



Alteraciones no microbianas en alimentos: el pardeamiento y el enranciamiento.

Apellidos, nombre	Cardona Serrate, Fernando (fcardona@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	E.T.S. de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural Universitat Politècnica de València



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo se abordan el fenómeno de las alteraciones de los alimentos que no están provocadas por organismos vivos. Tras introducir los conceptos teóricos, se estudian las implicaciones que tienen en química, nutrición y tecnología de alimentos, haciendo especial énfasis en los aspectos aplicados.

2 Objetivos

Tras leer este documento con detenimiento el alumno será capaz de:

- Describir adecuadamente los fenómenos de pardeamiento enzimático y no enzimático (reacción de Maillard), así como el enranciamiento de los lípidos.
- Explicar las implicaciones que estos conceptos tienen en química, nutrición y tecnología de alimentos.
- Utilizar los conocimientos adquiridos para entender sus aplicaciones, principalmente los diferentes métodos para evitar estas alteraciones.

3 Introducción

Las alteraciones de los alimentos suponen importantes pérdidas, tanto económicas como a nivel nutricional y de pérdida de calidad. Dentro de estas alteraciones, cabe diferenciar las que están provocadas por la acción de los microorganismos de los alimentos, de las producidas por la acción enzimática o química (no microbianas). En este artículo docente se tratarán las segundas, es decir, las modificaciones físico-químicas o enzimáticas que deterioran la calidad de los alimentos. Es una de las reacciones más importantes de la tecnología de alimentos, y su inhibición constituye un importante campo de investigación por sus implicaciones en la salud, nutrición y su impacto económico en la industria alimentaria. Estas modificaciones, limitan por tanto la durabilidad y complican el aprovechamiento de los alimentos frescos y procesados, obligando a tomar medidas de conservación en el procesado, almacenamiento y transporte. Por estos motivos, limitan también la vida útil del alimento en condiciones de calidad óptima, aunque no necesariamente estas alteraciones son perjudiciales desde el punto de vista de la salud.

4 Desarrollo

Las alteraciones de los alimentos que no están producidas por microorganismos, son fundamentalmente el pardeamiento enzimático y no enzimático (incluida la reacción de Maillard), el enranciamiento, y el reblandecimiento de alimentos por degradación de proteínas y carbohidratos. A continuación, se explicará en detalle cada una de estas alteraciones.

4.1 Pardeamiento

El pardeamiento es el proceso por el cual algunos alimentos toman un color marrón debido a ciertas reacciones. Puede ser enzimático, no enzimático (químico-físico), y un tipo especial de pardeamiento que se denomina reacción de Maillard. Además del cambio en el aspecto físico (color), el pardeamiento también puede provocar pérdida de firmeza en el alimento, debido a la degradación de las pectinas de la pared celular vegetal.

4.1.1 Pardeamiento enzimático

El **pardeamiento enzimático** es importante en alimentos ricos en fenoles, es decir, algunos vegetales y mariscos, afectando al sabor, color y valor nutricional de estos alimentos. Es una reacción química que involucra la polifenol oxidasa, la catecol oxidasa y otras enzimas que crean melaninas y benzoquinonas a partir de fenoles presentes en estos alimentos. También es conocido como oxidación de los alimentos, debido a que requiere exposición al oxígeno. Comienza con la oxidación de los fenoles por la polifenol oxidasa, convirtiéndolos en quinonas (Figura 1). Posteriormente estas quinonas polimerizan mediante una serie de reacciones, formando pigmentos marrones en la superficie de los alimentos llamadas melaninas (melanosis o pardeamiento). La tasa de pardeamiento enzimático viene dada por la cantidad de **polifenol oxidasas** activas presentes en el alimento, por lo que la mayoría de los métodos para inhibirlo se centran en inhibir esta actividad enzimática.

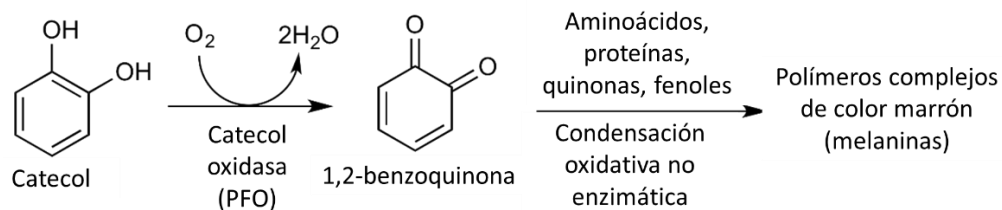


Figura 1. Ejemplo de pardeamiento enzimático a partir del catecol. PFO=Poli Fenol Oxidasa.
Modificado de Wikimedia Commons.

Ejemplos de pardeamiento enzimático no deseable son los producidos en frutas y verduras frescas, como manzanas, patatas, plátanos y aguacates; o el pardeamiento de crustáceos como el camarón. Sin embargo, no siempre el pardeamiento de los alimentos produce efectos negativos, son ejemplos de pardeamiento enzimático beneficioso el desarrollo de color y sabor en café, granos de cacao y té, o en frutos secos como higos y pasas.

Existen diversos métodos para **evitar o ralentizar el pardeamiento enzimático** en los alimentos, cada uno de los cuales tiene como diana alguna molécula necesaria para la reacción química. Los **métodos** podemos dividirlos en **químicos** y **físicos** (Tabla 1).

Los **métodos químicos** incluyen el uso de aditivos, como los **sulfitos**, cuestionados debido a que presentan posibles peligros para la salud. Los sulfitos pueden provocar reacciones alérgicas, dolor de cabeza, náuseas e irritación intestinal. También puede reducir en los alimentos el contenido en vitaminas del grupo B y el ácido fólico. El mecanismo de acción es la reducción de quinonas a difenoles, que no son susceptibles de pardeamiento.

Puesto que las PFO tienen una actividad óptima a valores de pH entre 5 y 7, la acidificación a valores por debajo de 4, a mediante el uso de **ácidos orgánicos** (por ejemplo, cítrico, ascórbico o málico), inhibe el pardeamiento. Además de servir para bajar el pH, algunos de estos ácidos son también quelantes de cobre, que es un cofactor de las PFO. Esta es la base del uso de zumo de limón o vinagre para evitar el pardeamiento en preparaciones caseras. Un ejemplo de uso industrial sería la utilización de ácido ascórbico para controlar el pardeamiento de la manzana pelada y cortada. También las pectinas u otros agentes **quelantes** como el Ácido etilendiaminotetraacético (**EDTA**) inhiben la actividad de las PFO al quelar el cobre. La adición de **aniones cloruro** o **proteasas** también ayuda a controlar el pardeamiento, al inhibir la acción de las PFO.

Por otro lado, existen variedades vegetales **modificadas genéticamente** para evitar la expresión de las PFO, y por lo tanto el pardeamiento enzimático. Un ejemplo es la variedad de manzanas Arctic Apples, que no pardea.

métodos químicos		métodos físicos	
método	mecanismo	método	mecanismo
sulfitos	reducción	calor	inactivación enzimática
ácidos	disminución de pH reducción	frío	ralentización enzimática
quelantes	eliminación cofactores enzimáticos	radiación	inactivación enzimática
modificación genética	evitar expresión enzimas	atmósfera modificada	eliminación de O ₂
		altas presiones	inactivación enzimática

Tabla 1. Métodos para controlar el pardeamiento enzimático de los alimentos.

Fuente: elaboración propia (este trabajo).

Los **métodos físicos** incluyen el **calor** (escaldado de los alimentos), que desnatura las enzimas y destruye alguno de los reactivos necesarios para que produzca la reacción de pardeamiento. Se utiliza, por ejemplo, en determinadas fases del procesado del té. Las **bajas temperaturas** también pueden evitar el pardeamiento enzimático al ralentizar la velocidad de la reacción. Mediante **radiación** puede controlarse el pardeamiento, fundamentalmente usando radiación no ionizante (UV-C, microondas, ultrasonidos), aunque también radiación γ (ionizante). Al igual que el calor, busca desnaturar los enzimas responsables del proceso, de forma reversible o irreversible. La utilización de **atmósferas controladas** en los envases (permeabilidad selectiva), también permite controlar el pardeamiento enzimático, al disminuir la concentración de O₂ disponible para la reacción, y por lo tanto la actividad PFO. Por último, las **altas presiones hidrostáticas** ayudan a controlar el pardeamiento enzimático, también por desnaturación de los enzimas.



En muchos casos se usan **tratamientos combinados**, que son más eficaces, pudiéndose combinar tratamientos del mismo tipo (por ejemplo, ácido ascórbico y EDTA) o de diferentes tipos (por ejemplo, ácido ascórbico y escaldado).

4.1.2 Pardeamiento no enzimático

El pardeamiento no enzimático es el fenómeno de oscurecimiento de **naturaleza química**, mediante el cual se generan melanoidinas mediante reacción de Maillard: condensación entre compuestos carbonilos y aminados, peroxidación de lípidos, caramelización de carbohidratos por altas temperaturas, o degradación de compuestos con dobles enlaces conjugados a grupos carbonilo, principalmente ácido ascórbico. Estas reacciones conducen a la formación de polímeros oscuros, que en algunos casos pueden ser deseables (aromas cárnicos sintéticos), pero que en la mayoría de casos conllevan alteraciones organolépticas y pérdidas del valor nutritivo de los alimentos.

La **reacción de Maillard** es el resultado de la reacción de moléculas reductoras, fundamentalmente hidratos de carbono, con grupos amino libres, fundamente de las proteínas, condensándose en pigmentos de color marrón (melonoidinas). En la industria láctea se emplea como indicador de un procesado térmico excesivo.

La **oxidación del ácido ascórbico** (vitamina C) se da a pH bajo y temperatura elevada. Los productos resultantes de la oxidación causan una coloración marrón, además de la pérdida de la vitamina. La reacción química es similar a la de los azúcares, salvo que no son necesarios aminoácidos. El ácido ascórbico es muy reactivo, se degrada a través de dos rutas, formando intermediarios dicarbonil, que reaccionan de manera análoga a los grupos amino.

La **peroxidación de los lípidos** es debida a la acción del oxígeno y las especies reactivas del oxígeno sobre los ácidos grasos, especialmente sobre los no saturados. Estos se oxidan para formar aldehídos y cetonas que entonces reaccionan con los grupos amino de los aminoácidos para formar los pigmentos pardos.

La **caramelización** es la reacción de pardeamiento de los azúcares al calentarlos por encima de su punto de fusión, sin necesidad de que estén presentes proteínas o aminoácidos. Esta reacción se ve favorecida por condiciones alcalinas o ácidas y se usa para la coloración comercial de caramelos y para obtener el aroma característico. La caramelización puede ser conveniente o perjudicial para la calidad de un producto alimentario según sea deseado o no, y se puede prevenir evitando el procesado a elevadas temperaturas y almacenando a bajas temperaturas.

Tanto el **contenido de agua** (X_w) como su **actividad** (a_w) están relacionadas con las reacciones de pardeamiento no enzimático, por lo que son los parámetros que pueden usarse para **controlarlo**. Por lo general, se observa que la reacción se ralentiza al aumentar X_w . Se cree que este efecto inhibitorio a las numerosas etapas de condensación de agua durante las reacciones de pardeamiento. El efecto de la a_w es el contrario, al disminuir a_w aumenta el pardeamiento hasta un máximo, a partir del cual ya no ocurre. El punto máximo de las reacciones de pardeamiento tiene lugar a valores de a_w entre 0,3 y 0,6, por lo que pueden evitarse si evitamos esos rangos de actividad de agua.

4.1.3 Enranciamiento de lípidos

Las grasas y los aceites son susceptibles a reacciones que generan compuestos volátiles que producen olores y sabores característicos, que normalmente son desagradables o

disminuyen el valor nutritivo de los alimentos. Son reacciones de dos tipos: hidrólisis de triacilgliceroles (química o enzimática) y oxidación de ácidos grasos insaturados.

La hidrólisis (enranciamiento **hidrolítico**) de los ácidos grasos de los triacilgliceroles se debe fundamentalmente a la acción de **lipasas**. La oxidación (enranciamiento **oxidativo**) de los ácidos grasos insaturados es debida a la acción de lipoxigenasas sobre los dobles, y es necesario el oxígeno para que se dé la reacción (Figura 2). La acción directa del oxígeno conduce a la formación de hidroperóxidos (fase de **iniciación**), que son compuestos muy inestables y se descomponen en radicales, aldehidos, cetonas y alcoholes, que son los causantes del mal olor (fase de **propagación**), y pueden además reaccionar entre ellos acelerando el enranciamiento (fase de **terminación**). Durante el enranciamiento también puede haber rotura de los dobles enlaces y formación de aldehídos y ácidos carboxílicos con cadenas más cortas que los ácidos grasos originales, y por tanto más volátiles.

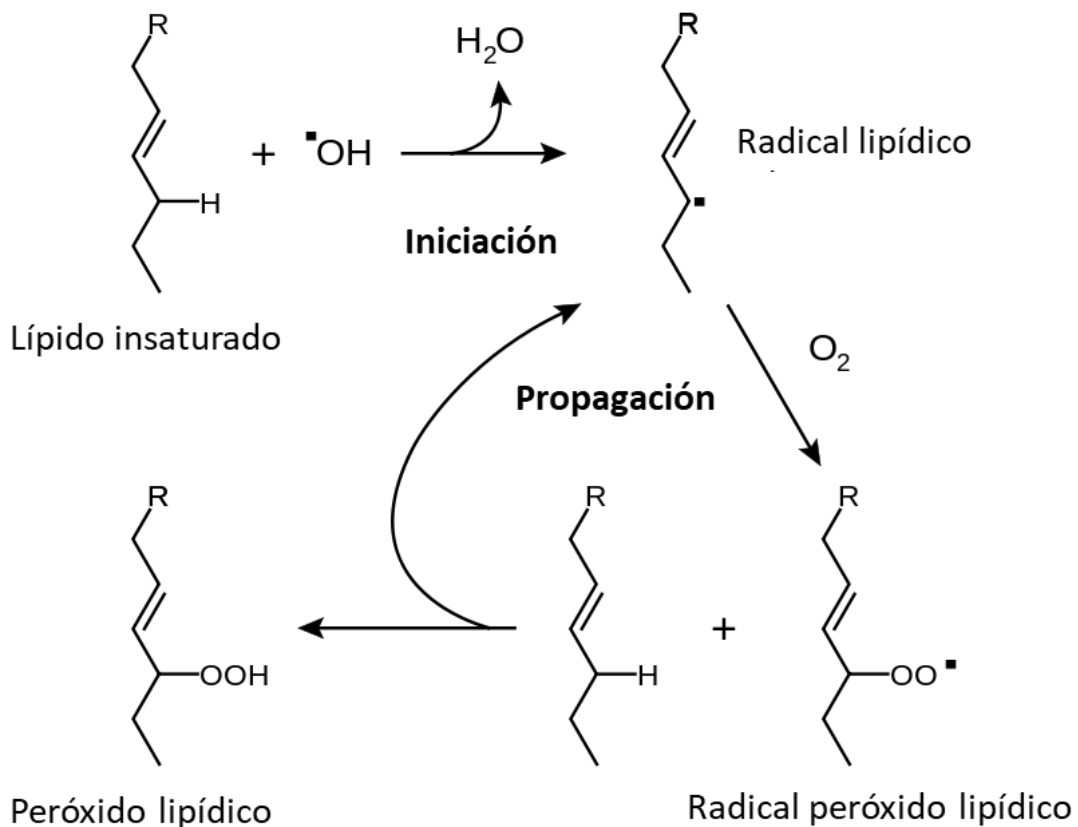


Figura 2. Enranciamiento oxidativo de los lípidos. Modificado de Wikimedia Commons.

El enranciamiento hidrolítico puede repercutir en las propiedades organolépticas del aceite o grasa pero nutricionalmente no tiene demasiada importancia, ya que, para su absorción, las grasas también se tienen que hidrolizar. Sin embargo, el enranciamiento oxidativo produce compuestos con olores y sabores desagradables, con menor valor nutricional y una relativa toxicidad.

Pueden usarse **antioxidantes** para disminuir la velocidad del enranciamiento oxidativo. Existen muchos compuestos antioxidantes, tanto sintéticos como naturales, pero sólo algunos están autorizados para uso alimentario (Tabla 2).



	Antioxidante	Denominación	Dosis máxima
Naturales	Alfa-tocoferol	E-307	BPF
	Gamma-tocoferol	E-308	BPF
Artificiales	Galato de propilo	E-310	100 ppm
	Galato de dodecilo	E-312	100 ppm
	Butil -Hidroxi-anisol (BHA)	E-320	200 ppm
	Butil-Hidroxi-Toluol (BHT)	E-321	200 ppm
	Ácido Palmitil-6-L-ascórbico	E-304	500 ppm

Tabla 2. Antioxidantes de uso alimentario. Fuente: modificado de

<http://www.franciscotejero.com/tecnicas/enranciamiento-de-las-grasas-los-antioxidantes/>

Los antioxidantes **sintéticos**, Butil -Hidroxi-anisol (BHA; E-320) y Butil-Hidroxi-Toluol (BHT; E-321), son muy efectivos en grasas animales y menos en las vegetales. El BHT es tóxico en proporciones mayores a las permitidas, y el BHA presenta el inconveniente de que comunica un olor fenólico si el aceite es sometido a calentamiento fuerte.

También son sintéticos los ésteres de galato: galato de propilo (E-310) y galato de dodecilo (E-312), y también son sensibles al calor, por lo que suelen emplearse combinados con BHA.

Aunque el ácido ascórbico es insoluble en grasa, puede usarse el Ácido Palmitil-6-L-ascórbico (E-304) para solubilizarlo, formando un éster de ácido ascórbico que se utiliza como antioxidante en la fabricación de bebidas. Este tipo de antioxidantes también se consideran naturales y están permitidos en todo el mundo.

Son antioxidantes **naturales** los tocoferoles, como el alfa (E-307) y el gama tocoferol (E-308). La mayor parte de los aceites vegetales insaturados contienen entre estos tocoferoles, pero durante el proceso de refinado se pierden, y hay que volver a añadirlos después. Los tocoferoles son seguros, efectivos y fáciles de manejar, y además aguantan altas temperaturas. Los antioxidantes sintéticos son más lábiles al calor que los tocoferoles, y además no están permitidos en todo el mundo. Los aceites o grasas que van a consumirse directamente solo podrán contener antioxidantes naturales.

También existen **mezclas** comerciales de dos o más antioxidantes. Esta combinación de antioxidantes actúa sinérgicamente, funcionando mejor que la equivalencia cuantitativa de cualquiera de ellos por separado.

El grado de deterioro que produce el **enranciamiento** depende del tipo de grasa o aceite, concretamente de su composición en ácidos grasos, siendo los más susceptibles los que contienen más **insaturaciones**. Industrialmente, para aumentar la vida media de los aceites ricos en ácidos grasos poliinsaturados y su estabilidad al emplearlos en frituras, se someten a hidrogenación parcial que convertirá muchos dobles enlaces en enlaces sencillos, aumentando también la temperatura de fusión y convirtiéndose a veces en sólidos a temperatura ambiente (como por ejemplo la margarina).



5 Cierre

A lo largo de este objeto de aprendizaje hemos visto la base teórica de los fenómenos de deterioro de los alimentos que no están causados por microorganismos, así como diferentes métodos para controlarlos. Se han descrito, tanto de forma teórica como aplicada a los alimentos, las reacciones de pardeamiento enzimático y no enzimático, así como el enranciamiento de los lípidos.

6 Bibliografía

6.1 Referencias de fuentes electrónicas:

-Wikimedia Commons. <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Images>

-Wikipedia. <https://es.wikipedia.org>

-AquaLab/Lab-Ferrer. Ficha técnica:

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/9Awypardnoenz_14225.pdf

-Biomodel: <http://biomodel.uah.es/model2/lip/enranciamiento.htm>

- Francisco Tejero. Fichas técnicas: Enranciamiento de las grasas: los antioxidantes:

<http://www.franciscotejero.com/tecnicas/enranciamiento-de-las-grasas-los-antioxidantes/>