Es fundamental notar que la mera positividad del balance no garantiza que tenga el valor óptimo.

El balance neutro es fisiológico en todos aquellos estados en que se espera que el contenido de nutrientes en el organismo no cambie. Tal es el caso del adulto con excepción de los estados señalados en los incisos *b)*, *c)* y *d)* arriba.

El balance de signo negativo es fisiológico en aquellos estados en los que cabe esperar el agotamiento de nutrientes, por ejemplo: *a)* en la lactancia, durante la cual se utilizan gradualmente nutrientes previamente acumulados a lo largo del embarazo; *b)* en la senescencia; este proceso suele ser tan lento que la negatividad del balance es difícil de



medir de día a día y sólo se aprecia al cabo de semanas, meses o años; no obstante, su presencia es indudable, y *c*) en las fases de ajuste a desviaciones positivas del balance.

### 11.8.3 BALANCE NUTRIMENTAL PATOLÓGICO

Brevemente, todo balance que no concuerde con el esperado fisiológicamente, es decir que no coincida razonablemente con los valores óptimos señalados en el apartado anterior, es patológico.

Evidentemente, hay dos grandes clases de balance patológico: *a*) aquel que es mayor que el óptimo y resulta excesivo y *b*) aquel que es menor que el óptimo y resulta insuficiente.

Nótese que no se habla sólo del signo del balance sino de su relación cuantitativa con el balance óptimo. La discrepancia puede ocurrir en un solo nutriente, en más de uno o en todos. El balance excesivo no ocurre fácilmente con todos los nutrientes dado que existen mecanismos de desahogo que elevan el gasto frente a la ingestión desmedida; en cambio, el balance insuficiente ocurre con mayor facilidad, simplemente con una ingestión escasa o nula.

Tendrían un balance excesivo los adultos —con excepción de embarazadas, convalecientes e individuos en entrenamiento inicial— que tengan un balance positivo. Pero los individuos en crecimiento (niños, púberes, embarazadas, etc.) que tengan un balance positivo mayor que el óptimo también tienen un balance excesivo.

Tendrán balance insuficiente los adultos que tengan balance negativo y los individuos en crecimiento que tengan un balance cero o un balance negativo. Pero también tienen un balance insuficiente los individuos en crecimiento que tengan un balance positivo inferior al óptimo o bien las mujeres lactantes y los senectos cuyo balance sea demasiado negativo.

Como puede apreciarse, es necesario no sólo conocer el signo del balance, sino su magnitud y la relación que guarda con el óptimo fisiológico.

### 11.8.4 BALANCE NUTRIMENTAL Y COMPOSICIÓN CORPORAL

El tema de la composición corporal es demasiado amplio y complejo como para intentar discutirlo aquí. Baste saber, por ahora, que el organismo puede dividirse en varios grandes componentes como podrían ser el agua, los lípidos, el material inorgánico y las proteínas, cuya proporción varía de acuerdo con el sexo, la edad, el estado de salud y el tipo de actividad física predominante y de acuerdo, posiblemente, con determinantes genéticas. Estos componentes pueden estimarse de diversas formas y su estudio es de suma importancia en el diagnóstico, el pronóstico y el tratamiento de diferentes enfermedades.

La variable composición corporal *cc* depende del balance nutricional por lo que debe introducirse en la ecuación del balance. La *cc* puede ser la deseable o puede estar alterada por exceso o deficiencia de uno o más de los componentes. Si es la deseable no se espera que cambie, pero si está alterada se espera su corrección. Cuando el balance es óptimo (balance fisiológico *Bf*) la *cc* no cambia; cuando es patológico, *Bp*, la *cc* cambiará.

Si la ecuación  $B = I - G$  se despeja para la ingestión se tiene:

$$I = G + B.$$

Como se desea el balance óptimo se tiene:

$$I = G + Bf.$$

Tanto *I* como *G* pueden variar mucho, pero el gasto tiene un límite inferior, el gasto obligatorio o mínimo, *Gm*, que es el de mayor interés práctico. Se puede escribir entonces:

$$I = Gm + Bf.$$

Esta expresión de el requerimiento del nutrimento en cuestión que es la cantidad necesaria para cubrir el gasto ineludible y mantener el balance y la *cc* en su valor óptimo.

En el caso más simple, es decir, cuando el óptimo es cero, *Bf* carece de valor numérico y entonces el requerimiento *I* es igual al gasto mínimo *Gm*. Si *Bf* debe ser positivo con algún valor óptimo, entonces el requerimiento es mayor al sumarse *Bf* a *Gm*.

Si arbitrariamente se eleva la ingestión *I*, el gasto *G* deberá aumentar en la misma medida para mantener *Bf*, pero si no puede elevarse *G* cambiará *Bf*, volviéndose excesivo, con los cambios consecuentes en la *cc*.

En otras palabras si *I* se tienen dos posibilidades:  $I = G + Bf$  (aquí  $G > Gm$  y se conservan *Bf*, *cc* y la salud, o  $I = Gm + Bp$  (aquí ocurre un balance excesivo que afecta a *cc* y a la salud).

La primera posibilidad es la habitual en el caso del agua, los electrolitos, el N de los aminoácidos y, en general, con diversos grados, en el caso de las vitaminas hidrosolubles. La ingestión excesiva origina, dentro de límites razonables, una mayor excreción.

La segunda posibilidad ocurre con la energía y las vitaminas A y D y, en grado menor, con iones como el Ca, el Cu y el Fe; si la ingestión es excesiva se acumula el nutrimento. Como la energía se requiere continuamente y en grandes cantidades y como, salvo en las condiciones artificiales de la civilización, el suministro de energía es escaso, es natural que la evolución haya seleccionado mecanismos muy eficaces para su conservación. Aunque posiblemente el gasto aumenta ligeramente cuando se ingiere más energía, generalmente lo que ocurre es que el balance se vuelve excesivo, cambia la *cc* y aumenta el compartimiento de lípidos.

Si arbitrariamente disminuye la ingestión *I*, como *Gm* ya es un mínimo, el balance se vuelve forzosamente insuficiente  $I = Gm + Bp$  (insuficiente).

También puede haber cambios primarios en el gasto; si *G* aumenta (*G1*) la ecuación se mantiene: a) con un aumento proporcional en la ingestión:  $I = G1 + Bf$ , o b) con un cambio en *Bf* que se vuelve insuficiente:  $I = G1 + Bp$ .

Si el gasto *G* disminuye (*G1*) es preciso disminuir la ingestión para mantener *Bf* o se cae en un balance excesivo.

Finalmente, es posible imaginar cambios primarios en el valor de *Bf* que son normales en el proceso de desarrollo del niño y el púber o durante el embarazo, que forzarán a cambios en *I*, en *G* o en ambos. Si estos cambios no alcanzan la magnitud deseable el balance deja de ser fisiológico.

Todos estos casos son posibles y además pueden combinarse de muchas formas que no es posible examinar aquí. Cabe, sin embargo, retomar dos conceptos. En primer lugar, que ante un consumo excesivo y dentro de ciertos límites, hay nutrimentos que no se acumulan sino que se excretan eficazmente con lo cual se mantiene un balance apropiado sin peligro de acumulación excesiva, mientras que otros nutrimentos sí se acumulan y generan un balance excesivo y el peligro de una virtual intoxicación. Esta diferencia será importante al tratar el tema de recomendaciones nutrimentales.

En segundo lugar, vale la pena comentar más sobre el balance de energía, habida cuenta de que pertenece al grupo en el cual el exceso es fácil de alcanzar.

La obesidad es uno de los problemas de salud más importantes en el mundo actual. Obesidad es un exceso de tejido adiposo debido a un balance excesivo de energía que es posible gracias a la abundancia creada por la civilización y a la creciente disponibilidad de platillos y productos de alta densidad energética, que en volúmenes pequeños ofrecen un alto aporte calórico. Hay, por supuesto, numerosos factores genéticos, metabólicos,

psicológicos y culturales que intervienen en este padecimiento.

Vale la pena examinar un poco más el gasto energético que tiene tres grandes componentes:

a) el gasto basal para mantener las funciones fundamentales (cardiovascular, respiratoria, nerviosa, hepática, renal, endocrina, crecimiento, embarazo y lactancia en sus casos y el mantenimiento de la temperatura);

b) la acción dinámica específica o efecto calórico de los alimentos o termogénesis alimentaria, que representa la ineficacia relativa en la síntesis de ATP a partir de los sustratos energéticos en el periodo postabsorptivo, y

c) la actividad muscular.

Los dos primeros componentes son relativamente constantes en un individuo, pero pueden ser muy diferentes de una persona a otra y se traducen en calor. La actividad muscular, que es trabajo mecánico, es muy variable entre individuos y dentro de un mismo individuo. El gasto energético puede medirse o sólo estimarse. La tarea es tan compleja que en el mejor de los casos apenas se estima con base en la actividad suponiendo que la termogénesis es fija. Esto no siempre es cierto y da lugar a grandes errores.

Quienes trabajan con pacientes obesos oyen a menudo la queja de que "alguien" que come mucho más que él mantiene su peso adecuadamente. Puede tratarse simplemente de una apreciación infundada del quejoso, pero a menudo es cierto; una persona que ingiere mayor cantidad de energía es capaz de mantener un balance más adecuado que el paciente, simplemente porque gasta más, es decir, tiene un requerimiento mayor, ya sea porque tiene mayor actividad física, porque tiene una termogénesis de mayor dimensión o ambas.

En el otro extremo están los individuos que por alguna causa ven limitada su ingestión de energía. En este caso el gasto mínimo (*Gm*) es muy elástico y puede abatirse en un grado insospechado antes de que se afecte el balance y se noten cambios en la composición corporal. No es difícil suponer que el gasto energético óptimo incluya actividad física suficiente para moverse, trabajar, divertirse y realizar tareas de interés personal o social. Aun sin modificar el gasto basal y la termogénesis alimentaria, hay un espacio amplio para adaptaciones que pueden diferir según cada caso. Se puede, por ejemplo, cancelar toda actividad relacionada con la recreación, con las tareas personales o de interés comunal y hasta disminuir la movilidad sin que se afecte el rendimiento laboral; o cualquier combinación que se quiera. El problema es que aquí es difícil definir el gasto mínimo. Con un poco de sensibilidad se llegaría a la conclusión de que el juego, la diversión y las tareas personales deben garantizarse en ese mínimo, pero en la práctica no se pone atención a ello o se aprecia sólo en el largo plazo. Es así como estos ajustes, costosísimos para el individuo y su comunidad, no se aprecian y se subestima el problema de la insuficiencia energética.

## 11.9 REQUERIMIENTOS Y RECOMENDACIONES NUTRIMENTALES

El requerimiento —o mejor dicho la necesidad— de un nutrimento es "la cantidad que se necesita ingerir de ese nutrimento para mantener una nutrición óptima". Es evidente que hay una cifra para cada nutrimento.

Esta definición, teóricamente impecable, tropieza en la práctica con el problema de definir la nutrición óptima. Como esto es virtualmente imposible, se echa mano de algún indicador nutricio como puede ser alguna función o lo que es más común el balance de ese nutrimento.

El requerimiento de un nutrimento determinado es una característica personal y circunstancial como puede ser la presión arterial, la frecuencia cardiaca, la forma de la nariz o el grupo sanguíneo. En otras palabras el requerimiento de un nutrimento difiere,

aunque no exageradamente, de persona a persona y hasta para la misma persona en diferentes momentos.

En efecto, los requerimientos nutrimentales dependen de características tales como la edad, el sexo, el tamaño corporal, la actividad y el estado de salud del individuo, los factores climáticos y la composición de la dieta, entre otros.

El papel del tamaño corporal es evidente; un cuerpo grande tiene necesidades mayores que un cuerpo pequeño, aunque a menudo la diferencia no es proporcional, de manera que por kg de peso requiere más el cuerpo pequeño como ocurre claramente en el caso de la energía, la tiamina y la riboflavina.

La edad influye a través del tamaño corporal, pero también por su relación con el crecimiento ya que en tanto el adulto tiene únicamente necesidades de "mantenimiento", es decir, la reposición de las pérdidas ineludibles de nutrimentos, quienes crecen tienen necesidades de mantenimiento y, además, las que impone el crecimiento y que a veces son muy cuantiosas además de específicas.

El sexo también determina diferencias. Por ejemplo, la pérdida media de hierro en el hombre es el 1 mg diario, pero en la mujer se eleva a 2 mg diarios si se considera la menstruación; el requerimiento de hierro de la mujer es, pues, el doble que el del hombre. El embarazo y la lactancia son estados que elevan las necesidades de casi todos los nutrimentos en forma importante y que, por supuesto, sólo se presentan en la mujer.

La actividad física influye mucho, por razones obvias, en los requerimientos de energía e indirectamente en los requerimientos de tiamina, de riboflavina y de niacina, y de agua y algunos electrolitos que se pierden en el sudor, el cual es proporcional al ejercicio. Una mayor necesidad de energía supone automáticamente un requerimiento mayor de glúcidos, lípidos, proteínas y oxígeno.

Las diferentes enfermedades pueden modificar los requerimientos nutrimentales en forma drástica, pero cada caso es diferente y no procede discutirlos aquí.

El frío o el calor extremos inducen mecanismos compensatorios (mayor termogénesis, sudoración etc. según el caso) que consumen energía, agua y otros nutrimentos.

Las proporciones entre nutrimentos en la dieta afectan los requerimientos de muchos de ellos (energía/proteína, calcio/fósforo, hierro/vitamina C, etc.) por lo que la composición de la dieta es fundamental.

Por supuesto, hay un requerimiento para cada nutrimento en cada individuo. Por supuesto también, los requerimientos son desconocidos a priori y la única forma de conocerlos es medirlos, lo cual es tarea compleja, muy costosa, lenta y que demanda sacrificios por parte del individuo en quien se miden; no es algo que normalmente valga la pena hacer. Mas aún, solamente se han desarrollado métodos para medir requerimientos de algunos nutrimentos, pero no para la mayoría.

Suponiendo que se tienen los métodos y los recursos y que se decide medir los requerimientos de equis nutrimento en una población heterogénea (diferentes edades, sexo, tamaños, actividades, etc.), se obtendrán valores dentro de una gama, tan amplia que el estudio rendirá poca información. Si se decide hacer la medición en un sólo grupo, lo más homogéneo posible, digamos mujeres de 20 a 22 años de edad, de 55 kg de peso, que hagan un sólo tipo de actividad, todas ellas sanas, alimentadas con una dieta similar y en las mismas condiciones climáticas, los valores que se encuentren no serán tan disímolos, la variabilidad de las cifras habrá disminuido notablemente, pero todavía se encontrarán diferencias interindividuales cuya explicación es la variabilidad genética. Un ejemplo muy burdo puede servir para aclarar este punto: todos o casi todos los seres humanos tienen dos ojos, una nariz, una boca, dos mejillas, dos orejas una frente y un mentón, pero sus facciones son diferentes a tal grado que cada cara es distinta, lo cual permite distinguir a

fulano de mengano. En la misma forma, los requerimientos de individuos muy parecidos se parecen, pero no son idénticos. Desmenuzar la influencia genética en los requerimientos es un campo casi inexplorado de la ciencia con excepción de casos tan obvios como la fenilcetonuria. En esta enfermedad hay un defecto hereditario de la enzima que transforma la fenilalanina en tirosina; debido a ello, la tirosina se vuelve indispensable en la dieta y surge un requerimiento específico de este aminoácido; paralelamente, disminuyen las necesidades de fenilalanina.

La variabilidad intraindividual es clara para individuos en crecimiento, que tienen diferentes velocidades según la edad, pero hasta en los adultos, que ya no crecen, hay nutrimentos cuyo requerimiento es muy variable.

Tal es el caso de la energía. El conjunto de diferentes actividades es tan variable día a día que se refleja en las necesidades energéticas y de los nutrimentos ligados al metabolismo de energía.

Como la cantidad de nutrimentos que se requiere es una característica personal y en algunos casos, como el de la energía, es muy cambiante en cada individuo; como medirlos es una tarea compleja, costosa y lenta, y como conocerlos en una persona dada rara vez tiene utilidad práctica, no tiene caso medirlos aisladamente. En cambio, es muy importante precisar, para cada nutrimento, qué tan amplia es la variabilidad inter e intraindividual y qué factores la determinan, cuáles son los mecanismos fisiológicos involucrados y cómo pueden traducirse estos conocimientos en medidas útiles para lograr una mejor nutrición.

Con estos propósitos se miden los nutrimentos de personas que voluntariamente participan en estudios experimentales y de ello se ha aprendido mucho, aunque no lo suficiente, sobre la fisiología de los requerimientos nutrimentales. Escapa a los propósitos de un capítulo general como este, profundizar en estos aspectos, por lo que se sugiere al lector interesado consultar la abundante bibliografía que existe al respecto. Conocer la variabilidad de los requerimientos permite llegar a lo que se conoce como recomendaciones nutrimentales que es uno de los conceptos fundamentales de la nutriología (o "asignaciones" o "cantidades que se recomienda ingerir" que sería el término más apropiado).

Si se miden cuidadosamente los requerimientos de un equis nutrimento que tiene un grupo homogéneo de voluntarios seleccionados estrictamente en cuanto a uniformidad de edad, sexo, actividad, estado de salud y todos los factores que se sabe pueden intervenir y si el grupo es lo suficientemente grande, se puede entonces definir el tipo y las características de la distribución estadística de los requerimientos y suponer que lo encontrado en ese grupo se acerca a lo que ocurre en toda la población que tenga esas características. Esta suposición es excesiva, pero aceptable dadas las dificultades para medir requerimientos en toda la población. Piénsese además que ese ejercicio tendrá que repetirse en cada combinación de factores (edad, sexo, etc.), lo que implica un enorme número de estudios. De hecho son raros los estudios que cuentan con un número suficiente de mediciones y lo que se hace es combinarlos con las mayores precauciones posibles.

La distribución estadística de los requerimientos difiere de un nutrimento a otro, pero en la mayoría de los casos parecen seguir una distribución parecida a la gaussiana, de forma tal que se puede calcular la media y la divergencia típica o desviación estándar.

Como es bien sabido, el promedio ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar ( $DE$ ) son las "estadísticas" que definen las características particulares de una distribución gaussiana y permiten hacer inferencias probabilísticas. En el modelo gaussiano, 50% de los valores quedan por debajo de  $\bar{x}$  y 84, 97.5 y 98.5% quedan por debajo de  $\bar{x} + 1, 2$  y  $3 DE$  respectivamente.

Si la muestra en la que se han medido los requerimientos es apropiada en representatividad y éstos se ajustan razonablemente al modelo gaussiano, es válido suponer que los requerimientos de la población estarán cubiertos aproximadamente en las proporciones

mencionadas arriba, por la media y la media más 1, 2 o 3 desviaciones estándar.

De esta forma, con mediciones realizadas en un número limitado de voluntarios se infiere lo que ocurre en toda la población y se pueden hacer ya recomendaciones específicas; pero antes es necesario decidir qué tan amplia debe ser la cifra recomendada de ingestión: ¿basta con que cubra los requerimientos de 50% de la población o se desea mayor seguridad que cubra las necesidades de un mayor número de personas? La decisión debe basarse en consideraciones fisiológicas y económicas.

Cabe recordar que si se ingiere un exceso de nutrimentos pueden suceder dos cosas.

a) Que la excreción se eleve para conservar el balance óptimo, lo cual ocurre claramente con el agua, el nitrógeno de los aminoácidos, las vitaminas hidrosolubles y los electrolitos y algunos otros iones. En el caso de las vitaminas hidrosolubles, la rapidez del ajuste es variable; muy rápido para la tiamina, la riboflavina y la vitamina C, por ejemplo, cuyo exceso se excreta por la vía urinaria en unas horas, pero no tan rápido por ejemplo para la vitamina B<sub>12</sub>. En el caso de ciertos iones, como el hierro o el calcio, la ingestión excesiva produce una absorción intestinal menor, que aunque no compensa del todo el exceso sí lo hace menos grave; el exceso que aun pasa es depositado en los tejidos especializados (hígado para el hierro, hueso para el calcio).

b) Que la excreción o gasto no se eleve o se eleve muy poco y se produzca un balance excesivo. Es el caso de la energía contenida en glúcidos, ácidos grasos y aminoácidos (esqueleto de carbono), de las vitaminas liposolubles y de algunos iones. Aunque siempre es indeseable un balance excesivo, su efecto difiere en gravedad y rapidez. El exceso de energía se acumula de inmediato como triglicéridos en el tejido adiposo lo que da como resultado que, en el corto plazo, se observe un aumento de peso corporal y del compartimiento graso; el efecto es rápido pero no es grave al principio. En grado diferente, el exceso de las vitaminas liposolubles se deposita en tejidos como "reserva" y pasa un tiempo largo para que esto pueda percibirse aunque la gravedad del fenómeno puede ser grande en el caso de la vitamina D.

De las consideraciones anteriores se desprende que para los nutrimentos señalados en el inciso a), la recomendación puede ser amplia y cubrir los requerimientos del mayor número posible de individuos en la población, sin preocupación por el exceso que se tendría con respecto a los valores más bajos de la curva de Gauss ya que tal exceso, por cierto no exageradamente grande, no tiende a acumularse. Por lo contrario, para los nutrimentos del inciso b) no se puede proceder de esta manera, y es necesario reflexionar en cada caso si procede evitar el exceso y no cubrir los requerimientos de toda la población o hallar un valor razonable entre los dos objetivos y correr ciertos riesgos.

Para el caso a), el mejor valor parece ser el promedio más dos desviaciones estándar ya que con una sola desviación quedarían sin cubrirse las necesidades de un 17% de la población y con tres desviaciones la cobertura es casi la misma que con dos a costa de un aumento desproporcionadamente grande de la recomendación.

Para el caso b) parece más razonable la media, ya que por una parte es en teoría el valor más común (la moda y la media coinciden en una distribución gaussiana ideal) y habrá tantos valores cubiertos con exceso como valores insuficientemente cubiertos. Para estos nutrimentos sería deseable una ingestión exactamente igual al requerimiento y eso es imposible de predecir. Salvo en los valores de requerimiento que caen en el promedio, en el resto se incurre necesariamente en excesos o deficiencias y lo mejor sería no emitir recomendación alguna, pues siempre sería errónea y aquí el error tiene un precio.

Esto es especialmente un problema en el caso de la energía, ya que las necesidades energéticas no sólo difieren de persona a persona sino, como ya se ha mencionado, pueden variar notablemente de un día a otro en un mismo individuo. En otras palabras, las



recomendaciones energéticas serán erróneas en la inmensa mayoría de los casos y los días, aun considerando la casualidad como aliada.

Hasta aquí las consideraciones fisiológicas. Veamos ahora otras de carácter práctico, sobre todo las económicas.

De cada 100 g de la dieta (en peso seco), de 60 a 70 g corresponden a la glucosa (en forma de almidón o sacarosa), de 14 a 20 g a ácidos grasos (en forma de triglicéridos), de 12 a 16 g ácidos aminados (en forma de proteínas), unos 2 g a calcio y fósforo, de 3 a 10 g a cloro y sodio. El resto de los nutrimentos casi no cuentan en este cálculo porque se ingieren en mínimas cantidades. Los glúcidos y los lípidos, cuya función básica es energética, representan de 80 a 90%; cabe agregar una parte variable, pero importante, de los aminoácidos y se puede concluir que la mayor parte de lo que se ingiere son fuentes de energía. Aun los pequeños cambios en la ingestión de energía se traducen automáticamente en cambios apreciables en el peso total de la dieta y, por ende, en su costo y en las necesidades de abastecimiento. En la práctica, pues, la ingestión de energía es la que gobierna la cantidad total y buena parte de la composición de la dieta y el valor de las recomendaciones de energía adquiere un carácter crítico.

Dado que los excesos de energía se acumulan, dado que por la gran variabilidad de los requerimientos lo más probable es que cualquier recomendación de energía no coincida con los requerimientos, y dadas las implicaciones prácticas de cualquier cambio en la cifra recomendada, no se incluye en las recomendaciones de energía ningún margen para cubrir la variabilidad en los requerimientos y se opta por el valor central, el promedio, en el cual, por razones aritméticas, los excesos y las deficiencias se cancelan mutuamente. Así, para grupos más o menos grandes, una recomendación basada en el promedio tendría por lo menos cierta utilidad.

Otros nutrimentos del caso *b*), cuyo exceso se acumula (vitaminas liposolubles, etc.), pueden tratarse de manera intermedia. Aunque se acumulen, para muchos de ellos hay sistemas de almacenamiento con capacidad relativamente amplia que permiten aceptar una ingestión excesiva sin peligro de toxicidad. El exceso no puede ser grande y el almacenamiento tiene sus límites, además de que cada uno de estos nutrimentos requiere de una decisión muy particular, pero en general se opta por incluir en las recomendaciones cierto margen para cubrir la variabilidad.

Hasta aquí se puede resumir que, a partir del conocimiento obtenido experimentalmente en un número limitado de individuos, se infiere la gama y la distribución de valores de los requerimientos de un nutrimento que existen en la población, y de la distribución se elige un sólo valor que se ofrece como recomendación.

De un número virtualmente infinito de valores de una característica fisiológica personal a veces cambiante, se ha pasado así a un solo valor que responde a un cálculo probabilístico el cual implica ciertas suposiciones, razonablemente ciertas, pero no precisas, y en ese valor se basa una opinión. En otras palabras, requerimiento y recomendación son dos conceptos muy diferentes.

En el cuadro 11.4 se comparan los dos conceptos tratando de resaltar las diferencias principales.

Ninguna de las consideraciones anotadas debe restar credibilidad a las recomendaciones. Aunque son opiniones y no hechos por sí mismas, se trata de opiniones basadas en hechos y en cifras manejadas con cuidado y generalmente con buen criterio; aunque dependen de ciertas suposiciones (que la distribución es gaussiana, que la muestra representa a la población), estas suposiciones son razonables. En todo caso las recomendaciones que se obtienen son la mejor aproximación que por ahora puede tenerse.

El propósito de este análisis es justamente tratar de hacer una descripción realista del

CUADRO 11.4

Requerimiento	Recomendación
1. Es una característica fisiológica objetiva y medible.	1. Es una opinión (subjetiva) basada en un cálculo probabilístico.
2. Es individual y por lo tanto en una población hay un número muy grande, teóricamente infinito, de valores posibles.	2. Es colectiva y, por lo tanto, es un solo valor para toda la población si ésta es homogénea en edad, sexo, actividad física, etc.
3. Se desconoce a priori. Sólo se conoce si se mide.	3. Como es una opinión, se puede decir que se "conoce".
4. Cambia si cambian sus determinantes fisiológicos; a veces cambia muy rápidamente.	4. Cambia sólo ocasionalmente (no antes de varios años) si cambia algún concepto y puede diferir de un "opinante a otro".

alcance de las "recomendaciones": ni meras opiniones caprichosas, ni cifras mágicas para aceptar ciegamente.

Las recomendaciones nutrimentales son normalmente el resultado de un largo ejercicio de discusión y análisis de datos realizado en forma colegiada, es decir, por un grupo de expertos que casi siempre llegan a un consenso.

Muchos países tienen grupos que oficialmente emiten recomendaciones nutrimentales, entre ellos Australia, Canadá, Holanda, Filipinas, Noruega, Japón, Colombia, Guatemala, India, Estados Unidos, el Reino Unido y, por supuesto, México. Otros países simplemente acogen algunas de las ya establecidas.

El hecho de que existan recomendaciones nacionales no es absurdo. Las diferencias en la forma de alimentarse, en las características de la población, en el clima y hasta en los problemas de alimentación y de salud que prevalecen en cada país, son razón suficiente para que cada uno de ellos elabore sus propias recomendaciones, en las que se adaptan los mismos hechos fisiológicos a diferentes realidades nacionales. Las cifras resultantes son parecidas, pero a veces muy diferentes, a tal grado que sólo se explican por diferencias conceptuales o hasta de términos. Baste comentar que la traducción al inglés de requerimiento es *requirement* y la de recomendación es *recommended dietary allowance (RDA)*, pero con excesiva frecuencia en la literatura sajona se podrán encontrar frases tan confusas como *average requirement* o *population requirement* en vez de recomendación.

Las recomendaciones que más se toman en cuenta son las norteamericanas y las británicas; su tradición es larga y los recursos de apoyo de que disponen son grandes. Sin embargo, basta un examen superficial para descubrir grandes diferencias entre ambas. Esto viene a reforzar la idea de subjetividad, lo cual es un llamado de atención para no confiar plenamente en ellas y generar en cambio, cifras nacionales.

Algunos organismos de la ONU, como la FAO, la OMS y más recientemente la Universidad de las Naciones Unidas (UNU) han llevado a cabo notables esfuerzos para uniformar criterios e incluso emitir recomendaciones básicas de indole internacional, que



aunque pueden modificarse en cada país, siempre contarán con una metodología uniforme. Por la experiencia reunida en los integrantes de los comités de la ONU, estas recomendaciones, aun no siendo totalmente satisfactorias, seguramente son las mejores. ✓

Con frecuencia se supone, erróneamente, que las recomendaciones nutrimentales sirven para valorar y en consecuencia corregir la alimentación de un individuo. Cabe recordar la forma en que se calculan y su naturaleza colectiva por lo cual nunca se pueden aplicar a una persona aislada. No tiene sentido comparar la ingestión de una persona con la recomendación de un equis nutrimento puesto que la recomendación no es el requerimiento de esa persona en particular. En otras palabras, si la ingestión de una persona es, por ejemplo, 80% de la recomendación respectiva no quiere decir que sea insuficiente ya que el requerimiento de ese individuo podría tener un valor incluso inferior a ese 80%. 0/2

Las recomendaciones nutrimentales se emiten con dos propósitos muy importantes: evaluar la alimentación de grupos y planificar la política alimentaria de un país.

Supóngase que se ha estudiado cuidadosamente la alimentación de un grupo (por ejemplo de una pequeña comunidad rural, pero podría ser cualquier otro grupo bien definido) y se ha llegado a la conclusión de que la familia o los hombres adultos o las embarazadas, etc. tienen una ingestión promedio de  $x$ ,  $y$ , o  $z$  de los diferentes nutrimentos ¿qué tan adecuada es esa ingestión? Para responder esta pregunta se necesita comparar la ingestión con algún patrón, y el mejor es la recomendación ajustada al grupo de que se trate. Si la ingestión media del grupo y el nutrimento en cuestión se dividen entre la recomendación respectiva y esto se multiplica por 100 se tiene la llamada "adecuación de la ingestión" que se expresa en términos porcentuales. Supóngase que la ingestión media familiar de vitamina C es 40 mg diarios y que la recomendación ponderada para la familia es de 46 mg; se tiene entonces  $40/46 \times 100 = 86.9\%$  como adecuación. En este caso la población no alcanza, en promedio, la recomendación y aunque no es seguro si es muy probable que ciertos individuos tengan carencias de vitamina C. △

Como la recomendación de esta vitamina suele ser el promedio más dos desviaciones estándar de los requerimientos, se trata de una recomendación con un apreciable margen de seguridad y el panorama no es tan grave.

De hecho puede uno imaginar las dos curvas de frecuencia: la de las ingestiones, cuyo promedio es 40 mg, y la de los requerimientos, cuyo promedio más dos desviaciones estándar es 46 mg. Si se tiene esta información seguramente se cuenta también con la varianza de las ingestiones y con el promedio de los requerimientos, pero aun si no se conocen, es claro que el promedio de los requerimientos es menor que 46 mg, casi seguramente menor que 40 mg, en tanto que el promedio más dos desviaciones estándar de las ingestiones es mayor que 40 mg (promedio), casi seguramente mayor que 46 mg. En otras palabras, la curva de frecuencias de las ingestiones está "a la derecha" de la curva de los requerimientos o lo que es lo mismo, como grupo la ingestión supera los requerimientos. El hecho de que la adecuación sea de 87% indica que "se desearía, para mayor seguridad, que las ingestiones fueran todavía mayores ya que al alcanzarse una adecuación de 100% la seguridad sería prácticamente total".

Ciertamente las recomendaciones no se calculan como pasatiempo y por lo tanto deberá promoverse en la población de nuestro ejemplo un mayor consumo de alimentos ricos en vitamina C, pero a la vez puede concluirse que la situación no es muy grave sino, únicamente, insatisfactoria.

No ocurre lo mismo en el caso de la energía, pues la recomendación no incluye márgenes de seguridad sino que, como ha sido mencionado, es el promedio de los requerimientos. Una adecuación de 87% de la ingestión de energía sí habla de una situación grave puesto que la curva de las ingestiones se halla en este caso "a la izquierda"

de la curva de requerimientos; es decir, los valores de ingestión, en conjunto, son menores que las necesidades aun cuando, por casualidad, uno que otro individuo ingiera lo adecuado o hasta un exceso.

Esta diferencia entre los casos de la vitamina C (que es el mismo de la proteína, las otras vitaminas hidrosolubles, el agua, etc.) y de la energía es a veces difícil de entender, pero es fundamental y ha llevado en el pasado a grandes errores de interpretación.

Los estudios sobre la alimentación de grupos pobres, en México y en otros muchos países, señalan que hay deficiencias nutrimentales y dan la adecuación de la ingestión de varios nutrimentos. En todos ellos la adecuación de la energía aparece más o menos baja y la adecuación de las proteínas (aminoácidos) y de varias vitaminas y nutrimentos inorgánicos aparece más baja todavía. La conclusión ha sido que hay serias deficiencias de proteínas, de hierro, de vitamina A, etc. y en menor grado, de energía; eso es lo que la simple comparación de adecuaciones señalaría, pero se ha olvidado que la recomendación de energía es promedio y que, en realidad, la deficiencia más importante, y por mucho, es la energética. El hecho de que el organismo oculta la deficiencia energética mediante costosos pero poco aparentes ajustes en la actividad física, ha conducido al grave error de no percatarse de la deficiencia más grave y desviar la atención a las que no lo son.

El error tuvo alcance internacional, pero desde hace unos 20 años fue comprendido y se comenzó a corregirlo; sin embargo, aún persiste por la ligereza con que se toman las recomendaciones.

Garantizar el abastecimiento de alimentos para una población es una meta de importancia estratégica para cualquier sistema político; de ello dependen la paz social y la supervivencia misma de un país. Hacerlo lo mejor posible es cuestión de madurez y visión. Además, si se logra planificar la cadena de abastecimiento de alimentos, automáticamente se tiene planificada una parte significativa de la economía de un país. Por ello, para los planificadores de la política alimentaria es fundamental contar con las recomendaciones de los nutriólogos.

La planificación alimentaria es compleja, tanto como lo es cada uno de los eslabones de la cadena de abastecimiento. Sin embargo, debe partir inevitablemente de la definición cuantitativa de un modelo de alimentación deseable que toca al nutriólogo describir. Para llegar a este modelo en términos cuantitativos, las recomendaciones nutrimentales son la base más apropiada pues justamente son los valores que, con el conocimiento actual, representan mejor lo que convendría que ingiriera la población en promedio. Así, los pasos por seguir son definir metas de consumo nutrimental y luego metas de consumo (ingestión) de alimentos. El procedimiento es bien conocido, se ha utilizado desde hace muchos años en muchos países y su lógica es muy simple.

Para definir las metas de ingestión nutrimental es necesario adaptar las recomendaciones a la estructura demográfica de la población. Se desea una sola cifra para cada nutrimento en cada población pero se tiene una recomendación para cada grupo de edad, sexo, actividad, etc. Procede entonces calcular un promedio ponderado de las recomendaciones, multiplicando cada recomendación por la fracción que cada grupo de edad, sexo, actividad, etc., representa dentro de la población total; la suma de todos los resultados da el promedio ponderado que corresponde a esa población. En un promedio de este tipo se reflejan los "pesos" relativos de los niños de cada edad, de los adultos, de las embarazadas, de las mujeres lactantes, etc. según sea su número en esa población.

La "población" puede ser la que se desee en la planificación: un municipio, una región, un estado, todo el país o bien el ejército, los tripulantes de un barco, los comensales de un comedor colectivo, etc. Si bien algún municipio o estado puede tener una estructura demográfica peculiar, en México generalmente no es así; las diferencias entre la pirámide

de población del país y de cada estado son tan pequeñas que no tiene caso calcular metas de consumo nutrimental estatales, ni municipales; basta con una nacional. En otros países la situación puede ser tal que posiblemente sea preciso calcular metas más particulares, pero en México, la nacional es suficiente sobre todo si se recuerda la incertidumbre que hay en todo censo y la magnitud de los márgenes que hay en las recomendaciones.

El ejercicio podría hacerse para cada uno de los nutrimentos, pero esto no es posible —se sabe demasiado poco de los requerimientos de muchos de los nutrimentos y no hay recomendaciones o éstas son dudosas— ni necesario en la práctica porque:

a) con definir las metas de ingestión nutrimental en términos de energía y proteínas, automáticamente queda definida la cantidad total de comida y la mayor parte de sus características;

b) si la alimentación es variada y equilibrada, al asegurarse la ingestión de energía y proteínas, generalmente los demás nutrimentos estarán presentes en cantidades más que suficientes, y

c) si se basaran las metas de ingestión de alimentos en metas de ingestión de alguna vitamina o nutrimento inorgánico, las cantidades de distintos alimentos serían muy diferentes, y esto provocaría ingestiones de energía que podrían ser desde insuficientes hasta muy excesivas.

Una vez que se cuenta con las metas nacionales de ingestión de energía y proteínas (y tal vez de algunos componentes más), éstas se deben traducir a metas de ingestión de alimentos. Las posibilidades son casi infinitas. Supóngase que la meta nutrimental es 2 100 kcal y 65 g de proteínas por persona y por día. Se puede usar para satisfacerla un solo cereal, una leguminosa, ciertas verduras, tal vez leche, huevo y alguna carne; estos pocos productos pueden combinarse en cantidades muy diferentes y aun así satisfarían la meta. Pero también se pueden emplear dos, tres o más cereales, dos, tres o más leguminosas, decenas de frutas y verduras, diversos productos lácteos y carnes o vísceras de varias especies. Cada uno de los productos podría aparecer en una cantidad dentro de casi infinitas posibles cantidades y en cada caso se combinaría también con infinitas posibilidades en los demás productos. La política de abastecimiento de alimentos exige contar con *un solo* conjunto de alimentos y cantidades de cada uno de ellos y no con un número infinito de conjuntos. Por otra parte; es claro que si bien todos los conjuntos satisfacen las metas nutrimentales, no todos son iguales en términos de precio, disponibilidad, balanza nacional de divisas, gusto, etcétera.

Por ejemplo, en México se consumen sobre todo tres cereales: maíz (unos 9 millones de toneladas en 1988), trigo (casi 6 millones de toneladas) y arroz (unas 300 mil toneladas). Estas proporciones podrían cambiarse de muchas maneras siempre que se contara globalmente con 15 300 000 toneladas; podría usarse un solo grano, o dos o los tres en cualquier combinación. Sin embargo, si se usara, como ejemplo extremo, únicamente arroz, esto traería consecuencias muy negativas. Como el arroz cuesta más del doble que el maíz, la población vería encarecida su dieta y muchos ya no podrían sufragarla; habría hambre y desnutrición masivas. Como el arroz se consume pulido, habría carencia de fibra en la dieta nacional; como sólo se puede producir en zonas limitadas del país y la producción no puede elevarse mucho en ellas, habría necesidad de importarlo; así, México gastaría más divisas y caería en una dependencia casi absoluta del exterior. Aunque el arroz es apreciado en el país, hay grandes núcleos de población que no acostumbran ingerirlo diariamente y que apenas saben cocinarlo, lo cual dificultaría su consumo. Estas tres consecuencias graves e innecesarias serían el producto de una decisión basada solamente en las posibilidades para cubrir la meta de 15 300 000 toneladas de cereales. Con otros alimentos se podría incurrir también en errores parecidos. Es evidente que la elección de

CUADRO 11.5 Recomendaciones para el consumo de nutrimentos\*  
(para individuos normales con la dieta y en las condiciones de México)

Edades (meses y años cumplidos)	Peso teórico (kg) <sup>a</sup>	Energía (kcal)	Proteínas (g)	Calcio (mg)	Hierro (mg)	Tiamina (mg)	Riboflavina (mg)	Niacina (Eq) <sup>d</sup>	Ácido ascórbico (mg)	Retinol (Eq) <sup>e</sup>
Niños ambos sexos										
0-3 meses	—	120/kg	2.3/kg	600	10	0.06/kg	0.07/kg	1.2/kg	40	500
4-11 meses	—	110/kg	2.5/kg	600	15 <sup>c</sup>	0.05/kg	0.06/kg	1.0/kg	40	500
2-23 meses	10.6	1 000	27	600	15 <sup>c</sup>	0.6	0.8	10.0	40	500
2-3 años	13.9	1 250	32	500	15	0.6	0.8	11.0	40	500
4-6 años	18.2	1 500	40	500	10	0.8	0.9	12.0	40	500
7-10 años	26.2	2 000	52	500	10	1.1	1.3	16.0	40	500
Adolescentes masc.										
11-13 años	39.3	2 500	60	700	18	1.3	1.6	20.0	50	1 000
14-18 años	57.8	3 000	75	700	18	1.5	1.8	24.0	50	1 000
Adolescentes fem.										
11-18 años	53.3	2 300	67	700	18	1.2	1.4	18.4	50	1 000
Hombres										
18-34 años	65.0	2 750	83	500	10	1.4	1.7	22.0	50	1 000
35-54 años	65.0	2 500	83	500	10	1.3	1.5	20.0	50	1 000
55 y más años	65.0	2 250	83	500 <sup>b</sup>	10	1.1	1.4	18.0	50	1 000
Mujeres										
18-34 años	55.0	2 000	71	500	18	1.0	1.2	16.0	50	1 000
35-54 años	55.0	1 850	71	500	18	1.0	1.2	16.0	50	1 000
55 y más años	55.0	1 700	71	500 <sup>b</sup>	10	1.0	1.2	16.0	50	1 000
Embarazadas	—	+ 200	+ 10	1 000	25 <sup>c</sup>	+ 0.2	+ 0.3	+ 2.0	80	1 500
Lactantes	—	+ 1 000	+ 30	1 000	25 <sup>c</sup>	+ 0.5	+ 0.7	+ 8.0	80	1 500

\* Este cuadro es un resumen. Para mayor información leer el texto de la publicación original (Instituto Nacional de la Nutrición, 1970).

a) Pesos para la edad central del período.

b) Se sugiere dar cantidades mayores para disminuir el balance negativo de calcio habitual en esta edad.

c) Estas cantidades difícilmente se cubren con una dieta normal por lo que se sugiere considerar la suplementación.

d) Un miligramo equivalente de niacina es igual a un miligramo de niacina o a 60 miligramos de triptofano.

e) Un microgramo equivalente de retinol es igual a un microgramo de retinol, a 8 microgramos de carotenos o a 3 UI de actividad de retinol.

metas de consumo de alimentos requiere hacer una consideración cuidadosa de muchos aspectos no nutrimentales.

¿Cómo establecerlas, entonces? La forma más simple es preguntando a la historia. La estructura de consumo actual sin duda refleja la interacción de los factores ya mencionados como precio, capacidad de producción del país, cultura culinaria, gustos, etc. y, por lo tanto debe ser el punto de partida.

Por supuesto, cabe la posibilidad de que esta estructura sea defectuosa. Tal vez hay recursos que deberían usarse más o menos; tal vez se requiera de mayor variedad; quizá ciertos productos afectan la ecología; es posible que algún nutrimento no se ingiera en cantidad suficiente, etc. Estos y otros defectos se deben y se pueden corregir, pero exigen ajustes menores. En el caso de México, por ejemplo, es obvio que las metas de consumo de alimentos deben incluir leguminosas como el garbanzo que se exporta, más fuentes de triglicéridos y mayores cantidades de pescado que sustituyan parcialmente a la carne de res ya que el pescado está disponible, es más barato y su producción no compite con los granos para la alimentación humana.

Una vez establecidas las metas anuales de ingestión de alimentos, se procede cuidadosamente a establecer las metas en todos los eslabones previos de la cadena de abastecimiento.

Por cada producto se establecerán las metas realistas de producción nacional y regional, de importación si hace falta o de exportación si es de esperar que haya excedentes. Se establecerán también las necesidades de almacenamiento, conservación y transporte, de distribución al mayoreo y menudeo y de comercialización. Se podrá decidir qué tanto del producto puede o debe ir al consumo pecuario y cuánto a la industrialización. Para cada uno de estos eslabones se requieren correcciones en las metas basadas en mermas y pérdidas. Será preciso también mantener una reserva estratégica o regulatoria del mercado y una reserva para emergencias.

De las políticas anteriores se derivarán otras conexas como serían la política agraria, la crediticia y de precios, la hidráulica, la de producción de insumos (semillas, plaguicidas, fertilizantes, maquinaria, alimentos para animales, barcos etc.), la industrial y comercial, la educativa, la de la ciencia y la tecnología, la de ferrocarriles, caminos y puertos y hasta la de legislación.

De lograrse esto, un país sienta las bases para la salud de sus habitantes, de su economía y de su estabilidad como nación. No parece tan difícil, pero pocos lo logran. La mayoría lo hacen parcialmente y no rara vez sin comenzar por el principio. El esquema planteado, que no tiene nada de nuevo, parte de la salud y el bienestar del ser humano como objetivo final y hace que los demás componentes se supediten a ello; por desgracia, los múltiples intereses y peor aún, los caprichos, invierten a menudo la dirección del esquema.

Las fuerzas armadas, los servicios de alimentación colectiva (hospitales, escuelas, guarderías, prisiones, fondas y restaurantes) y el sistema nacional para casos de desastre, son subsistemas de la planificación alimentaria de un país, que se señalaron como uno de los grandes propósitos del establecimiento de recomendaciones nutrimentales. Todos ellos, en mayor o menor grado, pueden y deben seguir en lo aplicable un esquema parecido al ya descrito.

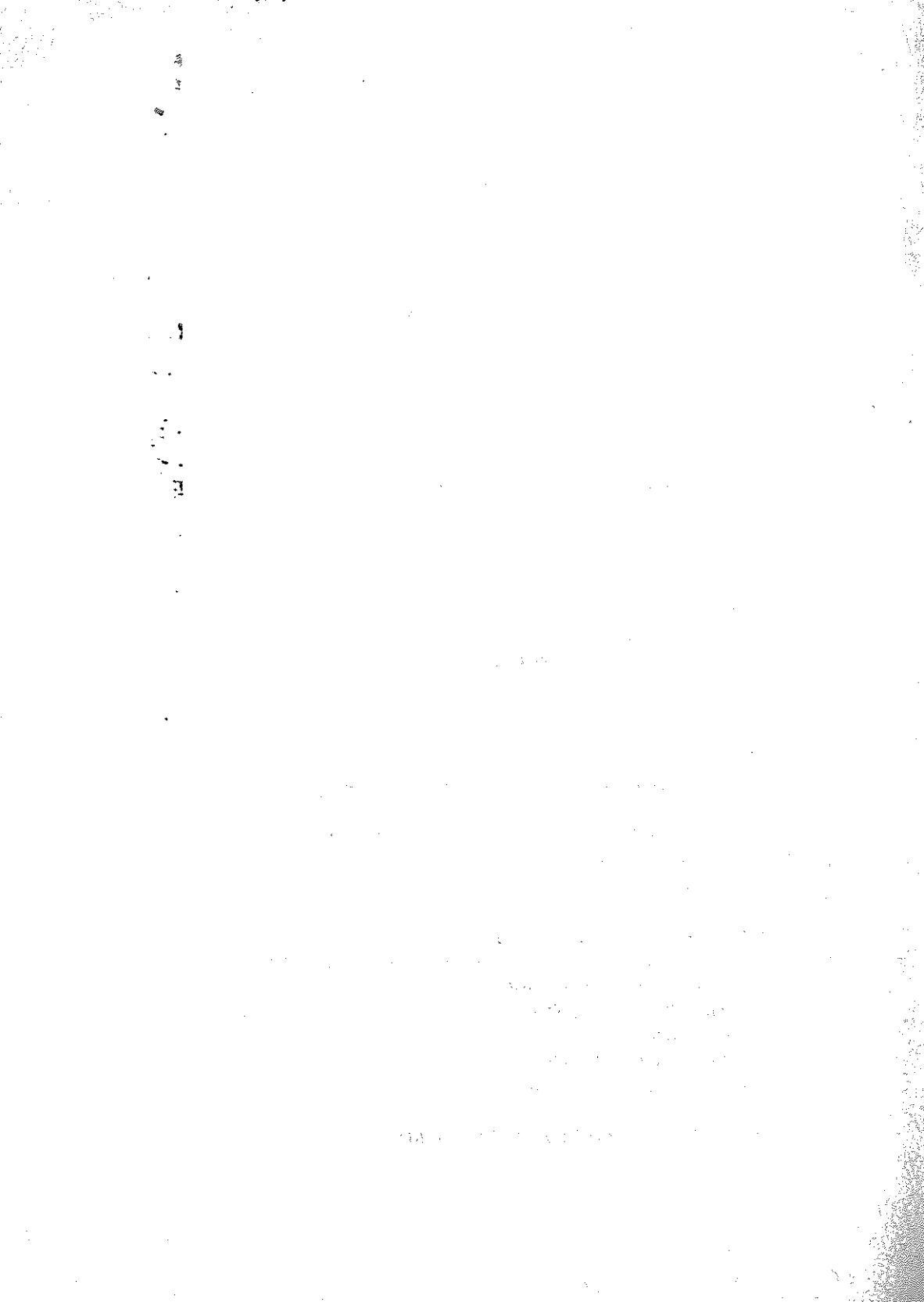
Escapa a este capítulo un examen más detallado del tema, la discusión particular de las recomendaciones de cada nutrimento. En el cuadro 11.5 se transcriben las recomendaciones nutrimentales para la población mexicana, establecidas en 1970 por el Instituto Nacional de la Nutrición, todavía vigentes. Se remite al lector a la literatura especializada y a las recomendaciones de otros países o de la ONU.

## BIBLIOGRAFÍA

- Anzaldúa, A. 1985. "Aprovechamiento de las frutas y las verduras". *Cuadernos de Nutrición*, 8(6): 3.
- Bourges, H. 1981. "La energía", *Cuadernos de Nutrición*, 5(1): 13.
- \_\_\_\_\_ 1981. "Panorama alimentario de México", *Cuadernos de Nutrición*, 5(1): 17.
- \_\_\_\_\_ 1982. "Los lípidos", *Cuadernos de Nutrición*, 5(3): 33.
- \_\_\_\_\_ 1982. "Los hidratos de carbono", *Cuadernos de Nutrición*, 5(4): 33.
- \_\_\_\_\_ 1982. "Las vitaminas", *Cuadernos de Nutrición*, 5(5-6): 41.
- \_\_\_\_\_ 1983. "El hierro", *Cuadernos de Nutrición*, 6(7): 3.
- \_\_\_\_\_ 1983. "El yodo y el flúor", *Cuadernos de Nutrición*, 6(8): 3.
- \_\_\_\_\_ 1983. "El calcio y el fósforo", *Cuadernos de Nutrición*, 6(9): 3.
- \_\_\_\_\_ 1983. "Raquitismo y vitamina D", *Cuadernos de Nutrición*, 6(10): 3.
- \_\_\_\_\_ 1984. "Pelagra y niacina", *Cuadernos de Nutrición*, 7(1): 3.
- \_\_\_\_\_ 1984. "La vitamina C y el escorbuto", *Cuadernos de Nutrición*, 7(3): 3.
- \_\_\_\_\_ 1984. "Ateroesclerosis, colesterol y dieta", *Cuadernos de Nutrición*, 7(5): 17, y 7(6): 17.
- \_\_\_\_\_ 1985. "Nutrimentos inorgánicos", *Cuadernos de Nutrición*, 8(1): 3 y 8(2): 33.
- \_\_\_\_\_ 1987. "Las leguminosas en la dieta humana", *Cuadernos de Nutrición*, 10(1): 17 y 10(2): 17.
- \_\_\_\_\_ 1987. "La tecnología de alimentos de interés social", *Cuadernos de Nutrición*, 10(4): 17.
- \_\_\_\_\_ y Morales, L.J. 1986. "La leche y sus derivados en la dieta", *Cuadernos de Nutrición*, 9(4): 17.
- \_\_\_\_\_ Clíavez, A. y Arroyo, P. 1970. *Recomendaciones de nutrimentos para la población mexicana*. Publ. L-17 del Instituto Nacional de la Nutrición, México.
- Casanueva, E. 1984. "Deficiencia de vitamina A", *Cuadernos de Nutrición*, 7(2): 3.
- \_\_\_\_\_ 1984. "El agua", *Cuadernos de Nutrición*, 7(5): 3.
- \_\_\_\_\_ 1985. "Relación entre medicamentos y nutrimentos", *Cuadernos de Nutrición*, 8(6): 17.
- Instituto Nacional de la Nutrición. 1974. *Valor Nutritivo de los alimentos mexicanos: tablas de uso práctico*. Publ. L-12 de la División de Nutrición, 6a. edición, México.
- Kaufner, M. 1984. "Anemia por deficiencia de hierro", *Cuadernos de Nutrición*, 7(4): 3.
- \_\_\_\_\_ 1985. "La fibra y su aporte a la salud", *Cuadernos de Nutrición*, 8(5): 17.
- Lisker, R. 1985. "Genética y nutrición en el ser humano", *Cuadernos de Nutrición*, 8(6): 33 y 9(1): 3.
- Morales, J. 1981. "Las proteínas", *Cuadernos de Nutrición*, 5(2): 13.
- Pike, R.L. y Brown, M.L. 1975. *Nutrition, an Integrated Approach*, 2a. ed., John Wiley and Sons Inc., Nueva York.
- Ramos Galván, R. 1985. Alimentación normal en niños y adolescentes: teoría y práctica. *El Manual Moderno*, México.
- Rico, N.N. y Morales, L.J. 1985. "Los cereales en la dieta", *Cuadernos de Nutrición*, 8(5): 3.
- Taylor, T.G. y Jenkins, N.K. (Ed). 1986. *Proceedings of the XIII International Congress of Nutrition*. John Libbey Co., LTD, Londres.
- Vargas, L.A. 1984. "Factores culturales en la alimentación", *Cuadernos de Nutrición*, 7(4): 17.
- Velázquez, A.A. 1987. "La herencia en la nutrición", *Cuadernos de Nutrición*, 10(3): 17.

# 12 LECHE

- 12.1 INTRODUCCIÓN, 581
- 12.2 COMPOSICIÓN DE LA LECHE, 581
  - 12.2.1 *Lípidos*, 584
    - 12.2.1.1 Fosfolípidos, 586
    - 12.2.1.2 Otros lípidos, 586
  - 12.2.2 *Lactosa*, 586
  - 12.2.3 *Proteínas*, 588
    - 12.2.3.1 Caseínas, 589
    - 12.2.3.2 Proteínas del suero, 593
  - 12.2.4 *Enzimas*, 595
  - 12.2.5 *Vitaminas*, 595
  - 12.2.6 *Sales y minerales*, 596
- 12.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA LECHE, 598
- 12.4 ESTADO DE DISPERSIÓN DE LA LECHE, 599
  - 12.4.1 *Fase micelar*, 599
  - 12.4.2 *Fase lipídica*, 602
- 12.5 PRODUCTOS LÁCTEOS, 602
  - 12.5.1 *Leches pasteurizada, ultrapasteurizada y esterilizada*, 602
    - 12.5.1.1 Tratamiento térmico, 603
    - 12.5.1.2 Homogeneización, 607
  - 12.5.2 *Quesos*, 608
    - 12.5.2.1 Suero de la leche, 609
  - 12.5.3 *Otros productos lácteos*, 610
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 611





## 12 LECHE

### 12.1 INTRODUCCIÓN

La leche es el líquido segregado por las hembras de los mamíferos a través de las glándulas mamarias, cuya finalidad básica es alimentar a su cría durante un determinado tiempo; su importancia se basa en su alto valor nutritivo, ya que sus componentes se encuentran en la forma y en las proporciones adecuadas, de tal manera que cada una de las leches representa el alimento más balanceado y propio para sus correspondientes crías.

Además de proporcionar prácticamente todos los nutrimentos necesarios, contiene también diferentes sustancias que actúan como parte fundamental de los sistemas inmunológico y de protección del recién nacido. Por ejemplo la leche de la mujer contiene el llamado factor bifidus que propicia el crecimiento del *Lactobacillus bifidus* en el intestino del bebé donde produce grandes cantidades de ácido láctico a partir de la lactosa, con el consecuente aumento de la acidez; en estas condiciones de pH, se inhibe el desarrollo de microorganismos patógenos que pueden afectar seriamente al infante; este bacilo desaparece al cabo de algunos meses y es remplazado por el *L. acidophilus*. Parece ser que dicho factor tan benéfico es un hidrato de carbono, como la *N*-acetil-D-glucosamina o una glucoproteína, que no se encuentra en la leche de vaca.<sup>5</sup>

De la misma manera, es muy probable que las leches de otros mamíferos contengan ciertos compuestos biológicamente activos para cada especie y que son utilizados exclusivamente por el mismo animal.

En este capítulo sólo se estudiará la leche de vaca (*Bos taurus*) ya que tiene una enorme importancia en la dieta y el bienestar del humano;<sup>22</sup> cabe hacer mención que la mayoría de las leches tienen propiedades y características físicas y químicas como las que más adelante se discuten.

### 12.2 COMPOSICIÓN DE LA LECHE

Inmediatamente después del parto, la vaca empieza con las secreciones mamarias; durante los primeros dos o tres días produce el llamado calostro, que es un líquido con un alto contenido de sólidos, de fuerte olor y sabor amargo, abundante en inmunoglobulinas y con la siguiente composición promedio: 79% de agua, 10% de proteínas, 7% de grasa, 3% de lactosa y 1% de cenizas. Dicho calostro está destinado fundamentalmente a fortalecer el sistema de protección del becerro y sólo a éste le sirve; por su gran proporción de

inmunoglobulinas, es sumamente sensible a la desnaturalización térmica.

Pasado este periodo, el animal sintetiza propiamente la leche durante toda la lactancia que varía de 180 a 250 días (depende de muchos factores), con una producción media diaria muy fluctuante que va desde 3 litros (vacas que pastorean, sin atención médica, etc.) hasta 25 l (vacas estabuladas en buenas condiciones de salud y de alimentación, etc.). La leche se sintetiza fundamentalmente en la glándula mamaria, pero una parte de sus constituyentes también proviene del suero de la sangre.<sup>21</sup>

En general, la leche está compuesta por agua, grasas, proteínas, azúcares, vitaminas y minerales, además de otras sustancias que están presentes en menor concentración y que en conjunto forman un sistema fisicoquímico relativamente estable; esto se debe a que todos los constituyentes se encuentran en equilibrio, estableciendo tres estados de dispersión que se discuten más adelante. Los sólidos totales de la leche (grasa y sólidos no grasos) representan entre 10.5 y 15.5% de su composición total y varían de acuerdo con muchos factores, tales como raza de la vaca, tipo y frecuencia de la alimentación, época del año, hora del día de la ordeña, etcétera.

CUADRO 12.1 Composición química de la leche de diferentes razas de vacas (%)

Raza	Agua	Grasa	Proteínas	Lactosa	Cenizas
Holsteín	88.12	3.44	3.11	4.61	0.71
Airshire	87.39	3.93	3.47	4.48	0.73
Suiza café	87.31	3.97	3.37	4.63	0.72
Guernsey	86.36	4.50	3.60	4.79	0.75
Jersey	85.66	5.15	3.70	4.75	0.74

En el cuadro 12.1 se muestran los valores promedio de las composiciones globales de diferentes leches; cabe indicar que los datos de este cuadro son estrictamente indicativos, ya que es común encontrar grandes diferencias en una misma raza, y más aún, entre las distintas razas de cada país.

Se observa que de todos los componentes, la grasa presenta la mayor variación, ya que las proteínas, la lactosa y las cenizas permanecen en un intervalo más o menos estrecho. Se ha visto que existe una relación directa entre las concentraciones de algunos de los constituyentes y el contenido de grasa; con base en muchos análisis químicos, se elaboraron ecuaciones de regresión que relacionan los componentes de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \text{Nitrógeno total} &= 331.0 + 51.80 \times \% \text{ grasa} \\
 \text{Nitrógeno caseínico} &= 236.0 + 44.10 \times \% \text{ grasa} \\
 \text{Calcio total} &= 83.2 + 12.80 \times \% \text{ grasa} \\
 \text{Fósforo total} &= 66.0 + 6.38 \times \% \text{ grasa}
 \end{aligned}$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que los cambios en el contenido de grasa afectan en mayor proporción las concentraciones de nitrógeno total y nitrógeno caseínico, que las de calcio y fósforo; el nitrógeno no proteínico, el fósforo soluble, el ácido cítrico y el magnesio, no varían considerablemente con los cambios de la grasa.<sup>30</sup>

CUADRO 12.2 Efecto del contenido proteínico de diferentes leches en la velocidad del crecimiento de la cría

	Proteína	Días para duplicar el peso de la cría
Hombre	1.60	180
Caballo	2.00	60
Vaca	3.50	47
Cabra	3.67	22
Oveja	4.88	15
Cerdo	5.21	14
Gato	7.00	9.5
Perro	7.44	9
Conejo	10.38	6

La proteína se encuentra generalmente por encima de 3% de los sólidos totales; es un componente fundamental para el buen desarrollo de cada especie animal, de tal forma que existe una relación entre ésta y el tiempo para que una determinada cría duplique su peso (véase el cuadro 12.2).

La leche es isotónica con la sangre; es decir, ambas presentan la misma molalidad de 0.3 y consecuentemente la misma presión osmótica. Esta característica se debe, en el caso de la sangre, a la concentración de los iones sodio y cloro, y en el de la leche a la lactosa y a las sales disueltas, como cloruros de sodio y de potasio; por esta razón, a medida que aumenta el contenido del disacárido, generalmente disminuye el de cloruros.

A manera de comparación, cabe indicar algunas diferencias que existen entre la leche de vaca y la humana (véase cuadro 12.3). La primera contiene más caseínas y menos proteínas del suero que la segunda, situación que se invierte con la lactosa y la grasa.

CUADRO 12.3 Composición de las leches de vaca y humana

	Vaca	Humana
Sólidos totales	12.65	12.7
Proteínas	3.25	1.5
caseínas	2.78	0.6
del suero	0.47	0.9
- $\alpha$ -lactalbúmina	-0.063	0.235
- $\beta$ -lactoglobulina	0.251	—
- inmunoglobulinas	0.051	0.152
- seroalbúmina	0.040	0.083
- lactoferrinas	0.038	0.235
- lisozima	—	0.083
- otras	0.027	0.108
- Grasa	3.76	4.10
- Hidratos de carbono	4.84	6.90
- lactosa	4.70	6.71
- Sales minerales	0.80	0.20

## 12.2.1 LÍPIDOS

Cualitativamente, la fracción lipídica de la leche está representada por un gran número de sustancias solubles en disolventes orgánicos, pero cuantitativamente 98% corresponden al grupo de los triacilglicéridos; por esta razón, las propiedades físicas y químicas son un reflejo de los ácidos grasos que contiene. La relación de saturados a insaturados determina su estado físico, al igual que su susceptibilidad a las reacciones químicas que afectan el sabor de la leche y de los productos lácteos; la sensibilidad de la grasa a la oxidación aumenta directamente con el contenido de ácidos insaturados.<sup>16</sup>

La leche también contiene un gran número de sustancias lipídicas en muy baja concentración, pero que desempeñan funciones muy importantes; destacan: diacilglicéridos, monoacilglicéridos, fosfolípidos, ácidos grasos libres, esteroides y sus ésteres y algunos hidrocarburos (véase el cuadro 12.4).

CUADRO 12.4 *Lípidos de la leche de vaca*

	Porcentaje del total de lípidos	Concentración (g/l)
Triacilglicéridos	97-98	31.20
Diacilglicéridos	0.28-0.60	0.14
Monoacilglicéridos	0.015-0.04	0.01
Fosfolípidos	0.2-1.0	0.20
Ácidos grasos libres	0.1-0.4	0.08
Esteroides	0.2-0.4	0.10
Hidrocarburos	rastros	rastros
Ésteres de esteroides	rastros	rastros

Los triacilglicéridos se encuentran asociados integrando pequeñas partículas llamadas glóbulos que en la leche cruda tienen un tamaño que varía de 0.1 a 22  $\mu$ ; su membrana está constituida por diversos lípidos, proteínas y algunos minerales.

El aspecto más interesante de estos compuestos es la gran diversidad de ácidos grasos que contienen; mientras en la mayoría de las grasas y aceites comúnmente utilizados en los alimentos (soya, cártamo, manteca de cerdo, etc.) se encuentran aproximadamente sólo 20 ácidos grasos, en la grasa láctea se han identificado más de 400, lo que la hace la fracción lipídica más compleja conocida hasta ahora. Contiene ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados, con número non de átomos de carbono, hidroxilados, ramificados, cíclicos, etc.; sin embargo, cerca de 94% del total está constituido por un grupo de tan sólo 15 ácidos (véase el cuadro 12.5).

En promedio, la grasa de la leche contiene aproximadamente 62.8%, 30.7% y 2.9% de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados, respectivamente, que en total representan 96.4% del total; el 3.6% restante lo conforman ácidos grasos muy poco comunes, como los anteriormente señalados. Aun cuando la composición de ácidos grasos siempre se encuentra dentro de ciertos límites, varía de acuerdo con la alimentación que recibe la vaca; por ejemplo, si en su dieta se incluyen productos con un alto contenido de insaturados, la leche también los contendrá.

CUADRO 12.5 Ácidos grasos más comunes en la grasa de la leche de vaca

	% en peso
Saturados	
Butírico	3.6
Caproico	2.3
Caprílico	1.2
Cáprico	2.2
Láurico	3.6
Mirístico	10.7
Pentadecanoico	1.7
→ Palmítico	25.9
Estearico	10.1
Araquídico	0.7
Otros	0.8
<i>Total</i>	<i>62.8</i>
Monoinsaturados	
Miristoleico	1.0
Palmitoleico	1.9
→ Oleico	26.2
Otros	1.6
<i>Total</i>	<i>30.7</i>
Poliinsaturados	
→ Linoleico	2.0
Linolénico	0.7
Otros	0.2
<i>Total</i>	<i>2.9</i>
Ramificados, hidroxilados, etc.	3.6

Por el elevado número de ácidos grasos que contiene, se puede deducir que si su distribución fuera al azar las posibilidades de combinaciones en los triacilglicéridos serían demasiado grandes; generalmente, lo que sucede es que hay un cierto orden en su localización; por ejemplo, el butírico y el caproico se ubican preferentemente en la posición 3, mientras que el linolénico en la 2 y el estearico en la 1.

La cantidad de ácidos grasos libres que contiene es muy reducida, pero se puede incrementar en caso de que se presente una actividad lipolítica causada por las propias lipasas o por aquellas presentes en los microorganismos contaminantes. Hay que recordar que la liberación de los ácidos grasos de cadena corta (butírico, caproico, caprílico y cáprico) es la responsable de la rancidez hidrolítica, ya revisada en el capítulo de lípidos.

Una peculiaridad de la grasa de la leche, que también se llama grasa butírica, es su elevado contenido de ácidos grasos de cadena corta (véanse los cuadros 4.4 y 12.5), en especial de ácido butírico que prácticamente sólo se encuentra en este alimento. Debido a que la grasa butírica es muy cotizada para la fabricación de la mantequilla, en ocasiones se elimina de la leche y se sustituye con grasa de coco o con alguna otra; esta adulteración puede ser identificada ya que la relación de concentraciones de los ácidos butírico a cáprico es única para la leche; para la determinación de dichos ácidos grasos se emplea la cromatografía de gases.

### 12.2.1.1 Fosfolípidos

El contenido de fosfolípidos llega a ser hasta de 1% del total de lípidos de la leche, y corresponde a una concentración promedio de 0.2 g/l; esta fracción está constituida principalmente por fosfatidilcolina (34.5% molar), fosfatidiletanolamina (31.8%) y esfingomielina (25.2%), además de fosfatidilinositol (4.7%) y fosfatidilserina (3.1%); las fórmulas químicas de estos compuestos se muestran en el capítulo de lípidos.

En general, los ácidos grasos de la mayoría de los fosfolípidos son de una cadena mínima de 14 átomos de carbono y son constantes, ya que no varían tanto como los de los triacilglicéridos. Los saturados más importantes son el palmítico y el esteárico, y los insaturados son el oleico y el linoleico. A pesar de su baja concentración en la leche, los fosfolípidos desempeñan un papel muy importante pues cumplen varias funciones biológicas y afectan la estabilidad de la leche; actúan como emulsionantes naturales de los glóbulos de grasa y los estabilizan, y por ser ricos en ácidos grasos insaturados, se oxidan fácilmente. Se sabe que cuando la leche no se homogeneiza, la oxidación se inicia precisamente en los fosfolípidos de la membrana del glóbulo.

### 12.2.1.2 Otros lípidos

La grasa láctea contiene además pequeñas cantidades de otros lípidos. Los esteroides más importantes son el colesterol (115-120 mg/l) y en menor grado el lanosterol; también se han encontrado el dihidrolanosterol y el  $\beta$ -sitosterol (esterol fundamentalmente del reino vegetal). Se han identificado más de 30 hidrocarburos, entre ellos carotenoides y escualeno, al igual que cetoácidos, cerebrósidos, gangliósidos, plasmalógenos y otros.

### 12.2.2 LACTOSA

→ La lactosa (4-O- $\beta$ -D-galactopiranosil-D-glucopiranososa) sólo se encuentra en las leches, es el principal hidrato de carbono de estos alimentos y está considerado por algunos autores como el único; sin embargo, también se encuentran pequeñas cantidades de glucosa (7.4 mg/100 ml), galactosa (2 mg/100 ml), sacarosa, cerebrósidos y aminoazúcares derivados de la hexosamina. A pesar de que estos últimos están en concentraciones muy bajas, llegan a ejercer una influencia importante en la estabilidad de la leche, sobre todo cuando ésta ha sido sometida a tratamientos térmicos intensos.

CUADRO 12.6 Propiedades físicas de la lactosa<sup>19</sup>

	Isómeros de la lactosa	
	$\alpha$	$\beta$
Poder rotatorio	+89	+35
Temperatura de fusión	202 °C	252 °C
Concentración de equilibrio a 15 °C	38%	62%
Cristalización de las soluciones saturadas:		
por encima de 94 °C	—	$\beta$ -anhidra
por debajo de 94 °C	$\alpha$ -hidratada	—
Solubilidad a 15 °C (g/100 g de agua)	7	50
Solubilidad a 100 °C (g/100 g de agua)	70	95

La lactosa se sintetiza en la glándula mamaria por un sistema enzimático en el que interviene la  $\alpha$ -lactalbúmina, para después segregarse en la leche; tiene aproximadamente 15% del poder edulcorante de la sacarosa y contribuye, junto con las sales, al sabor global de este alimento.

Este disacárido está integrado por la condensación de una molécula de galactosa y otra de glucosa mediante un enlace glucosídico  $\beta$  (1,4); existe en dos formas isoméricas,  $\alpha$  y  $\beta$ , que se diferencian por sus propiedades físicas (véase el cuadro 12.6). Teóricamente, ambas pueden presentarse hidratadas o anhidras; sin embargo, las más estables son la  $\alpha$ -hidratada y la  $\beta$ -anhidra. Cabe indicar que en una solución de lactosa siempre se tiende al equilibrio entre ambas formas, pero generalmente siempre hay más  $\beta$  que  $\alpha$ , ya que la primera es más soluble en agua.

La producción de ambos isómeros se lleva a cabo por la cristalización controlada de una solución saturada del disacárido; si este proceso se efectúa a  $< 93.5$  °C se produce la  $\alpha$ -hidratada que tiene un cristal duro y es la de mayor tamaño ( $> 0.02$  mm); si la temperatura es superior a  $93.5$  °C se obtiene la  $\beta$ -anhidra en forma de pequeñas agujas ( $< 0.01$  mm) que son más solubles y dulces que la anterior. Comercialmente, la lactosa cristalina se encuentra como  $\alpha$ -hidratada, pero ésta se convierte en  $\beta$  al disolverse en agua ya que se presenta la mutarrotación.

Su cristalografía es muy importante puesto que de ella depende la estabilidad de muchos productos lácteos, sobre todo los que contienen una concentración alta del disacárido.

Como ya dijimos, en la leche siempre existe un equilibrio entre la lactosa  $\alpha$ -hidratada y la  $\beta$ -anhidra y sus concentraciones dependen de la temperatura: mientras más baja sea, más se favorecerá la  $\alpha$  cuya solubilidad es menor que la de la  $\beta$ ; en el cuadro 12.6 se observa que a  $15$  °C la  $\alpha$  es soluble sólo al 7%, mientras que la  $\beta$  lo es en 50%, y que la primera se produce en 38% y la segunda en 62%, con lo que se establece dicho equilibrio. La lactosa se encuentra en la leche en una concentración de aproximadamente 4.7% lo que está lejos de ser una solución saturada; sin embargo, en las leches evaporadas y concentradas, que contienen el doble de lactosa (9.7% por eliminación de agua) o en las condensadas azucaradas, se tienen sistemas muy cercanos a la saturación del disacárido.

Cuando se almacena a bajas temperaturas la leche evaporada, se provoca la cristalización de la  $\alpha$ -hidratada; si esto ocurre, el producto presenta una textura "arenosa" desagradable, ya que los cristales se perciben como pequeños granos de arena. Por su parte, cuando se trata de leche condensada azucarada, ésta contiene una alta proporción de sacarosa (de 40 a 45%) que hace que la lactosa cristalice fácilmente; para evitar esto, previamente se induce la cristalización mediante la adición de lactosa de tamaño muy fino (que pase malla 200) en una cantidad de 250 g por cada 1 000 kg de leche; también se utiliza leche descremada deshidratada como "semilla", pero se requiere doble cantidad. En estas condiciones, la leche produce cristales de tamaño muy pequeño que le confieren una textura muy agradable.

En los helados también se llega a presentar el mismo problema, ya que las bajas temperaturas favorecen la formación de la  $\alpha$ -hidratada; para evitar esto, se añade carboximetilcelulosa o algún otro polisacárido como carragaenina, que inhiben el proceso de cristalización y no permiten que se produzca la "arenosidad".

Cuando no se permite que este disacárido cristalice, se produce la lactosa amorfa, como ocurre en el secado por aspersión del suero del queso; la eliminación rápida del agua da origen a este tipo de azúcar que es muy higroscópico y tiende a adsorber humedad del aire. Por esta razón, la lactosa se llega a pegar en las paredes del secador, situación que trae consigo inconvenientes en la operación, que repercuten en la calidad final del producto.

Para evitar esto, es importante inducir primero la cristalización como paso previo a la deshidratación; esto se efectúa en tanques con refrigeración y agitación constantes durante 12 a 18 horas y ayudando la cristalización mediante la adición de cristales del propio disacárido.

Por otra parte, y como ya se indicó en otros capítulos, hay ciertos sectores de la población (sobre todo los de escasos recursos económicos), que no toleran la leche por su contenido de lactosa; esto se debe a que no sintetizan la  $\beta$ -galactosidasa (llamada lactasa) necesaria para la hidrólisis del disacárido en el tracto gastrointestinal. De manera general, se puede considerar que la actividad de esta enzima se incrementa en los primeros meses de vida, para después disminuir considerablemente, de tal forma que muchos adultos carecen prácticamente de ella, según se observa en la figura 12.1.

### 12.2.3 PROTEÍNAS

La leche es un buen alimento debido a la alta calidad de sus proteínas, las cuales, para su estudio, se han dividido en dos grandes grupos de acuerdo con su estado de dispersión: las caseínas que representan 80% del total, y las proteínas del suero o seroproteínas que constituyen el 20% restante. Como una nota interesante, cabe indicar que la relación de caseína/proteína de suero en la leche de vaca es de 3.5 a 4.7, mientras que en la leche humana es de 0.4 a 0.7 (véase el cuadro 12.3); esta situación se tiene que tomar en cuenta cuando se desea elaborar leches que imiten la de la mujer y que son concebidas para la alimentación infantil.

Cuando su determinación global se lleva a cabo por el método de Kjeldahl, también se incluye en el nitrógeno total un 5% de este elemento que no es proteínico, sino que proviene de compuestos como aminoácidos, amoníaco, adenina, guanina, ácido orótico, ácido hipúrico, urea, creatina, creatinina, ácido úrico y otros. Debido a su gran importan-

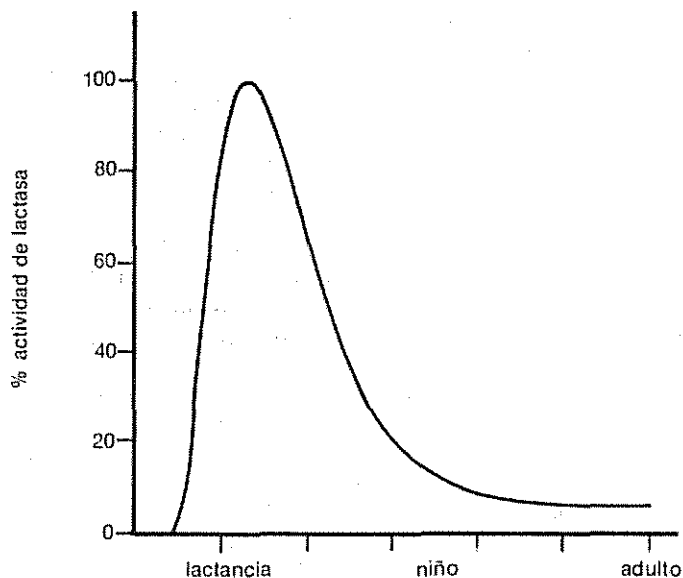
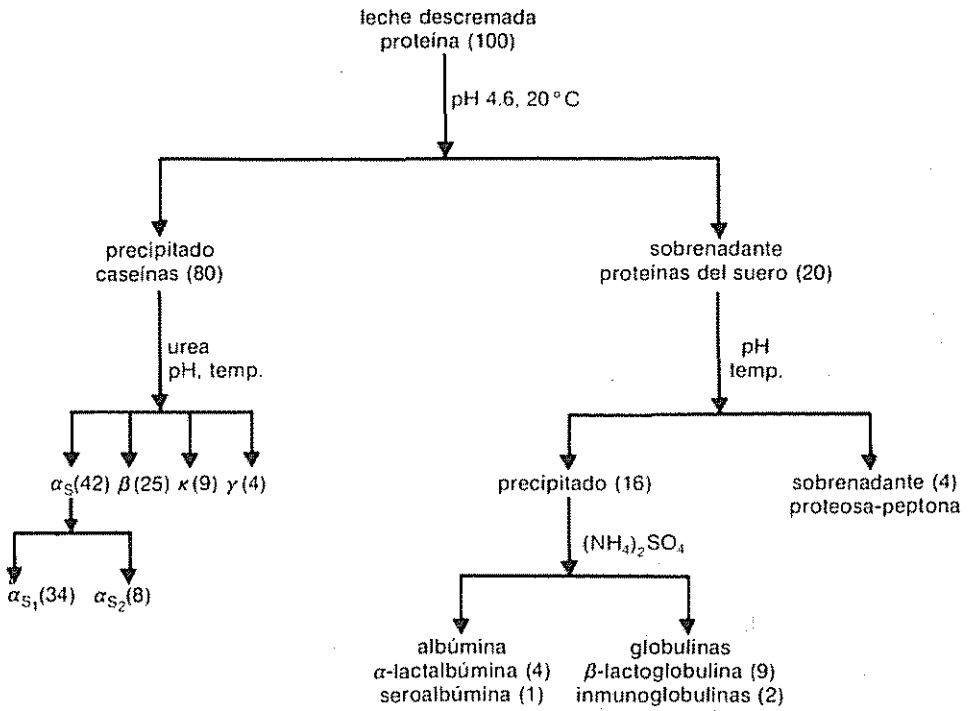


Figura 12.1 Descenso de la actividad de la lactasa durante la vida.





**Figura 12.2** Fraccionamiento de las proteínas de la leche; los números entre paréntesis representan el porcentaje del total de proteínas.

cia nutricional y comercial, las propiedades físicas y químicas de ambos grupos de proteínas se han estudiado con detalle.<sup>7,24,28,46</sup>

Debido a que las caseínas y las otras proteínas están estabilizadas por diferentes mecanismos en el seno de la leche, es sencillo separarlas mediante la manipulación de diversos parámetros, tales como el pH, la temperatura y la fuerza iónica, y mediante el uso de sustancias, como la urea, que rompen las uniones que las estabilizan. El método clásico para fraccionarlas consiste en la precipitación de las caseínas a pH 4.6 (que correspondió a su punto isoeléctrico), donde quedan como sobrenadante las proteínas del suero (Fig. 12.2) que a su vez se recuperan por una precipitación térmica. Cada uno de estos grupos se separa en sus respectivos constituyentes mediante diversas técnicas de precipitación selectiva y de electroforesis, de tal manera que se obtienen todas las fracciones que se indican en el cuadro 12.7. En la literatura existen diversas técnicas para llevar a cabo este fraccionamiento, como las descritas para la  $\alpha_s$  y la caseína- $\kappa$ .<sup>51</sup>

A continuación se discuten los aspectos más relevantes de las caseínas, y de las proteínas del suero.

### 12.2.3.1 Caseínas

Las caseínas (del latín *caseus*, queso) son por definición las fosfoglicoproteínas que precipitan de la leche descremada a pH 4.6 y 20°C; de esto se desprenden varias conclusio-

CUADRO 12.7 Distribución de las proteínas de la leche

	Total de proteínas (%)	Peso molecular	Número de aminoácidos	Punto isoeléctrico	Variantes
Caseínas	80				
$\alpha_{s1}$	34	23 612	199	4.1	A,B,C,D
$\alpha_{s2}$	8	25 228	207		
$\beta$	25	23 980	209	4.5	A <sup>1</sup> ,A <sup>2</sup> ,A <sup>3</sup> ,B,C,D
$\kappa$	9	19 005	169	4.1	A,B
$\gamma$	4			5.8	A <sup>1</sup> ,A <sup>2</sup> ,A <sup>3</sup> ,B
Proteínas del suero	20				
$\beta$ -lactoglobulina	9	18 263	162	5.3	A,B,C,D
$\alpha$ -lactalbúmina	4	14 174	123	5.1	A,B
proteosa peptona	4	4 000-200 000			
inmunoglobulinas	2	150 000-1×10 <sup>6</sup>		4.5-8.3	
seroalbúmina	1	69 000		4.7	

nes que se relacionan con sus propiedades físicas y químicas: son proteínas que contienen tanto residuos de hidratos de carbono como de fosfatos y estos últimos generalmente esterifican a los hidroxilos de las serinas; además, por precipitar a pH 4.6, que corresponde a su punto isoeléctrico, se deduce que su estabilidad en el seno de la leche se debe a una carga eléctrica negativa fuerte que cuando se neutraliza las hace inestables. Su contenido de nitrógeno es aproximadamente de 15.6%, excepto en el caso de la fracción  $\kappa$  que es de 14.3 ya que contiene una mayor cantidad de hidratos de carbono.<sup>45</sup>

Prácticamente todas las moléculas de caseína están asociadas entre sí integrando las micelas, pero existe una pequeña fracción que se encuentra en solución. Como se observa en la figura 12.2, existen cuatro fracciones principales que se diferencian por su movilidad electroforética:  $\alpha_s$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  y  $\gamma$ . A su vez, la  $\alpha_s$  está constituida por cuatro componentes (los dos primeros son los principales),  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$ ,  $\alpha_{s3}$  y  $\alpha_{s4}$ , y la  $\gamma$  por  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  y  $\gamma_3$ . La mayoría de las caseínas tienen variantes genéticas en algunas razas de vacas y se designan con las letras A, B, C y D; cabe mencionar que una variante genética es una proteína que cambia su estructura primaria en sólo unos cuantos aminoácidos.<sup>50</sup>

Las caseínas tienen varias propiedades comunes:

1) Un alto contenido de los ácidos glutámico y aspártico (véase el cuadro 12.8), cuyos carboxilos se encuentran ionizados cuando la leche tiene un pH de 6.7; esto hace que siempre se mantenga una carga negativa que los estabiliza gracias a la repulsión que se genera entre ellas.

2) El iminoácido prolina (también abundante) está distribuido homogéneamente a lo largo de la estructura primaria de las caseínas y provoca, por impedimentos estéricos, que no se formen hélices como estructura secundaria. Excepto la caseína  $\kappa$  que presenta una pequeña porción de hélice, las otras carecen prácticamente de ella y tienen una conformación al azar, razón por la cual algunos autores consideran que las caseínas son "proteínas desnaturalizadas de origen" y que por lo tanto resisten los tratamientos térmicos severos sin sufrir modificaciones de desnaturalización.

3) Debido a que contienen más aminoácidos hidrófobos que hidrófilos, presentan, dentro de su estructura primaria, zonas con propiedades francamente apolares.

4) Las caseínas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son muy sensibles a la alta concentración de los iones calcio

CUADRO 12.8 Composición de aminoácidos de las proteínas de la leche

Aminoácidos	Caseínas				Proteínas del suero				Proteínas totales
	$\alpha_{s1}$ -B	$\beta$ -A <sup>1</sup>	$\kappa$ -A	$\gamma$ -A <sup>1</sup>	$\beta$ -Lg-A	$\alpha$ -La-B	Albúmina	Inmuno-globulinas	
Ác. aspártico	7.3	4.3	7.3	3.9	10.2	17.1	9.4	8.1	7.4
Treonina	2.1	4.0	8.0	3.9	4.5	5.0	4.9	8.9	4.7
Serina	6.0	5.8	6.0	4.7	3.4	4.3	3.5	9.5	6.0
Ác. glutámico	21.3	21.1	18.3	20.1	17.9	11.9	14.4	10.7	23.9
Prolina	7.0	13.8	10.2	15.6	4.3	1.4	4.1	8.4	11.3
Glicina	2.2	1.2	0.6	1.1	1.0	2.4	1.4	4.0	2.0
Alanina	2.7	1.5	5.2	1.7	5.5	1.5	5.0	3.8	3.5
Cisteína	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	5.5	2.7	1.8
Cistina (1/2)	0.0	0.0	1.1	0.0	2.3	5.8			
Valina	4.6	7.8	5.7	8.2	5.5	4.2	5.0	8.1	7.0
Metionina	2.8	3.3	1.4	3.8	2.9	0.9	0.7	0.8	2.5
Isoleucina	5.3	4.7	7.1	3.9	6.3	6.4	2.2	2.6	6.5
Leucina	8.1	10.4	4.8	10.5	13.8	10.4	10.6	8.3	10.0
Tirosina	7.0	2.7	7.7	3.2	3.6	4.6	4.6	6.0	5.2
Fenilalanina	5.0	5.5	3.1	6.4	3.3	4.2	5.9	3.5	4.9
Triptofano	1.6	0.8	1.0	1.0	2.1	5.3	0.5	2.4	1.4
Lisina	7.6	5.9	6.1	6.2	10.7	10.9	11.2	6.0	7.9
Histidina	2.9	3.4	2.2	4.0	1.5	2.9	3.3	1.8	2.7
Arginina	4.0	2.6	4.1	1.5	2.6	1.1	5.3	3.7	3.7

propios de la leche; éstas precipitarían si no se contara con la caseína  $\kappa$ , que cumple una función protectora y estabilizadora.

En la figura 12.3 se muestra la distribución de la hidrofobicidad de la caseína  $\alpha_{s1}$  y algunas características de cada una de sus zonas; una peculiaridad es que no contiene cistina o cisteína (véase el cuadro 12.8).

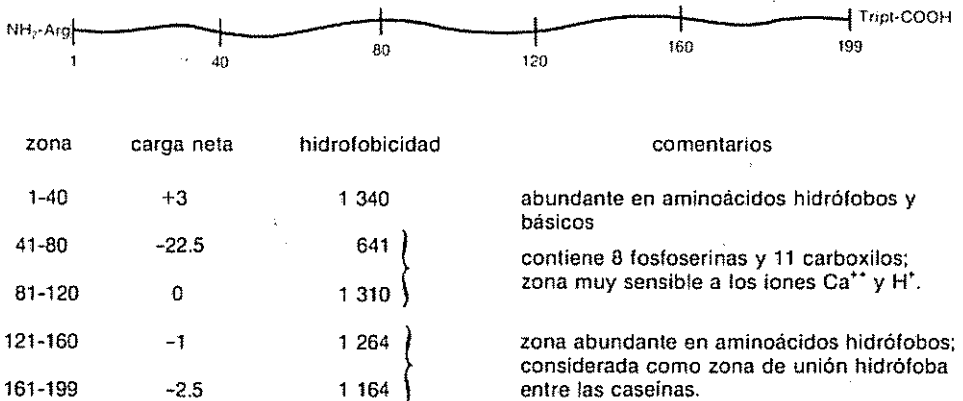


Figura 12.3 Estructura y características de la caseína- $\alpha_{s1}$ .

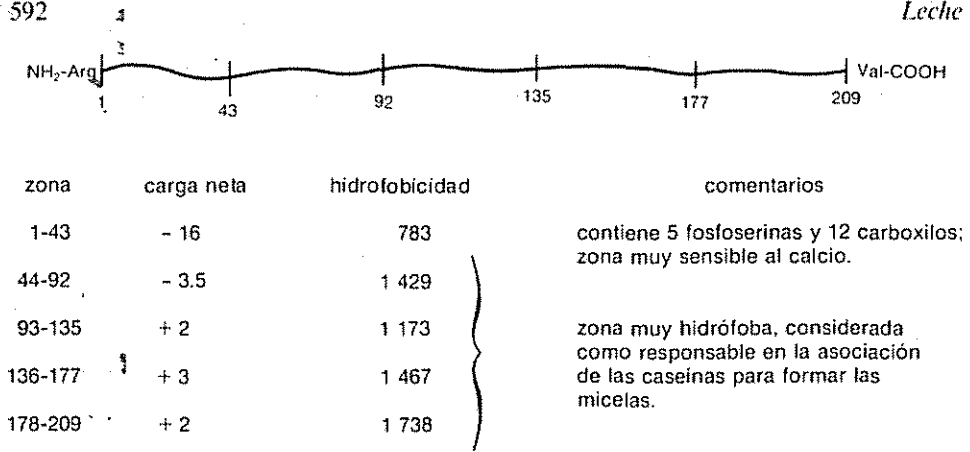
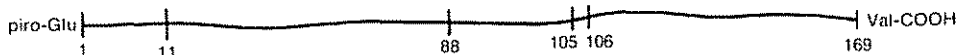


Figura 12.4 Estructura y características de la caseína- $\beta$ .

La caseína  $\beta$  tiene una estructura muy semejante a la anterior (Fig. 12.4), pero presenta un grado mayor de hidrofobicidad, por lo que su solubilidad depende mucho de la temperatura; de hecho, contrariamente a lo que ocurre con la mayoría de las proteínas, la caseína  $\beta$  es más soluble en frío que en caliente. La sección comprendida entre los aminoácidos 1 y 43 es muy sensible a los iones calcio y a los protones, ya que ahí se encuentran localizados sus grupos carboxilo y las fosfoserinas. No contiene cistina, pero su alta proporción de prolina la hace tener una estructura al azar, resistente a la desnaturalización térmica.<sup>38</sup>

Por su parte, la fracción  $\kappa$  desempeña un papel estabilizador muy importante ya que  $\Delta$  previene la precipitación de las caseínas  $\alpha_{s1}$  y  $\beta$  por la acción del calcio lácteo. En la figura 12.5 se observa que esta proteína tiene una sección muy hidrófoba (1-105) y otra hidrófila (106-169), por lo que su mecanismo de acción es semejante al de los agentes emulsionantes que interaccionan en dos fases inmiscibles. Otra característica es que, por tener un sólo residuo de fosfoserina, no es capaz de ligar tanto calcio como lo hacen las fracciones  $\alpha_s$  y  $\beta$ , lo que la hace ser insensible a estos iones divalentes. La acción de la renina sobre el enlace



- aminoácidos 11 y 88 son cisteínas muy reactivas;
- la zona 1-105 es hidrófoba y presenta algo de estructuras de hélice- $\alpha$  y de conformación  $\beta$ ; la molécula en su conjunto se comporta como un emulsionante;
- no contiene agrupaciones de fosfoserinas y por tanto no es afectada por el calcio como ocurre con las otras caseínas;
- el enlace 105-106 (fenilalanina-metionina) es hidrolizado por la renina y produce la para-caseína- $\kappa$  (zona 1-105) y el macropéptido (106-169);
- la para-caseína- $\kappa$  es hidrófoba y precipita en agua, y
- el macropéptido es muy hidrófilo por contener una fosfoserina, diez carboxilos ionizados y un trisacárido (galactosa, galactosamina y ácido siálico).

Figura 12.5 Estructura y principales características de la caseína- $\kappa$ .

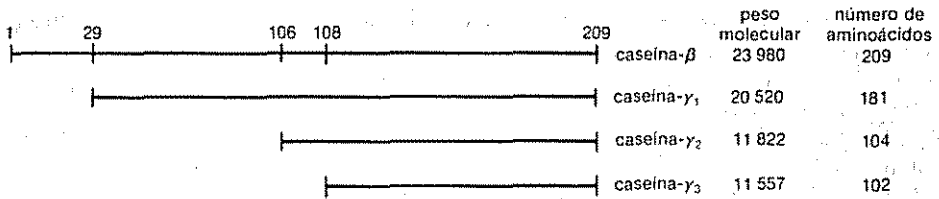


Figura 12.6 Comparación de la caseína- $\beta$  con las tres fracciones de caseína- $\gamma$ .

105-106 provoca que pierda esta característica estabilizadora, y por tanto, que las otras caseínas precipiten por la acción del calcio; así es como se inicia el proceso de fabricación de quesos.<sup>25</sup>

La  $\gamma$  es en realidad una mezcla de tres fracciones (Fig. 12.6) que derivan de la hidrólisis parcial de la caseína  $\beta$  por la acción de las proteasas naturales de la leche, como la plasmina; se puede observar que en la zona más hidrófila es donde se lleva a cabo la ruptura ya que ahí es donde la enzima puede actuar más fácilmente. Su concentración en la leche depende de la intensidad de la acción enzimática.

Algunos autores consideran además la caseína  $\lambda$  que aparentemente proviene de una hidrólisis de las caseínas  $\alpha_{s1}$  o  $\beta$ .

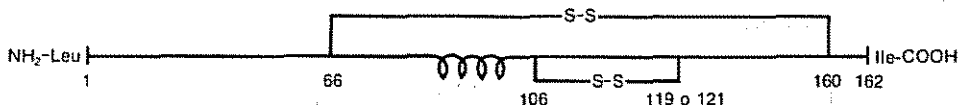
Se observa que todas las caseínas tienen secciones con una hidrofobicidad alta que proviene de aminoácidos aromáticos o alifáticos, además de una carga neta negativa de los ácidos aspártico y glutámico; estos factores son los que determinan su estabilidad y al mismo tiempo, su solubilidad.<sup>6,13</sup>

12.2.3.2 Proteínas del suero

A diferencia de las caseínas, las proteínas del suero son compactas, globulares, con un peso molecular que varía entre 14 000 y 1 000 000 de daltones y son solubles en un intervalo de pH muy amplio (incluso a pH ácidos, siempre y cuando no se hayan desnaturalizado por el calor). En estado natural no se asocian con las caseínas, pero en las leches tratadas térmicamente y homogeneizadas, hay una fracción que sí lo hace.

Constan por lo menos de ocho fracciones diferentes, entre las cuales destacan la  $\beta$ -lactoglobulina, la  $\alpha$ -lactalbúmina, las inmunoglobulinas, la albúmina bovina y las proteasas-peptonas.

En general son muy sensibles a las temperaturas altas y en menor grado al pH ácido (situación contraria a lo que sucede con las caseínas) debido a que su mecanismo de estabilidad es por hidratación y no por carga eléctrica; son las primeras proteínas de la



- a) contiene un sulfhidrilo libre que puede estar en posición 119 o 121;
- b) dos enlaces disulfuro: uno entre los aminoácidos 66 y 160 y otro entre el 106 y el 119 o 121;
- c) una estructura secundaria con 10% hélice- $\alpha$  y 30% de conformación  $\beta$ .

Figura 12.7 Estructura de la  $\beta$ -lactoglobulina.

leche en desnaturalizarse y su calentamiento libera grupos sulfhidrilo que reducen el potencial de oxidación-reducción, que puede llegar a inhibir parcialmente las reacciones de oxidación; contienen la mayoría de los aminoácidos y tienen un mejor balance de éstos que las propias caseínas, por lo que su valor nutritivo es mejor (véase el cuadro 12.8).

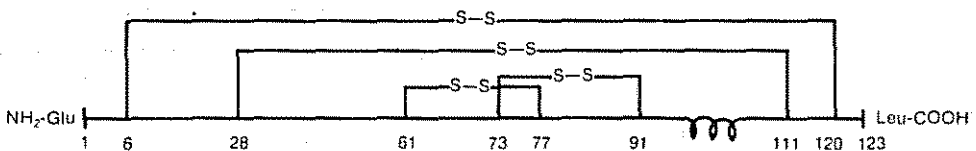
→ La  $\beta$ -lactoglobulina (Fig. 12.7) es insoluble en agua destilada, soluble en soluciones diluidas de sales y precipitable por las altas temperaturas y por la acción de soluciones al 50% de sulfato de magnesio o de amonio; es la fracción proteínica que se ha estudiado con más detalle ya que ejerce una influencia decisiva en la estabilidad térmica de los productos lácteos. Suma aproximadamente 45% del total de las proteínas del suero y existe como dímero unido no covalentemente al pH normal de la leche (pm 36 520 como dímero); los cambios de pH provocan que se convierta en dos monómeros mediante una reacción reversible.

Al igual que con otras proteínas globulares, los aminoácidos hidrófilos, los hidrófobos y los ionizables se encuentran homogéneamente distribuidos a lo largo de la molécula, provocando que los no polares (tirosina, triptofano, leucina, fenilalanina, etc.), tiendan a unirse dentro de la molécula estableciendo una hidrofobicidad elevada en el centro; esta característica hace que se hidrate fuertemente en el exterior y que no se puedan unir entre ellas en forma hidrófoba. Su grupo disulfuro le imparte características de estructura terciaria, y el sulfhidrilo libre la hace muy reactiva; de hecho, es la fuente más importante de sulfhidrilos de la leche.

→ La  $\beta$ -lactoglobulina, que no se encuentra en la leche materna (véase el cuadro 12.3), se considera como responsable de las reacciones alérgicas que se observan en infantes alimentados con leche de vaca; por esta razón, en los productos comerciales que imitan la leche humana se utiliza suero de queso al que se le ha eliminado esta fracción proteínica mediante diferentes técnicas, como puede ser una precipitación selectiva con polifosfatos o por filtración en gel.<sup>2</sup>

→ La  $\alpha$ -lactalbumina (Fig. 12.8) es, por orden de importancia, la segunda proteína del suero y tiene actividad biológica ya que es parte constitutiva del sistema enzimático requerido para la síntesis de la lactosa, por lo que también se conoce como proteína B de dicho sistema. No contiene grupos sulfhidrilos libres, pero sí cuatro disulfuros provenientes de cistinas, lo que la hace tener 2.5 veces más azufre que las caseínas. Entre sus características se cuentan su bajo peso molecular y su alto contenido de triptofano (véanse los cuadros 12.7 y 12.8). Como dato interesante, cabe indicar que tiene una estructura primaria bastante parecida a la lisozima del huevo (Fig. 3.10), por lo que algunos genetistas consideran que las aves y los bovinos tuvieron un tronco común hace muchos siglos.

→ Por su parte, las inmunoglobulinas suman aproximadamente 10% del total de proteínas del suero; provienen de la sangre del animal, constan de moléculas de glucoproteínas



Contiene cuatro grupos disulfuro y una estructura secundaria de 26% hélice- $\alpha$  y 14% de conformación  $\beta$ .

Figura 12.8 Estructura de la  $\alpha$ -lactalbumina.

con un alto contenido de grupos azufrados y con actividad biológica de anticuerpo. La cría (humano o becerro) obtiene cierta inmunidad a través del calostro que consume, ya que éste contiene una gran cantidad de inmunoglobulinas. Originalmente se llamaron lactoglobulinas, y posteriormente se conocieron como euglobulina y pseudoglobulina; actualmente se designan con abreviaturas como IgM, IgA, IgG<sub>1</sub> e IgG<sub>2</sub>. La fracción IgM es un pentámero integrado por cinco cadenas de polipeptidos, mientras que la IgA es un dímero de la IgG.

Las inmunoglobulinas son componentes muy importantes de la membrana del glóbulo de grasa, promotoras del fenómeno de cremado de la leche que, además, contribuyen a las propiedades antibacterianas naturales de la leche que no ha sido sometida a tratamientos térmicos. En la figura 3.9 se muestra la estructura química típica de una inmunoglobulina que, como se observa, está constituida por dos cadenas ligeras de peso molecular aproximado de 20 000 y dos pesadas de pm 60 000.

La fracción de albúmina bovina es la misma que la que se encuentra en el suero sanguíneo; sus principales características químicas son que contiene un alto número de cistinas (17 por mol) y un grupo sulfhidrilo libre, y que es fácilmente desnaturizable aun a bajas temperaturas.

Las proteosomas peptonas están compuestas por un grupo heterogéneo de fosfoglicoproteínas de pesos moleculares que varían de 4 000 a 200 000 daltones; se les ha llamado componentes 3.5 y 8, de acuerdo con su movilidad en un sistema de electroforesis frontal.

#### 12.2.4 ENZIMAS

Las enzimas se encuentran distribuidas en la leche, ya sea unidas a las micelas de caseína, a la membrana del glóbulo de grasa o en forma libre en el suero; se producen en la glándula mamaria y de ahí se transfieren a la leche; algunas no son necesariamente inherentes a ella, sino que provienen de una contaminación microbiana.

Entre las enzimas naturales más importantes destacan las indicadas en el cuadro 12.9, pero existen muchas más, tales como: a) la aldosa, que rompe a la hexosa-1,6-difosfato; b) las  $\alpha$  y  $\beta$ -amilasas, que hidrolizan el almidón; c) la sulfhidril oxidasa, que oxida los grupos sulfhidrilo de la cisteína; d) la colinesterasa, que hidroliza la colina; e) la nucleotidasa, que actúa sobre los nucleótidos, y f) otras como la ribonucleasa, la fosfodiesterasa, la diaforasa, la lisozima, etcétera.

Como se indicó en el capítulo 5, hay enzimas que se emplean como índice de calidad: la fosfatasa alcalina, que tiene un pH óptimo de 8.0, se usa para determinar la eficiencia de la pasteurización de la leche, y la catalasa para medir las mastitis en las vacas. Por otra parte, la acción de las lipasas tiene implicaciones importantes ya que son responsables de la rancidez hidrolítica, al liberar ácidos grasos de cadena corta (véase el capítulo 4); las proteasas son las que ocasionan que la leche evaporada se coagule, ya que son termorresistentes y soportan el tratamiento de la esterilización, además de que se reactivan en el almacenamiento; se considera que estas proteasas tienen una acción semejante a la de la renina y que por eso alteran el sistema proteínico de este producto.

#### 12.2.5 VITAMINAS

La leche fresca, recién ordeñada, contiene la mayoría de las vitaminas, aun cuando algunas de ellas están en concentraciones muy bajas; los diversos tratamientos a los que se somete llegan a inducir fuertes pérdidas de las más termosensibles (principalmente las hidrosolubles), pero las otras los resisten adecuadamente (véase el cuadro 12.10). Los mecanismos

CUADRO 12.9 *Enzimas más importantes de la leche*

Enzima	Número de clasificación	Localización en la leche	Características
Lipasa	EC 3.1.1.3	90% en las micelas y 10% en el suero	Responsable de reacciones de rancidez, sobrevive a la pasteurización y puede reactivarse en productos esterilizados; pH óptimo 8.6
Proteasa	EC 3.4.4.	Asociada con las micelas	Resistencia al calor, actividad de endopeptidasa, se encuentra en muy bajas concentraciones; pH óptimo 8.8
Fosfatasa alcalina	EC 3.1.3.1	80% en la membrana del glóbulo de grasa y el resto en la fase acuosa	Usada como índice de pasteurización adecuada, puede haber reactivación en productos tratados a altas temperaturas
Catalasa	EC 1.11.1.6	Asociada con la membrana del glóbulo de grasa, con las micelas y con el suero	Aumenta por los leucocitos y se usa como prueba de mastitis; pH óptimo 7.0
Lactoperoxidasa	EC 1.11.1.7	Suero	La más resistente al calor, usada para detectar tratamientos térmicos muy fuertes en productos lácteos; pH óptimo 6.8
Xantina oxidasa	EC 1.2.3.2	Asociada con la membrana del glóbulo de grasa	Se desconoce su función en la leche, degrada flavin-adenina-dinucleótido a flavin-mononucleótido y riboflavina; tal vez sea ésta la razón del alto contenido de riboflavina en la leche.

por los cuales estos nutrimentos se destruyen ya fueron revisados en el capítulo correspondiente.

Las vitaminas liposolubles se encuentran generalmente interaccionando con los glóbulos de grasa, principalmente en la membrana, mientras que las hidrosolubles se localizan en el suero, que muchas veces adquiere un color verdoso por la presencia de la riboflavina. La microflora intestinal de la vaca tiene la capacidad de sintetizar varias de las vitaminas del grupo B y la K, y una alta proporción de éstas es aprovechada ya que se absorben a través de la pared intestinal y así llegan hasta la leche.

Cabe indicar que la leche es un buen alimento que se presta bien a ser enriquecido con vitamina D, práctica que es común en muchos países nórdicos que tienen pocos días soleados al año; también se le añade vitamina A, tiamina, riboflavina y niacina.

#### 12.2.6 SALES Y MINERALES

La leche contiene varias sales y minerales, entre los que destacan los citratos, los cloruros y los fosfatos de calcio, magnesio, sodio y potasio; éstos se encuentran tanto en solución



CUADRO 12.10 *Composición vitamínica de la leche<sup>a</sup>*

	Cruda	Pasteurizada <sup>b</sup>	UHT <sup>c</sup>	Concentrada <sup>a</sup>	En polvo (100 g)	Humana (100 g)
Vit. A, UI <sup>d</sup> (actividad total)	150	150	150	375	1 150	160
Vit. D, UI	2	2	2	5	15	1.5
Vit. E, $\mu\text{g}$	80					500
Tiamina (B <sub>1</sub> ), $\mu\text{g}$	45	42	42	67	310	15
Riboflavina (B <sub>2</sub> ), $\mu\text{g}$	150	150	150	375	1 150	40
Ác. pánatoténico, $\mu\text{g}$	350	350	350	875	2 700	200
Ác. nicotínico (PP), $\mu\text{g}$	100	100	100	250	700	170
Biotina, $\mu\text{g}$	1.5	1.5	1.5	3.4	10	0.4
Vit. B <sub>6</sub> , $\mu\text{g}$	35	35	35	35	265	10
Vit. B <sub>12</sub> , $\mu\text{g}$	0.3	0.3	0.24	0.10	1.6	0.1
Vit. C, $\mu\text{g}$	2 000	1 800	1 800	2 000	13 000	4 000

a. Nivel de concentración  $\times$  2.5

b. 72°C. 15 segundos.

c. 130-140°C. durante menos de un segundo.

d. UI: unidad internacional; para la vit. A, UI corresponde a 0.3  $\mu\text{g}$  de axeroftol o 0.6  $\mu\text{g}$  de caroteno; para la vit. D, 1 UI = 0.025  $\mu\text{g}$ .

como formando parte del sistema coloidal de las caseínas (véase el cuadro 12.11). Aproximadamente 50% del fósforo total está esterificado a las fosfoserinas de las caseínas. Cabe indicar que el contenido promedio total de calcio es de 117.7 mg/100 g (equivalente a 30 mM aproximadamente) y que es superior a la concentración de saturación de una solución acuosa; esto se debe a que 69% (81.1 mg) se encuentran en forma coloidal, unidos a las caseínas mediante el fosfato correspondiente; el resto del calcio, 31%, (36.6 mg) se localiza como soluble en el suero y se puede cuantificar fácilmente cuando la leche se dializa.

Existe un equilibrio entre el calcio coloidal y el soluble que depende del pH y de la temperatura del sistema; en condiciones ácidas hay un desplazamiento del Ca coloidal al soluble que incrementa la inestabilidad de las proteínas, mientras que a temperaturas elevadas se favorece la formación de calcio coloidal. Parece ser que el magnesio que

CUADRO 12.11 *Concentración de las principales sales de la leche*

Componente	Concentración (mg/100 g)		
	Total	Coloidal	Soluble
Calcio	117.7	81.1	36.6
Magnesio	12.1	4.3	7.8
Citrato	176.0	19.0	158.0
Fósforo	95.1	50.8	44.2
Sodio	58.0	54.5	3.5
Potasio	140.0	10.0	130.0
Cloruro	104.5	0	104.5

contiene la leche hace que el fosfato de calcio no tienda a crear estructuras más estables, como la hidroxapatita, que termodinámicamente debería generarse; sin embargo, ésta se produce cuando la leche se somete a tratamientos térmicos fuertes, como la ultrapasteurización o la esterilización. Las sales desempeñan un papel muy importante en la estabilidad térmica de todos los productos lácteos, de tal manera que si se añaden iones calcio y magnesio existe la tendencia a que el sistema proteínico se desestabilice; por lo contrario, los citratos y los fosfatos lo estabilizan.

La relación de calcio a fósforo que existe en este alimento es la adecuada para que exista buena absorción y buen aprovechamiento de ambos elementos, como ya fue descrito en el capítulo 6. Cabe indicar que los contenidos de calcio y de fósforo disminuyen en las primeras semanas de la lactancia y aumentan en las últimas.

En la leche se encuentran también otros elementos como aluminio, boro, bromo, cobre, cromo, yodo, hierro, manganeso, cinc y rastros de arsénico, de cobalto y de plomo. Dado que las vacas que padecen mastitis segregan leches con un alto contenido de cloruros, la concentración de éstos se ha utilizado como un índice de sanidad de las vacas.

### 12.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA LECHE

La leche, al igual que todos sus derivados, presenta ciertas propiedades físicas particulares que son reflejo de su composición y de las interacciones de sus constituyentes; el color y la viscosidad son dos factores que el consumidor inmediatamente puede evaluar y, con base en esto, rechazar o aceptar un producto. Es importante conocer otras características físicas como el peso específico, la tensión superficial, el calor específico, la temperatura de congelamiento, etc., sobre todo cuando se conciben los procesos térmicos (pasteurización, esterilización, etc.), o los mecanismos (homogeneización, transporte, etc.) a los que se somete la leche; dado que estas propiedades son semejantes entre los productos lácteos, se han establecido modelos matemáticos para su estudio.<sup>3</sup>

El color blanco se debe fundamentalmente al efecto de una completa dispersión del espectro visible, provocada principalmente por los glóbulos de grasa, pero también influyen las micelas de caseína y el fosfato de calcio coloidal. Cuanto más pequeñas son estas partículas hay más área de dispersión de la luz y consecuentemente el producto se ve más blanco; por lo contrario, cuando las partículas sólidas se asocian y forman agregados, se reduce la dispersión que causa una tonalidad algo azul. La homogeneización tiene el efecto de romper los glóbulos grandes de grasa y producir un gran número de partículas más pequeñas que provocan la blancura de la leche tan apreciada por el consumidor. Cabe indicar que los contenidos de carotenoides y de riboflavina tienen algo de influencia sobre el color de este alimento ya que los primeros le confieren tonalidades amarillas, y verdes la segunda.

En relación con la viscosidad, y a pesar de contener de 12 a 14% de sólidos, la leche se comporta prácticamente como un fluido newtoniano semejante al agua, con una viscosidad de 2 centipoises. Tanto las micelas como los glóbulos de grasa son los principales responsables de la viscosidad de los productos lácteos, por lo que la leche descremada y el suero son fluidos con 1.5 y 1.2 centipoises, respectivamente, semejando aun más al agua que presenta un centipoise.

El peso específico (Pe) de la leche depende de los diversos sólidos que contiene, de tal forma que existe una ecuación lineal que relaciona este parámetro con los sólidos no grasos (sng) y la grasa (g):

$$Pe = 1.0 + (0.0035 \times \% \text{ sng}) - (0.001 \times \% g)$$

El peso específico de la leche a 15 °C es de 1.032, mientras que el de la leche evaporada es de 1.066 y el de la leche condensada azucarada de 1.308.

Una de las propiedades coligativas de la leche es la reducción del punto de congelamiento (pc) por efecto de los solutos de peso molecular bajo como la lactosa y las sales, de acuerdo con lo establecido en la ley de Raoult; en general el pc varía de -0.52 °a -0.57 °C y este valor se usa en los análisis crioscópicos para identificar la alteración de la leche por dilución con agua. Al comparar el pc de la muestra con el pc de referencia se puede cuantificar la cantidad de agua añadida:

$$\% \text{ agua añadida} = \frac{\text{pc de referencia} - \text{pc de la muestra}}{\text{pc de referencia}} \times 100$$

Los mismos sólidos disueltos hacen que el punto de ebullición (pe) de la leche sea ligeramente superior al del agua pura, a la misma presión; por ejemplo, la leche tiene un pe de 100.17 °C, a 760 mm de Hg, la leche evaporada de 100.44 °C y la condensada azucarada de 103.22 °C. Hay que recordar que un mol de una sustancia disuelta en 1000 gramos reduce la temperatura de congelamiento en 1.86 °C y a su vez incrementa la de ebullición en 0.5 °C.

El calor específico (ce) de la leche es de 0.93 cal/kg °C (0.93 BTU/lb °F) y al igual que en todos los productos lácteos, varía en forma directa de acuerdo con el contenido de agua, como se observa en la siguiente ecuación que se puede emplear para el cálculo de este parámetro:

$$\text{calor específico} = 0.20 + \frac{\% \text{ agua}}{125}$$

La acidez titulable normal de la leche se debe a la presencia de los grupos ionizables de las proteínas, como son los carboxilos de los ácidos aspártico y glutámico. El pH normal es de 6.5 a 6.7 y cualquier cambio en este valor indica una alteración del producto: por ejemplo, los pH menores se deben a una acidificación microbiana y los mayores a una posible infección como la mastitis.

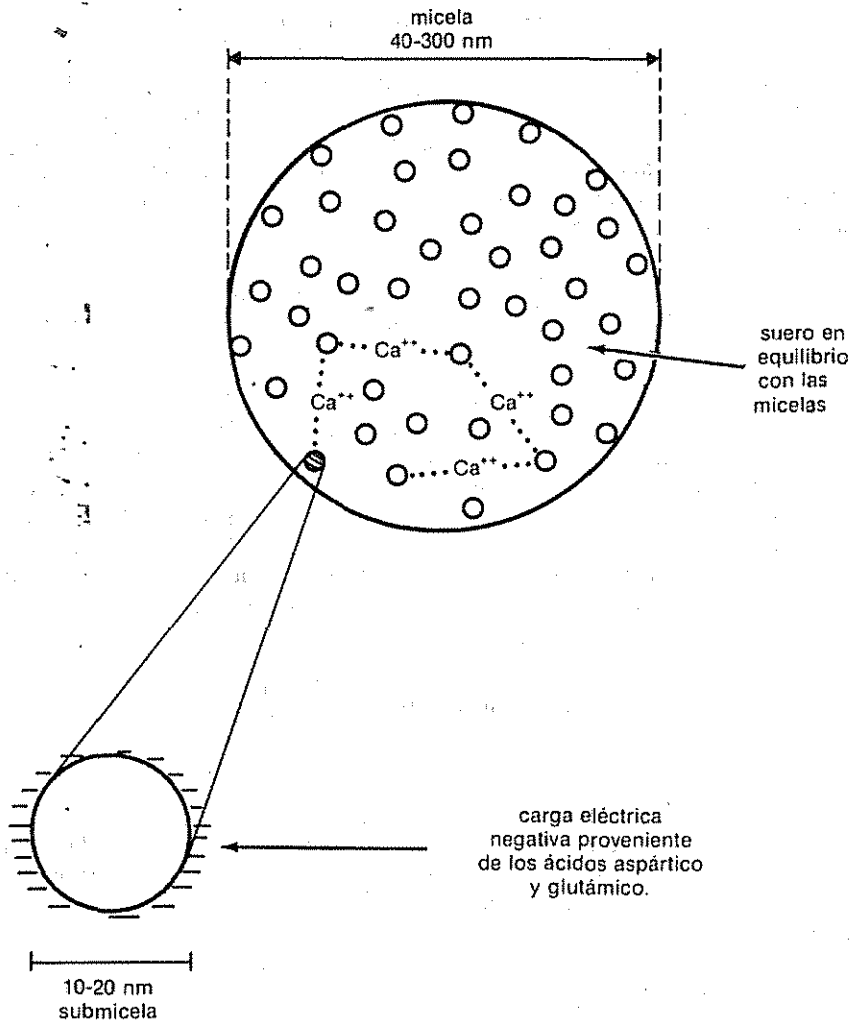
## 12.4 ESTADO DE DISPERSIÓN DE LA LECHE

La leche es un sistema biológico muy complejo en el que se presentan tres estados físicos de dispersión de sus múltiples constituyentes: a) la lactosa, así como las sales, los cationes, los aniones y las vitaminas hidrosolubles, existen como una verdadera solución; b) las proteínas, las caseínas y las del suero, forman dispersiones coloidales, y c) las sustancias liposolubles se encuentran como emulsión.

Aunque cada uno de estos sistemas tiene diferente densidad (1.05, 1.114 y 0.94 g/ml, respectivamente), están en equilibrio debido a diversos mecanismos de estabilidad que tiene cada uno de ellos; los distintos tratamientos a los que se someten la leche y sus derivados pueden alterar estas fases y consecuentemente la estabilidad final del producto.

### 12.4.1 FASE MICELAR

Las caseínas actúan entre sí formando una dispersión coloidal que consiste en partículas esféricas llamadas micelas con un diámetro que varía de 40 a 300 nm; éstas a su vez están



**Figura 12.9** Estructura de la micela de caseínas, compuesta por 92% de proteína y 8% de fosfato de calcio, con una hidratación de 3.8 g de agua por gramo de proteína.

constituidas por subunidades, también esféricas, de diámetro de 10 a 20 nm. El peso molecular de las micelas va de 200 a 2 800 millones de daltones; el número de ellas por mililitro de leche es de 5 000 a 15 millones; su densidad es de 1.114 g/ml, y están constituidas aproximadamente por 92% de proteínas y 8% de fosfato de calcio.

En la figura 12.9 se muestra esquemáticamente la micela y en ella se observa que las subunidades se enlazan mediante iones calcio; en este sentido, no se conoce bien cómo actúa este ion; sin embargo, existen algunas teorías que sugieren que el fosfato de calcio se une a los grupos  $\text{NH}_3^+$  de la lisina o que el calcio interacciona directamente con los

carboxilos ionizados.<sup>47</sup> Por esta razón, los agentes secuestradores de calcio o los procesos de diálisis, provocan la disociación reversible de la micela en las correspondientes subunidades.

La micela se encuentra sumamente hidratada con aproximadamente 3.8 g de agua por gramo de proteína y su estructura porosa le permite un intercambio continuo entre sus constituyentes y los del suero (caseína soluble, lactosa, sales, etc.) que depende de la temperatura y del pH del sistema. Por ejemplo, a  $< 10^{\circ}\text{C}$  la caseína  $\beta$  se disocia de las micelas y pasa a formar parte del suero; el proceso se hace reversible al incrementar la temperatura y esto se refleja en el valor de la relación caseína micelar/caseína total que es de 78% a  $5^{\circ}\text{C}$  y de 97% a  $25^{\circ}\text{C}$ . Por su parte, al reducir el pH a 5 se induce una transferencia de la caseína micelar al suero y una disolución del fosfato de calcio coloidal. Estas modificaciones en la micela, por temperatura o por pH, provocan reducción de su tamaño, pérdida de su capacidad de hidratación y aumentan su sensibilidad a los efectos de los distintos procesos a los que se somete la leche.

Por su parte, las subunidades están constituidas por la interacción de las caseínas  $\alpha_s$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  y  $\gamma$  que se encuentran en una proporción variable, pero que en promedio es de alrededor de 52%, 31%, 11% y 5%, respectivamente; por ejemplo, se ha observado que en las micelas más pequeñas la proporción de caseína  $\kappa$ , es mayor que en las grandes.

Todas estas fracciones proteínicas contienen un alto porcentaje de los ácidos glutámico y aspártico orientados hacia el exterior y que al pH de 6.7 de la leche se encuentran ionizados, lo que le proporciona una carga negativa a la micela que provoca fuerzas de repulsión entre ellas, y se evita así la tendencia a su agregación y la precipitación.

Cuando el pH de la leche se ajusta al punto isoeléctrico de las caseínas (pH 4.6), existe una protonación de sus carboxilos libres y la consecuente eliminación de la carga negativa, lo que provoca que desaparezca el mecanismo de estabilización y facilita la interacción de las caseínas, lo que da como resultado final su precipitación.

Además de las caseínas, las micelas contienen otras proteínas, principalmente algunas enzimas como la lipasa y la proteasa; la primera actúa más fácilmente sobre el glóbulo de grasa después de la homogeneización de la leche ya que este proceso induce la asociación no covalente entre las micelas y los glóbulos de grasa.

Así como existe un acuerdo general entre los investigadores sobre la naturaleza y las propiedades de la micela, hay muchas discrepancias en cuanto a la forma en que las diversas caseínas interactúan para establecer las subunidades. En la literatura científica se encuentran muchas propuestas de modelos fisicoquímicos de las micelas, pero hasta la fecha ninguno de ellos está totalmente aceptado. Entre los más importantes se cuentan los de Rose,<sup>40</sup> Garnier y Ribadeau,<sup>11</sup> Morr,<sup>26</sup> Schmidt,<sup>41</sup> Slattery<sup>43</sup> y Waugh y Noble.<sup>48</sup>

Aunque estos modelos varían en ciertos aspectos, todos concuerdan en que las uniones hidrófobas entre las moléculas de caseína son básicas para la estabilidad de la subunidad. También se toma en cuenta la capacidad de la fracción  $\kappa$  para mantener estables las caseínas  $\alpha_s$ , y  $\beta$  ya que en forma individual o combinada son muy sensibles y precipitan en las condiciones normales de pH y de fuerza iónica de la leche; es decir, la interacción de la  $\kappa$ , con la  $\alpha_s$  y la  $\beta$  hace que se mantenga todo el sistema proteínico.

Las proteínas del suero se localizan en forma de solución coloidal y están estabilizadas básicamente por su alto grado de hidratación; al contrario de lo que sucede con las caseínas, a éstas les afecta más las altas temperaturas y la presencia de sales deshidratantes, como el sulfato de amonio al 50%, debido a que estas sales compiten por el agua de hidratación que estabiliza estos coloides. Las temperaturas elevadas ocasionan su desnaturalización, lo que a su vez favorece que actúen entre ellas con la consiguiente formación de precipitados o coágulos.

## 12.4.2 FASE LIPÍDICA

Esta fase desempeña un papel muy importante en la estabilidad de los productos lácteos y, debido a su composición, es el origen de muchas de las reacciones químicas y enzimáticas de deterioro que más comúnmente se encuentran en la leche. Está integrada por glóbulos de grasa que tienen una densidad de 0.94 g/ml y que contienen prácticamente sólo triglicéridos; su estabilidad en el seno del suero (densidad = 1.05 g/ml) se debe a su membrana lipoproteínica con estructura típicamente biológica que actúa como un emulsionante y que está constituida por fosfolípidos, tri, di y monoacilglicéridos, además de inmunoglobulinas, enzimas, colesterol, carotenoides y otros lípidos en menor proporción. El número de glóbulos de grasa varía de 1.5 a  $3 \times 10^9$  por mililitro y el tamaño puede ser desde 0.1 hasta 22 micras, con un promedio de 4 micras; cabe indicar que estas dimensiones son las de la leche cruda o bronca ya que después de la homogeneización el número aumenta y el tamaño disminuye. En términos generales los glóbulos de grasa son de 20 a 50 veces más grandes que las micelas de caseínas.

Debido a su composición, la membrana desempeña un papel muy importante en la estabilidad de la grasa de la leche; contiene 20% de fosfolípidos (del total de los lípidos de la membrana) que presentan un porcentaje alto de ácidos grasos insaturados que propician las reacciones de oxidación; tiene la mayoría del cobre de la leche, factor que contribuye igualmente a dichas reacciones de oxidación; las inmunoglobulinas que contiene propician el fenómeno de cremado ya que las fracciones IgM e IgA tienen la peculiaridad de asociarse entre ellas a bajas temperaturas (5 °C), formando grandes agregados proteínicos, lo que trae consigo que los glóbulos de grasa se aglomeren.

Cuando la leche se trata térmicamente, como en la pasteurización, se produce la desnaturalización de las inmunoglobulinas y se inhibe el cremado. Los esfuerzos mecánicos, como la homogeneización, inducen la ruptura de la membrana del glóbulo, la reducción del diámetro de éste y la difusión de las inmunoglobulinas hacia el suero; esto también reduce la tendencia de la leche al cremado. Actualmente el problema del cremado no es muy grave ya que la gran mayoría de las leches se homogeneizan y pasteurizan inmediatamente después de su recolección.

Además de estos constituyentes, a la membrana también se le asocian varias enzimas, principalmente la fosfatasa alcalina, la catalasa, la xantina oxidasa y la sulfhidril oxidasa.

## 12.5 PRODUCTOS LÁCTEOS

A partir de la leche fresca se elaboran diversos productos ampliamente aceptados en la mayoría de la población. Algunos de ellos, como los quesos, se conocen desde hace muchos siglos y su preparación se practicaba desde entonces como un método de conservación de la leche.

Por contener un gran número de nutrimentos y ser un alimento tan completo, con un pH casi neutro, la leche está sujeta a contaminaciones microbiológicas que la hacen ser un producto altamente perecedero. Los distintos derivados que de ella se obtienen representan una forma más estable, con una vida de anaquel mucho mayor que la materia prima.

Como se muestra en la figura 12.10, los derivados lácteos son muy diversos; a continuación se ofrece una muy breve explicación sobre la elaboración de los principales.

### 12.5.1 LECHE PASTEURIZADA, ULTRAPASTEURIZADA Y ESTERILIZADA

Uno de los métodos más comunes de conservación de los alimentos es mediante un

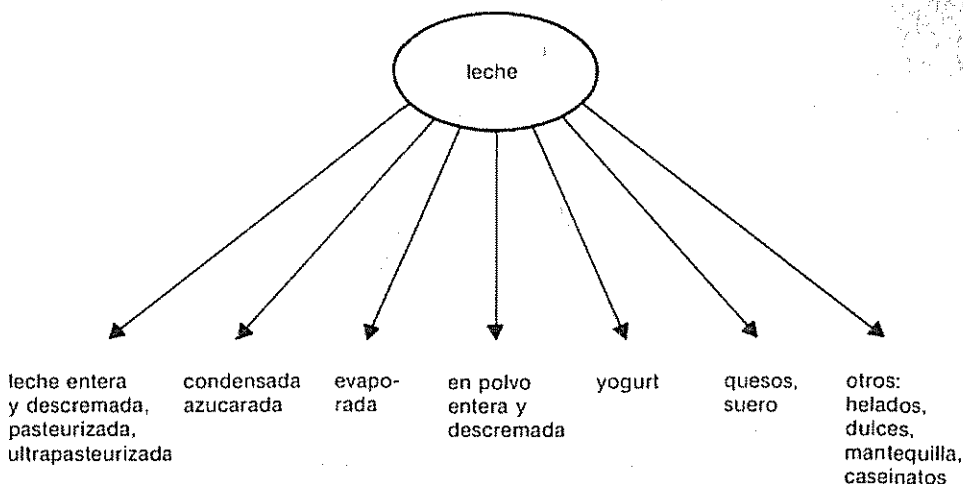


Figura 12.10 Productos derivados de la leche.

calentamiento que destruya los microorganismos y las enzimas que los dañan. El tratamiento térmico requerido no es único ya que se pueden emplear varias condiciones de tiempo-temperatura para lograr el objetivo, pero se prefieren los de alta temperatura y corto tiempo (HTST en inglés, *high temperature-short time*). En el manejo de la leche fresca dedicada a obtener estos productos, se siguen diferentes pasos que son comunes, tales como: *a)* centrifugación, para eliminar las partículas extrañas, tales como: células de las glándulas mamarias, leucocitos, tierra y otros posibles contaminantes; *b)* estandarización de la grasa, para que, en caso de que el producto final contenga más de la que requiere, se elimine por centrifugación y se use en la elaboración de la mantequilla, y *c)* homogeneización para reducir el tamaño de los glóbulos de grasa grandes y hacer un número mayor de ellos, más pequeños.

### 12.5.1.1 Tratamiento térmico

El proceso de pasteurización se desarrolló originalmente para destruir al *Microbacterium tuberculosis*, causante precisamente de la tuberculosis, y consistía en calentar la leche a 61.8 °C durante 30 minutos; sin embargo, en estas condiciones todavía sobrevive la *Coxiella burnettii*, que es la rickettsia que provoca la fiebre Q y el patógeno más termorresistente que crece en la leche. Por esta razón, la temperatura se incrementó a 63 °C en el mismo lapso. Actualmente, la pasteurización se lleva a cabo en sistemas continuos de intercambiadores de calor de placas o de tubos, en los que la leche se somete a una temperatura de 71-72 °C durante 15-20 segundos de tratamiento efectivo. Cabe aclarar que, al igual que con otros tratamientos térmicos, estas condiciones de tiempo-temperatura no consideran el calentamiento que recibe el producto hasta llegar a la temperatura final, ni tampoco el enfriamiento, lo que de alguna manera contribuye al efecto térmico de la operación (Fig. 12.11). La pasteurización está calculada en la reducción de 12 ciclos logarítmicos de la cuenta microbiana de la *C. burnettii*.

Paralelamente a la destrucción de este patógeno, también se eliminan microorganismos

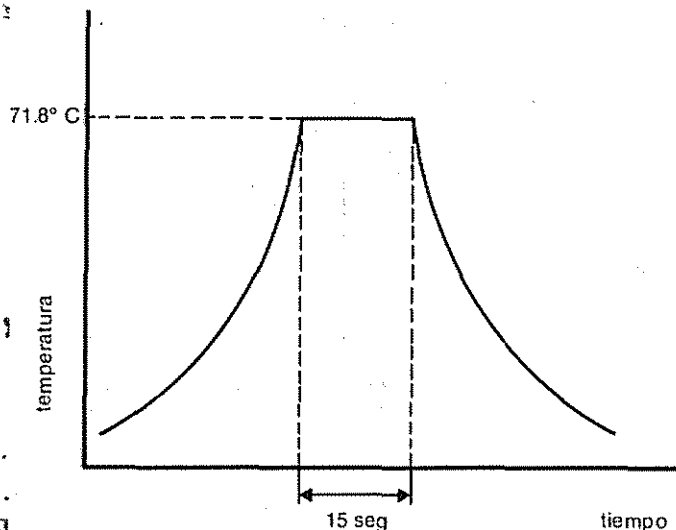


Figura 12.11 Pasteurización de la leche.

mos más termosensibles, como los coliformes, y se inactiva la fosfatasa alcalina, pero no así las esporas o la peroxidasa, ni las bacterias un poco más termorresistentes, como las lácticas (Fig. 12.12); es decir, la leche pasteurizada todavía tiene una determinada cuenta microbiana, principalmente de bacterias lácticas (no patógenas pero sí fermentativas), y requiere de refrigeración, ya que su vida de anaquel es tan sólo de algunos días.

Como se mencionó en el capítulo de enzimas, la eficiencia de la pasteurización se mide mediante la prueba de la fosfatasa alcalina, con la cual hay que tomar ciertas precauciones ya que se presenta el fenómeno de la reactivación enzimática.

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos para obtener leches con una vida útil mayor que la de la pasteurizada; éstas requieren de un tratamiento más drástico ya que se pretende destruir prácticamente todos los microorganismos, así como las enzimas más termorresistentes. Para este fin, las condiciones empleadas son muy variadas, pero van de 145 a 160 °C durante 1 a 4 segundos; esto se consigue básicamente mediante dos métodos comerciales: el indirecto, que usa intercambiadores de calor y el directo (también llamado uperización), por inyección de vapor culinario directamente a la leche y su posterior eliminación en un tanque a presión reducida. El producto que se obtiene se puede almacenar sin refrigeración por períodos hasta de varios meses, siempre y cuando no se abra el envase.

Por su parte, la esterilización es el tratamiento térmico más fuerte ya que se lleva a cabo a 121 °C durante varios minutos (depende del producto); a diferencia de los anteriores, el envase utilizado para este producto es el bote de hojalata.

La situación ideal en el procesamiento térmico de la leche sería poderla calentar a una temperatura muy alta, que asegurara un alimento libre de toda contaminación microbiológica, a un bajo costo de operación y además que no se presentaran cambios indeseables en las calidades nutritiva y sensorial del producto final. Como es lógico pensar, a medida que se incrementa la intensidad del calentamiento se favorecen varias de las transformaciones que más adelante se discuten. Cabe indicar que la estabilidad térmica de la leche depende de muchos factores, como son la presencia de microorganismos y enzimas proteolíticas,



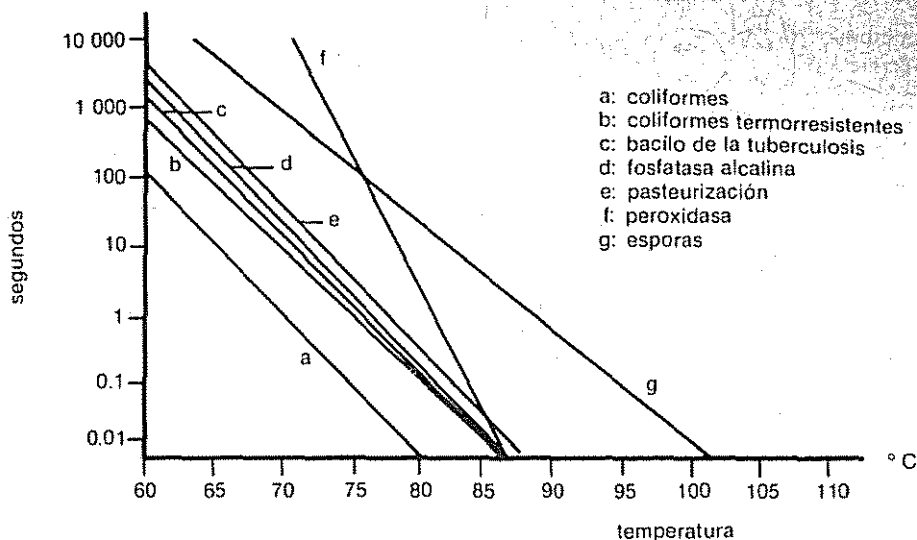


Figura 12.12 Pasteurización de la leche y su relación con la destrucción de microorganismos y de enzimas.

los sólidos totales, la homogeneización, el pH, la acidez, las concentraciones de sales, las albúminas, las globulinas y otros.

De todos los constituyentes de la leche, las enzimas libres y las proteínas del suero son las más termosensibles, y le siguen las enzimas unidas a las micelas o glóbulos de grasa, las caseínas, la lactosa y los lípidos. Comercialmente, es importante desnaturalizar la fosfatasa alcalina por las razones ya expuestas; sin embargo, se puede dar el caso de que se presente la reactivación de la fosfatasa, junto con las proteasas y las lipasas.

De las proteínas del suero, las más sensibles son, en orden descendente, las inmunoglobulinas, las seroalbúminas, la  $\beta$ -lactoglobulina y la  $\alpha$ -lactalbúmina. Las primeras se encuentran en la membrana del glóbulo de grasa y tienen la peculiaridad de asociarse a temperaturas bajas, lo que ocasiona que dichos glóbulos se unan y produzcan la nata en la leche sin homogeneizar; el calentamiento y la homogeneización ocasionan su desnaturalización y su incapacidad de asociarse, con lo cual se estabiliza la fase lipídica.

La mayor cantidad de los aminoácidos azufrados de la leche, cistina, cisteína y metionina, se localizan precisamente en las proteínas del suero y por esta razón, estas proteínas son las responsables de la generación de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y de mercaptanos, típicos del olor y el sabor de las leches sobrecaentadas.<sup>39</sup>

La desnaturalización provoca el desdoblamiento de estas proteínas y la exposición de los grupos sulfhidrilos libres; paralelamente, causa la ruptura del enlace  $-S-S-$  que también genera  $-SH$ ; en estas condiciones, la leche reduce el valor del potencial de oxidación-reducción y genera una atmósfera que inhibe las reacciones de oxidación. El excesivo calentamiento del suero induce la precipitación y la agregación en un proceso que se lleva a cabo en varios pasos; aunque no se conoce completamente el mecanismo, se puede representar como se muestra en la figura 12.13: la  $\beta$ -lactoglobulina se encuentra como dímero al pH normal de la leche, y el primer paso es su precipitación térmica, que implica el desdoblamiento en sus dos monómeros con sus correspondientes sulfhidrilos

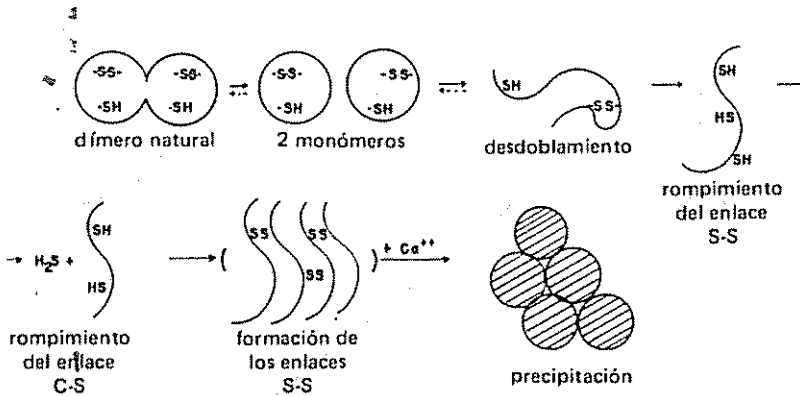


Figura 12.13 Representación esquemática del efecto de los tratamientos térmicos sobre la  $\beta$ -lactoglobulina.<sup>12</sup>

expuestos; posteriormente, éstos forman grandes agregados de proteínas mediante los iones calcio.

En términos generales, 20% de las proteínas del suero se desnaturalizan en la pasteurización y en la leche ultrapasteurizada se incrementa a 50%.

Una reacción muy interesante que llega a observarse en leches ultrapasteurizadas o esterilizadas, es la que sucede entre la  $\beta$ -lactoglobulina y la caseína  $\kappa$ ; el sulfhidrilo de la primera (-SH) se une al enlace disulfuro (-S-S-) de la segunda y así se produce un complejo en el que intervienen también otros enlaces, como los de hidrógeno, los hidrófobos y los electrostáticos.<sup>27</sup> En estas condiciones, la caseína  $\kappa$  no es fácilmente atacada por la renina puesto que la  $\beta$ -lactoglobulina bloquea el sitio específico en el que actúa la enzima; el coágulo formado es muy débil y el rendimiento de queso muy bajo.

Esta reacción es indeseable cuando la leche se dedica a quesos o a yogurt; sin embargo, es muy necesaria durante la manufactura de leche evaporada o condensada con 25-26% de sólidos: antes del enlatado, estos productos se someten a un precalentamiento (90 °C por 15-20 minutos) con objeto de favorecer la interacción de las proteínas, ya que de otra manera, la  $\beta$ -lactoglobulina se desnaturaliza y precipita durante la esterilización, lo cual trae consigo la inestabilidad de todo el sistema de proteínas, incluyendo las caseínas. Se ha visto que las micelas de menor tamaño tienen una proporción mayor de caseína  $\kappa$  y por lo tanto, reaccionan más fácilmente con la  $\beta$ -lactoglobulina.

Las propiedades reológicas de los yogurts elaborados con leche pasteurizada (con cualquiera de los métodos conocidos) son muy adecuadas; sin embargo, no sucede lo mismo cuando se emplea leche ultrapasteurizada.<sup>32</sup>

En términos generales, las caseínas son muy estables a la mayoría de los tratamientos térmicos; sin embargo, en ciertos casos se puede perder su sistema de estabilidad. Su precipitación por calor al pH normal de la leche sólo se logra en condiciones de temperatura-tiempo muy drásticas que no se emplean comercialmente; por no tener una estructura secundaria y terciaria bien definidas, difícilmente se desnaturalizan como lo hace la mayoría de las proteínas globulares.

Como ya se explicó, las micelas se estabilizan principalmente por su carga negativa, su hidratación, su balance salino, y sus interacciones con los fosfatos coloidal y soluble. Cuando alguna de estas funciones se altera se induce la inestabilidad, como ocurre en los calentamientos excesivos que provocan: a) degradación de la lactosa en ácidos, como el

fórmico, que reduce el pH; *b)* cambio del fosfato de calcio soluble a coloidal y su transformación al estado más estable de hidroxiapatita, lo que trae consigo una desprotonación de los fosfatos que se refleja en la reducción del pH, y *c)* hidrólisis de las fosfoserinas de las caseínas.

El conjunto de todas estas alteraciones puede reducir el pH hasta 5, situación en la que las caseínas están muy cercanas a su punto isoelectrico y consecuentemente a su precipitación.

Además de estas reacciones típicas de la leche, las proteínas lácteas están sujetas a las mismas modificaciones que se describieron en el capítulo 3; es decir, a los mismos mecanismos que inducen la formación de lisinoalanina, de lantionina y de enlaces entrecruzados, así como la racemización de aminoácidos, etcétera.

Por su parte, la lactosa interviene principalmente en las transformaciones de oscurecimiento o pardeamiento no enzimático de Maillard; la disponibilidad de lisina hace que el grupo reductor de este disacárido produzca rápidamente la glucosilamina correspondiente (véase el capítulo de hidratos de carbono). La caramelización se observa en la fabricación de algunos dulces a base de leche que requieren de temperaturas muy elevadas durante tiempos prolongados.

Los lípidos se llegan a degradar para sintetizar lactonas que contribuyen al aroma y al sabor de los productos calentados, como se revisó en el capítulo 8.

Por otra parte, algunos países sobreproductores de leche procesan sus excedentes y obtienen derivados deshidratados, caseínas, caseinatos y proteínas del suero; cada uno de éstos tiene usos específicos en la industria alimentaria, ya que, además de su alto valor nutritivo, presentan buenas propiedades funcionales que los hacen adecuados para fabricar otros alimentos. Sin embargo, si la leche de donde proviene sufrió calentamientos severos, el derivado probablemente no tendrá todas sus características nutritivas y funcionales. Por esta razón, existen varios métodos sencillos para determinar el daño térmico de las proteínas, como por ejemplo, los índices de solubilidad mencionados en el capítulo 3.<sup>8</sup>

### 12.5.1.2 Homogeneización

Las modificaciones que sufren los componentes de la leche por esfuerzos mecánicos durante el transporte se amplían considerablemente en la homogeneización. Los cambios más importantes se reflejan en las transformaciones físicas de los glóbulos de grasa y en las interacciones de lípidos y proteínas.

La homogeneización es un proceso que se emplea mucho en la industria de lácteos para estabilizar los lípidos y evitar una separación de fases; se efectúa haciendo pasar la leche a través de una válvula con una abertura muy pequeña en donde las partículas alcanzan velocidades de 250 m/seg o más. Las presiones empleadas varían de 50 a 300 kg/cm<sup>2</sup>; primero se calienta la leche (puede ser el mismo proceso de pasteurización) para disminuir su viscosidad y licuar la grasa; en esas condiciones se facilita el rompimiento de los glóbulos, que originalmente tienen un diámetro de 1 a 15 micras, y se desintegran en un gran número de ellos de menor tamaño, de 0.5 a 2 micras, lo que aumenta seis veces su superficie.

Después de homogeneizada, la leche adquiere nuevas características y propiedades que hacen que se reduzca su tendencia al cremado y se aumente la estabilidad de la fase lipídica; es decir, desarrolló un estado de dispersión de la grasa que no tiene capacidad de formar agregados lipídicos. Esto se atribuye a que la membrana original del glóbulo se rompe para dar lugar a una nueva constituida por diferentes proteínas, caseínas y por el suero, que se unen a la superficie del glóbulo mediante enlaces hidrófobos,<sup>10</sup> y a que las inmunoglobuli-

nas pierden su capacidad de interaccionar ya que ahora lo hacen con la caseína κ. Por otra parte, aumenta la densidad de los glóbulos homogeneizados lo cual se debe a la reducción de su tamaño y a su nueva membrana proteínica; con esto se minimiza el gradiente de densidades que originalmente existe entre las fases lipídica y proteínica de la leche cruda.

Por todo lo anterior, el sistema que se genera es tan estable que es muy difícil recuperar la grasa de la leche homogeneizada con los métodos tradicionales de centrifugación.

Dado que en este proceso se produce un gran número de glóbulos de grasa, la difracción de la luz es mayor, y por tanto, la leche adquiere un color más blanco; el aumento de la superficie hace que los glóbulos absorban mayor cantidad de luz y se vuelvan más susceptibles a las reacciones de oxidación de tipo fotoquímico, lo que trae consigo el desarrollo de sabores y olores desagradables en los productos lácteos. Por otra parte, la homogeneización reduce las reacciones de oxidación iniciadas por el cobre y los fosfolípidos de la membrana, ya que estos agentes se solubilizan en el suero, con lo que se pierde su efecto oxidativo catalítico.

La homogeneización ocasiona también que la grasa se vuelva más susceptible a la hidrólisis ocasionada por las lipasas que se localizan en las micelas; al interaccionar con los glóbulos, la caseína pone en contacto íntimo la lipasa con la fase lipídica, lo cual se favorece por el considerable incremento de la superficie; el resultado es la rancidez hidrolítica ya discutida.

## 12.5.2 QUESOS

El queso es el producto que resulta de la precipitación de las caseínas, que deja como residuo el llamado suero de la leche; para llevar a cabo esto se emplean básicamente dos métodos: mediante la renina o cuajo, o bien, por una acidificación hasta llegar al punto isoelectrónico de las caseínas.

Los pasos fundamentales en su elaboración incluyen la coagulación de la leche, el cortado del coágulo, la eliminación del suero (desuerado), el salado, el prensado y la maduración (si se requiere); hay quesos de los llamados "frescos" que no son madurados y que se consumen solamente salados o sazonados con especias.

En el mundo existen aproximadamente 1 000 variedades que se pueden agrupar de manera general en 18 tipos, ya que comparten varios pasos durante su elaboración. Las diferencias que hay en relación con su textura, aroma, sabor, etc., se deben fundamentalmente a variaciones en el método de fabricación. Destacan por su importancia los siguientes factores: *a)* tipo de leche (vaca, oveja, cabra, búfala, etc.); *b)* calidad de la leche (pasteurizada, cruda, pasteurizada "en frío", etcétera); *c)* relación de la concentración grasa: proteína; *d)* tipo de microorganismos y enzimas añadidos; *e)* velocidad e intensidad del desarrollo de la acidez; *f)* uso y concentración de la renina; *g)* grado y forma de deshidratación del coágulo; *h)* cantidad y forma de adición de la sal; *i)* forma y tamaño del queso; *j)* condiciones de maduración (temperatura, humedad, etc.); *k)* tratamientos superficiales del queso (encerado); *l)* perforaciones en el queso para permitir la entrada de aire, y *m)* adición de enzimas o microorganismos para efectuar la maduración.

Sería imposible tratar a fondo el tema en este capítulo; sin embargo, sólo a manera de ejemplo, a continuación se mencionan los aspectos más relevantes de un procedimiento simple para la fabricación de quesos madurados.

Considerando que se parte de una leche pasteurizada y homogeneizada, el primer paso es su acondicionamiento a 35 °C en la tina para que el inóculo empleado crezca favorablemente. Los microorganismos utilizados varían según sea el tipo de queso, pero entre los más comunes destacan *Streptococcus lactis*, *S. cremoris*, *Lactobacillus lactis* y *L. bulgaricus*,

que se añaden en una concentración de 1% y se deja que actúen durante 30-40 minutos; en este tiempo, transforman la lactosa en ácido láctico, lo que aumenta la acidez de la leche en 0.01 a 0.02% y reducen el pH a 5.5.

En estas condiciones se añade la renina (150-200 ml por cada 1 000 litros de leche), o bien, otro cuajo que puede ser de origen microbiano (véase el capítulo 5), cuya actividad enzimática durante 30 minutos provoca la coagulación de la leche mediante un fenómeno que se efectúa en dos pasos: a) hidrólisis de la caseína  $\kappa$  en paracaseína  $\kappa$  y el macropéptido, que trae consigo la pérdida del sistema de estabilización de las caseínas, y b) formación del coágulo, que se favorece por la presencia de los iones calcio propios de la leche.<sup>9</sup>

Cabe indicar que la leche en su estado natural puede estar contaminada con diversos microorganismos, como *Pseudomonas*, productores de proteasas termorresistentes,<sup>44</sup> capaces de modificar la acción enzimática del cuajo.<sup>17</sup>

La medición de la firmeza óptima del coágulo para el siguiente paso es de mucha importancia y normalmente se lleva a cabo subjetivamente, de acuerdo con la experiencia del técnico; sin embargo, se han desarrollado algunos métodos objetivos basados en la determinación de sus propiedades reológicas, espectroscópicas, ultrasónicas, térmicas y otras.<sup>15</sup>

El coágulo así elaborado se debe deshidratar para concentrar los sólidos, lo cual se logra cortándolo longitudinal y transversalmente con liras metálicas, para que se produzcan cubos de tamaño variable, de acuerdo con el queso deseado. Cuanto más pequeños sean estos cubos mayor será el desuerado, lo cual es deseable para los quesos con bajo contenido de humedad. La agitación lenta y el calentamiento aceleran el proceso, ya que además se favorece una generación extra de ácido láctico que ocasiona que las micelas se unan más estrechamente para integrar una estructura tridimensional continua de caseínas en la que quedan atrapadas las gotas o partículas de grasa y algo de suero.

El suero se elimina al abrir la válvula correspondiente de la tina y se recupera para utilizarlo como más adelante se detalla. La caseína precipitada tiene una consistencia muy elástica, similar a la del hule, no tiene ni sabor ni aroma y está muy lejos de parecer un buen queso; a este sólido se le añade sal (de 1.5 a 1.8%), que contribuye al sabor y a detener la producción de ácido láctico; posteriormente se coloca en moldes que se someten a una presión para continuar con el desuerado hasta llegar a la humedad final deseada.

Si el queso va a ser madurado, se coloca en un cuarto con una humedad relativa (80-90%) y una temperatura (7-15 °C) controladas que propicien las condiciones ideales para que los microorganismos y las enzimas lleven a cabo una complicada red de reacciones químicas: las proteínas se degradan, al igual que los hidratos de carbono y los lípidos, en una secuencia de transformaciones interrelacionadas, mediante las cuales se produce la textura, el aroma, el sabor, etc., como ya se indicó en el capítulo 8.

### 12.5.2.1 Suero de la leche

En la elaboración del queso se producen aproximadamente 9 kg de suero por cada kilogramo de queso, partiendo de 10 litros de leche; básicamente existen dos tipos de suero que se diferencian por su pH: el llamado suero dulce, que proviene de la mayoría de los quesos madurados, y el suero ácido, subproducto de la fabricación del queso *cottage*. Sus diferencias en composición se muestran en el cuadro 12.12; los lactatos y los fosfatos que contienen actúan como amortiguador de pH<sup>14</sup> y el equilibrio ácido-base influye en muchas de sus propiedades, como son la estabilidad y la precipitación térmica, y en la operación de muchos de los procesos empleados, como la ultrafiltración y la desmineralización.

El suero tiene una proporción baja de proteínas, pero éstas poseen una calidad

nutritiva superior a la de las caseínas que conforman el queso. Se han desarrollado muchas técnicas encaminadas al aprovechamiento de este subproducto; una de las más sencillas de tipo casero, es calentarlo para precipitar las proteínas y después eliminar el agua mediante prensado, en muchas poblaciones de México se consume directamente después de salarlo, y se conoce como requesón.

En nivel industrial, el suero se ha usado principalmente en forma deshidratada (secado por aspersión), para elaborar un gran número de alimentos. También se pueden eliminar

CUADRO 12.12 *Composición de los sueros del queso*

	Dulce (%)	Ácido (%)
Sólidos totales	6.5	5.2
Lactosa	4.9	4.3
Proteína	0.8	0.6
Nitrógeno no proteínico (% del total)	22.0	27.0
Ácido láctico	0.15	0.75
Cenizas	0.56	0.46
pH	6.2	4.6

sales y lactosa mediante el proceso de ultrafiltración, con lo cual se obtiene un producto con un contenido de proteínas hasta de 75%. Para evitar su deterioro microbiológico, se ha sugerido concentrarlo por evaporación, y adicionarle sorbato de potasio como conservador.<sup>18</sup> Cada método de procesamiento tiene una influencia en los distintos constituyentes del suero; las condiciones empleadas de temperatura, pH, etc., influyen decididamente en sus propiedades funcionales y consecuentemente en la aplicación que se le da.<sup>29</sup> Para mayor información sobre las características de este subproducto, así como todas las posibilidades de uso, se sugiere revisar los trabajos publicados por el Instituto de Productos del Suero.<sup>13,17</sup>

A diferencia de la leche de vaca, la de mujer casi no contiene  $\beta$ -lactoglobulina, pero es abundante en  $\alpha$ -lactalbúmina y lactoferrina; se considera que muchos niños alimentados con leche de vaca desarrollan alergias, precisamente por el consumo de esta globulina.<sup>49</sup> Por esta razón, se ha sugerido eliminar esta fracción proteínica del suero mediante una precipitación selectiva,<sup>20</sup> para después mezclarla con algo de caseína, aceite de soya, minerales, vitaminas y lisozima, para hacer un sustituto de la leche materna.<sup>23,12</sup>

### 12.5.3 OTROS PRODUCTOS LÁCTEOS

Como se observa en la figura 12.10, a partir de la leche se elabora un gran número de derivados. Además de los ya mencionados en esta sección, también son de mucha importancia las leches concentradas, tales como la evaporada (o condensada no azucarada) y la condensada, cuyas respectivas composiciones químicas se muestran en el cuadro 12.13; la primera es el resultado de la evaporación de agua hasta llegar a aproximadamente 26% de sólidos, por lo que sus hidratos de carbono corresponden casi todos a los de la lactosa; por su parte, en la fabricación de la condensada, se añade 42-43% de sacarosa a la leche y la mezcla se somete a una evaporación hasta alcanzar aproximadamente 73% de sólidos.

La leche deshidratada se obtiene generalmente mediante el secado por aspersión, que implica primero un proceso de concentración por evaporación, previo a la deshidratación; en el mercado existe tanto la leche entera como la descremada, cuyas composiciones se indican en el cuadro 12.13.

Además de los quesos, existen muchos productos lácteos fermentados, tales como yogurt, leche búlgara, kefir, etc., que se elaboran con microorganismos lácticos, como *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus bulgaricus* y *L. lactis*. La leche se inocula con las bacterias correspondientes, lo que hace que la lactosa se transforme en ácido láctico y que paralelamente se generen compuestos de peso molecular bajo, responsables del aroma,

CUADRO 12.13 Composición de los productos lácteos concentrados (%)

	Agua	Proteínas	Grasa	Hidratos de carbono	Cenizas
Leche evaporada	73.8	7.0	7.9	9.7	1.6
Leche condensada	27.1	8.1	8.7	54.3	1.8
Leche en polvo	3.0	24.6	26.5	38.8	7.1
Leche en polvo descremada	3.0	35.8	1.0	52.3	7.9

Son muchas las variables que afectan las propiedades de estos derivados, tales como el calentamiento al que se somete la leche, el contenido proteínico, la homogeneización, la acidez alcanzada en la fermentación, el tipo de cultivo y la presencia de estabilizadores.<sup>31</sup>

— La pasteurización mejora la consistencia del yogurt, pero un calentamiento excesivo, como la ultrapasteurización, surte un efecto negativo.<sup>32</sup>

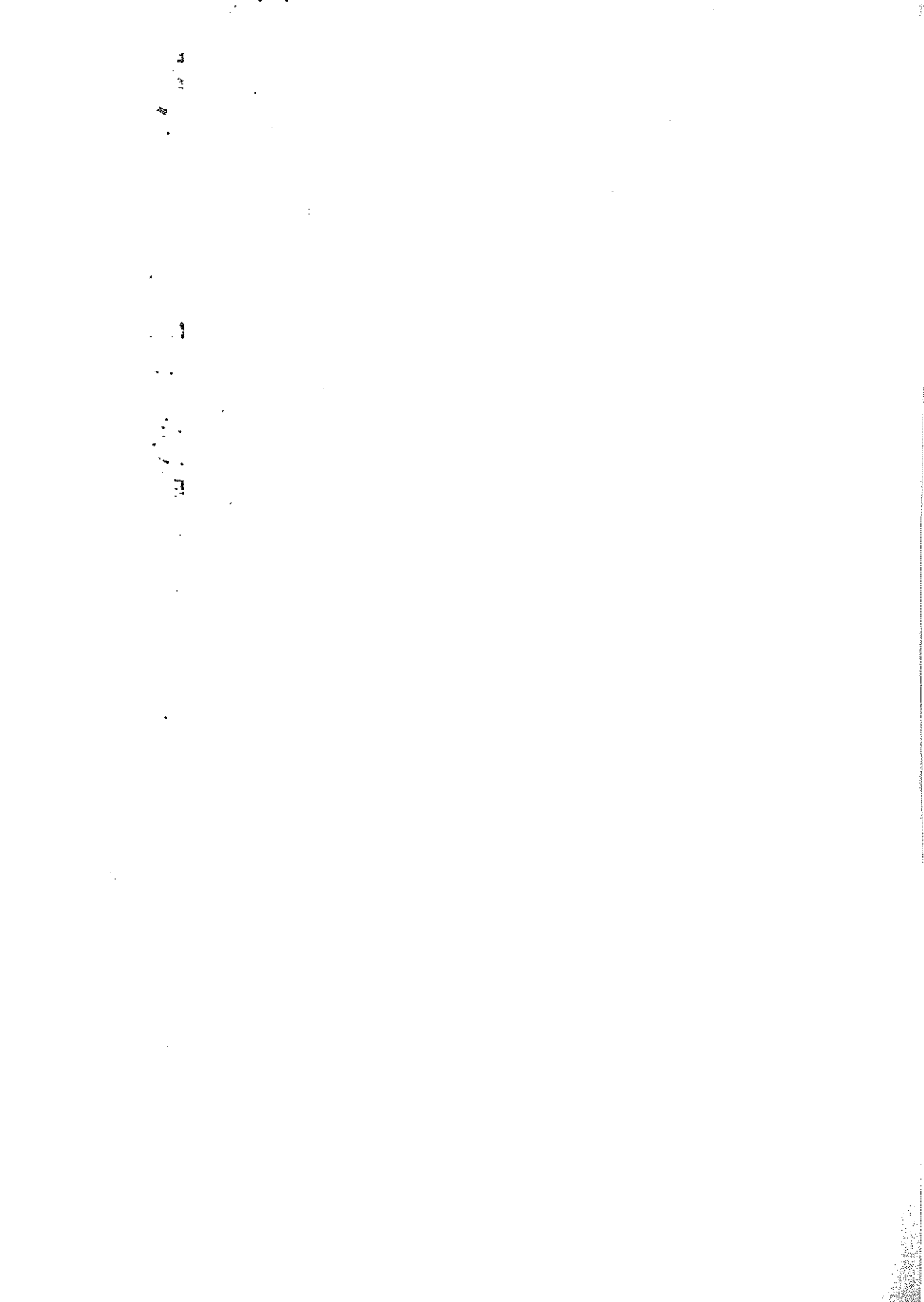
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alais, C. 1971. *Ciencia de la leche*. Cia. Editorial Continental, México, D.F.
2. Al-Mashikh, S.A. y Nakai, S. 1987. "Reduction of beta-lactoglobulin content of cheese whey by polyphosphate precipitation", *J. Food Sci.*, 52: 1237.
3. Awadhwal, N.K. y Singh, C.P. 1985. "A rheological model for milk products", *J. Food Sci.*, 50: 1611.
4. Badui, S. 1976. "Principles of cheese manufacturing and ripening", *Apuntes*. The Ohio State University, Columbus, Ohio.
5. Bezkorovainy, A. y Topouzian, N. 1981. "*Bifidobacterium bifidus* var. pennsylvanicus growth promotion activity of human milk casein and its derivatives", *Int. J. Biochem.*, 13: 585.
6. Bigelow, C.C. 1967. "On the average hidrophobicity of proteins and the relation between it and protein structure", *J. Theoret. Biol.*, 16: 187.
7. Brunner, J.R. 1981. "Cow milk proteins: Twenty-five years of progress", *J. Dairy Sci.*, 64: 1038.
8. Bushill, J.H. y Wright, W.B. 1964. "Some physical methods of assessing the effects of processing on the structure and properties of milk", *J. Soc. Dairy Technol.*, 17: 3.
9. Dalgleish, D.G., Brinkhuis, J. y Payens, T.A.J. 1981. "The coagulation of differently sized casein micelles by rennet", *European J. Biochem.*, 119: 257.
10. Fox, K.K., Holsinger, V.H., Caha, J. y Pallansch, M.J. 1960. "Formation of a fat protein complex in milk by homogenization", *J. Dairy Sci.*, 43: 1396.
11. Garnier, J. y Ribadeau-Dumas, B. 1970. "Structure of casein micelle. A proposed model", *J. Dairy Res.*, 37: 493.

12. Harper, J.W. 1976. "Processing induced changes", en *Dairy Technology and Engineering*, Ed. J.W. Harper y C.H. Hall, The Avi Publishing, Westport, Conn.
13. Hayakawa, S. y Nakai, S. 1985. "Relationships of hydrophobicity and net charge to the solubility of milk and soy proteins", *J. Food Sci.*, 50: 486.
14. Hill, A.R., Irvine, D.M. y Bullock, D.H. 1985. "Buffer capacity of cheese wheys", *J. Food Sci.*, 50: 733.
15. Horri, T. 1985. "Objective measurements of the process of curd formation during rennet treatment of milks by the hot wire method", *J. Food Sci.*, 50: 911.
16. Jack, E.L. y Smith, L.M. 1965. "Chemistry of milk fat: A review", *J. Dairy Sci.*, 39: 1.
17. Jackman, D.M., Patel, T.R. y Haard, N.F. 1985. "Effect of heat-stable proteases on the kinetic parameters of milk clotting by chymosin", *J. Food Sci.*, 50: 602.
18. Kanterewicz, R.J., Chirife, J. y De Lagarde, E.A. 1985. "Preservation of concentrated cheese whey by combined factors", *J. Food Sci.*, 50: 1629.
19. King, N. 1965. "The physical structure of dried milk", *Dairy Sci. Abstr.*, 27: 3.
20. Kuwata, T., Phan, A.M., Ma, C.Y. y Nakai, S. 1985. "Elimination of  $\beta$ -lactoglobulin from whey to simulate human milk protein", *J. Food Sci.*, 50: 605.
21. Larson, B.L. 1979. "Biosynthesis and secretion of milk proteins: A review", *J. Dairy Res.*, 46: 161.
22. Lee, V.A. y Lorenz, K. 1979. "The nutritional and physiological impact of milk in human nutrition", *CRC Critical Rev. Food Sci. Nutrition.*, 41.
23. Mathur, B.N. y Shahani, K.M. 1979. "Use of total whey constituents for human food", *J. Dairy Sci.*, 62: 1.
24. McKenzie, H.A. 1967. "Milk proteins", *Adv. Protein Chem.*, 22: 55.
25. Mercier, J.C., Ribadeau-Dumas, B. y Grosclaude, F. 1973. "Amino-acid composition and sequence of bovine  $\kappa$ -casein", *Neth. Milk Dairy J.*, 27: 313.
26. Morr, C.V. 1967. "Effect of oxalate and urea upon ultracentrifugation properties of raw and skim milk casein micelles", *J. Dairy Sci.*, 50: 1744.
27. Morr, C.V. y Josephson, R.V. 1968. "Effect of calcium, *N*-ethylmaleimide and casein upon heat-induced whey protein aggregation", *J. Dairy Sci.*, 51: 1349.
28. Morr, C.V. 1974. "Chemistry of milk proteins in food processing", *J. Dairy Sci.*, 58: 977.
29. Morr, C.V. 1985. "Composition, physicochemical and functional properties of reference whey protein concentrates", *J. Food Sci.*, 50: 1406.
30. Nickerson, T.A. 1961. "Interrelationships of milk constituents", *J. Dairy Sci.*, 44: 1025.
31. Nielson, V. 1975. "Factors which control the body and texture of commercial yoghurts", *Am. Dairy Rev.*, 37(11): 36.
32. Parnell-Clunies, E.M., Kakuda, Y. y Deman, J.M. 1986. "Influence of heat treatment of milk on the flow properties of yoghurt", *J. Food Sci.*, 51: 1459.
33. *Proceedings Whey Utilization Conference*. 1970. Whey Products Institute, College Park, Maryland.
34. *Proceedings Whey Products Conference*. 1972. Whey Products Institute, Chicago, Ill.
35. *Proceedings Whey Products Conference*. 1974. Whey Products Institute, Chicago, Ill.
36. *Proceedings Whey Products Conference*. 1976. Whey Products Institute, Atlantic City, N.J.
37. *Proceedings Whey Products Conference*. 1984. Whey Products Institute, Chicago, Ill.
38. Ribadeau Dumas, B., Mercier, J.C. y Grosclaude, F. 1973. "Amino-acid composition and sequence of bovine  $\alpha_{s1}$  and  $\beta$ -caseins", *Neth. Milk Dairy J.*, 27: 304.
39. Rose, D. 1963. "Heat stability of bovine milk: A review", *Dairy Sci. Abstr.*, 25(2): 45.
40. Rose, D. 1969. "A proposed model of micelle structure in bovine milk", *Dairy Sci. Abstr.*, 3(4): 171.
41. Schmidt, D.G. 1980. "Colloidal aspects of casein", *Neth. Milk Dairy J.*, 34: 42.
42. Shahani, K.M. 1979. "Humanized milks", *J. Dairy Sci. Technol.*, 14: 2.
43. Slatery, C.W. 1976. "Review: Casein micelle structure; an examination of models", *J. Dairy Sci.*, 59: 1547.
44. Stepaniak, L., Fox, P.F. y Daly, C. 1982. "Influence to the growth of *Pseudomonas fluorescens* AFT 36 on some technologically important characteristics of milk", *Irish J. Food Sci. Technol.*, 6: 135.

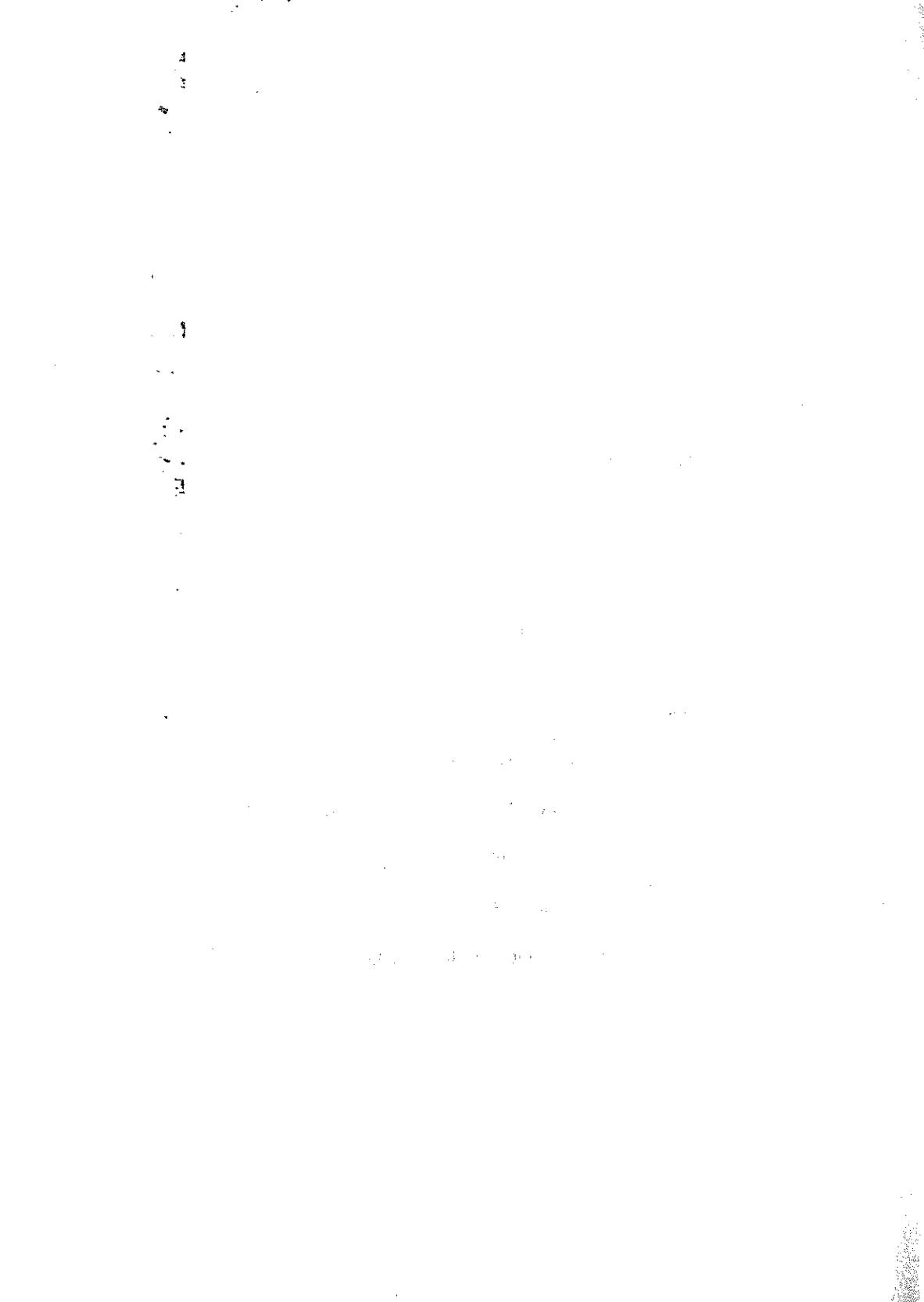


45. Swaisgood, H.E. 1973. "The caseins", *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, 3: 375.
46. Swaisgood, H.E. 1982. "Chemistry of milk protein", en *Developments in Dairy Chemistry. I. Proteins*, Ed. P.F. Fox, Applied Science Publishers, Londres.
47. Thompson, M.P. y Farrell, H.M. 1973. "The casein micelle — The forces contributing to its integrity", *Neth. Milk Dairy J.*, 27: 220.
48. Waugh, D.F. y Noble, R.W. 1965. "Casein micelles. Formation and structure II", *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 2246.
49. Wharton, B. 1981. "Immunological implications of alternatives to mother's milk", en *The Immunology of Infant Feeding*, Ed. A.W. Wilkinson, Plenum Press, Nueva York.
50. Whitney, R., Brunner, J.R., Ebner, K.E., Farrell, H.M., Josephson, R.V., Morr, C.V. y Swaisgood, H.E. 1976. "Nomenclature of the proteins of cow's milk: Fourth revision", *J. Dairy Sci.*, 59(5): 795.
51. Zittle, C.A. y Custer, J.H. 1963. "Purification and some of the properties of  $\alpha_s$ -casein and  $\kappa$ -casein", *J. Dairy Sci.*, 46: 1183.



## 13 SOYA

- 13.1 INTRODUCCIÓN, 617
  - 13.2 PROTEÍNAS DE LA SOYA, 618
  - 13.3 FORMAS COMERCIALES DE LA SOYA, 621
    - 13.3.1 *Harinas*, 621
    - 13.3.2 *Concentrados*, 624
    - 13.3.3 *Aislados*, 626
  - 13.4 PROPIEDADES FUNCIONALES, 628
  - 13.5 FACTORES ANTIFISIOLÓGICOS DE LA SOYA, 631
    - 13.5.1 *Inhibidores de proteasas*, 631
    - 13.5.2 *Hemaglutininas*, 632
    - 13.5.3 *Otros factores antifisiológicos*, 633
  - 13.6 MODIFICACIONES QUÍMICAS DE LAS PROTEÍNAS DE LA SOYA, 634
    - 13.6.1 *Tratamiento alcalinos*, 635
    - 13.6.2 *Acilación*, 635
    - 13.6.3 *Oxidación y reducción*, 635
- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 635



## 13 SOYA

### 13.1 INTRODUCCIÓN

La soya (*Glycine max*) pertenece a las leguminosas y por su elevado contenido de aceite se incluye, junto con el cártamo, el algodón, el girasol, la aceituna y el cacahuete, en las oleaginosas. En muchos países occidentales, esta semilla se utiliza para la extracción de aceite y el residuo o pasta, rico en proteína, se emplea para la alimentación animal; por otra parte, en el Oriente, la soya es fundamental en la dieta de un gran sector de la población. Debido a sus propiedades nutritivas, principalmente por su proteína, en los últimos años ha habido un gran desarrollo científico y tecnológico para su aprovechamiento integral. La producción de proteínas de soya representa una alternativa muy importante para la gran deficiencia que existe de las proteínas convencionales, como las de la leche y la carne.<sup>9</sup>

Como sucede con la mayoría de los alimentos provenientes del campo, su composición química depende de muchos factores, tales como el tipo de suelo, la irrigación, la fertilización, la temperatura ambiental, etc.; se conocen algunas variedades cuyo contenido de proteína es mayor pero a expensas de la grasa y de los hidratos de carbono, así como del rendimiento por hectárea. En el cuadro 13.1 se muestra la composición promedio de esta leguminosa.

En forma general, la soya está anatómicamente constituida por tres fracciones principales: la cascarilla, que representa 8% del peso total de la semilla, el hipocotilo (2%) y el cotiledón (90%); en este último, se localiza el aceite en unos pequeños compartimientos, llamados esferosomas, de 0.2 a 0.3  $\mu$  y que a su vez están dispersos entre los cuerpos proteínicos (denominados aleuronas) de mayor tamaño (2 a 20  $\mu$ ) integrados por aproxi-

CUADRO 13.1 *Composición de la soya y de sus partes (%)*

	Proteína (N $\times$ 6.25)	Grasa	Hidratos de carbono	Cenizas	Constituyente de la semilla
Soya total	40	21	34	4.9	—
Cotiledón	43	23	29	5.0	90
Cascarilla	9	1	86	4.4	8
Hipocotilo	41	11	43	4.3	2

madamente 98% de proteínas y algo de lípidos y de ácido fítico.<sup>40</sup> Por esta razón, en las aleuronas se encuentra casi toda la proteína,<sup>36</sup> cuya función básica es que constituye una fuente de reserva que le sirve a la planta en la germinación y el crecimiento. Debido a la gran importancia que estos polipéptidos representan, se estudian con detalle más adelante.

La fracción lipídica está integrada por triacilglicéridos que contienen 14% de ácidos grasos saturados, 22% de ácido oleico, 55% de ácido linoleico y 8% de ácido linolénico, con un punto de solidificación aproximado de -16 °C y un índice de yodo de 130. También se encuentran fosfolípidos, esteroides y tocoferoles; cabe indicar que de la refinación del aceite se obtiene la lecitina, ampliamente utilizada por sus propiedades funcionales (véase el capítulo 4). La acumulación de lípidos en las oleaginosas va acompañada de un decremento de los hidratos de carbono, lo que significa que es muy probable que éstos sean los precursores en la síntesis de grasas.

Por su parte, los hidratos de carbono están compuestos por: *a*) polisacáridos insolubles en agua y en etanol, tales como arabinogalactanas, arabinanas, xilanas, galactomananas, celulosa y un polímero ácido muy parecido a las sustancias pécticas que representa aproximadamente 50% de los hidratos de carbono totales; *b*) oligosacáridos hidrosolubles, tales como verbascosa (en muy baja concentración), estaquiosa (3.8%), rafinosa (1.1%) y sacarosa (4.5%), que son los responsables de la flatulencia que provoca el consumo de oleaginosas (véase el capítulo 2), y *c*) monosacáridos en menor cantidad, principalmente glucosa y arabinosa.

Al igual que sucede con otros tejidos vegetales, la soya contiene en su estado natural diversos factores antifisiológicos, como son los inhibidores de tripsina, que se estudian por separado.

Los ácidos nucleicos se encuentran en muy baja concentración y cuando la determinación de proteína se hace con el método de Kjeldahl se incluyen como nitrógeno total.

## 13.2 PROTEÍNAS DE LA SOYA

A diferencia de los cereales (maíz, trigo, etc.) que son abundantes en glutelinas y prolaminas, las proteínas de la soya y de otras oleaginosas son una mezcla heterogénea de globulinas (60-75% del total) y de albúminas con pesos moleculares muy variados, solubles en soluciones salinas y en agua; precipitan en su punto isoeléctrico, generalmente en el intervalo de 4.2 a 4.8; su aminograma difiere del de los cereales en que las cantidades de metionina, ácido glutámico, arginina, leucina, isoleucina y valina son menores pero en cambio es más rico en lisina.

En general, la proteína de soya presenta una deficiencia de aminoácidos azufrados que se acentúa más en los aislados proteínicos, ya que la concentración de metionina y cistina se reduce durante el proceso de manufactura de estos productos; el porcentaje de lisina es elevado lo que hace que la soya sea muy adecuada para complementar las proteínas de los cereales; su patrón de aminoácidos es, en ciertos aspectos, comparable al de la FAO (véase el cuadro 13.2).

Estos polímeros se caracterizan por tener una estructura cuaternaria muy compleja que se disocia en subunidades cuando se tratan con ácidos, álcalis y otros agentes químicos. Su fraccionamiento no se puede llevar a cabo tan fácilmente como en el caso de la leche; sin embargo, se separan y clasifican de acuerdo con su coeficiente de sedimentación en la ultracentrífuga, medido en unidades Svedberg, y así se tienen las fracciones 2S, 7S, 11S y 15S; a su vez, cada una de ellas puede estar constituida por un grupo de polipéptidos con un peso molecular y un punto isoeléctrico determinados y representan un determinado porcentaje del total de proteínas (véase el cuadro 13.3).

CUADRO 13.2 *Aminoácidos en proteínas comerciales*<sup>23</sup>  
(gramos de aminoácidos por 16 g de nitrógeno)

Aminoácido	Harina desgrasada	Concentrados	Aislados	Patrón de la FAO
Isoleucina	4.6	4.9	4.8	4.2
Leucina	7.7	8.0	7.8	4.8
Lisina	6.2	6.2	6.0	4.2
Metionina	1.3	1.3	1.0	2.2
Cistina	1.2	1.6	1.0	2.0
Fenilalanina	5.3	5.3	5.5	2.8
Treonina	4.2	4.3	3.7	2.8
Triptofano	1.4	1.4	1.3	1.4
Valina	4.9	5.0	4.8	4.2

La fracción 2S está compuesta por polímeros de peso molecular bajo, solubles en su punto isoelectrico y contiene los inhibidores de tripsina de Bowman-Birk y de Kunitz.

La 7S está básicamente integrada por cuatro proteínas, dos de las cuales son enzimas ( $\beta$ -amilasa y lipoxigenasa) y otra es el factor hemaglutinina que tiene estructura de glucoproteína y contiene 4.5% de manosa y 1% de glucosamina. La globulina 7S es la más abundante en esta fracción, es baja en metionina, contiene hidratos de carbono y presenta nueve grupos amino terminales: dos serinas, ácidos aspártico y glutámico, alanina, glicina, valina, leucina y tirosina; esto puede indicar que su estructura cuaternaria consta de nueve cadenas polipeptídicas que integran un complejo altamente organizado.<sup>18</sup> A pH de 7.6 y una fuerza iónica de 0.5, esta fracción tiene un peso molecular de 186 000 a 210 000 daltones mientras que a una fuerza iónica de 0.1, la proteína se dimeriza y alcanza un pm de 37 000.

En la fracción 11S sólo se ha encontrado un tipo de proteína llamada globulina 11S o

CUADRO 13.3 *Características de las proteínas de la soya*

Fracción	Total (%)	pI	Peso molecular (daltones)
2S	22		
Inhibidores de tripsina		4.5	8 000, 21 500
Citocromo c			12 000
Globulina 2.3S			18 200
Globulina 2.8S			32 000
Alantoinasa			50 000
7S	37		
Hemaglutinina		6.1	110 000
Lipoxigenasa		5.4	108 000
$\beta$ -Amilasa		5.8	61 700
Globulina 7S			(186-210) $\times 10^3$
11S	31		
Globulina 11S		4.8	350 000
15S	11	4.8	600 000

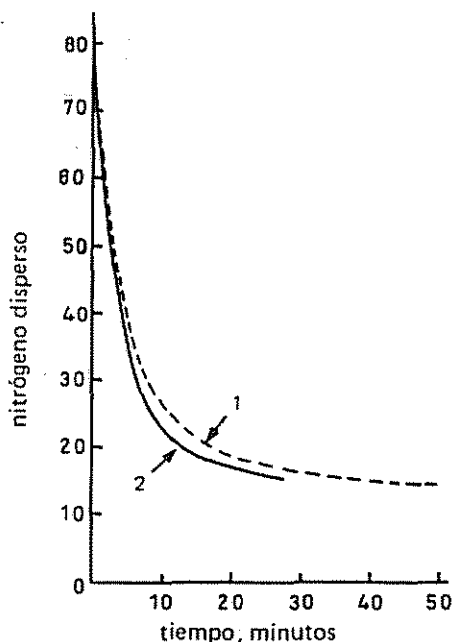


Figura 13.1 Efecto del vapor en la dispersabilidad de las proteínas de la soya (1) desgrasada, (2) sin desgrasar.<sup>38</sup>

glicinina, de alto peso molecular y que de manera individual es el polipéptido más abundante en la soya puesto que representa 31% del total (véase el cuadro 13.3). Al ponerse en una solución a pH 7.6 y una fuerza iónica de 0.5 se demuestra su estructura cuaternaria compleja integrada por 12 grupos amino terminales: ocho glicinas, dos fenilalaninas y dos leucinas o dos isoleucinas.<sup>5</sup> Parece ser que es un "dímero" de dos "monómeros" iguales, los que a su vez están constituidos por seis subunidades o verdaderos monómeros cada uno; de éstos, algunos tienen puntos isoeléctricos en el lado ácido y otros en el alcalino. Los pesos moleculares de las subunidades son de 37 200 y 22 300 para las ácidas y las básicas, respectivamente.

Por su parte, la 15S no se ha estudiado tanto como las anteriores, pero se supone que puede ser un polímero de la 11S; es la fracción de mayor peso molecular.

Las proteínas de la soya tienen la capacidad de formar geles a través de varios mecanismos que implican un ciclo de calentamiento-enfriamiento.<sup>10,16,42</sup> Se ha demostrado que el calentamiento causa una ruptura irreversible de la estructura cuaternaria de la globulina 11S y una subsecuente disociación en subunidades; parece ser que en esta transformación existe un estado intermedio transitorio en forma de un agregado soluble que posteriormente se convierte en gel.<sup>26</sup>

Los geles basan su estructura en el fenómeno de asociación-disociación de las proteínas, lo que a su vez está determinado por diversos factores, como son la temperatura, la fuerza iónica<sup>14,19</sup> y el tipo de sal.<sup>12,13</sup>

Las fuerzas que hacen posible la formación de geles son diversas y algunas influyen más en una cierta fracción proteínica; la 11S y la 7S interaccionan cuando se calientan y ayudan a producir este estado de dispersión;<sup>2</sup> sin embargo, en forma individual, la 7S



CUADRO 13.4 Composición de las diferentes formas de soya

	Harinas		Concentrados			
	Sin desgrasar	Desgrasada	Alcohol	Ácido	Calor húmedo	Aislados
Proteína	41.5	53.0	66.0	67.0	70.0	93.0
Grasa	21.0	1.0	0.3	0.4	1.2	0.0
Humedad	5.0	5.0	6.7	5.2	3.1	4.7
Fibra cruda	2.1	2.9	3.5	3.4	4.5	0.2
Ceniza	5.2	6.0	5.6	4.8	3.8	3.8
ISN <sup>a</sup>	—	—	5.0	7.0	3.0	85.0

a. ISN = Índice de solubilidad de nitrógeno.

establece geles por medio de puentes de hidrógeno, mientras que los provenientes de la HS lo hacen gracias a la creación de interacciones electrostáticas y de enlaces disulfuro.<sup>37</sup> Además de estas uniones, cuando se elaboran geles con el conjunto total de proteínas de la soya, también influyen las fuerzas hidrófobas.<sup>34</sup>

Debido a su compleja estructura, estas fracciones proteínicas son muy sensibles a muchos agentes desnaturalizantes, como los pH extremos, las temperaturas altas, las concentraciones elevadas de disolventes y de sales, etc. De todos estos, el efecto del calor es el más importante ya que los tratamientos térmicos son las operaciones unitarias que más se emplean en la manufactura de los alimentos. La consecuencia de esto es en una primera instancia la reducción de la solubilidad de las proteínas (Fig. 13.1), lo que puede llegar a inducir la gelificación. Se ha visto que calentando dispersiones de proteínas de soya a una concentración de 7% aproximadamente, se pueden producir geles rápidamente.

### 13.3 FORMAS COMERCIALES DE LA SOYA

A partir de esta oleaginosa se han elaborado diversos productos comerciales clasificados de acuerdo con su contenido de proteínas; las que contienen menos son las harinas (desgrasadas o enteras); le siguen los concentrados y finalmente, los aislados (véase el cuadro 13.4). Para fabricarlos es preciso romper el arreglo interno ordenado de las células del cotiledón para separar los diferentes constituyentes adecuadamente; cada uno de estos derivados tiene ciertas características y propiedades funcionales que pueden aprovecharse en la producción de otros alimentos más complejos y elaborados.

#### 13.3.1 HARINAS

Las harinas son las formas menos refinadas de la soya; se pueden fabricar con toda su grasa o desgrasadas, ya sea como hojuelas, gránulos o polvo; contienen de 40 a 50% de proteínas y durante su manufactura se deben someter a un calentamiento con vapor para inactivar la lipoxigenasa, los inhibidores de tripsina y otros factores antifisiológicos.<sup>28</sup> Después de esto, el producto resultante tiene un mejor valor nutritivo, que se observa en que aumenta la relación de eficiencia proteínica; este paso requiere utilizar calor húmedo (vapor) por ser más efectivo que el calor seco (Fig. 13.2).

Un método comercial de elaboración de harinas sin desgrasar consiste en hacer pasar la soya a una velocidad constante a través de un cocedor a vapor que trabaja a presión;

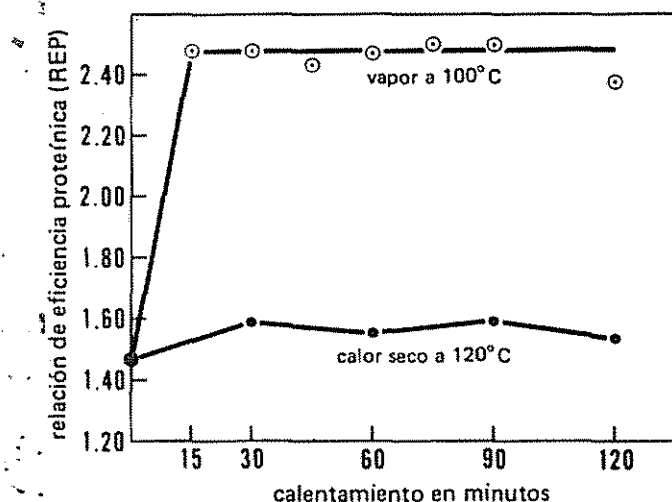


Figura 13.2 Efecto de los tratamientos térmicos en el valor nutritivo de la soya.<sup>30</sup>

durante este proceso se elimina la cascarilla, que está compuesta básicamente de polisacáridos, y el grano descascarado se muele a una finura de malla 100 o mayor. Su composición química es prácticamente la misma que la del cotiledón ya que son mínimos los cambios que sufre el grano; la eficiencia del descascarado se mide por la cantidad de fibra cruda residual.

En su producción es preciso controlar los tratamientos térmicos, ya que la proteína es muy sensible y se puede desnaturar fuertemente con el vapor; para determinar la intensidad del calentamiento se emplean los índices de solubilidad de nitrógeno (ISN) y el de dispersabilidad de proteína (IDP). Por definición, el ISN es el porcentaje del nitrógeno total que es soluble en agua en determinadas condiciones de extracción, mientras que el IDP es el porcentaje de la proteína total que es dispersable en agua; la figura 13.3 muestra la relación que existe entre estos dos índices. Ambos métodos miden el grado de desnaturación de la proteína y están basados en principios un tanto empíricos, por lo que existen muchos factores que influyen en su determinación: pH, temperatura, tamaño de partícula, tipo de mezclador, tiempo y velocidad de mezclado, etc. El cuadro 13.5 muestra los valores del ISN de la soya sujeta a diferentes tratamientos, y permite observar que el valor nutritivo mejora a medida que se incrementa la intensidad del calentamiento, pero al mismo tiempo se reduce la solubilidad de la proteína.

Existen varios métodos para producir harinas con diferentes valores de IDP, y por lo tanto con una gran diversidad en sus propiedades funcionales.<sup>3,25</sup>

Además de los anteriores, también existe el método de la prueba de la ureasa; ésta es una enzima muy abundante en la soya cruda que produce amoníaco a partir de la urea y se desnaturiza con el calentamiento, lo que trae consigo la pérdida de su actividad. El método estándar de análisis se basa en los cambios de pH que resultan de la formación de amoníaco cuando la harina se incuba con una solución de urea.

Los lípidos de las harinas sin desgrasar contribuyen al valor nutritivo; sin embargo, éstos contienen un alto porcentaje de ácidos grasos indispensables poliinsaturados, aproximadamente 50% de ácido linoleico y 9% de linolénico (véanse los cuadros 4.4 y 13.6)

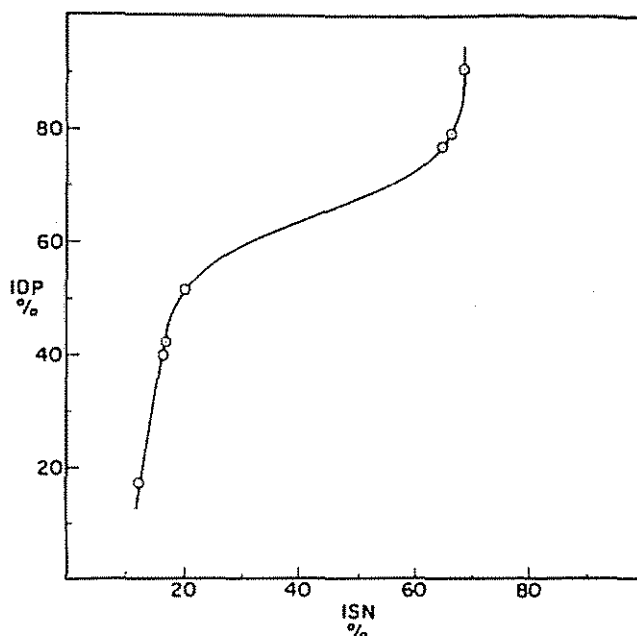


Figura 13.3 Relación entre el índice de solubilidad de nitrógeno y el de dispersabilidad de proteína.<sup>11</sup>

propensos a reacciones de oxidación que traen consigo pérdidas en las calidades sensorial y nutricional. Hay procesos industriales de molido que no dañan los esferosomas donde se encuentra el aceite y por tanto se reducen considerablemente las reacciones de oxidación; además, la lecitina y los tocoferoles que contiene funcionan como antioxidantes naturales y ayudan parcialmente a estabilizar el aceite y a evitar estos cambios.

Las harinas desgrasadas son las más comunes en el mercado ya que la extracción del aceite resulta económicamente ventajosa, lo que da origen a una industria muy importante. La soya se descascara, se muele y se procede a la extracción con disolventes como hexano; las partículas desgrasadas se pasan por un desolventizador para recuperar el disolvente, y por un cocedor a vapor para eliminar los factores antifisiológicos.

Existe otro sistema, muy poco empleado, para la extracción del aceite que se basa en métodos mecánicos de compresión; primero se fragmenta la soya limpia, y después se seca

CUADRO 13.5 Valor nutritivo e ISN de la soya sujeta a diferentes tratamientos térmicos

Tratamiento térmico	Eficiencia proteínica relativa <sup>a</sup> (%)	ISN
Insignificante	40-50	85-90
Ligero	50-60	40-60
Moderado	75-80	20-40
Tostado	85-90	10-20

a. La leche deshidratada descremada representa 100% de eficiencia.

CUADRO 13.6 *Composición aproximada de los ácidos grasos del aceite de soya y de la mantequilla (%)*

<i>Ácidos grasos</i>	<i>Soya</i>	<i>Mantequilla</i>
Saturados	18	61
Monoinsaturados	23	36
Poliinsaturados	59	3

con una corriente de aire caliente y se prensa; con esto se rompe la estructura celular y se liberan los lípidos de los esferosomas. Se enfría el sistema para evitar sobrecalentamientos que aceleren las reacciones de oxidación; el aceite extraído se almacena en tanques de reposo para separar los sólidos en suspensión, que son recirculados nuevamente a la prensa.

El aceite de soya se utiliza industrialmente en la manufactura de margarinas, aceites de mesa, mayonesa y en muchos otros productos; un subproducto de la refinación es la lecitina que se emplea mucho en la formulación de alimentos debido a sus propiedades emulsionantes y antioxidantes, como en el caso de los derivados de la confitería; además, la lecitina, por ser un producto natural, es el único emulsionante permitido en ciertos alimentos infantiles. La obtención de este fosfolípido se hace por medio de un tratamiento de ciertos residuos (véase el capítulo 4).

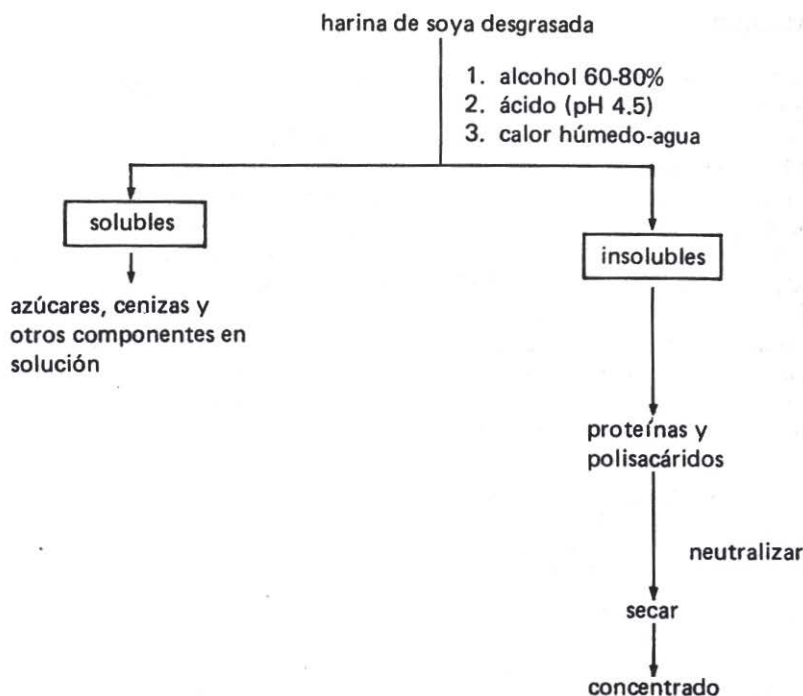
Además de estos productos que derivan de la obtención de las harinas desgrasadas, también se puede obtener los que comercialmente se llaman proteínas vegetales hidrolizadas. Para este fin, la harina se somete a una intensa hidrólisis ácida con HCl a presión y a temperaturas elevadas; la proteína se transforma en oligopéptidos y aminoácidos. El líquido resultante se filtra, se neutraliza y se puede someter a operaciones de desodorización y de decoloración; finalmente se concentra o se deshidrata y se usa como saborizante y potenciador del sabor en alimentos como consomés, sopas, aderezos, etcétera.

### 13.3.2 CONCENTRADOS

Estos productos son más refinados que las harinas y contienen un mayor porcentaje de proteínas (véase el cuadro 13.4); en su manufactura se elimina la mitad de los hidratos de carbono y algunos otros componentes de menor importancia. Para su elaboración se pueden seguir tres diferentes procesos (Fig. 13.4); el primero utiliza una solución de etanol al 60-80% para quitar ciertas fracciones solubles como son los oligosacáridos, parte de las cenizas y otras sustancias de peso molecular bajo; en estas condiciones, las proteínas y los polisacáridos precipitan debido a que son insolubles en alcohol y se pueden recuperar sujetándolos a una desolventización para obtener un concentrado protéico como residuo final; existe una modificación a este proceso que consiste en utilizar una mezcla de hexanol-etanol para desechar los lípidos residuales antes de efectuar el tratamiento con el etanol acuoso.

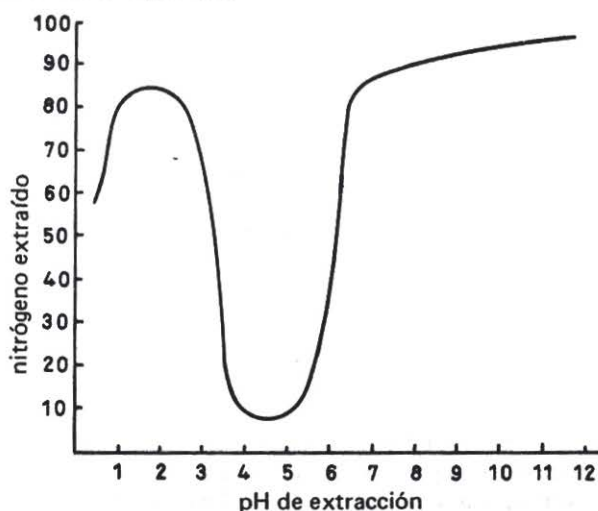
El segundo proceso implica una extracción de las proteínas en su punto isoelectrico (Fig. 13.5) en el que las globulinas y los polisacáridos se insolubilizan y precipitan, y posteriormente se neutralizan y se secan. El tercer método utiliza calor húmedo para desnaturar e insolubilizar los polipéptidos de la harina, seguido de un lavado con agua para eliminar los azúcares y otras moléculas pequeñas.

Los concentrados obtenidos por estos tres procesos tienen aproximadamente la misma composición; sin embargo, las propiedades físicas y funcionales son diferentes en cada



**Figura 13.4** Procesos de obtención de concentrados.

caso. El ISN varía considerablemente ya que los producidos con ácido son mucho más solubles que los elaborados con etanol o con calor húmedo. En general, tienen un sabor y un olor menos intenso que las harinas ya que durante las etapas de manufactura se eliminan algunos de los compuestos.



**Figura 13.5** Extracción de la proteína de soya a diferentes valores de pH.

## 13.3.3 AISLADOS

Estos productos son la forma comercial más purificada de la soya ya que contienen 90% o más de proteínas; se logran eliminando de los concentrados los polisacáridos, los oligosacáridos y algunos otros componentes. El proceso de aislamiento se basa en las diferencias de solubilidad de las fracciones globulínicas con respecto al pH; para su obtención se parte de harinas desgrasadas que han recibido un tratamiento térmico mínimo y la extracción se efectúa con agua y álcalis a pH 7.5-8.5 (Fig. 13.6); el residuo insoluble contiene principalmente polisacáridos que se eliminan por centrifugación. El extracto se acidifica a pH 4.5, lo que hace precipitar la mayor parte de la proteína en forma de crema, que se separa del suero (fracción soluble) por centrifugación; posteriormente se lava y se neutraliza con hidróxido de sodio para resolubilizarla y finalmente se seca por aspersión; así se obtiene un proteinato de sodio que es más soluble en agua que la proteína en su punto isoeléctrico. Los aislados contienen ciertos compuestos de bajo peso molecular como saponinas, fosfolípidos, isoflavonas y algunos glucósidos.<sup>27</sup>

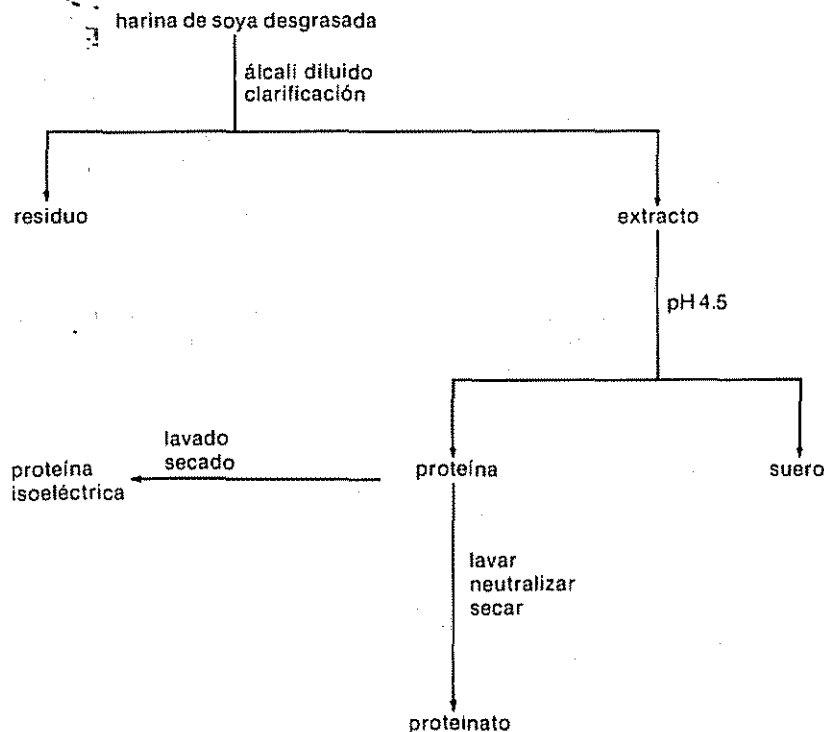


Figura 13.6 Diagrama de obtención de aislados proteínicos de la soya.

Al igual que sucede con los concentrados, los diferentes aislados comerciales tienen aproximadamente la misma composición química; sin embargo, sus propiedades físicas y funcionales pueden variar, como sucede con la solubilidad.

Hace algunos años se desarrollaron técnicas para fabricar fibrilados a partir de los

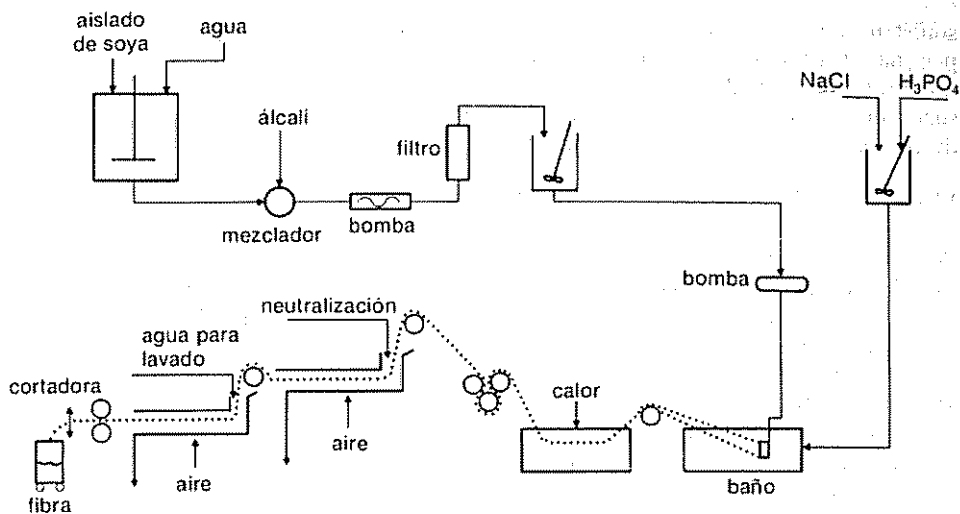


Figura 13.7 Obtención de proteínas fibriladas de la soya.

aislados; éstos son materiales con características fibrosas o de hilo, capaces de imitar la textura de tejidos como los de la carne. Con estas proteínas fibriladas como base, y con la adecuada adición de grasas, nutrientes, colorantes, saborizantes, etc., se pueden desarrollar productos con formas y tamaños que semejen filetes de pescado, de pollo, de res, etcétera.

Para su elaboración se siguen los pasos indicados en la figura 13.7. El aislado se disuelve en agua y se produce una suspensión ácida (al 20%) a la que posteriormente se le añade un álcali para formar una masa muy viscosa que se filtra; se hace pasar por un dado, perforado con miles de orificios de aproximadamente 0.1 mm de diámetro cada uno, que está sumergido en un baño de ácido fosfórico y cloruro de sodio al 8%, con un pH de 2.5. Este cambio brusco de la alcalinidad a la acidez provoca que las proteínas accionen más intensamente entre sí, se alineen y produzcan hilos, que después integran haces los cuales se hacen circular por varios rodillos para que adquieran rigidez (Fig. 13.8).

Por otra parte, las proteínas aisladas mejoran sus propiedades funcionales cuando se

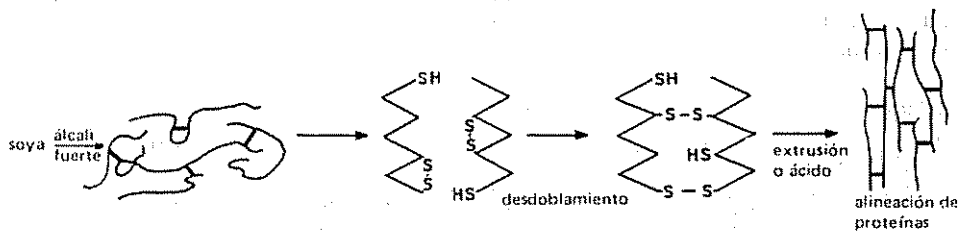


Figura 13.8 Formación de fibras a partir de proteínas de soya.

someten a una ligera hidrólisis controlada; para tal fin, se ha empleado la papaína o la pepsina y el producto resultante presenta, por ejemplo, una mayor capacidad de espumado, a tal grado que llega a imitar a la de las albúminas del huevo. Por esta razón, se ha sugerido emplearlas en la elaboración de diversos productos de la confitería, tales como dulces, pasteles, merengues, etcétera.

### 13.4 PROPIEDADES FUNCIONALES

Por problemas de disponibilidad de alimentos de origen animal, en los últimos años han surgido diversas tecnologías que permiten la incorporación de proteínas vegetales en diversos productos tradicionales. Como se explicó en el capítulo 3, las propiedades funcionales de los polipéptidos son muy importantes para la fabricación de diversos alimentos; por esta razón, en muchas ocasiones el fabricante selecciona las proteínas de acuerdo con dichas propiedades, sin atender a su valor nutritivo.

Es relativamente sencillo fabricar un alimento que contenga proteínas, hidratos de carbono, lípidos, vitaminas, minerales, etc.; esto puede hacerse combinando todos los constituyentes en las concentraciones adecuadas; el mayor problema en estos desarrollos es elaborar el producto con características adecuadas de textura, sabor, apariencia y aroma. Al mezclar los componentes es preciso considerar que el alimento debe cumplir ciertas condiciones que sean atractivas para el consumidor y que despierten su interés; además, debe presentar algunas características que permitan procesarlo o prepararlo con un mínimo de problemas. Por esto, es necesario tener mucho cuidado al seleccionar una proteína, ya que ésta tiene que presentar ciertas propiedades funcionales que la hagan adecuada para el alimento deseado. Existen muchos trabajos de investigación que muestran dichas propiedades en las proteínas de la soya;<sup>16</sup> sin embargo, generalmente se emplean estos polímeros en sistemas modelo y no en un alimento complejo en el que no se tiene un control total de todas las variables. Por esta razón, para determinar la funcionalidad de una proteína, es mejor utilizarla en el alimento directamente y observar su comportamiento; esto provoca interacciones con los otros constituyentes, tales como grasas, hidratos de carbono, otras proteínas, etcétera.<sup>1,29</sup>

Los derivados de la soya (harina, concentrados y aislados) tienen una composición definida, por lo que actúan de distinta manera en relación con su funcionalidad como emulsionante, hidratante, gelificante, espumante, etc. (véase el cuadro 13.7); el contenido proteínico es particularmente importante para desarrollar estas características, aunque también pueden influir otros constituyentes; por ejemplo, una harina absorbe mayor cantidad de agua que los concentrados y que los aislados debido a la presencia de hidratos de carbono.

Se utilizan en la industria de la carne para elaborar embutidos, salchichas, hamburguesas, etc., ya que ayudan a formar emulsiones estables pues cuando gelifican producen una estructura tridimensional. Controlan la absorción de agua en pastas del tipo de los macarrones, en dulces y en productos de la confitería en general. Dado que producen espumas, se pueden utilizar como sustitutos de la clara de huevo en las industrias de los helados y de los dulces. Además, la soya y sus derivados se emplean para controlar y producir la textura de diversos alimentos gracias a sus propiedades de gelificación, elasticidad y producción de fibras.

Las harinas desgrasadas tienen capacidades de absorber agua y de emulsionar grasa, mismas que disminuyen a medida que las proteínas se desnaturalizan y el tamaño de partícula aumenta; es decir, los polipéptidos que han sufrido intensos tratamientos térmicos no presentan estas funciones y los que están en estado natural son los mejores. Por lo



CUADRO 13.7 *Propiedades funcionales de las proteínas de la soya en algunos sistemas de alimentos*

<i>Propiedad funcional</i>	<i>Forma de la proteína</i>	<i>Sistema utilizado</i>
Emulsificación		
Formación	H,C,A	Salchichas, embutidos, salami, panes, pasteles y sopas
Estabilización	H,C,A	Productos batidos como crema chantilly, postres congelados, embutidos en general
Absorción de grasa		
Promoción	H,C,A	Salchichas, embutidos y hamburguesas
Prevención	H,A	Donas y bollos
Absorción de agua		
Absorción	H,C	Pasteles, panes y pastas
Retención	H,C	Pan y pasteles
Textura		
Viscosidad	H,C,A	Sopas y salsas
Gelificación	A	Sustitutos de carne molida
Formación de fibras	A	Sustitutos de carne
Formación de masas	H,C,A	Productos de panificación
Formación de películas	A	Salchichas y salami
Adhesión	C,A	Embutidos, carnes frías y productos cárnicos
Cohesión	H,A	Productos horneados, macarrones, y sustitutos de carne
Elasticidad	A	Productos horneados y sustitutos de carne
Control del color		
Blanqueado	H	Pan
Oscuramiento	H	Pan y derivados
Aeración	A	Productos batidos y confituras

H = harina; C = concentrado; A = aislado.

tanto, se debe encontrar un equilibrio entre dicha funcionalidad y el valor nutritivo, ya que, como ya se vio, este último sí se incrementa con un calentamiento controlado. En algunos alimentos es posible llegar a un óptimo; tal es el caso de la industria de la panificación que requiere de proteínas no desnaturalizadas para la formación de la masa (propiedad funcional) que posteriormente se hornea para producir el pan (mejora el valor nutritivo).

CUADRO 13.8 *Análisis comparativo de la carne y de la mezcla carne-soya*<sup>41</sup>

Componente	Carne de res molida	Carne de res/soya (75/25%)
Proteína (%)	17.0	17.0
Grasa (%)	25.0	23.0
Hidratos de carbono (%)	—	3.0
Ceniza (%)	0.5	3.0
Humedad (%)	57.5	54.0
Calorías/100 g	293.0	287.0
B <sub>1</sub> (mg/100 g)	0.08	0.11
B <sub>2</sub> (mg/100 g)	0.16	0.14
Niacina (mg/100 g)	4.33	3.44
Hierro (mg/100 g)	2.17	2.17
Calcio (mg/100 g)	15.1	20.9
B <sub>6</sub> (mg/100-g)	0.4	0.55
Fósforo (mg/100 g)	173.0	173.0
B <sub>21</sub> (μg/100-g)	1.9	1.5
REP	2.76	2.68

Las harinas de soya sin desgrasar que no se someten a tratamiento térmico tienen una solubilidad mínima de aproximadamente 70% y retienen su actividad enzimática, principalmente de lipoxigenasa; como se indicó en el capítulo 5, esta enzima provoca la decoloración del trigo, razón por la cual en ocasiones se añade de 0.5 a 1.0% de harina de soya a las harinas de panificación.

Sus propiedades nutritivas hacen que la soya sea un producto de mucha importancia en la industria alimentaria, ya que puede emplearse en la elaboración de productos que imiten la leche humana, complementos alimenticios, derivados vegetales y otros; así, se han desarrollado diversas mezclas comerciales de carne molida de res con soya (por ejemplo 75/25%) que reducen el costo de la carne de manera considerable y que presentan una calidad nutricional muy adecuada para el consumo humano (véase el cuadro 13.8).

Se ha propuesto utilizar la soya para enriquecer la dieta de pueblos cuya alimentación se basa en el maíz, que es deficiente en triptofano y en lisina.<sup>4,6,7,8</sup> En el cuadro 13.9 se observa el aumento de la relación de eficiencia proteínica que experimenta este cereal al añadirle diferentes cantidades de la oleaginosa; es evidente la complementación que existe ya que con sólo añadir a la masa 8% de proteína de soya aislada o 10% de harina, el valor de REP de la tortilla aumenta de 1.8 a 2.5. La mezcla de diversas proteínas vegetales y

CUADRO 13.9 *Valor nutritivo de la tortilla elaborada con mezclas de soya y maíz*<sup>6</sup>

Enriquecimiento (% de soya)	REP	% REP de la caseína	% UNP de la caseína
0	1.8	59	46
8	2.5	84	65
16	2.6	86	70
Caseína	3.0	100	100

UNP = Utilización neta de proteína.

animales se complementa y se enriquece aún más con la adición de algunos aminoácidos, principalmente metionina y lisina.<sup>22</sup>

### 13.5 FACTORES ANTIFISIOLÓGICOS DE LA SOYA

La soya, al igual que muchos tejidos, produce metabolitos propios de su sistema que en ocasiones pueden ser muy dañinos para el hombre. Se ha visto que al alimentar a ciertos animales de laboratorio con soya cruda, con o sin grasa, éstos presentan problemas de inhibición del crecimiento, reducción de la digestibilidad de la proteína y de la disponibilidad de los aminoácidos, vitaminas y minerales, además de una hipertrofia pancreática. Estos efectos se relacionan directamente con los factores antifisiológicos propios de esta leguminosa, que deben eliminarse con un tratamiento térmico; sin embargo, como se revisó en el capítulo 3, un calentamiento excesivo trae consigo cambios muy dañinos en la proteína, que se reflejan en una reducción de la relación de eficiencia proteínica; es decir, se requiere optimizar las condiciones de tiempo-temperatura para eliminar los factores antifisiológicos y conservar al máximo el valor nutricional.

Cabe recordar que los estudios toxicológicos se llevan a cabo generalmente con ratas, cuyo sistema metabólico no es igual al del hombre o al de otros animales; por esta razón, los resultados que se obtienen en estas circunstancias no siempre se pueden extrapolar al humano.

#### 13.5.1 INHIBIDORES DE PROTEASAS

Estos compuestos son generalmente proteínas de peso molecular bajo con capacidad de asociarse con las enzimas proteolíticas y formar un complejo estable que no tiene actividad catalítica. No son exclusivas de esta leguminosa ya que también se han identificado en otras y en diversos cereales, tubérculos, frutas, verduras, etc.; sin embargo los inhibidores de la soya, que son los que más se han estudiado, son en realidad un grupo de siete a 10 polímeros que pueden ser variantes genéticas, cuyos efectos se reflejan de manera distinta en cada caso.<sup>32</sup> De todos ellos los más conocidos son los que actúan inhibiendo la actividad proteolítica de la tripsina y la quimotripsina y que se llaman de Kunitz y de Bowman-Birk; ambos se localizan en la fracción 2S y tienen pesos moleculares de 21 500 y 8 000 daltones, respectivamente (véase el cuadro 13.10).

En su mecanismo de acción, una molécula del de Kunitz interactúa estequiométricamente con una de tripsina; tiene una gran estabilidad ya que mantiene su actividad en un intervalo de pH de 1 a 12, pero se desnaturaliza al calentarlo a temperaturas superiores a

CUADRO 13.10 *Propiedades de los inhibidores de tripsina*<sup>40</sup>

	<i>Kunitz</i>	<i>Bowman-Birk</i>
Punto isoeléctrico	4.5	4.2
Peso molecular	21 500	7 975
Número de aminoácidos	197	72
Cistinas/mol	2	7
Estabilidad a la alta temperatura, a los ácidos y a la pepsina	inestable	estable
Inhibición de la quimotripsina	baja	alta
Hipertrofia pancreática	positiva	positiva

CUADRO 13.11 *Efectos nocivos de los inhibidores de tripsina*


---

Inhibe el crecimiento
Reduce la digestibilidad de la proteína
Incrementa los requerimientos de aminoácidos azufrados
Agranda el páncreas
Estimula la secreción de enzimas pancreáticas
Estimula la actividad de la vesícula biliar
Reduce la energía metabolizable
Inhibe la proteólisis

---

80 °C; en ocasiones, cuando el tratamiento térmico no es suficiente, puede regenerar su estructura terciaria y recuperar su función. Contiene un enlace disulfuro, por lo que el efecto de los agentes reductores, como la cisteína, causa su inactivación debido a que se favorece un intercambio sulfhidrilo-disulfuro (véase el capítulo 3).

Por su parte, el de Bowman-Birk es más resistente a la desnaturalización que el anterior ya que requiere de temperaturas de autoclave durante varios minutos; igualmente, resiste más a los ácidos y a la acción hidrolizante de las enzimas proteolíticas. Las siete cistinas por mol que contiene establecen enlaces disulfuro intramoleculares que le confieren una estructura rígida. Se encuentra en una concentración menor (aproximadamente 0.6%) que el de Kunitz (1.4%).

En los últimos años se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre estos dos compuestos, de tal manera que se conocen tanto sus estructuras primarias como sus centros activos y sus propiedades químicas.<sup>39</sup> A pesar de esto, aún no se conoce con mucha exactitud el mecanismo por el cual actúan, aunque existen diversas teorías al respecto. Se considera que aceleran la biosíntesis de las enzimas pancreáticas y su secreción continúa en el tracto intestinal, lo que trae consigo una mayor necesidad de los aminoácidos indispensables azufrados necesarios para la producción de dichas enzimas en el organismo; esto causa una deficiencia muy marcada de la metionina y de la cistina, que de por sí son escasas en la proteína de soya. Parece ser que los inhibidores suprimen el mecanismo de retroalimentación que controla la síntesis de enzimas pancreáticas, provocando que continúe la secreción de éstas al intestino con el consecuente consumo de aminoácidos de la proteína ingerida.<sup>31</sup> Otra teoría supone que existe una interacción directa muy fuerte del inhibidor y las proteínas del alimento, mediante la cual se forma un complejo que es muy resistente a la hidrólisis enzimática.<sup>20</sup>

Los efectos dañinos que derivan de su consumo se resumen en el cuadro 13.11. Cada forma comercial de la soya contiene una concentración diferente de inhibidores, cuya actividad se puede eliminar prácticamente de manera total sometiéndolos a un adecuado tratamiento térmico; se ha visto que es preciso destruir 80% de la concentración para obtener un valor máximo de relación de eficiencia proteínica, y que con sólo 50% se elimina la hipertrofia pancreática. La figura 13.9 muestra la dependencia que existe entre el REP y la actividad del inhibidor de tripsina con respecto a los tratamientos térmicos.

### 13.5.2 HEMAGLUTININAS

Tradicionalmente, las hemaglutininas o lectinas se consideraban factores antifisiológicos, aunque en la actualidad ya se han desechado de esta categoría.

Al igual que los inhibidores de proteasas, las lectinas o hemaglutininas, son proteínas

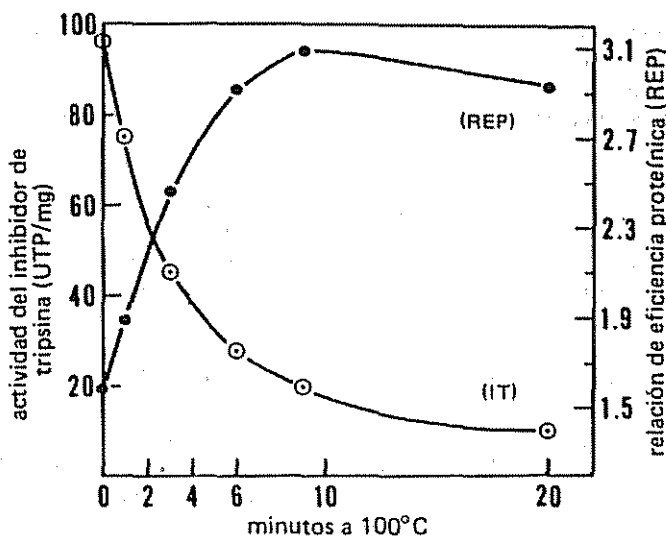


Figura 13.9 Efecto del tratamiento con vapor en la actividad del inhibidor de tripsina (IT) y en la REP de la soya<sup>30</sup>

cuyo peso molecular es de aproximadamente 100 000; tienen la peculiaridad de aglutinar los glóbulos rojos de la sangre *in vitro*, y abundan mucho en el reino vegetal. En la soya se han identificado cuatro diferentes, capaces de llevar a cabo esta aglutinación aunque nunca se ha comprobado que la efectúen *in vivo*; son generalmente glucoproteínas y llegan a tener un contenido hasta de 10% de hidratos de carbono, aunque algunas adolecen de ellos.<sup>15</sup>

En los animales producen un efecto más dañino cuando se suministran en forma inyectada; consumidas de manera oral realmente no tienen acción biológica ya que se inactivan en contacto con el ácido y la pepsina del sistema digestivo. Además, son termolábiles y se inactivan con los calentamientos normales a los que se someten los productos a base de soya.<sup>21</sup> Incluso se ha visto que las harinas a las que se les ha eliminado las hemaglutininas mediante una técnica de cromatografía por afinidad, no mejoran el valor del REP. Por todo lo anterior, es del consenso general que estos compuestos ejercen una influencia despreciable en la calidad nutricional de la soya y sus derivados.

### 13.5.3 OTROS FACTORES ANTIFISIOLÓGICOS

En la soya se han identificado compuestos capaces de inducir el bocio ya que evitan la fijación del yodo en la glándula tiroides; entre las crucíferas como el rábano, la col y la mostaza, también se encuentran muchos de ellos pero con características químicas de tioglucósidos (véase el capítulo 2). Sin embargo, en el caso de esta leguminosa, la estructura de los agentes biogénicos es de oligopéptido o glucopéptido,<sup>17</sup> pero es poca su actividad y además se destruye con los tratamientos térmicos tradicionales.

La soya también contiene saponinas en una concentración de 0.5%, pero a diferencia de otras, éstas no son tóxicas ya que aun en elevadas cantidades no causan problemas de toxicidad en los animales de laboratorio.<sup>30</sup> Su estructura química es de glucósido (véase el capítulo 2), se hidrolizan por la microflora intestinal en sus correspondientes hidratos de

carbono y sapogenina y no se han detectado en la sangre de las ratas en que se probaron. Se consideran tóxicas pues *in vitro* o inyectadas causan hemólisis de los eritrocitos; sin embargo cuando los vertebrados las consumen oralmente no son dañinas. Para los peces y algunos anfibios son perjudiciales pues disminuyen la tensión superficial y asfixian la respiración bronquial. Por estas razones, ya no se consideran como un factor antifisiológico.

Además de estos agentes, la soya también contiene compuestos fenólicos que ejercen una acción estrógena en los animales que la consumen; esto se refiere a un efecto similar al que producen las hormonas esteroidales estradiol y estronal. Las isoflavonas genisteína y daidzeína se encuentran en concentración muy baja en esta leguminosa y son resistentes a temperaturas de autoclave; en el humano no tienen verdaderamente una acción fisiológica significativa.

### 13.6 MODIFICACIONES QUÍMICAS DE LAS PROTEÍNAS DE LA SOYA

Estos polímeros se pueden modificar químicamente para obtener ciertas ventajas en cuanto a sus propiedades funcionales; en el capítulo 3 también se trata este tema. En el cuadro 13.12 se muestran algunos procesos que se han empleado para este fin; en la mayoría de los casos éstos están patentados y no necesariamente se utilizan en la actualidad en la industria alimentaria. Sin embargo, es importante conocerlos, ya que tal vez en un futuro próximo tengan una aplicación real.<sup>24,35</sup>

CUADRO 13.12 *Modificación química de las propiedades funcionales de las proteínas de la soya*

Reacción	Cambio en las propiedades
Álcalis pH 10	Aumenta la dispersabilidad y la solubilidad Aumenta la resistencia a la agregación Aumenta la elasticidad, mejor formación de fibras
Acilación Anhidridos acético y succínico	Mejora su solubilidad en alimentos ácidos Aumenta la solubilidad Disminuye la viscosidad Aumenta la tolerancia a iones calcio Más resistencia a la agregación
Oxidación Péroxido Cloro Sales perácidas	Reduce la viscosidad Aumenta la solubilidad Mejora el color
Reducción Sulfitos y sus sales	Reduce la viscosidad de las dispersiones en agua Aumenta la viscosidad en soluciones salinas Aumenta la resistencia a la agregación

Al efectuar cualquier modificación, es importante primero determinar las alteraciones que sufren las proteínas, ya que éstas pueden inducir la destrucción de algunos aminoácidos indispensables, o en el peor de los casos, generar moléculas tóxicas; es muy importante determinar su efecto biológico en el humano antes de consumirlas.

### 13.6.1 TRATAMIENTOS ALCALINOS

Después de someterlas a un tratamiento alcalino, las proteínas de la soya se utilizan en la formación de fibras que imitan el tejido animal, y cuyos grados de dispersión y de solubilidad dependen de la intensidad del proceso. El problema más grave con los álcalis es que existe la posibilidad de que sinteticen nuevos aminoácidos indeseables,<sup>33</sup> como la lisinoalanina, o de que provoquen la racemización de otros (véase el capítulo 3).

### 13.6.2 ACILACIÓN

Este proceso se lleva a cabo con anhídridos, y sus derivados tienen muy buenas propiedades de dispersión, adhesión, espumado, etc. Los anhídridos acético y succínico y algunas lactonas como la  $\beta$ -propiolactona se han empleado para aumentar la solubilidad de las proteínas aisladas de soya a pH ácidos, además de las de la leche, el huevo, el trigo, el pescado y algunas de origen microbiano. La reacción se efectúa mediante el grupo amino  $\epsilon$  de la lisina, lo cual puede alterar la calidad de la proteína; sin embargo, en estudios con ratas se demostró que no hay un efecto negativo muy marcado.<sup>24</sup>

### 13.6.3 OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Los agentes oxidantes más importantes son los peróxidos de hidrógeno y de sodio; éstos provocan una mejoría en el color, la solubilidad y la viscosidad de las dispersiones de proteína. Se han empleado algunos compuestos oxidantes y reductores para la extracción proteinica y se han obtenido productos con propiedades muy diferentes a las proteínas extraídas por los métodos tradicionales.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aoki, H., Shirase, Y., Kato, J. y Watanabe, Y. 1984. "Emulsion stabilizing properties of soy protein isolates mixed with sodium caseinates", *J. Food Sci.*, 49: 212.
2. Babajimopoulos, M., Damodaran, S., Rizvi, S.S.H., y Kinsella, J.E. 1983. "Effects of various anions on the rheological and gelling behavior of soy proteins: Thermodynamic observations", *J. Agric. Food Chem.*, 31: 1270.
3. Becker, K.W. 1971. "Processing of oilseeds to meal and protein flakes", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48: 299.
4. Bressani, R. 1974. "Whole soybeans as a means of increasing protein and calories in maize-based diets", *J. Food Sci.*, 39: 577.
5. Castimpoalas, N. 1967. "Purification and structural studies of the IIS component of soybean protein", *Cereal Chem.*, 44: 631.
6. Del Valle, F.R. y Pérez Villaseñor, J. 1974. "Enrichment of tortilla with soy proteins by lime cooking of whole raw corn-soybean mixtures", *J. Food Sci.*, 39: 244.
7. Franz, K. 1975. "Tortillas fortified with whole soybeans prepared by different methods", *J. Food Sci.*, 40: 1275.
8. Green, J.R. 1976. "Protein fortification of corn tortillas with oilseed flours", *J. Food Sci.*, 41: 656.
9. Hardin, C.M. 1979. "Impact of plant proteins in worldwide food systems", en *Soy Protein and Human Nutrition*, Ed. H. L. Wilcke, D.T. Hopkins y D.H. Waggle, Academic Press, Nueva York.

10. Hashizume, K. y Watanabe, T. 1979. "Influence of heating temperature on conformational changes of soybean proteins", *Agric. Biol. Chem.*, 43: 683.
11. Horan, F.E. 1974. "Soy protein products and their production", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51: 67A.
12. Iwabuchi, S. y Shibasaki, K. 1981. "Immunochemical studies of the effect of ionic strength on thermal denaturation of soybean 7S globulin", *Agric. Biol. Chem.*, 45: 1365.
13. Iwabuchi, S. y Shibasaki, K. 1981. "Immunochemical studies of the effect of ionic strength on thermal denaturation of soybean IIS globulin", *Agric. Biol. Chem.*, 45: 285.
14. Iwabuchi, S. y Yamauchi, F. 1984. "Effects of heat and ionic strength upon dissociation-association of soybean protein fractions", *J. Food Sci.*, 49: 1289.
15. Jaffe, W.G. 1980. "Hemagglutinins", en *Toxic Constituents of Plant Food Stuffs*, Ed. I.E. Liener, Academic Press, Nueva York.
16. Kinsella, J.E. 1979. "Functional properties of soy proteins", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56: 242.
17. Konijn, A.M. 1973. "Further purification and mode of action of a goitrogenic material from soybean flour", *J. Nutr.*, 103: 378.
18. Koshiyama, L. 1968. "Chemical and physical properties of a 7S protein in soybean globulins", *Cereal Chem.*, 45: 394.
19. Koshiyama, L., Hamano, M. y Fukushima, D. 1980. "A heat denaturation study of the IIS globulin in soybean seeds", *Food Chem.*, 6: 309.
20. Lepkowsky, S. 1971. "Trypsin inhibitor and the nutritional value of soya bean", *Brit. J. Nutr.*, 25: 235.
21. Liener, I.E. 1977. "Nutritional aspects of soy protein products", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 454A.
22. Liener, I.E. 1980. "Nutritional value of food protein products", en *Soybeans: Chemistry and Technology*, vol. 1, *Proteins*, Ed. A.K. Smith y S.J. Circle, The Avi Publishing, Westport, Conn.
23. Meyer, E.W. 1971. "Oilseed protein concentrates and isolates", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48: 484.
24. Meyer, E.W. y Williams, L.D. 1977. "Chemical modification of soy proteins", *Food Proteins. Adv. Chem. Series*, 160: 52.
25. Milligan, E.D. y Suriano, J.F. 1974. "System for production of high and low protein dispersibility index edible extract soybean flakes", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51: 158.
26. Mori, T., Nakamura, T. y Utsumi, S. 1982. "Gelation mechanism of soybean IIS globulin: Formation of soluble aggregates as transient intermediates", *J. Food Sci.*, 47: 26.
27. Nash, A.M. y Wolf, W.J. 1967. "Solubility and ultracentrifugal studies on soybean globulins", *Cereal Chem.*, 44: 183.
28. Nelson, A.I. 1971. "Food products from whole soybeans", *Soybean Dig.*, 31(3): 32.
29. Peng, I.C., Quass, D.W., Dayton, W.R. y Allen, C.E. 1984. "The physicochemical and functional properties of soybean IIS globulin — A review", *Cereal Chem.*, 61: 480.
30. Rackis, J.J. 1974. "Biological and physiological factors in soybeans", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51: 161A.
31. Rackis, J.J. y McGhee, J.E. 1975. "Importancia práctica de los inhibidores de tripsina de la soya", en *Memorias de la Primera Conferencia Latinoamericana sobre la Proteína de Soya*, American Soybean Association, México, D.F.
32. Rackis, J.J. 1980. "Biologically active components", en *Soybeans: Chemistry and Technology*, vol. 1, *Proteins*, Ed. A.K. Smith y S.J. Circle, The Avi Publishing, Westport, Conn.
33. Robbins, K.R. y Ballew, J.E. 1982. "Effect of alkaline treatment of soy protein on sulfur amino acid bioavailability", *J. Food Sci.*, 47: 2070.
34. Saio, K. 1974. "Food use of soybean 7S and IIS proteins", *J. Food Sci.*, 39: 777.
35. Sung, H.Y., Chen, H.J., Liu, T.Y. y Su, J.C. 1983. "Improvement of the functionalities of soy protein isolate through chemical phosphorylation", *J. Food Sci.*, 48: 716.
36. Tombs, M.P. 1967. "Protein bodies of the soybean", *Plant Physiol.*, 42: 797.
37. Utsumi, S. y Kinsella, J.E. 1985. "Forces involved in soy gelation: Effects of various reagents on the formation, hardness and solubility of heat-induced gels made from 7S, IIS, and soy isolate", *J. Food Sci.*, 50: 1278.



38. Wolf, W.J. 1975. "Soy proteins for fabricated foods", en *Fabricated Foods*, Avi Publishing, Westport, Conn.
39. Wolf, W.J. 1977. "Physical and chemical properties of soybean proteins", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54: 112A.
40. Wolf, W.J. y Cowan, J.C. 1979. *Soybean as a Food Source*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
41. Wolford, K.M. 1974. "Beef/soy: Consumer acceptance", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51: 131A.
42. Yamagishi, T., Yamauchi, F. y Shibasaki, K. 1980. "Isolation and partial characterization of heat-denatured products of soybean IIS globulin and their analysis by electrophoresis", *Agric. Biol. Chem.*, 44: 1575.

Segundo - el .

No fue sino hasta los inicios  
de la década de los sesenta cuando

## ÍNDICE DE MATERIAS

### A

- Absorción de minerales, 372
- Aceites, 214
- Aceites esenciales, 446
- Aceites y grasas,
  - doloración de, 237
  - desodorización de, 237
  - fraccionamiento de, 247
  - hibernación de, 238
  - hidrogenización de, 239
  - manufactura de, 233
  - neutralización de, 236
  - procesos de modificación de, 238
- Acesulfame K, 484
- Acetatos, 464
- Acético, ácido, 464
- Acetilmurámico, ácido, 54
- N-Acetilneuramínico, ácido, 54
- Acidez, índice de, 231
- Ácido
  - acético, 464
  - acetilmurámico, 54
  - N-acetilneuramínico, 54
  - aminobutírico, 153
  - ascórbico, 356
  - benzoico, 463
  - clorogénico, 259
  - cumárico, 259
  - elaeostéarico, 220
  - elaídico, 219, 241, 243
  - ferúlico, 259
  - fitico, 372
  - fólico, 354
  - glucónico, 322
  - graso indispensable, 221
  - hipúrico, 463, 465
  - lipoico, 330
  - nicotínico, 355
  - orótico, 330
  - pantoténico, 356
  - péctico, 108
  - petroselínico, 220
  - propiónico, 465
  - pteroilglutámico, 354
  - retinoico, 338
  - siálico, 54
  - sórbico, 464
  - vaccénico, 220
- Ácido graso indispensable, 221
- Ácidos, 479
  - grasos, 214
  - índice de solidificación de, 231
  - insaturados, 217
  - nomenclatura de los, 215
  - saturados, 216
  - pécticos, 106
  - pectínicos, 106
- Acilación, 635
- Acilglúcidos, 221
- Actina, 150, 191
- Actinina, 191
- Actividad acuosa, 28
- Actividad enzimática, Unidad Internacional de, 287
- Actomiosina, 150, 192
- Aditivos, 455
  - aspectos legales, 456
- Agar, 113
- Agentes clarificantes, 493
- Agentes nucleófilos, 130, 172
- Aglucona, 56
- Agregación, 166
- Agua, 15
  - calor de vaporización del, 20
  - calor específico del, 20
  - capacidad de retención de, 91, 181
  - congelable, 26
  - constante dieléctrica del, 20

- curvas de adsorción y desorción del, 32  
 distribución en los alimentos del, 26  
 efecto de los solutos en el, 24  
 en la industria alimentaria, 39  
 estados físicos del, 21  
 fuentes para el ser humano, 16  
 libre, 26  
 ligada, 26  
 momento eléctrico dipolar del, 20  
 no congelable, 26  
 propiedades del, 17  
 punto triple del, 21
- Agudas, pruebas, 456
- Aislados de la soya, 626
- Albumen, 188
- Albúminas, 137, 194
- Alcalina, fosfatasa, 296, 298, 595, 604, 605
- Alcoholes polihídricos o polioles, 476
- Alginato, 113
- Alinasa, 434
- Alimentación, nutrición y, 523
- Alimentos, 547
  - agrupaciones de, 556
  - congelamiento de los, 38
  - contenido de vitaminas de los, 334
  - de humedad intermedia, 36
  - enzimas endógenas de los, 302
- Almidón, 94
  - gelatinización del, 97
  - gránulos de, 96
  - interacción con otros constituyentes, 104
  - obtención del, 97
  - productos derivados del, 101
  - retrogradación del, 99
- Almidones modificados, 102
  - esterificación de, 103
  - eterificación de, 103
  - fluidización por ácidos de, 102
  - gelatinización de, 102
  - oxidación de, 103
  - por medio de enlaces cruzados, 103
- Aolactosa, 67
- Alteración glutinosa, 465
- Amadori, mecanismo de, 78
- Amaranto, 201, 492, 555
- Amarillo número 6, 492
- Amida o peptídico, enlace, 139
- Amígdalina, 57
- Amilasas, 302, 317
- Amiloglucosidasa, 319
- Aminoácidos, 125, 497
  - clasificación de los, 129
  - constantes dieléctricas de los, 131
  - momentos dipolares de los, 131
  - propiedades ácido-base de los, 130
  - racemización y formación de nuevos, 176
  - reactividad química de los, 129
- Aminoazúcares, 52
- Aminobutírico, ácido, 153
- Aminograma, 151
- Análisis
  - físicos y químicos de las grasas, 231
  - químico con el uso de las enzimas, 299
- Anemia, 126
  - perniciosa, 352
- Aneurina, 346
- Anfótero, 130
- Anisidina, índice de, 269
- Anserina, 140, 153
- Antiaglomerantes, 489
- Antibióticos, 470
- Antiespumantes, 490
- Antifisiológicos, factores, 631, 633
- Antioxidantes, 259
- Antocianidasas, 392
- Antocianidinas, 388
- Antocianinas, 388
- Antraceno, 273
- $\beta$ -apo-8-carotenal, 403
- Apoenzima, 282
- Arabinosa, 49
- Araquinina, 137
- Aroma en productos vegetales, biogénesis del, 419
- Aroma y sabor, 409
- Aromas, 419
- Arrhenius, ecuación de, 249, 294, 362
- Arroz, 555
- Ascórbico, ácido, 356
- Ascórbico oxidasa, ácido, 360
- Aspartamo, 484
- Aterosclerosis, 230, 258
- Autótrofos, 527
- Autooxidación, o rancidez oxidativa, 247
- Avidina, 133, 190, 354
- Azodicarbonamida, 488
- Azúcar
  - invertido, 65
  - líquido, 65
- Azucarada, leche, 603
- Azúcares-alcoholes, 55
- Azúcares
  - crystalización de los, 86
  - hidratación de los, 86
  - poder edulcorante de los, 87
  - tecnología de los, 84
- Azufre, dióxido de, 466
- Azul número 1 o azul brillante, 491

## B

- Balance
  - hidrófilo-lipófilo, 475
  - nutricional, 562
  - fisiológico, 564
  - patológico, 565
  - signos del, 563
  - y composición corporal, 565
- Basorina, 112
- Benedict, método de, 70
- Benzoatos, 463
- Benzoico, ácido, 463

Benzoilo, peróxido de, 488  
 Beriberi, 347  
 BET, capa monomolecular, 27, 159  
 Betalainas, 397  
 BHA, butilhidroxianisol, 259, 260  
 BHL, balance hidrófilo-lipófilo, 475  
 BHT, butilhidroxitolueno, 259, 260  
 Bifidus, factor, 581  
 Bioflavonoides, 396  
 Biogénesis del aroma, 419  
 Biotina, 353  
 Birrefringencia, 96, 97  
 Biuret, método de, 152  
 Blanqueadores, 488  
 Bomba de oxígeno, método de la, 267  
 Bowman-Birk, inhibidores de, 631  
 Bromato de potasio, 488  
 Bromelina, 192, 321  
 Burk-Lineweaver, expresión de, 291  
 Butilhidroxianisol, BHA, 259  
 Butilhidroxitolueno, BHT, 259  
 Butírica, grasa, 216, 585

## C

Cadaverina, 442  
 Cafeico, ácido, 259  
 Cafeína, 418  
 Calcio, 370  
 Calostro, 581  
 Cantaxantina, 403  
 Capa monomolecular BET, 27, 159  
 Capacidad de retención de agua, 91, 181  
 Capsaicina, 418  
 Caramelización, 73, 436  
 Carbohidrasas, 317  
 Carboximetilcelulosa, 92  
 Carboximiglobina, 401  
 Cardiolipina, 228  
 Carne, proteínas de la, 191  
 Carnina, 153  
 Carnitina, 330  
 Carnosina, 140, 153  
 Carotenoides, 380, 534  
 Carotenos, 381  
 Carragéninas, 114  
 Caseínas, 135, 148, 589  
 Caseínatos, 603  
 Catalasa, 298, 323, 595  
 Catecolasa, 311, 312  
 Catepsinas, 192, 307  
 Celiaca, enfermedad, 196  
 Celobiosa, 67, 92  
 Celulosa, 320  
 Celulosa, 91  
   microcristalina, 93  
 Ceras, 229  
 Cerebrósidos, 214  
 Cianidina, 388  
 Cianogénicos, glucósidos, 59  
 Ciclamatos, 485

Ciclización de las proteínas, 176  
 Cinética de las reacciones enzimáticas, 285  
 Citrulina, 126  
 Cizallamiento, esfuerzo de, 513  
 Clarificantes, agentes, 493  
 Clatratos, 26  
 Climatéricas  
   frutas, 422  
   frutas no, 430  
 Clorhidrinas, 235, 472  
 Clorofila, 385  
 Clorofilasa, 387  
 Clorofilina, 386  
 Clorogénico, ácido, 259  
 Clorotetraciclina, 470  
 Cóagulos, 166  
 Cobalamina, 352  
 Cocarboxilasa, 347  
 Cofactor de las enzimas, 282  
 Cola, 194  
 Colágena, 137, 148, 192, 307, 357  
 Colecalciferol, 340, 534  
 Colesterol, 230, 534  
 Coligativas, propiedades, 25, 32, 506  
 Colina, 153, 227, 330, 535  
 Coloides, 505  
 Color, 379  
*Color Index*, CI, 491  
 Colorantes, 401, 490  
 Conalbúmina, 188  
 Conarquinina, 137  
 Concentrados de la soya, 624  
 Condroitina, 117  
 Conectivo, tejido, 307  
 Congelamiento de los alimentos, 38  
 Conservadores, 462  
 Consistencia, 514  
 Constante dieléctrica, 20, 158, 162  
   del disolvente, 131, 148, 158  
 Contráctiles o miofibrilares, proteínas, 191  
 Cortante, esfuerzo, 513  
 Corte, rapidez de, 513  
 Cremado, 602, 607  
 Cresolasa, 312  
 Crónicas, pruebas, 456  
 Cumárico, ácido, 259

## D

Daidzeína, 259  
 Daño por frío, 422, 423  
 Decoloración de grasas y aceites, 237  
 Deformación, rapidez de, 513  
 Degradación de Strecker, 81, 437  
 Dehidroascórbico, ácido, 356  
 Delfinidina, 388  
 Desamidación de las proteínas, 176  
 Desgomado, 236  
 Deshidroalanina, 176, 177  
 Desmetoxilación, 107  
 Desnaturalización, 160

Desodorización de grasas y aceites, 237  
 Desoxi-D-ribosa, 54  
 Desoxiazúcares, 54  
 Desterpenación, 447  
 Destrucción térmica, tiempo de, 362  
 Dextranasa, 319  
 Dextrinas, 102, 302, 319  
 Dextrosa, equivalente de, ED, 102  
 Diacilglicéridos, 222  
 Dialdehído malónico, 258  
 Dieléctrica, constante, del disolvente, 131, 148, 158  
 Dieta, 561  
 Dimetil-polisiloxano, 490  
 Dióxido de azufre, 466  
 Dióxido de nitrógeno, 488  
 Dipéptido, 140  
 Ditirosina, 186  
 Dopamina, 153  
 Dulcina, 485  
 Dumas, método de, 153  
 Durrina, 57

## E

Eadie-Hofstee, ecuación de, 292  
 Ecuación  
 de Arrhenius, 249, 294, 362  
 de Eadie-Hofstee, 292  
 de Hanes, 292  
 de Henderson-Hasselbalch, 131  
 de Van't Hoff, 164  
 ED, equivalente de dextrosa, 102  
 EDTA, etilendiamintetracetato de sodio, 482  
 Edulcorante, poder, 87, 411  
 Edulcorantes, 202, 483  
 Efluorescencia grasa, 227  
 Elaeostearico, ácido, 220  
 Eláidico, ácido, 219, 241, 243  
 Elastina, 307  
 Electroforesis, 153, 162  
 Elementos de nutriología, 521, 523  
 Emulsionantes, 472, 517  
 Emulsiones, 517  
 Endomio, 192  
 Enfermedad celiaca, 196  
 Enlace  
 amida o peptídico, 139  
 isopeptídico, 179  
 Enlaces entrecruzados, 179  
 Enzimas, 281  
 efecto de la temperatura, 293  
 efecto del pH, 292  
 en leche, 595  
 endógenas de los alimentos, 302  
 especificidad de las, 282  
 índices de calidad de las, 296  
 inmovilizadas, 324  
 nomenclatura, 283  
 reactivación de las, 298  
 sitio activo de las, 284  
 uso industrial de las, 315

Enzimática, Unidad Internacional de Actividad, 287  
 Enzimáticas, cinética de las reacciones, 285  
 Epímero, 49  
 Epimio, 192  
 Epóxidos, 471  
 Equivalente de dextrosa (ED), 102  
 Ergocalciferol, 340, 534  
 Eritrosina o rojo número 3, 492  
 Escleroproteínas, 137  
 Escorbuto, 357  
 Esenciales, aceites, 446  
 Esfingomielina, 228  
 Esfuerzo cortante, 513  
 Esfuerzo de cizallamiento, 513  
 Espirulina, 555  
 Espumas, 190, 515  
 Estado de dispersión, 505  
 Estados físicos del agua, 21  
 Estaquioma, 67  
 Estearina, 238  
 Esterificación de almidones modificados, 103  
 Esterilización en frío, 471  
 Esteroles, 230  
 Esteviósido, 60  
 Estigmasterol, 230  
 Estroma, 191  
 Estufa, método de incubación en, 267  
 Etanolamina, 136, 227  
 Eterificación de almidones modificados, 103  
 Etil-maltol, 88, 440, 477  
 Etilendiamintetracetato de sodio, EDTA, 482  
 Etileno, 423  
 Exaltadores del sabor, 477  
 Expresión de Burk-Line weaver, 291

## F

Factores antifisiológicos de la soya, 631, 633  
*Fat bloom*, efluorescencia grasa, 227  
 Fehling, método de, 70  
 Fenilcetonúricos, 485  
 Fenolasa, 311  
 Fenoloxidasas, 311  
 Feofitización, 386  
 Feofórbido, 386  
 Ferílico, ácido, 259  
 Fibra, 92, 111, 117, 538  
 Fibrinógeno, 137  
 Fibrosas, proteínas, 136  
 Ficina, 192, 321  
 Fischer, proyección de, 49  
 Fisiológico, balance nutrimental, 564  
 Fitatos, 372  
 Fítico, ácido, 372  
 Fitosteroles, 230  
 Flatulencia, 67  
 Flavona, 394  
 Flavonoides, 394  
 Flavonol, 394  
 Floculación, 166

Folacina, 354  
 Fólico, ácido, 354  
 Fosfatasa alcalina, 296, 298, 595, 604, 605  
 Fostatidilcolina, 228  
 Fosfatidiletanolamina, 228  
 Fosfatos, 482, 494  
 Fosfoglicéridos, 227  
 Fosfogluco proteína, 188  
 Fosfoproteínas, 135  
 Fósforo, 372  
 Fosvitina, 191  
 Fotosíntesis, 385  
 Freído, efecto del, 441  
 Friedel-Crafts, reacción de, 244  
 Frijol, 555  
 Frío  
   daño por, 422, 423  
   esterilización en, 471  
   pasteurización en, 174, 323  
   prueba del, 233  
 Fructosa, 47, 75, 86, 87, 88  
 Fructosanas, 116  
 Frutas  
   climáticas, 48, 422  
   no climáticas, 430  
 Fucosa, 54  
 Fuerza iónica, 155, 162  
 Furanosa, 49  
 Fusión de grasas, punto de, 232

## G

Galactosa, 48, 75  
 Galactosamina, 52, 135  
 Galato de propilo, 259, 264  
 Gel, 167, 181, 183, 519  
 Gelatina, 193  
 Gelatinización del almidón, 97  
 Genisteína, 259  
 Gibberelinas, 303  
 Gliadina, 138, 194  
 Glicerol, 55, 221, 476  
 Glicinina, 137, 186, 620  
 Glicirricico, ácido, 60  
 Glicirricina, 60  
 Gliciteína, 259  
 Globulares, proteínas, 136  
 Globulinas, 137, 194  
 Glucagón, 150  
 Glucanasa, 320  
 Glucitol, 55  
 Glucoamilasa, 319  
 Glucógeno, 109  
 Glucónico, ácido, 322  
 $\delta$ -Gluconolactona, 481  
 Glucoproteínas, 133, 188  
 Glucosa, 47, 50, 75  
 Glucosa oxidasa, 322  
 Glucosamina, 52  
 Glucosidasa, 433  
 Glucósidos, 55, 61, 435

Glutamato monosódico, 477  
 Glutatio, 140, 153  
 Glutelinas, 137, 138, 194  
 Gluten  
   de trigo, 162, 194  
   maduradores del, 488  
 Gluteninas, 137, 194  
 Goitrina, 57  
 Goma  
   arábiga, 111  
   de alerce, 113  
   de algarrobo, 113  
   gatti, 113  
   guar, 112  
   karaya, 113  
   tragacanto, 112  
   xantano, 113  
 Gomas, 110  
   propiedades funcionales de las, 111  
 Gosipol, 237  
 Granado, 245  
 Gránulos de almidón, 96  
 Grasa butírica, 216, 585  
 Grasas, 214  
   punto de fusión de las, 232  
   volumen específico de las, 231  
 Grasas y aceites  
   decoloración de, 237  
   desodorización de, 237  
   fraccionamiento de, 247  
   hibernación de, 238  
   hidrogenación de, 239  
   manufactura de, 233  
   neutralización de, 236  
   procesos de modificación de, 238  
 Grupo prostético, 133  
 Guanilato disódico, 478

## H

Hanes, ecuación de, 292  
 Harinas de la soya, 621  
 Haworth, proyección de, 49  
 Hemaglutininas, 619, 632  
 Hemicetales, 49  
 Hemicelulasa, 320  
 Hemicelulosa, 93  
 Hemoglobina, 150, 399, 531  
 Henderson-Hasselbalch, ecuación de, 131  
 Hesperidina, 395, 430  
 Heteroproteínas, 133  
 Heterótrofos, 526  
 Heyns, transposición de, 78  
 Hibernación de grasas y aceites, 238  
 Hidratación de las proteínas, 158, 181  
 Hidratación de los azúcares, 86  
 Hidratos de carbono, 45, 532  
 Hidrófilo-lipófilo, balance, 475,  
 Hidrogenación, 239  
 Hidrógeno, puente de, 18  
 Hidroxipropilmetilcelulosa, 93

Hielo, 23  
 Higrometros, 33  
 Hipúrico, ácido, 463, 465  
 Histéresis, 30, 519  
 Histonas, 137  
 Homocisteína, 126  
 Homogeneización de la leche, 607  
 Homoproteínas, 133  
 Homoserina, 126  
 Hormona de la maduración, 423  
 Hornear, polvos para, 486  
 Huevo, proteínas del, 188

## I

IDP, índice de dispersabilidad de proteína, 622  
 Incubación en estufa, método de, 267

## Índice

de acidez, 231  
 de anisidina, 269  
 de dispersabilidad de proteína, 622  
 de hidróxido, 231  
 de peróxido, 268  
 de Polenske, 231  
 de Reichert-Meissl, 231  
 de saponificación, 231  
 de solidificación de ácidos grasos, 231  
 de sólidos grasos, 231  
 de yodo, 232

Índices de solubilidad de nitrógeno, 622

Indispensable, ácido graso, 221

## Inhibidores

de Bowman-Birk, 631  
 de Kunitz, 631  
 de proteasas, 619, 631

Inmovilizadas, enzimas, 324

Inmunoglobulinas, 142, 594, 602

Inosinato disódico, 478

Inositol, 227, 330

Insaponificables, lípidos, 214

Insolubilización por salado, 156

Insulina, 133

Interesterificación, 244

Inulina, 117

Inulinasa, 117

Invertasa, 65, 320

Invertido, azúcar, 65

ISN, índices de solubilidad de nitrógeno, 622

Isoeléctrico, punto, 131, 157

Isoenzimas, 302, 308

Isoiónico, punto, 157,

Isomerismo, 217

Isopeptídicos, enlaces, 179

Isopreno, 430

Isotiocianatos, 435

## J/K

Jabones, 214, 236

Kaempferina, 394

Kjeldahl, método de, 153

Kunitz, inhibidores de, 631

## L

$\alpha$ -Lactalbúmina, 137, 144, 594

Lactasa, 319, 546, 588

Lácteos, productos, 602

Lactoflavina, 348

$\beta$ -Lactoglobulina, 137, 150, 196, 594

Lactonas, 442

Lactosa, 66, 75, 546, 586

Lactulosa, 67, 72

Lamela, 515

Lantionina, 177

Leche, 581

azucarada, 603

condensada, 603

descremada, 603

en polvo, 603

entera, 603

enzimas de la, 595

estado de dispersión de la, 599

esterilizada, 602

evaporada, 603

fosfolípidos de la, 586

homogeneización de la, 607

lípidos de la, 584

pasteurizada, 602, 603

propiedades físicas de la, 598

proteínas de la, 588

suero de la, 609

ultrapasteurizada, 602, 603

vitaminas de la, 595

Lecitina, 136, 229, 236, 473

Lectinas, 632

Leudantes químicos, 486

Levaduras químicas, 486

Ley de Raoult, 35, 38, 599

Licopeno, 382

Lignina, 117

Limonina, 418

Linamarina, 57

Lipasas, 306, 321

Lípidos, 213, 533,

autoxidación de los, 248

en la leche, 584

insaponificables, 214

saponificables, 214

Lipoico, ácido, 330

Lipólisis, 247

Lipoproteínas, 135

Liposolubles, vitaminas, 338

Lipovitelinas, 191

Lipoxidasa, 308

Lipoxigenasa, 298, 308, 427

Líquido, azúcar, 65

Lisinoalanina, 177

Lisofosfatidilcolina, 228

Lisofosfatidiletanolamina, 228

Lisozima, 133, 144, 189, 323

Livetinas, 191

Lowry, método de, 152



Lumicromo, 349  
Lumiflavina, 349  
Lumisterol, 341  
Luteína, 215, 382

## M

Maduradores del gluten, 488  
Maillard, reacción de, 75, 436, 449  
Maíz, 197, 554  
Malonaldehído, 258, 269  
Malónico, dialdehído, 258, 269  
Malteado, 303  
Maltol, 88, 440, 477  
Maltosa, 65, 75  
Malvidina, 388  
Manitol, 55, 476, 486  
Mecanismo de Amadori, 78  
Mejoradores del pan, 488  
Melaninas, 312  
Melanoidinas, 73, 81, 358  
Menadiona, 344  
Metaloproteínas, 133  
Metamioglobina, 400  
Metilcelulosa, 93  
Método  
  de Benedict, 70  
  de Biuret, 152  
  de Dumas, 153  
  de Fehling, 70  
  de incubación en estufa, 267  
  de Kjeldahl, 153  
  de Lowry, 152  
  de Smogyl, 70  
  de Svedberg, 150  
  de la bomba de oxígeno, 267  
  del ácido tiobarbitúrico, 268  
  del oxígeno activo, 267  
  turbidimétrico, 152  
Micelas, 599  
Michaelis-Menten, teoría cinética de, 288, 291  
Microcristalina, celulosa, 93  
Minerales, 367, 372, 498  
Miofibrilares, proteínas, 191  
Miogeno, 192  
Mioglobina, 150, 192, 399, 531  
Miosina, 137, 150, 191  
Miraculina, 203, 483  
Miralina, 203, 483  
Miricetina, 394  
Mirosina, 57, 435  
Mirosinasa, 57  
Monelina, 483  
Monoacilglicéridos, 222  
Monosacáridos, 47  
  distribución de los, 47  
  estructura química de los, 49  
  reacciones químicas de los, 69  
Muramidasa, 189  
Músculos, 307  
Mutarrotación, 51, 87

Naringina, 395, 430  
NDGA, 262  
Nejayote, 199  
Neoquestosa, 67  
Neutralización de grasas y aceites, 236  
Niacina, 355  
Niacinamida, 355  
Niacinógeno, 199, 355  
Nicotinamida, 355  
Nicotínico, ácido, 355  
Nisina, 470  
Nitratos, 467  
Nitritos, 467  
Nitrógeno, índices de solubilidad de, 622  
Nitrosaminas, 469  
Nitrosilhemocromo, 467  
Nitrosilmioglobina, 140, 467  
Nixtamalización, 197  
Nordihidroguayarático, ácido, 262  
Nucleófilos, agentes, 130, 172  
Nucleoproteínas, 136  
Nucleótidos, 60, 477  
Número de recambio, 288  
Nutrición, 523, 526  
Nutrimental  
  balance, 562  
  balance y composición corporal, 565  
  balance, fisiológico, 564  
  balance, patológico, 565  
  conjunto, 540  
  signos del balance, 563  
Nutrimentales, requerimientos y recomendaciones, 567  
Nutrimentos, 496, 524, 527, 544  
  inorgánicos, 528, 530  
  orgánicos, 532  
Nutriología, elementos de, 523

## O

Oleoresinas, 448  
Oligosacáridos, 62, 67  
Olor, 414  
Orgánicos, nutrimentos, 532  
Organización estructural de las proteínas, 142  
Oricenina, 138  
Ornitina, 126, 153  
Ornitinoalanina, 177  
Orótico, ácido, 330  
Oscurecimiento  
  enzimático, 310-314  
  no enzimático, 75, 175  
Osladina, 60  
Ovoalbúmina, 137, 188  
Ovoflavina, 348  
Ovoflavoproteína, 190  
Ovoinhibidor, 190  
Ovomacroglobulina, 190  
Ovomucina, 189

Ovomucoide, 149, 189  
 Ovotransferrina, 188  
 Oxidación de almidones modificados, 103  
 Oxígeno activo, método del, 267  
 Oxígeno, método de la bomba de, 267  
 Oximioglobina, 400  
 Oxitetraciclina, 470

## P

Pan, mejoradores del, 488  
 Pangámico, ácido, 330  
 Pantoténico, ácido, 356  
 Papaina, 192, 321  
 Parabenos, 465  
 Pasta jabonosa, 236  
 Pasteurización, 603  
 en frío, 174, 323  
 Pasteurizada, leche, 602, 603  
 Pectatoliasas, 304  
 Péclicos, ácidos, 106, 108  
 Pectinasas, 303, 329  
 Pectinesterasas, 303, 304  
 Pectínicos, ácidos, 106  
 Pectinliasas, 304  
 Pectinmetilesterasas, 303  
 Pectintranselimininas, 304  
 Pelagra, 355  
 Pelargonidina, 388  
 Peonidina, 388  
 Pepsina, 321  
 Peptídico, enlace, 139  
 Péptidos, 140  
 Perimisiso, 192  
 Perniciosa, anemia, 352  
 Peroxidasa, 298  
 Peróxido de benzoilo, 488  
 Peróxido, índice de, 268  
 Persulfato de amonio, 488  
 Petroselinico, ácido, 220  
 Petunidina, 388  
 pl, punto isoelectrico, 131, 157  
 Pigmentos, 379, 401  
 Pimaricina, 470  
 Piperina, 418  
 Piranosa, 49  
 Pirazinas, 439  
 Piridoxal, 351  
 Piridoxina, 351  
 Piridoxol, 351  
 Pirocarbonato de dietilo, 471  
 Pirodextrina, 102  
 Pirodoxamina, 351  
 Pirofosfitinización, 386  
 Plasmalógeno, 228  
 Plasmina, 593  
 Plasteínas, 186  
 Platillos, 560  
 Poder edulcorante, 87, 411  
 Polenske, índice de, 231  
 Polifenolasa, 311

Polifenoloxidasa, 311  
 Poligalacturonasas, 304  
 Polimorfismo, 86, 224  
 Polioles o alcoholes polihídricos, 55, 72, 476  
 Polisacáridos, 89  
 Polisiloxano, 490  
 Polivinilpirrolidona, 493  
 Polvos para hornear, 486  
 Potenciadores del sabor, 477  
 Precipitación, 156, 158, 181, 511  
 Precursores de los nutrimentos, 544  
 Proantocianidinas, 392  
 Prolaminas, 137, 194  
 Propiedades  
 coligativas, 25, 32, 506  
 funcionales de la soya, 628  
 funcionales de las gomas, 111  
 funcionales de las proteínas, 180, 185  
 reológicas, 511  
 Propilenglicol, 476  
 Propionatos, 465  
 Propiónico, ácido, 465  
 Prorrenina, 321  
 Prostaglandinas, 221, 534  
 Prostético, grupo, 133  
 Proteasas, 321  
 inhibidores de, 631  
 Proteína-proteína, interacciones, 165  
 Proteína unicelular, 201, 202  
 Proteínas, 125, 133  
 alteraciones de las, 170  
 calidad nutricional de las, 186  
 clasificación de las, 133  
 contráctiles, 191  
 cuantificación de las, 151  
 de la carne, 191  
 de la leche, 588  
 de la soya, 618, 634  
 del estroma, 191  
 del huevo, 188  
 del maíz, 197  
 del suero, 593  
 del trigo, 194  
 desulfuración y oxidación de las, 173  
 edulcorantes, 202  
 estructuras de las, 144-150  
 fibrosas, 136  
 globulares, 136  
 hidratación de las, 158  
 miofibrilares, 191  
 modificadas, 184  
 propiedades funcionales de las, 180, 185  
 sarcoplásmicas, 191  
 solubilidad de las, 154  
 solubles, 191  
 vegetales hidrolizadas, 624  
 Protrombina, 344  
 Protopectinas, 106, 108  
 Protopectinasa, 106, 304  
 Provitamina A, 338

Proyección  
 de Fischer, 49  
 de Haworth, 49  
 Prueba  
 de la ureasa, 622  
 del frío en grasas, 233  
 Pruebas  
 agudas, 456  
 crónicas, 456  
 Pteroilglutámico, ácido, 354  
 Puente de hidrógeno, 18  
 Pululanasa, 320  
 Punto  
 de fusión en grasas, 232  
 de humo, o temperatura de formación de humos, 233  
 isoelectrico (pI), 131, 157  
 isoiónico, 157  
 triple del agua, 21  
 Putrescina, 442

## Q

Quelantes, 482  
 Queratina, 137, 148  
 Quercetina, 394  
 Quesos, 603, 608  
 Quimotripsina, 321

## R

Racemización de aminoácidos, 176  
 Rafinosa, 67  
 Ramnosa, 49, 54  
 Rancidez  
 hidrolítica, 247  
 oxidativa, o autooxidación, 247  
 Raoult, ley de, 35, 38, 599  
 Rapidez  
 de corte, 513  
 de deformación, 513  
 Reacción  
 de Fricuel-Crafts, 244  
 de Maillard, 75, 436, 449  
 Reacciones  
 de oscurecimiento, 72  
 de pardeamiento, 72  
 enzimáticas, 285  
 Reactivación o renaturalización, 161, 298  
 Realzadores del sabor, 477  
 Recambio, número de, 288  
 Reducción decimal, tiempo de, 362  
 Reichert-Meißl, índice de, 231  
 Relación de eficiencia proteínica, 170, 172  
 Renina, 321, 595  
 Reológicas, propiedades, 511  
 Reopexia, 514  
 Requerimientos  
 de vitaminas, 333  
 y recomendaciones nutrimentales, 567  
 Retención de agua, capacidad de, 91, 181

Retinal, 338  
 Retinoico, ácido, 338  
 Retinol, 338  
 Retrogradación del almidón, 99  
 Reversión, 247, 269  
 Ribitol, 55, 348  
 Riboflavina, 348, 535  
 Ribosa, 49, 76  
 Rigidez cadavérica, 307  
 Rigor mortis, 307  
 Rodopsina, 339  
 Rojo número 3, 492  
 Rojo número 4, 491  
 Rojo número 40, 491  
 Rutina, 330

## S

Sabor, 409, 418  
 potenciadores del, 477  
 Sabores y aromas, mecanismos de producción de, 417  
 Saborizantes, 448  
 Sacarina, 410, 486  
 Sacarosa, 62  
 Salado  
 precipitación por, 156, 511  
 solubilización por, 156  
 Sancochado, 335  
 Sangre, 399  
 Sapogenina, 60  
 Saponificables, lípidos, 214  
 Saponificación, 214, 231, 236  
 Saponinas, 60, 633  
 Sarcoplásmicas, proteínas, 191  
 Sarsapogenina, 60  
 Secuestradores, 482  
 Siálico, ácido, 54  
 Sinalbina, 57, 435  
 Sinalbinasa, 57  
 Sinéresis, 91, 93, 519  
 Singlete, 250  
 Sinigrina, 57, 435  
 Sinigrinasa, 57  
 Sitio activo, 284  
 Sitosterol, 230  
 Smogyi, método de, 70  
 Soap stack, 236  
 Soles, 508  
 Sólidos grasos, índice de, 231  
 Solubilidad de las proteínas, 154  
 Solubilización por salado, 156  
 Sorbatos, 464  
 Sórbito, ácido, 464  
 Sorbitol, 55, 85, 476, 486  
 Soya, 555, 617  
 aislados de la, 626  
 concentrados de, 624  
 factores antifisiológicos de la, 631  
 formas comerciales de la, 621  
 harinas de, 621

modificaciones químicas de la, 634  
propiedades funcionales de la, 628  
proteínas de la, 618

*Span*, 474

Strecker, degradación de, 81, 437

Sublimación, 22

Sucro de la leche, 593, 603, 609

Sulfimoglobina, 401

Sulfitos, 83, 466

Surfactante, 473

Svedberg, método de, 150

Swift, valor, 267

## T

Taninos, 396

Taquisterol, 341

Taumatinas, 202, 483

Taurina, 535

TBA, ácido isobarbitúrico, 268, 269

TBHQ, terbutilhidroquinona, 259

Tejido conectivo, 307

Temperatura de formación de humos, 233

Teobromina, 418

Teoría cinética de Michaelis-Menten, 288, 291

Terbutilhidroquinona, TBHQ, 259

Terpenoides, 430

Terpenos, 430

Tiamina, 346, 535

Tiaminasas, 348

Tiempo de reducción decimal, 362

Tiempos de destrucción térmica, 362

Tiobarbitúrico ácido, método del, 258, 268, 269

Tiodipropiónico, ácido, 266

Tiogluósidos, 56, 435

Tiramina, 442

Tirosinasa, 311

Titer, índice de solidificación de ácidos grasos, 231

Tixotrópica, 514

Tocoferoles, 342, 534

Tocotrienoles, 342

Tragacantina, 112

Transesterificación, 244

Transposición de Heyns, 78

Triacilglicéridos, 222

Trielaidina, 169

Trigo, proteínas del, 194

Trioleína, 169

Tripéptido, 140

Tripsina, 164, 321

inhibidores de, 619

Tropocolágeno, 192

Tropomiosina, 191

Turbidimétrico, método, 152

Tween, 475

## U

Ultrapasteurizada, leche, 602, 603

*Umami*, 410

Unicelular, proteína, 201, 202

Unidad Internacional de Actividad Enzimática, 287

Uperización, 604

Ureasa, prueba de la, 622

## V

Vaccénico, ácido, 220

Valor Swift, 267

Van't Hoff, ecuación de, 164

Verbascosa, 67

Verde número 3, 492

Viscoelasticidad, 518

Viscosímetros, 514

Vitámeros, 330

Vitamina

A, 338

B<sub>1</sub>, 346, 535

B<sub>2</sub>, 348, 535

B<sub>6</sub>, 351

B<sub>12</sub>, 352

C, 356

D, 340

D<sub>2</sub>, 340, 534

D<sub>3</sub>, 340, 534

E, 342

K, 343, 534

Vitaminas, 329, 497

hidrosolubles, 345

liposolubles, 338

requerimientos de, 333

Vitaminoides, 537

Volumen específico de grasas, 231

## X/Y/Z

Xantofilas, 381

Xilitol, 55, 85, 476, 486

Xilosa, 75

Yema, 188

Yodato de calcio, 488

Yodo, índice de, 232

Zeaxantina, 382

Zeína, 138

