

54 / 2c,



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

IMPORTANCIA DE LOS ANTIOXIDANTES  
EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Trabajo Monográfico de Actualización

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A :

MARIA DE LA LUZ GARRIDO FERNANDEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**IMPORTANCIA DE LOS ANTIOXIDANTES  
EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA**

Indice ..... i

Indice de tablas..... iv

Indice de figuras..... v

Objetivo..... vi

Introducción ..... vi

A. Antecedentes..... 1

    A.1 Historia de los antioxidantes..... 1

    A.2 Generalidades ..... 4

    A.3 Breve historia de los principales antioxidantes ..... 6

    A.4 Propiedades de los antioxidantes ..... 10

    A.5 Selección de un antioxidante ..... 14

        A.5.1 Influencia del sustrato..... 14

        A.5.2 Estabilidad requerida..... 16

    A.6 Tipos de industrias que utilizan los antioxidantes..... 18

B. RANCIDEZ OXIDATIVA ..... 21

    B.1 Rancidez oxidativa ..... 21

B.1.1 Relevancia de la oxidación de las grasas .....	22
B.1.2 Mecanismo de oxidación de los lípidos .....	25
B.1.3 Factores que favorecen el desarrollo de la rancidez .....	28
B.1.4 Medición de la estabilidad de los lípidos .....	29
B.1.4.1 El índice de peróxido .....	29
B.1.4.2 Acido tiobarbitúrico (TBA) .....	30
B.1.4.3 Prueba de Kreis .....	30
B.1.4.4 El método del oxígeno activo (AOM) .....	31
B.2 Prevención de la rancidez y su relación con los tipos de antioxidantes .....	32
B.2.1 Antioxidantes primarios .....	32
B.2.2 Antioxidantes secundarios .....	36
C. ANTIOXIDANTES .....	40
C.1 Definición de antioxidante .....	40
C.2 Mecanismo de acción de los antioxidantes .....	41
C.2.1 Inhibidores de la iniciación .....	41
C.2.2 Inhibidores de la propagación .....	43
C.3 Clasificación de los antioxidantes .....	46
C.4 Los agentes secuestrantes .....	52
C.4.1 Mecanismo de acción de los agentes secuestrantes .....	52
C.5 Actividad antioxidante .....	54
C.5.1 El sinergismo .....	58
C.5.2 Sinergismo de algunos antioxidantes .....	59
D. METODO DE OBTENCION DEL BHT (Butilhidroxitolueno) .....	63
E. USOS, REGULACIONES Y TOXICOLOGIA DE LOS ANTIOXIDANTES .....	69
E.1 Alimentos en los que se utilizan los antioxidantes .....	69
E.2 Reglamentación internacional y nacional .....	80
E.2.1 Reglamentación Internacional .....	80
E.2.2 Reglamentación Nacional .....	84
E.3 Toxicología .....	85

F. VITAMINA E COMO ANTIOXIDANTE.....	89
F.1 Historia de la vitamina E.....	89
F.2 Distribución en la naturaleza.....	92
F.3 Los tocoferoles como antioxidantes.....	94
F.4 Usos de los tocoferoles.....	97
F.4.1 Formulación de los tocoferoles como antioxidantes....	99
F.4.2 Otras aplicaciones de los tocoferoles.....	99
F.5 Modo de obtención.....	100
G. EL ACIDO ASCORBICO COMO ANTIOXIDANTE.....	102
H. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	106
ANEXO A.....	111
Principales características de los antioxidantes.....	111
Tabla de solubilidad de los antioxidantes.....	116
Fórmulas Químicas de los antioxidantes.....	120
GLOSARIO.....	125
Bibliografía por capítulos.....	132
Bibliografía por orden alfabético.....	144

**INDICE DE TABLAS**

Tabla No.		Página
1	Industrias que utilizan los antioxidantes .....	19
2	Preparaciones comerciales típicas de algunos antioxidantes .....	48
3	Actividad antioxidante .....	56
4	Actividad antioxidante del palmitato de ascorbilo ....	57
5	Efecto de la variación del contenido de ácido citríco y $\alpha$ -tocoferol en el periodo de inducción de manteca a 75°C .....	61
6	Efecto sinérgico de BHA y BHT en manteca.....	61
7	Alimentos en los que se utilizan antioxidantes.....	76
8	Alimentos en los que se utilizan antioxidantes.....	77
9	Alimentos en los que se utilizan antioxidantes.....	78
10	Alimentos en los que se utilizan antioxidantes.....	79
11	Regulaciones de los antioxidantes .....	82
12	Antioxidantes primarios y sinérgicos para aceites vegetales en varios países .....	83
13	LD <sub>50</sub> de algunos antioxidantes.....	87
14	Distribución de tocoferol en aceites vegetales.....	93

## INDICE DE FIGURAS

Figura No.		Página
1	Volatilidad de los antioxidantes.....	12
2	Pérdida absoluta de $\alpha$ -tocoferol con la oxidación en aceite de maíz .....	23
3	Acumulación de peróxido en metil-linoleato .....	34
4	Acumulación de peróxido en manteca con 0.5% de hidroquinona.....	34
5	Mecanismo de acción de los antioxidantes.....	45
6	Gráfica de la vida de anaquel vs. temperatura.....	57
7	Diagrama de bloques de la obtención de BHT.....	68
8	Estructuras de los tocoferoles y tocotrienoles.....	91
9	Estabilidad ACM de la manteca .....	96
10	Mecanismo de reacción de los tocoferoles .....	96
11	Estabilización de aceite vegetal.....	98
12	Estabilidad de la grasa de pollo al añadir tocoferoles naturales .....	101
13	Mecanismo de oxidación del ácido ascórbico .....	105

## **OBJETIVO**

Los objetivos del presente trabajo son:

- Evaluar a los distintos antioxidantes y a los métodos antioxidigénicos que pueden ser utilizados para inhibir las reacciones de oxidación en los alimentos.
- Estudiar su modo de acción y los criterios que guían a la selección más adecuada de acuerdo al tipo de alimento que se quiere proteger y a las características de los antioxidantes.

## **INTRODUCCION**

El uso de los aditivos en los alimentos se inicia, cuando en su evolución, el hombre pasa de la etapa de nómada al sedentarismo y comienza a cultivar la tierra. De esta manera obtiene alimentos en mayor cantidad de la que necesita consumir en un determinado tiempo.

De este hecho le surge la necesidad de conservar dichos alimentos en buen estado y por largas temporadas. Es así como los primeros aditivos que se usan son los conservadores.

Otro factor que propicia el desarrollo tecnológico en el área alimentaria ha sido impulsado por el crecimiento de la población en las grandes ciudades. En la actualidad, la demanda de productos alimenticios en el mundo es cada vez mayor, de ahí que la vida de

anaquel de un alimento se convierta en un factor vital y a la vez es uno de los grandes desafíos que afronta el tecnólogo de alimentos.

Uno de los inconvenientes para lograr que un alimento permanezca en condiciones normales de almacenamiento sin que se lleguen a producir cambios físicos o químicos que provoquen el rechazo del consumidor, es la oxidación de las grasas y los aceites que están contenidos en el mismo.

Las grasas y los aceites comestibles se usan ampliamente en la industria alimentaria. No solo se emplean como materia prima sino también como producto terminado. Estos productos están relacionados también con los alimentos que son preparados comercialmente con operaciones que se efectúan a gran escala industrial. Entre estas operaciones comerciales se encuentran incluidos: el horneado, freído, cocinado o rostizado de los alimentos. Durante estos procesos los aceites y las grasas están expuestos a la oxidación y se necesita estabilizarlos antes de que sean utilizados.

Para la protección de la vida de anaquel de estos alimentos generalmente se le adiciona un antioxidante; en otras ocasiones se emplean diferentes métodos antioxidantes que evitan la oxidación como el empaquetado al vacío y empaquetado bajo atmósferas de nitrógeno.

La importancia de la tecnología de los antioxidantes en la industria alimentaria radica en el hecho de que el uso de estos aditivos se ha extendido a aquellos alimentos que también son susceptibles a la deterioración oxidativa, por ejemplo los cereales, los jugos de frutas, las bases para gomas de mascar, los aderezos para ensaladas etc.

El alcance del presente trabajo es evaluar los diferentes antioxidantes y los métodos antioxidantes que pueden ser usados para inhibir las reacciones de oxidación en los alimentos, así como su modo de acción, desde un punto de vista global que abarca los

critérios que guían la selección más adecuada de acuerdo al tipo de producto que se requiere proteger y a las características de los antioxidantes. Hoy por hoy, la tendencia a emplear productos naturales es cada vez más determinante en la preferencia del público consumidor, situación que ocasiona repercusiones con el campo de los aditivos y lógicamente de los antioxidantes de origen natural sobre los sintéticos.

Entre los antioxidantes naturales encontramos que los tocoferoles son una opción a los antioxidantes sintéticos y han recibido gran predilección en la última década. Las investigaciones realizadas acerca de su actividad antioxidante y sus aplicaciones potenciales han motivado mi interés en este tema.

A continuación se presenta la reseña que permitirá hacer una evaluación sobre el comportamiento de los antioxidantes y su futuro en la industria alimentaria en virtud, de que en el área tecnológica cada día se desarrollan nuevos adelantos.

## **CAPITULO A**

### **ANTECEDENTES**

## A. ANTECEDENTES

### A.1 HISTORIA DE LOS ANTIOXIDANTES

La preocupación por lograr aumentar la estabilidad de los alimentos durante un período prolongado ha provocado la búsqueda de aditivos y procesos que cumplan con este fin.

Desde el principio de su existencia el hombre debe haber usado las grasas con propósitos cosméticos y medicinales, así como para alimentos.

Posiblemente los antioxidantes fueron usados para conservar las grasas desde tiempos inmemorables, ya que las plantas aromáticas y las especias fueron usadas para proporcionar olores y sabores agradables a las grasas. Hoy en día, es conocido el hecho de que muchas de estas plantas contienen antioxidantes poderosos.

En 1747, Berthollet<sup>21</sup> observó que al añadir ciertos compuestos en pequeñas cantidades era posible posponer las reacciones de oxidación. Esta observación fué confirmada por Davy en 1817. La explicación a este fenómeno fué propuesta primero como una "catálisis negativa" o como el "envenamiento de una catálisis".

Posteriormente fué claro que se encontraban involucrados mecanismos específicos.

Cien años después, el proceso de antioxidación fué concebido por Bigelow al percatarse de que la oxidación del sulfito de sodio producida por el aire podía ser prevenida utilizando mona o polialcoholes en cantidades muy pequeñas.

Pocos años después, A. Lumiere, L. Lumiere y Seyewetz<sup>20</sup>, observaron que los polifenoles eran efectivos para retardar la oxidación del sulfito de sodio. Estos compuestos fueron denominados "antioxidantes".

Aún cuando la rancidez de las grasas seguramente debe haber sido reconocida desde tiempos muy antiguos, ésta permaneció desconocida hasta que en 1887 Duclaux demostró que era ocasionada principalmente por la acción del oxígeno atmosférico sobre las grasas. Sin embargo Duclaux y otros científicos asumieron la hidrólisis de los ácidos grasos como un prerequisite para la rancidez. Pero Tsujimoto<sup>33</sup> en 1909 asoció el olor del aceite de pescado con la oxidación de los triglicéridos de ácidos grasos polinsaturados con oxígeno atmosférico.

Mucho antes de que la causa de la rancidez oxidativa fuera conocida, se habían encontrado varios métodos para retardar su desarrollo. El primer reporte del uso de los antioxidantes probablemente pertenece a Deschamps. Él informa en 1843 que la goma de benzoína ó los extractos de los brotes de álamo podían prevenir la rancidez de los ungüentos.

En 1852, C. W. Wright reportó que los indios americanos del valle de Ohio preservaban la grasa de los osos al calentarla con la corteza del olmo. Al aplicar este método a otros materiales grasos como la manteca y las grasas de mantequilla, Wright encontró el método más efectivo. En 1882, el uso de la corteza del olmo como antioxidante fué patentado.

El empleo de antioxidantes fué más frecuente a partir de 1880. Chevreul observó que el aceite de linaza secaba más rápidamente en madera que en vidrio o superficies metálicas; y que la madera de roble era un agente secante extraordinario. La madera de pino y de olmo, tenían la misma propiedad aunque en menor grado. El uso de

acetil-tiourea para prevenir la rancidez en materiales grasos fué registrado en Francia en 1907.

En 1908, Welborn<sup>35</sup> logró evitar el desarrollo de la rancidez en manteca durante dos años al incorporar aceites de pimiento en cantidades suficientes para darle un olor ligeramente perceptible.

Las reacciones que guían la rancidez oxidativa eran poco comprendidas durante este período. En 1911, el término de sustancias autooxidables fué empleada por Thunberg al reportar la absorción de oxígeno en la lecitina. Esta absorción se aceleraba catalíticamente con metales como el fierro, la plata y el cobre.

Con el trabajo de Moreau y Dufraise<sup>22</sup> en los años veintes, los conceptos básicos de autooxidación y acción antioxidante evolucionaron. Los términos "antioxidasas" y "antioxígeno" fueron introducidos por estos investigadores para aplicarlos a los compuestos que interferían con la fijación del oxígeno y sustancias oxidables.

La palabra antioxidante tiene un significado más amplio y puede ser aplicado a compuestos que previenen la oxidación por cualquier agente. No obstante, este término es usado exclusivamente para describir los antioxígenos de Moreau y Dufraise y los antioxidantes de Lumiere y Seyewetz que previenen o retardan la autooxidación producida por el oxígeno atmosférico.

## A.2 GENERALIDADES (4,30,32,34)

Los alimentos están constituidos por carbohidratos, proteínas y lípidos. Estos materiales se consideran nutrimentos energéticos. Otros constituyentes son las vitaminas, los minerales y el agua, que si bien no proporcionan energía son importantes por su función en los alimentos y funciones fisiológicas.

Los lípidos están formados por carbono, hidrógeno y oxígeno y en ciertos casos también pueden contener fósforo y nitrógeno. Los lípidos son solubles en disolventes orgánicos como el éter, el cloroformo, e insolubles en agua. Esta es una característica típica de los lípidos.

Las grasas y los aceites se encuentran dentro del grupo de los lípidos. Existe una diferencia importante entre las grasas y los aceites. Esta diferencia está basada en una propiedad física y es que los aceites son los líquidos a temperatura ambiente y las grasas son sólidas<sup>32</sup>.

Los lípidos están constituidos por ácidos grasos, los cuales generalmente se encuentran en forma esterificada como parte constituyente de los distintos acilglicéridos. Los acilglicéridos, lípidos neutros o sin carga, son los productos derivados de la reacción de esterificación del glicerol y una, dos o tres moléculas de ácido graso.

Los ácidos grasos se han dividido en dos grupos:

- a).- Ácidos grasos saturados
- b).- Ácidos grasos insaturados

Esta clasificación va a depender de la presencia de dobles ligaduras en su molécula.

Los ácidos grasos saturados varían de  $C_4$  a  $C_{20}$  siendo los más comunes el ácido palmítico  $C_{16}$  y el ácido esteárico  $C_{18}$ . Los ácidos grasos insaturados tienen dobles ligaduras en su estructura, por lo que su reactividad es mayor.

En los aceites vegetales, los ácidos grasos insaturados predominan. A medida que aumenta el grado de insaturación del ácido graso, aumenta también su sensibilidad a las reacciones de oxidación.

### **A.3 BREVE HISTORIA DE LOS PRINCIPALES ANTIOXIDANTES**

Los antioxidantes han sido desarrollados de acuerdo a las necesidades que se van presentando. Algunos de ellos fueron descubiertos por razones fortuitas. Esta es una breve reseña acerca de los principales antioxidantes

#### **A.3.1 Acido ascórbico**

El ácido ascórbico o vitamina C fué aislado por primera vez por Szent-György. Fué patentado<sup>11</sup> en 1939 como un antioxidante para mejorar la estabilidad de la mayonesa, y sus propiedades antioxidógicas fueron estudiadas además por y Cumbic y Mattil<sup>12</sup>.

#### **A.3.2 Acido cítrico**

De acuerdo con Dutton, el ácido cítrico fué usado en Dinamarca en aceite de soya refinado como antioxidante en 1928. Su uso se volvió muy difundido a través de Europa antes de la segunda guerra mundial, pero no fué empleado en Estados Unidos hasta 1951.

Olcott y Mattil encontraron que el ácido cítrico era activo en los aceites vegetales y metil ésteres crudos, pero que no tenía efecto en la manteca, ni en los ésteres purificados destilados de aceites de algodón.

Lemon<sup>21</sup> encontró que el ácido cítrico puede contrarrestar el efecto pro-oxidante del fierro adicionado a los ésteres purificados de aceite de cacahuate y que puede actuar como sinergista en presencia

de un antioxidante fenólico aún cuando los aceleradores metálicos sean adicionados.

### **A.3.3 Acido gálico**

Las propiedades antioxidantes del ácido gálico fueron descritas por Golumbic y Mattil quienes encontraron este compuesto peculiar en el hecho de que se comportaba como un antioxidante fenólico primario y como un sinergista. El empleo de ésteres de bajo alquilo como antioxidantes ha sido cubierto por una patente<sup>27</sup> desde 1941.

Las propiedades antioxidantes del galato de propilo fueron descritas por Boehm y Williams, quienes encontraron que era menos efectivo que el pirogalol, pero más efectivo que el ácido gálico, y que era diez veces más poderoso que la goma benzoína.

### **A.3.4 Acido Nordihidroguayarético (NDGA)**

Las propiedades antioxidantes del NDGA fueron descritas primeramente por Lundberg<sup>21</sup> en 1944. El uso del NDGA en manteca y en grasa de puerco fué aprobado por el "Meat Inspection Branch" en 1945.

### **A.3.5 Acido tiodipropiónico (TDPA)**

El uso de ácidos mercaptopropiónicos como antioxidantes sinergistas fué patentado<sup>19</sup> en 1946. Uno de estos derivados, el ácido B,B'-tiodipropiónico es a menudo abreviado TDPA, es sobresaliente a este respecto. Éste antioxidante fué propuesto para emplearlo en cereales, grasas y otros productos alimenticios en 1951.

### **A.3.6 Butilhidroxianisol (BHA)**

Los alquilhidroxianisoles fueron desarrollados originalmente como antioxidantes para los productos del petróleo<sup>8</sup>, pero los derivados mono-tert-butilos fueron propuestos como antioxidantes para grasas animales por la "American Meat Institute Foundation" en 1948 y sus propiedades fueron descritas además en 1949.

### **A.3.7 Butilhidroxitolueno (BHT)**

Éste es otro antioxidante sintético, originalmente desarrollado para emplearlo en los productos de petróleo<sup>(9,29)</sup> y en el caucho y que ha sido adoptado para emplearlo en productos alimenticios.

### **A.3.8 Fosfolípidos**

La lecitina fué el primero de una serie de materiales que naturalmente se presentan en productos comestibles, que fué propuesto como un antioxidante en alimentos<sup>2</sup>. Las preparaciones comerciales se han hecho a partir de fracciones crudas obtenidas de aceites vegetales y otras grasas basadas en la solubilidad en varios solventes y que contienen relativamente grandes cantidades de otros fosfolípidos.

Hay una gran confusión en los reportes sobre la actividad antioxidigénica de la lecitina, esto es sin duda, como resultado de la heterogenidad de los sustratos empleados y de las fracciones de lecitina examinadas, así como de la variedad de métodos de pruebas realizadas.

En 1934, Kochendorfer y Smith<sup>19</sup> encontraron que la lecitina comercial era un antioxidante débil y que los intentos de purificación, producían fracciones con un poder antioxidante bajo.

Evans observó que la lecitina comercial cruda alargaba apreciablemente el período de inducción de los aceites vegetales, mientras que Olcott y Mattil encontraron que estas preparaciones eran inefectivas en la manteca. Estos autores encontraron que la lecitina purificada era inactiva, pero que la cefalina purificada era un buen antioxidante. Existen muchas patentes que cubren el uso de lecitinas antioxidantes en alimentos (2,3,10,13,14,25).

### **A.3.9 Goma de Guayacol**

La goma de guayacol, es un exudado resinoso de un árbol tropical (*Guaiacum officinalis*) que crece en las Indias del oeste, y que contiene compuestos fenólicos, entre ellos el ácido guayarético, el ácido  $\alpha$ -guayacónico, y el  $\beta$ -guayacónico. Estos compuestos muestran tener actividad antioxidante, de los cuales el ácido  $\alpha$ -guayacónico es el más efectivo.

El uso de la goma de guayacol como un antioxidante para grasa y aceites fué patentado por Newton R. C. y D. P. Grettie<sup>23</sup>. Su actividad antioxidante fué descrita por Grettie.

En 1940, la goma de guayacol fué el primer antioxidante que fué aprobado para usarlo en manteca por el "Meat Inspection Branch of the Bureau of Animal Industry", y durante muchos años éste fué el único antioxidante empleado para este propósito. Su uso posteriormente fué patentado para otras grasas y otros productos animales.

#### **A.4 PROPIEDADES DE LOS ANTIOXIDANTES**

Cuando se desea estabilizar un producto contra la rancidez oxidativa el tecnólogo de alimentos tiene que escoger entre muchos compuestos que pueden ser usados para este propósito.

Algunos de estos compuestos son antioxidantes primarios, y otros son sinergistas. Los cuales deben ser empleados en conjunto con los antioxidantes primarios para lograr una mayor eficiencia.

La industria cuida de siete puntos básicos para elegir al antioxidante ideal en cada caso:

##### **I.- No debe ser tóxico.**

El compuesto y sus productos de oxidación no deben ser tóxicos, aún en dosis mayores que las que normalmente serían ingeridas en el alimento. Lo anterior es con la finalidad de asegurar que el antioxidante no producirá efectos fisiológicos dañinos.

##### **II.- Debe ser activo a concentraciones extremadamente bajas (0.01-0.001%).**

Se ha observado que cuando se adicionan antioxidantes en concentraciones altas éstos presentan un efecto pro-oxidante y aceleran la velocidad de oxidación. En otras ocasiones, los antioxidantes imparten un sabor desagradable al alimento.

**III.- No debe impartir ningún sabor, olor o color extraño al alimento al cual es adicionado.**

Esto concuerda con los requerimientos de un aditivo. Es importante que los antioxidantes que sean adicionados al alimento ayuden a que éste mantenga sus propiedades sensoriales.

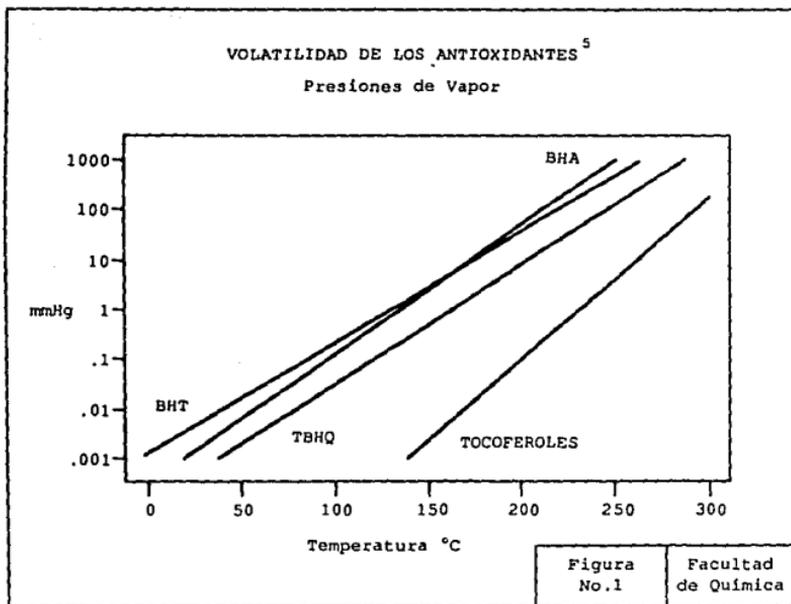
**IV.- Su incorporación al sustrato debe ser sencilla y uniforme.**

Esto significa que sea fácil de dispersar y/o sea soluble en el material que se va a emplear, por ejemplo, si se trata de grasas o aceites entonces se requiere que sea soluble en material lipídico.

Puesto que el antioxidante no puede hacer reversible el proceso autoxidativo, es importante asegurar su distribución uniforme<sup>(4,7,24)</sup>.

**V.- El antioxidante deberá presentar un efecto persistente.**

Su acción antioxidante no debe estar limitada a la grasas en la que se incorpora, tiene que ser transmitida a los alimentos que subsecuentemente podrán ser preparados a partir de esa grasa. Por ejemplo, una grasa como la mantequilla que es empleada para la preparación de un pastel. El efecto del antioxidante debe continuar aún después del proceso a que fué sometido el alimento para proporcionarle una protección efectiva<sup>(7,18,30)</sup>. La volatilidad del antioxidante juega un papel muy importante para determinar si presenta un efecto persistente o no. Figura No.1



**VI.- El antioxidante deberá ser fácil de detectar, identificar y medir.**

Esto se hace con el objetivo de que exista un control sobre su uso en los alimentos<sup>(5,24)</sup>.

**VII.- Debe estar disponible fácilmente en el mercado y su costo debe ser mínimo.**

El costo de adición de un antioxidante a un alimento involucra no solo el precio de compra, sino también los gastos de obreros, equipo

y tiempo necesario para su incorporación al producto. Un compuesto que puede ser adicionado al alimento durante uno de los pasos regulares de procesamiento se prefiere a aquél que requiere una operación adicional. De manera similar, el producto que es fácilmente soluble o dispersable es mejor que aquellos que requieren ser agitados o mezclados por largos períodos de tiempo, o a aquellos que requieren de filtrado, la eliminación de solventes o la deodorización después de su adición.

Algunos autores e investigadores para poder saber cual es la bondad de de los antioxidantes han hecho estudios ó análisis de solubilidad verificando el comportamiento de el producto con diferentes sustratos. Conocer las solubilidades puede ser útil al estimar la facilidad con que los antioxidantes pueden ser adicionados a los alimentos<sup>18</sup>. Vease Anexo A.

antioxidantes presentes naturalmente. Una adición extra de antioxidantes fenólicos que exhiben concentraciones óptimas, como la goma guayacol y los galatos no proporcionan una mejora significativa en la estabilidad de estas grasas.

Estos incluso pueden tener un efecto deteriorante, ya que la concentración total de antioxidante se va incrementar arriba del nivel óptimo, resultando en un aumento de la velocidad de oxidación y un baja estabilidad<sup>(7,21)</sup>.

Muchas veces es suficiente adicionar un sinergista para aumentar la estabilidad de los antioxidantes presentes naturalmente. Sin embargo hay algunas excepciones. La mantequilla de cacao, el aceite de coco, el aceite de oliva y algunos aceites de palma y cacahuate que contienen muy pocos inhibidores naturales pueden ser mejorados considerablemente con la adición de antioxidantes fenólicos.

Si las grasas vegetales se van a usar para freído o productos horneados, el uso de un antioxidante que sea estable a temperaturas altas y que presente una buena resistencia es lo más indicado<sup>15</sup>.

Con grasas animales que contengan cantidades mínimas de inhibidores naturales y que tengan una baja estabilidad, es necesario adicionar antioxidantes primarios de tipo fenólico y es generalmente preferible reforzarlos con sinergistas para aumentar la vida de anaquel de la grasa.

#### MEZCLAS DE GRASAS CON OTROS COMPONENTES DE LOS ALIMENTOS

Elegir un antioxidante en el caso de grasas que están en contacto íntimo con otros componentes de los alimentos como las proteínas y los carbohidratos, en presencia o ausencia de agua, no es sencillo. Se puede simplificar el problema en los alimentos procesados si la grasa se estabiliza con un antioxidante antes de que sea incorporada

al alimento. Este antioxidante no conviene que sea muy volátil, por que se pierde con las condiciones de procesado del alimento.

Además hay que considerar que si una gran cantidad de agua está presente en el sistema, conviene saber la solubilidad relativa de los antioxidantes en grasas y agua.

Un antioxidante que permanezca en su mayor parte en la fase acuosa tendrá un efecto pequeño para retardar la oxidación de la grasas a menos que el sistema sea una emulsión con una área interfacial entre la fase acuosa y la fase grasa.

El pH del sistema se debe tomar en cuenta ya que el galato de propilo es mucho menos efectivo en condiciones alcalinas<sup>34</sup>.

Los alimentos que contienen una gran cantidad de agua deben ser almacenados en condiciones que prevegan la acción enzimática y bacteriana. Estas condiciones normalmente retardan la oxidación de las grasas también. El uso de antioxidantes en estos alimentos puede ser innecesario o bien, concentraciones bajas de compuestos débiles pueden ser suficientes.

#### **A.5.2 Estabilidad requerida**

La estabilidad de un antioxidante primario o secundario ejerce gran influencia en la selección de un antioxidante. Permite conocer las condiciones en que se debe aplicar, cuales son las ventajas y las desventajas de cada uno para lograr una mayor eficiencia en un alimento dado. De manera indirecta, también indica las condiciones de almacenamiento del antioxidante.

No se recomienda el uso de altas concentraciones de antioxidantes poderosos para alargar la estabilidad de un producto por varios años en las condiciones de almacenamiento normales si se sabe que el

alimento será consumido dentro de un corto período después de su preparación. No es económico.

La forma de aplicar los antioxidantes varía de uno a otro pero lo que tienen en común es que se deben aplicar utilizándolos con materia prima de buena calidad, en un proceso correcto. El empaquetado adecuado y las condiciones de almacenamiento apropiadas para el alimento que se va a proteger proporcionarán un mayor beneficio al utilizar los antioxidantes<sup>(1,34,38)</sup>.

Es necesario adicionar los antioxidantes antes de que se lleve a cabo la formación de peróxidos en el aceite o la grasa. Una vez que ha sido oxidado el producto a proteger será inútil añadir los antioxidantes. La oxidación una vez que se lleva a cabo es irreversible.

## A.6 TIPOS DE INDUSTRIAS QUE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES

Los antioxidantes generalmente son utilizados en las industrias procesadoras de grasas y aceites para prevenir el desarrollo de la rancidez oxidativa. Dentro de los productos procesados por dichas empresas encontramos las margarinas, los aceites vegetales hidrogenados, los "shortenings". Sin embargo, su uso no se encuentra limitado a estos productos.

Actualmente los antioxidantes son empleados por las empresas que producen productos de panadería, bebidas como jugos de frutas, refrescos sin gas, derivados de cereales, pan, cervezas, productos enlatados, confitería, productos lácteos, productos deshidratados, productos de pescado, alimentos congelados, productos de fruta, margarinas y grasas, productos cárnicos, encurtidos y salsas, conservas, bebidas de soda, sopas, productos de almidón, alimentos sintéticos y productos vegetales<sup>(6,16,17)</sup>.

En los Estados Unidos como en México, hay otras empresas que tienen un alto consumo de antioxidantes, las que producen las golosinas. Estos productos tienen entre sus ingredientes aceites y grasas, otras se frien etc.

TABLA No. 1

## INDUSTRIAS QUE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES

A) PRODUCTOS HORNEADOS	ANDERSON CLAYTON, S.A. DE C.V. GAMESA, S.A. DE C.V. PANIFICACION BIMBO S.A. DE C.V. LA AZTECA, S.A. DE C.V.
B) ACEITES Y GRASA	ACEITE CASA S.A. DE C.V. INDUSTRIA PATRONA S.A. INCA, S.A. DE C.V.
C) BEBIDAS CARBONATADAS	COCA COLA, S.A. DE C.V. PEPSICO, S.A. DE C.V.
D) PRODUCTOS LACTEOS	INDUSTRIAS ALIMENTICIAS CLUB S.A. DE C.V.
E) PRODUCTOS ENLATADOS	HERDEZ, S.A. DE C.V. CIA. NESTLE, S.A. DE C.V. CAMBELLS DE MEXICO S.A. DE C.V. CLEMENTE JACQUES, S.A. DE C.V.
F) FRITURAS	SABRITAS S.A. DE C.V.

## CAPITULO B

### RANCIDEZ OXIDATIVA

## B. RANCIDEZ OXIDATIVA

### B.1 RANCIDEZ OXIDATIVA

La rancidez en los alimentos como se mencionó en la introducción, es una de las preocupaciones principales a las que el tecnólogo de alimentos se enfrenta.

La reacción de la deterioración que se presenta debido a la acción directa del oxígeno sobre los lípidos insaturados es conocida como "rancidez oxidativa" ó "autooxidación"(2,17).

La autooxidación es un proceso que ocurre de manera espontánea bajo condiciones relativamente suaves, resultando en rancidez, reversión y otros tipos de sabores y olores.

Estos efectos se observan casi exclusivamente en las grasas y los aceites insaturados, particularmente en los poliinsaturados. Un ejemplo típico de esta deterioración es la que se presenta en la manteca y otras grasas empleadas como *shortenings*.

La autooxidación de los alimentos es un proceso autocatalítico. El término "auto" es empleado en este contexto para indicar que es un proceso que se propaga por sí mismo<sup>9</sup>.

El proceso oxidativo de las grasas se torna importante porque los efectos indeseables en los alimentos van a tener relevancia a nivel nutricional, biológico, tecnológico y económico.

La rancidez oxidativa ocasiona la formación de compuestos como peróxidos, aldehídos, cetonas, ácidos grasos de bajo peso molecular,

oxiácidos, que van a producir efectos no gratos en las grasas, aceites y alimentos de alto contenido graso<sup>(20,21)</sup>.

Estos efectos indeseables incluyen la pérdida de valor nutricional de ácidos grasos indispensables como el araquidónico, la pérdida de vitaminas liposolubles como las vitaminas A y E, la pérdida de proteínas funcional y biológicamente valiosas, la destrucción de antioxidantes, la decoloración de pigmentos naturales como los carotenos, la formación de productos de descomposición que pueden ser tóxicos para los organismos vivos<sup>(2,4,17)</sup>.

### **B.1.1 Relevancia de la oxidación de las grasas**

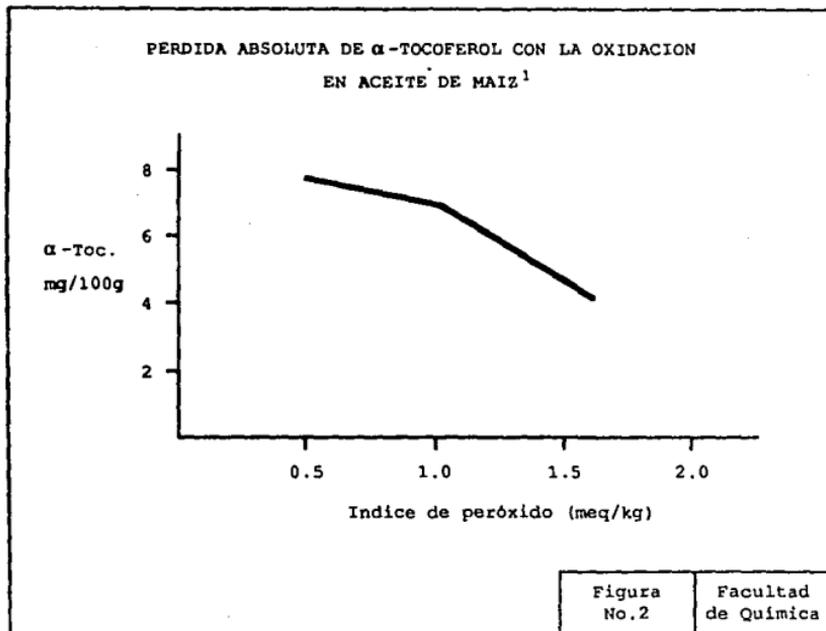
#### **A nivel nutricional:**

Las grasas oxidadas representan la pérdida de ácidos grasos indispensables como los ácidos linoleico y linolénico. ...stos ácidos grasos son indispensables por que los mamíferos no los pueden sintetizar y los requieren en su dieta para su correcto funcionamiento.

Los ácidos grasos esenciales se requieren para la síntesis de prostaglandinas, son precursores de la síntesis del ácido araquidónico. El ácido araquidónico se requiere para darle rigidez a la mitocondria de las células<sup>2</sup>.

#### La pérdida de vitaminas liposolubles como las vitaminas A y E.

Estas vitaminas presentan sitios insaturados en su estructura molecular que son suceptibles a la oxidación. Las moléculas al oxidarse pierden su actividad biológica<sup>3</sup>. Figura no.2.



La pérdida de proteínas funcional y biológicamente valiosas.

La oxidación de grasas da lugar a la formación de peróxidos que van a interactuar con las proteínas, la solubilidad de las proteínas va a disminuir al formarse agregados y complejos, se va presentar la ruptura de las cadenas y la pérdida de aminoácidos específicos como la cisteína, lisina, histidina y metionina<sup>(2,19)</sup>.

La formación de productos de descomposición que pueden ser tóxicos para los organismos vivos<sup>(1,6,10,18)</sup>.

El desarrollo del proceso oxidativo resulta en la formación de compuestos de la naturaleza de los peróxidos, aldehídos, cetonas, ácidos grasos de bajo peso molecular, oxiácidos etc. Esto resulta en

una pérdida de valor nutricional porque las grasas se vuelven tóxicas. Así por ejemplo se ha encontrado que la  $LD_{50}$  del ácido linoléico autooxidado es de  $0.26 \mu\text{mol}$  de peróxido por gramo.

#### **A nivel tecnológico:**

Las reacciones de deterioración en la fase lipídica van a ser importantes principalmente por la producción de olores y sabores desagradables que van a ejercer influencia en la calidad de las grasas y los aceites comestibles como materia prima y en los alimentos que los contienen como ingredientes.

Un aceite que no presente olor o sabor a rancio es considerado por los consumidores como un producto de buena calidad, sin embargo la rancidez oxidativa puede estar ocurriendo. Ya que en la etapa de iniciación no hay desarrollo de olores o sabores desagradables<sup>(5,21)</sup>.

#### La pérdida de antioxidantes

Este es otro efecto que va a representar repercusiones tecnológicas y económicas ya que la destrucción de antioxidantes naturales como los tocoferoles va a implicar que se utilicen otros antioxidantes para evitar la producción de la rancidez oxidativa<sup>4</sup>.

#### La decoloración de pigmentos naturales como los carotenos

Los aceites y las grasas, como la mayoría de los alimentos, tienen un color característico por medio del cual el consumidor los identifica. Por ejemplo, el aceite de palma presenta una coloración rojiza y la manteca es de color amarillo naranja.

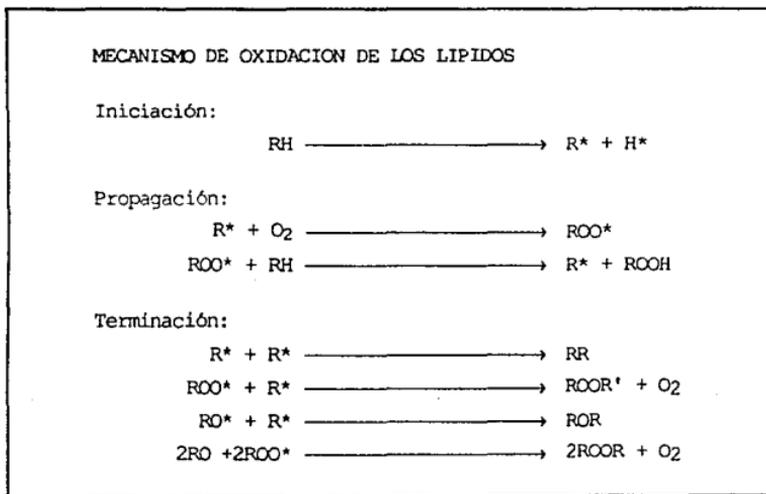
El color de los alimentos está asociado a la concentración que presentan de los diversos pigmentos naturales. Los pigmentos naturales como los carotenos son componentes importantes de las grasas y los aceites. Los carotenos se caracterizan por su poca estabilidad y son fácilmente oxidados. Al ser oxidados, se produce

un decoloración de estos pigmentos. Lo cual se refleja en el aceite como una disminución en la intensidad del color.

### B.1.2 Mecanismo de oxidación de los lípidos

La autooxidación en los alimentos se desarrolla tarde o temprano por la exposición al oxígeno, en todas las sustancias con contenido apreciable de glicéridos de ácidos grasos de cadena corta.

El proceso de oxidación se explica por el mecanismo de radicales libres que se ilustra en el cuadro número uno<sup>(2,9)</sup>.



Cuadro No.1

La autooxidación ocurre en tres etapas:

- a) Inducción o iniciación
- b) Propagación
- c) Terminación

a) Iniciación

Antes de que la rancidez se vuelva organolépticamente detectable, transcurre un período de tiempo, ya sea durante las condiciones de almacenamiento, o bajo ciertas condiciones de prueba.

Este período es conocido como "período de inducción"<sup>14</sup>. Es el período durante el cual la oxidación toma lugar muy lentamente, y en el que los productos secundarios se acumulan en una concentración que no puede ser detectada organolépticamente.

La mayoría de los factores que influyen en la velocidad de oxidación: el grado de insaturación de la grasas, la temperatura, la ausencia o presencia de iones metálicos que van a actuar como catalizadores y por supuesto la presencia de oxígeno están relacionados con el período de inducción y su magnitud.

La presión de oxígeno que se requiere para iniciar la autooxidación es muy baja. Generalmente 0.2-1 Psi de presión de oxígeno es suficiente<sup>17</sup>.

En esta etapa se va a producir un radical libre cuando se elimina un átomo de hidrógeno adyacente a la doble ligadura del lípido insaturado.

b) Propagación

De estas reacciones de radicales libres se forman los hidroperóxidos. Durante el período de propagación, el radical hidroperóxido se forma cuando el radical libre producido en la iniciación se une con el oxígeno. Este radical hidroperóxido a su

vez va a reaccionar con otra molécula del ácido graso insaturado, generándose nuevos radicales hidropéroxidos. Es así como se lleva a cabo la reacción en cadena<sup>(2,9,14)</sup>.

En la literatura frecuentemente se menciona que los hidropéroxidos puros son insípidos, incoloros. Los hidropéroxidos se forman en las etapas iniciales de la oxidación de las grasas (como fué mencionado anteriormente) y generalmente se hace referencia a ellos como péroxidos. Los péroxidos son de naturaleza transitoria o inestable y al descomponerse producen distintos compuestos como aldehídos, cetonas, ácidos grasos de bajo peso molecular, compuestos oxihidrilos, cetoglicéridos, epóxidos, hidroxiglicéridos y dihidroxiglicéridos. Compuestos como estos son los responsables de la producción de aromas rancios desagradables.

Con la mayoría de las grasas alimenticias y los alimentos grasos, la rancidez es detectable cuando del 0.1 - al 1.5% de las moléculas grasas han sido peroxidadas. Las reacciones de oxidación y la descomposición de los péroxidos se llevan a cabo rápidamente en este punto. La intensidad de sabores y olores desagradables se incrementa rápidamente en este punto<sup>20</sup>.

Los hidropéroxidos se rompen y si se encuentran presentes trazas de metales como el fierro y el cobre, el proceso es acelerado. El resultado es la formación de aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos que imparten sabores indeseables y olores a aceites rancios y revertidos.

### c) Terminación

En esta última etapa, se forman compuestos estables al reaccionar los radicales hidropéroxido entre sí y con otros radicales libres por medio de reacciones de condensación.

La reacción acaba cuando ya no hay radicales libres presentes que puedan reaccionar con otros compuestos insaturados.

### **B.1.3 Factores que favorecen el desarrollo de la rancidez**

Hay varios factores que presentan un marcado efecto al acelerar la velocidad de enranciamiento en productos que contienen grasas y aceites. Uno de los principales es el tipo de sustrato lipídico, es decir, el tipo de grasas. A este respecto, el grado de insaturación de la grasa o más específicamente su contenido de ácidos grasos poliinsaturados va a desempeñar un papel crítico en la oxidación.

Entre los ácidos grasos comunes, la velocidad de autooxidación y la susceptibilidad a la rancidez se incrementa geométricamente conforme el número de dobles ligaduras en el ácido graso se incrementa<sup>14</sup>.

También se consideran pro-oxidantes la luz, el calor, la actividad acuosa, la presencia de iones metálicos.

La presencia de iones metálicos puede ser por las proteínas hemo, como la mioglobina en las carnes y las enzimas lipoxidasas y peroxidasas en granos y leguminosas. Entonces se consideran prooxidantes orgánicos. El hierro y el cobre, los cuales son prooxidantes inorgánicos, solo se les va a encontrar presentes en los alimentos formulados<sup>17</sup>.

Los iones metálicos promueven la formación de peróxidos rápidamente. Si están en cantidades apreciables pueden llegar a destruir cualquier efecto de los antioxidantes.

### **B.1.4 Medición de la estabilidad de los lípidos**

La oxidación de los lípidos puede ser evaluada utilizando métodos químicos y métodos físicos. Entre los métodos químicos tenemos el índice de peróxido, la prueba del ácido tiobarbitúrico y la prueba de Kreis.

La evaluación sensorial también es empleada para medir la estabilidad de las grasas.

#### **B.1.4.1 El índice de peróxido (2,5,21).**

Como ya se ha mencionado, durante las reacciones de oxidación de las grasas (autooxidación) se forman los hidroperóxidos. Estos compuestos por sí mismos son inodoros e incoloros, sin embargo son muy inestables. La prueba del índice de peróxido está basada en un análisis yodométrico. El índice de peróxido mide la cantidad de peróxidos formados en la grasa o el aceite vegetal en los pasos iniciales de la oxidación. La cantidad de hidroperóxidos es medida por la cantidad de yodo libre que la grasa oxidada puede liberar del yoduro de potasio.

Los resultados son expresados como índice de peróxido: Los miliequivalentes de yoduro formados por kilogramo de grasa. Un índice de peróxido de 1 me/kg está relacionado en términos de la rancidez.

Este método presenta la gran desventaja de que las determinaciones son hechas en presencia de oxígeno atmosférico y oxígeno disuelto.

Esta condición tiende a dar índices de peróxido mayores a los reales. Al mismo tiempo sin embargo, se emplean períodos de tiempo cortos que resultan en una reacción incompleta entre los peróxidos y el yodo.

**B.1.4.2 Acido tiobarbitúrico (TBA) (2,5,21).**

El fundamento de este método está basado en la reacción de condensación entre dos moléculas de ácido tiobarbitúrico y una de malonaldehído, que forma un compuesto cromógeno de color rojo. La concentración del color se puede determinar espectroscópicamente a 532 nm.

La ventaja de este método es que se puede aplicar a los alimentos en forma directa después de eliminar todos los pigmentos, o bien en la fracción del alimento que se obtiene por una destilación con vapor.

Las reacciones del análisis deben ser controladas puesto que el reactivo de TBA es sensible a los ácidos, al calor y a los compuestos oxidantes.

**B.1.4.3 Prueba de Kreis (5,21).**

Esta prueba se fundamenta en la formación de los derivados del aldehído de epihidrina como productos secundarios. El desarrollo de un color rosado o rojo en la fase acuosa indica rancidez. La intensidad del color al hacer reaccionar floroglucinol con la grasa oxidada es proporcional al grado de rancidez.

La principal desventaja de estas pruebas es su larga duración. Por esta razón se han introducido las pruebas aceleradas. Estas pruebas están basadas en la reducción del período de inducción. El período de inducción puede ser reducido al elevar la temperatura, o con radiación ultravioleta y/o una oxidación intensiva. El método del oxígeno activo es uno de los métodos clásicos representativos de este tipo de pruebas aceleradas.

#### B.1.4.4 El método del oxígeno activo (AOM) (2,5,17).

Esta técnica mide la estabilidad de las grasas y se utiliza el índice de peróxido para determinar el punto final de la prueba.

En el método del oxígeno activo la muestra es sometida a un calentamiento a 100°C y se hace pasar aire a velocidad controlada hasta que la muestra se vuelve rancia.

El grado de oxidación es determinado por el contenido de peróxidos. El valor de la prueba del AOM se expresa como el número de horas que la muestra necesita para que se alcance un índice de peróxido de 100 me/kg a una temperatura de 100°C.

El mayor problema con este método es la alta temperatura que involucra. Normalmente en los experimentos, se utiliza un factor multiplicatorio arbitrario para dar una estimación de la vida de anaquel a temperatura ambiente. Los antioxidantes como el BHT que son relativamente volátiles se pueden evaporar de la muestra. Otro inconveniente es que éste método no puede ser usado en alimentos formulados<sup>17</sup>.

La evaluación sensorial de las grasas y los aceites ha sido ampliamente usada como una forma de detectar la rancidez. Los consumidores son quienes evalúan el producto y juzgan su calidad por la ausencia o presencia del sabor rancio.

Se han realizado evaluaciones sensoriales con un panel de expertos catadores calificados quienes determinan el grado de oxidación de la grasa.

## **B.2 PREVENCIÓN DE LA RANCIDEZ Y SU RELACION CON LOS TIPOS DE ANTIOXIDANTES**

Una de las maneras que aparentemente es más sencilla para inhibir las reacciones de oxidación en los alimentos es la adición de compuestos antioxidantes. Pero no es la única; hay casos en que ningún antioxidante práctico se puede usar. Se pueden emplear otros métodos antioxidigénicos y otros aditivos diferentes a los antioxidantes que impidan que el oxígeno reaccione con los lípidos insaturados y así retardar la oxidación. Al emplearlos en conjunto con los antioxidantes a veces se obtiene un mejor resultado.

En la literatura frecuentemente encontramos que se hace referencia a éstos métodos como "antioxidantes". Esta confusión se puede aclarar al utilizar la clasificación de antioxidantes primarios y antioxidantes secundarios<sup>16</sup>.

### **B.2.1 Antioxidantes primarios**

Los antioxidantes primarios son aquellos aditivos que normalmente se conocen como antioxidantes. Estos compuestos participan en las reacciones covalentes en la oxidación de los lípidos o en la regeneración de otros antioxidantes<sup>16</sup>.

Los antioxidantes primarios interfieren con la auto-oxidación interrumpiendo la etapa de propagación. A su vez, éstos son oxidados lentamente en el proceso, y la auto-oxidación normal procede cuando el antioxidante ha sido destruido completamente<sup>(2,7,9)</sup>.

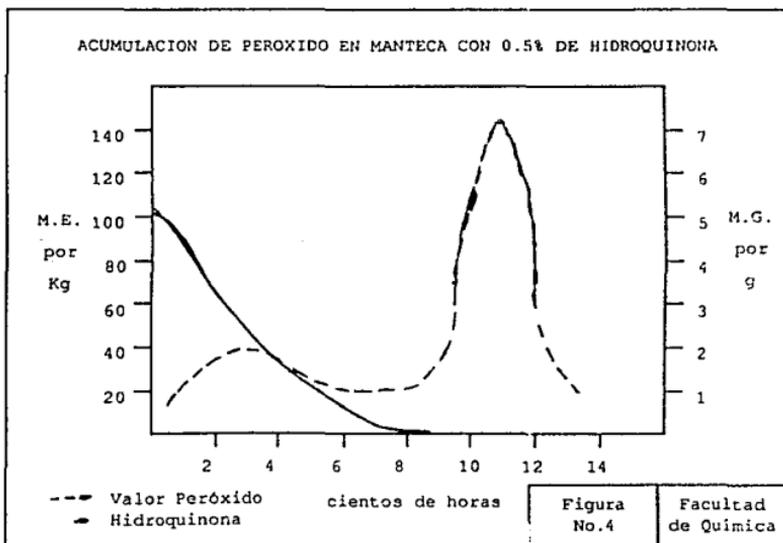
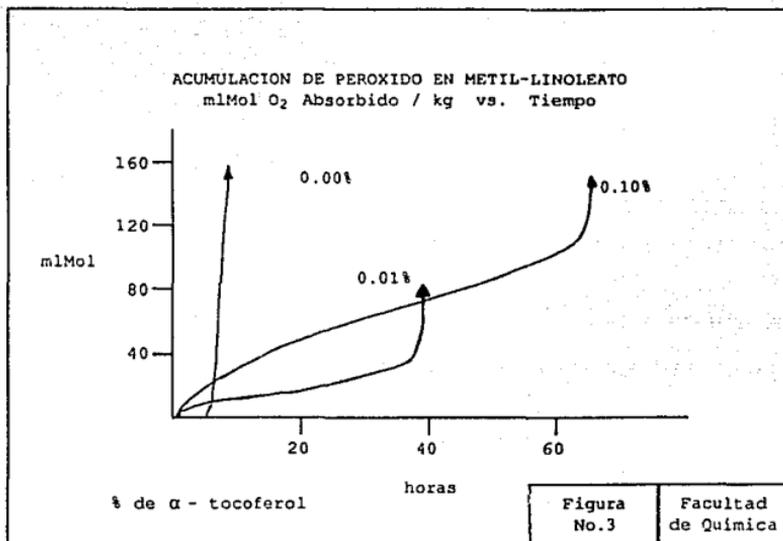
Estos compuestos a menudo son llamados antioxidantes fenólicos, porque las sustancias más conocidas y más efectivas son los

polifenoles, pero no son los únicos. Todos los antioxidantes primarios que comúnmente son empleados en alimentos tienen dos grupos  $-OH$ , ó un grupo  $-OH$ , ó un grupo  $OR$  en las posiciones orto o para<sup>(9,15)</sup>. Actúan como donadores de hidrógeno ó de electrones.

Los antioxidantes primarios son efectivos a concentraciones extremadamente bajas y su efectividad disminuye conforme la concentración aumenta. A altas concentraciones pueden incluso acelerar la velocidad de autooxidación.

Se ha observado que, aunque el período de inducción generalmente aumenta a medida que la concentración del antioxidante se incrementa - al menos arriba de las concentraciones en que normalmente se emplean - la velocidad de oxidación durante el período de inducción también se incrementa a altas concentraciones. Esto es, el antioxidante actúa simultáneamente como pro-oxidante y como antioxidante. Los efectos de varias concentraciones de  $\alpha$ -tocoferol en la velocidad de oxidación de metil-linoleato a  $40^{\circ}C$  mostrados en la figura no.3 ilustra este hecho.

La explicación de los resultados presentados en la gráfica es la siguiente: el tocoferol actúa como un radical libre aceptor y termina la reacción en cadena de radicales libres en una etapa temprana, aumentando notablemente la duración del período de oxidación lenta. Al mismo tiempo sin embargo, el antioxidante ejerce un efecto catalítico en la descomposición de los peróxidos, con lo cual proporciona una alta concentración de radicales libres, así que el número de cadenas con radicales libres también se incrementa.



Este efecto catalítico se acentúa en la presencia de altas concentraciones de antioxidantes como se observa en la figura no.4. En la gráfica se muestra el índice de peróxidos en la muestra de manteca que contiene 5 mg de hidroquinona por gramo durante la oxidación a 100°C. A esta concentración, el contenido de peróxido en la muestra, exhibe dos máximos. La explicación a este fenómeno es la siguiente: inicialmente hay una rápida acumulación de peróxidos debido al marcado efecto pro-oxidante de la alta concentración de antioxidante fenólico. Un máximo es alcanzado cuando una proporción considerable de antioxidante ha sido destruido, y su efecto pro-oxidante correspondiente disminuye. En este punto, la velocidad de acumulación de peróxidos iguala la velocidad de descomposición de peróxidos.

Al disminuir más la concentración del antioxidante, su efecto pro-oxidante disminuye, así que la velocidad de descomposición de peróxidos es mayor que la velocidad de formación, hasta que se alcanza un mínimo. En este mínimo todo el antioxidante han sido destruido. Después de este punto, no se llevan a cabo más rupturas de cadena, y la velocidad de formación de peróxido otra vez es mayor que la velocidad de descomposición, hasta que se alcanza un segundo máximo. Este segundo máximo representa un estado en el cual la concentración de la grasas sin oxidar ha disminuido notablemente, a un punto donde las velocidades de formación de peróxido y de descomposición son iguales. De este punto en adelante, como la concentración de las grasas sin oxidar disminuye todavía más, hay un decline en la acumulación de peróxido.

Puesto que nuestro objetivo es hablar de los aditivos antioxidantes, éstos serán discutidos más ampliamente en la sección C.2 Mecanismo de acción de los antioxidantes.

### **B.2.2 Antioxidantes secundarios**

Los antioxidantes secundarios, pueden ser compuestos, estructuras o procesos cuyo modo de acción es diferente a la de los antioxidantes primarios y su función es evitar que el oxígeno reaccione con los lípidos y se produzcan cambios indeseables en los alimentos.

Existen varios métodos que logran este resultado:

- 1.- Con el reemplazo de los lípidos insaturados.
- 2.- Con control de el oxígeno
- 3.- Con control de los pro-oxidantes

#### **1.- REEMPLAZO DE LOS LIPIDOS INSATURADOS**

Se han publicado muchas patentes relativas a la estabilización de las grasas con varios grados de hidrogenación y este proceso ha sido explotado comercialmente.

El procesamiento de grasas animales y vegetales por hidrogenación preferencial sirve para endurecer el aceite y elimina la mayoría de los ácidos grasos insaturados. Sin embargo, cuando los lípidos insaturados son reemplazados por la adición de hidrógeno, se disminuye la proporción de ácidos grasos indispensables (ácido linoléico y linolenico), la consistencia de los lípidos saturados se vuelve indeseable por su dureza, y el punto de fusión es más elevado<sup>17</sup>.

#### **2.- CONTROL DEL OXIGENO**

Los esfuerzos más extensivos hacia la estabilización de grasas por métodos que no involucran el uso de antioxidantes se han hecho en el campo del empaçado.

El oxígeno es necesario para que la rancidez oxidativa se efectúe. La cantidad de oxígeno que se requiere es mínima para que la auto-oxidación se lleve a cabo, la reacción procede con una presión de oxígeno del orden de 0.2-1 Psi de oxígeno<sup>17</sup>. El oxígeno puede ser controlado utilizando sistemas de empaçado que minimizen la exposición al oxígeno de los lípidos<sup>8</sup>.

En la práctica comercial, es común el uso del empaçado al vacío y el empaçado bajo atmósferas de nitrógeno como un medio para prevenir la rancidez. El primero elimina el oxígeno mientras que el segundo se dirige hacia el reemplazo del oxígeno con un gas inerte.

En ambos métodos, el éxito va a depender de que tan completamente va a ser removido el oxígeno adsorbido o absorbido.

Al utilizar un buen empaque se reduce la exposición al oxígeno hasta un 2 %, sin embargo este tipo de control no es 100% efectivo porque aún puede quedar suficiente oxígeno en el empaque ó bien el oxígeno puede penetrar a través del empaque de modo que la rancidez aún puede desarrollarse.

Una manera de solucionar este problema es utilizando sistemas de empaque en los que se hace reaccionar el oxígeno presente con hidrógeno. La reacción es catalizada con platino y paladio<sup>8</sup>.

Debido a que el empaque se convierte en parte del producto, el costo entonces se incrementa, por lo que hasta el momento no se recomienda su empleo si hay otra forma de inhibir la oxidación.

Otra práctica de empaque que ha sido defendida ampliamente y es empleada extensivamente es la incorporación de antioxidantes en los materiales de empaque<sup>20</sup>. La mayor ventaja de usar compuestos antioxidantes en materiales de empaque es que evita un desarrollo acelerado de la rancidez que ocurre por el paso del líquido de la fase lipídica en las películas de papel. Tales películas se vuelven

rancias rápidamente, aún cuando la mayor porción del producto permanezca fresca y apetitosa por algún tiempo.

Entre los procesos considerados como antioxiqénicos, existen también los procesos en los que el oxígeno disponible es consumido en los espacios cerrados de almacenamiento y en los empaques.

El uso del ácido ascórbico<sup>4</sup> en solución a altas concentraciones, o de glucosa y glucosa oxidasa en solución y el empleo de atmósferas de hidrógeno-nitrógeno a bajo nivel ilustran este tipo de procesos.

### 3.- CONTROL DE LOS PRO-OXIDANTES

Las reacciones de oxidación se ven aceleradas por la presencia de pro-oxidantes. Se consideran prooxidantes a aquellos factores que favorecen las reacciones de oxidación, algunos de ellos ya han sido enumerados anteriormente. Entre los pro-oxidantes tenemos a los metales, el calor, la actividad acuosa de un alimento (tanto si es muy alta, como si es muy baja) y la luz.

La luz es un factor crítico especialmente cuando se encuentran presentes carotenos naturales o artificiales. Entre las alternativas que existen para ejercer control sobre los pro-oxidantes, están el uso de empaques no transparentes, la modificación de las condiciones del proceso, el ajuste de la actividad acuosa (AW) y la prevención de una contaminación excesiva con metales.

El agua puede actuar como un antioxidante y un pro-oxidante<sup>(11,12,13)</sup>. A altas actividades acuosas, la oxidación es acelerada por el incremento de la movilización de los componentes que son no reactivos a bajas actividades de agua por estar atrapados o "encapsulados" dentro de una matriz de componentes de los alimentos no reactivos. El agua hace plástica esta matriz y la hace permeable a varios reactivos y catalizadores. Este mecanismo de aceleración de la oxidación a altas actividades de agua fué

propuesto basados en los estudios cinéticos de la oxidación lipídica en matrices de celulosa a diferentes actividades acuosas.

también se puede hacer la sustitución de agua por glicerol en alimentos de humedad intermedia donde el agua actúa como pro-oxidante<sup>16</sup>.

Para la prevención de una contaminación excesiva con los iones metálicos se recomienda el uso de agentes secuestrantes, los compuestos quelantes incluyendo al agua como acomplejante de metales y peróxidos.

Hasta aquí se presentan los métodos de prevención de la rancidez oxidativa, de ahora en adelante hablaremos de los aditivos que se emplean como antioxidantes primarios y secundarios.

## **CAPITULO C**

### **ANTIOXIDANTES**

## C. ANTIOXIDANTES

### C.1 DEFINICION DE ANTIOXIDANTE

En un principio, la palabra antioxidante, describía a todos aquellos agentes químicos que inhibían el ataque del oxígeno u ozono<sup>14</sup>. Con el tiempo este concepto fué cambiando, ya que posteriormente se hace referencia a estos aditivos como estabilizadores de grasas y aceites, como ya se mencionó en Historia de los antioxidantes.

Antes de continuar conviene aclarar un aspecto de los antioxidantes que en ocasiones genera cierta confusión. A veces los conservadores son agrupados con los antioxidantes porque ambas clases de aditivos sirven para proteger a los alimentos de su deterioro. Sin embargo, hay una diferencia en su modo de acción.

Los conservadores se dirigen hacia la prevención de la deterioración microbiana, mientras que los antioxidantes son usados para evitar las reacciones de oxidación en los alimentos.

La deterioración microbiana puede afectar no solo al contenido graso de los alimentos, sino también de las proteínas.

La Administración de Alimentos y Drogas de los estados Unidos (FDA) (Food and Drug Administration)<sup>18</sup> define a los antioxidantes como aquellas sustancias que son usadas para preservar los alimentos retardando el deterioro, rancidez o decoloración debida a la oxidación. (21 CFR 170.3 (0) (3)).

En México, la definición de antioxidante está dada por el Diario Oficial de la Federación<sup>4</sup> en su publicación del 18 de enero de 1988.

Título 9 Artículo 672. En esta publicación un antioxidante está definido como aquella sustancia ó sustancias destinada a retardar o impedir la oxidación y enranciamiento de los alimentos.

## **C.2 MECANISMO DE ACCION DE LOS ANTIOXIDANTES**

La autoxidación es una reacción en cadena que procede por el mecanismo de radicales libres, y por lo tanto puede ser inhibida en los pasos de iniciación y propagación<sup>(2,7,12)</sup>. De hecho, los antioxidantes también se pueden clasificar en base a su habilidad para hacerlo en uno o ambos pasos.

### **C.2.1 Inhibidores de la iniciación**

El paso de iniciación puede ser inhibido por dos clases de antioxidantes. Los compuestos que degradan los peróxidos al descomponer los hidroperóxidos a través de reacciones polares, de tal manera que inhiben la iniciación (ver Mecanismo de oxidación de los lípidos). Entre los antioxidantes que descomponen los hidroperóxidos se incluyen los sulfitos.

Los desactivadores de metales son agentes acomplejantes poderosos de iones metálicos que inhiben la iniciación catalizada (ecuaciones 1 y 2).

Los compuestos con metales de transición pueden aceptar o donar electrones de acuerdo a su estado de valencia, en reacciones con especie de valencia saturada y esto puede producir radicales libres.

Las principales reacciones de descomposición de peróxidos iniciadas por iones metálicos son las siguientes:

Descomposición reductora:



Descomposición oxidativa:



ROOH - molécula de Hidroperóxido

RO<sup>·</sup> - radical libre

ROO<sup>·</sup> - radical hidroperóxido

M - metal

Cuadro No.2

Estas reacciones son análogas a las que se observan con el reactivo de Fentons que consisten de fierro y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno)

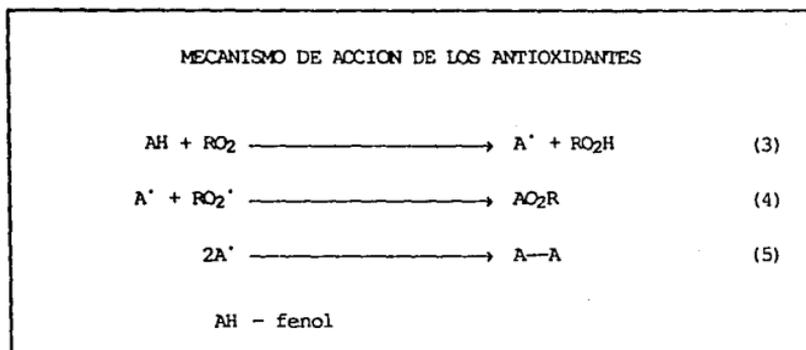


Cuadro No.3

### C.2.2 Inhibidores de la propagación

Los agentes que interrumpen el paso de propagación (ver Mecanismo de oxidación de los lípidos), reducen la velocidad de oxidación.

El mecanismo de inhibición involucra la transferencia de un átomo de hidrógeno al radical peroxi (ecuación 3).



Cuadro No.4

El antioxidante es oxidado en el paso donde el hidrógeno es transferido (ecuación 4). Una correlación entre el potencial de oxidación y la efectividad del antioxidante se puede obtener<sup>(12,19)</sup>. Sin embargo, la relativa facilidad con que el antioxidante se oxida es también responsable de la iniciación de nuevas cadenas, a través de una reacción con oxígeno molecular (ecuación 6).

En algunos casos, el radical antioxidante ( $A^{\cdot}$ ) puede ser unido en la transferencia en cadena (ecuaciones 7, 9).



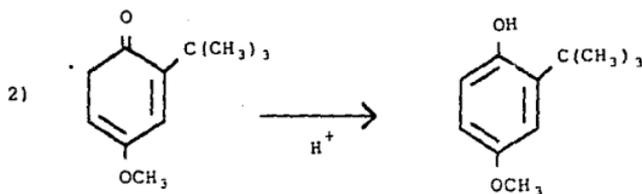
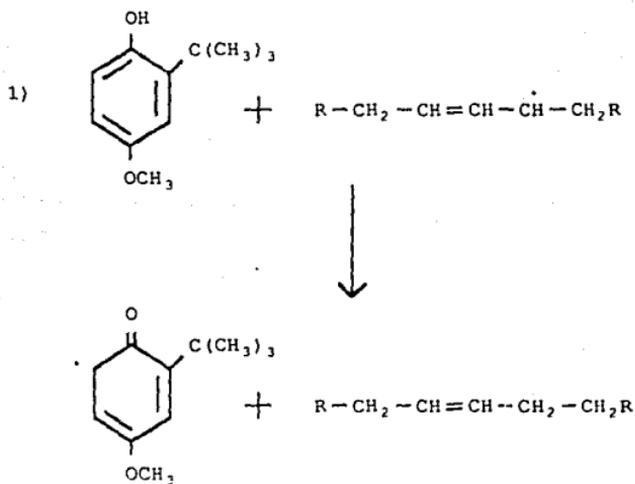
AH - fenol

Cuadro No.5

La reacción 6 se vuelve relativamente importante al incrementarse la temperatura debido a su alta energía de activación. Otros antioxidantes, inhiben el paso de propagación por medio de un electrón más que la transferencia de hidrógeno, por lo tanto reducen el radical peróxido a un anión peróxido,  $RO_2^-$ .

Así estos materiales inhiben tanto la iniciación como la propagación.

## MECANISMO DE ACCION DE LOS ANTIOXIDANTES



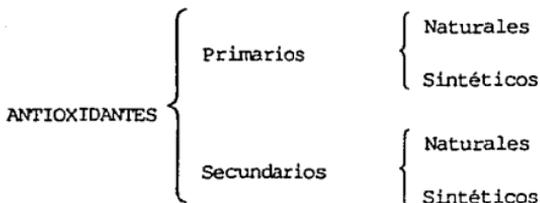
### C.3 CLASIFICACION DE LOS ANTIOXIDANTES

Se ha encontrado que los antioxidantes se clasifican en cinco grupos dependiendo de los siguientes factores:

**1.- Su modo de acción:** Antioxidantes primarios ó secundarios.  
Lo cual ya se ha mencionado.

**2.- Su naturaleza:** Antioxidantes naturales ó sintéticos

Tanto los antioxidantes primarios como los antioxidantes secundarios, en tratándose de compuestos pueden ser naturales o sintéticos, por lo que nos referiremos a ellos de acuerdo al siguiente esquema:



Los antioxidantes naturales, son aquellos compuestos que se localizan en los alimentos que provienen del reino animal y vegetal. Pueden encontrarse en el alimento *in situ*, y es posible extraerlos. También se consideran a aquellos antioxidantes que se forman durante la preparación ó procesamiento de los tejidos animales o vegetales.

Los antioxidantes naturales se presentan en concentraciones muy pequeñas<sup>5</sup>.

### **Antioxidantes naturales primarios**

Las estructuras moleculares en materiales vegetales poseen un anillo aromático y pueden tener uno o varios grupos hidroxilo, los cuales van a donar un protón durante la formación de radicales libres en las reacciones de oxidación<sup>(2,12)</sup>. De este tipo de componentes de los antioxidantes podemos mencionar a los tocoferoles, los fosfátidos y los ácidos orgánicos polifuncionales, los aminoácidos.

Entre los antioxidantes naturales encontramos a los tocoferoles, los fosfolípidos (como la lecitina), los carotenoides, los hidrolizados de proteína de soya, de levaduras, de pescado, de resinas de árboles como la goma guayacol, NDGA y los ésteres de galato.

### **Antioxidantes sintéticos primarios**

Éstas sustancias se pueden producir en grandes cantidades a partir de compuestos sencillos. Entre estos antioxidantes predominan los antioxidantes fenólicos como el Butilhidroxitolueno (BHT), el butilhidroxianisol (BHA), el galato de propilo (PG), el ácido tiodipropiónico (DTPA) y su éster dilauriltiodipropiónico.

En el mercado industrial se pueden encontrar preparaciones de antioxidantes que contienen tales compuestos en proporciones variadas y con varios solventes<sup>17</sup>.

Las composiciones de las formulaciones de los antioxidantes han tenido gran éxito como aditivos que inhiben la oxidación de grasas, aceites o sustancias autooxidables. No obstante están restringidas en su aplicación y su efectividad, pues solo presentan una capacidad limitada para preservar sustancias grasas por períodos prolongados.

Algunas de las formulaciones comerciales más representativas se pueden ver en la TABLA NO.2

TABLA No. 2

PREPARACIONES COMERCIALES TÍPICAS DE ALGUNOS ANTIOXIDANTES (en porcentajes)

	BHA	BHT	G.P.	TBHQ	P.G.	A.C.	AV.	M.G.	M.S.
E. Tenox BHT		X							
E. Tenox BHA	X								
E. Tenox 2	20		6		70	4			
E. Tenox 4	20	20					60		
E. Tenox 6	10	10	6		12	6	28	20	8
E. Tenox 7	28		12		34	6		20	
E. Tenox 20				20	70	10			
E. Tenox 22	20			6	70	4			
E. Tenox 26	10	10		6	12	6	28	28	
E. Tenox R	20				60	20			
E. Tenox S-1			20		70	10			
UOP-BHA	X								
UOP-Sustane		X							
UOP-Sustane 3F	66.7		20		13.3				

BHA Butilhidroxianisol  
 BHT Butilhidroxitolueno  
 GP Galato de Propilo  
 TBHQ Tertbutilhidroquinona  
 P.G. Propilén Glicol

M.G. Mono-oleato de Glicérido  
 M.S. Mono estearato de Sorbitan  
 A.E. Alcohol Etilico  
 C.M. Citrato de Monoglicérido

Fuente:

Morse R.E. 1975 Antioxidants  
 En Enciclopedia of Food Technology  
 A.H. Johnson and M.S. Peterson (Editors)  
 A.V.I. Publishing Co. Westport, Conn.

### 3.- Su modo de aplicación: Directa o Indirecta

Los antioxidantes son aplicados de diversas maneras dependiendo de la naturaleza del alimento y su uso final.

a) En el caso de grasas o aceites clarificados (refinados) el antioxidante se disuelve directamente en la grasa. El mezclado del antioxidante con la grasas caliente se asegura con agitación directa o batido.

b) En muchos casos donde las grasas son bombeadas a los tanques de almacenamiento después de la última filtración, los antioxidantes son inyectados en la línea de transferencia con un sistema de bombeo-inyección<sup>3</sup>.

c) En productos del tipo de frituras, golosinas, papas fritas, cacahuates, cereales etc., son estabilizados con una sal antioxidante previamente tratada.

Los antioxidantes son muy utilizados en la industria de los Estados Unidos combinados con BHA, ácido cítrico, galato de propilo.

d) También encontramos los antioxidantes que son aplicados en solución oleosa en cereales para el desayuno, arroz y algunos otros productos fritos por aspersión.

Aunque en muchos casos solo una 1/4 del total del alimento está en contacto con el antioxidante, el resto, las 3/4 partes es estabilizada con dispersión de vapor del antioxidante a través del alimento empacado. Este método es un éxito debido a la volatilidad del PG, BHA y BHT.

e) El antioxidante también se puede aplicar al empaque del alimento propiamente<sup>11</sup>. En muchos productos empacados como cereales, galletas saladas, nueces y algunos productos de confitería, la grasa

proveniente del alimento es absorbida por las paredes del empaque quedando expuestas al oxígeno y metales.

Los malos sabores, debidos a la rancidez se desarrollan más rápidamente en el empaque que en el alimento mismo. Recientemente la propia superficie de los empaques reciben un baño con una emulsión de antioxidante que va dentro de las paredes del empaque.

Casi todos los antioxidantes listados arriba pueden ir solos o combinados con buenos resultados al ser incorporados dentro de la laca de nitrocelulosa usada para bañar el celofán estándar.

Por aplicación directa tenemos que los antioxidantes se pueden aplicar directamente a las grasas o bien requieren de una dispersión previa o una agitación para poder ser aplicados adecuadamente<sup>12</sup>.

#### 4.- Su uso

El uso de los antioxidantes se refiere a que éstos pueden ser empleados en los alimentos y en los empaques también. Las concentraciones en que se apliquen van a variar dependiendo del alimento y de el uso que se le va a dar.

Los antioxidantes aplicados directamente a los alimentos son:

- |                               |                         |
|-------------------------------|-------------------------|
| -BHA (Butilhidroxitolueno)    | -PG (galato de propilo) |
| -BHT (Butilhidroxianisol)     | -Goma guaiac            |
| -Etoxiquina                   | -Tocoferoles            |
| -Tiodipropionato de dilaurilo |                         |

Para los empaques<sup>16</sup> de los alimentos se emplean los siguientes compuestos:

- |                            |                         |
|----------------------------|-------------------------|
| -BHA (Butilhidroxitolueno) | -PG (galato de propilo) |
|----------------------------|-------------------------|

-BHT (Butilhidroxianisol)

-Goma guaiac

-Etoxiquina

-Tocoferoles

-NDGA

-DLTDP (Tiodipropionato de dilaurilo)

-ácido tiodipropionico

-TBHQ(terbutilhidroquinona)

#### **5.-Su toxicología.**

Esto está muy relacionado con las concentraciones permitidas por las regulaciones, por lo que serán tratadas en el capítulo de toxicología.

#### C.4 LOS AGENTES SECUESTRANTES

Los agentes secuestrantes ó agentes quelantes pertenecen a la categoría de los antioxidantes secundarios<sup>15</sup> y juegan un papel importante en la estabilidad de los alimentos. En ocasiones estos compuestos se emplean junto con los antioxidantes primarios y entonces se observa el efecto de sinergismo que será discutido después. Entre algunos ejemplos de los agentes secuestrantes tenemos los siguientes:

Acido citrico	EDTA (Acido etilendiamino tetracético)
Acido tartárico	Acido succínico
Acido oxálico	Acido málico
Acido fosfórico	Estearil citrato
Isopropil citrato	Monogliceril citrato

##### C.4.1 Mecanismo de acción de los agentes secuestrantes<sup>(12,16)</sup>

La desactivación de los iones metálicos opera como sigue:

- 1) Un efecto estérico que bloquea los sitios de coordinación de el hidroperóxido con el ión metálico.
- 2) Un efecto electrónico que estabiliza de manera preferencial uno de los estados de oxidación del metal. Un par de electrones desapareados en su estructura molecular promueve su acción acomplejante.

Sin embargo, la quelación no siempre es efectiva y a veces puede aumentar la actividad del ión metálico, particularmente si la coordinación es incompleta y causa un cambio desfavorable en el potencial redox. Los desactivadores de metales más efectivos son frecuentemente agentes quelantes polidentados capaces de formar quelatos muy estables en donde todos los sitios de coordinación están ocupados.

El EDTA actúa bloqueando los sitios reactivos de los iones metálicos, previniendo sus reacciones normales.

Las sales de EDTA y su sal disódica de calcio se añaden a los alimentos grasos que contienen una fase acuosa como la mayonesa, la margarina y los aderezos para ensaladas.

### C.5 ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE

La actividad antioxidante es una forma de determinar si el antioxidante y/o sinergista es útil para ser aplicado a un determinado tipo de alimento.

Se han realizado estudios en diferentes sustratos con diversos antioxidantes con el objetivo de comparar la efectividad entre ellos y encontrar cual es el más adecuado para ese sustrato específico.

Muchas veces, con el término de actividad antioxidante se hace referencia al hecho de que un antioxidante pueda ser aplicado a determinada grasa o aceite.

La efectividad de un antioxidante va relacionada con el tipo de sustrato en que se aplica, el tipo de antioxidante o sinergista que se emplea, el tipo de proceso al cual es sometido el alimento y la estabilidad del antioxidante utilizado<sup>12</sup>.

De la misma manera que la estabilidad de las grasas puede ser predicha, las pruebas usadas con este fin, pueden ser utilizadas para determinar la efectividad de un antioxidante.

El antioxidante se adiciona a la grasa y ésta es evaluada después de que es sometida a las pruebas de estabilidad. Si en la grasa oxidada se presenta un período de inducción más prolongado con la adición del antioxidante, entonces se obtienen datos sobre la eficacia del antioxidante en esa grasa específica.

Generalmente se hacen pruebas de distintos antioxidantes y/o sinergistas a diversas concentraciones con el fin de comparar su efectividad. Es recomendable realizar estas pruebas en un mismo sustrato para tener un patrón de comparación.

Es común el empleo de pruebas aceleradas para evaluar la efectividad de un antioxidante. La prueba de la estufa<sup>6</sup> (Schaal oven test) es uno de los procedimientos más sencillos. La muestra es calentada a 63-70°C y se examina diariamente o con la frecuencia que se requiera.

El método del oxígeno activo es ampliamente usado a nivel internacional como una forma de reportar la actividad antioxidante.

Labuza y Riboh<sup>21</sup> han estudiado otra forma de evaluar la estabilidad de los alimentos, no solo de grasas y aceites. (TABLA No.3 y No. 4) Se emplea un modelo matemático que fué desarrollado por estos investigadores. Las pruebas de envejecimiento acelerado son utilizadas para medir la estabilidad de cualquier alimento formulado. Se mide la vida de anaquel a diferentes temperaturas de abuso. Si el factor de aceleración por temperatura es conocido, entonces se extrapola a temperaturas menores para estimar la verdadera vida de anaquel. Este factor es conocido como  $Q_{10}$  y está definido como:

$$Q_{10} = \frac{\text{velocidad de reacción a temperatura } T + 10}{\text{velocidad de reacción a temperatura } T}$$

$$= \frac{\text{vida de anaquel a temperatura } T}{\text{vida de anaquel a temperatura } T + 10}$$

donde T es la temperatura en °C. Si se grafica el logaritmo de la vida de anaquel en función de la temperatura, la pendiente de esta gráfica es  $\frac{-\ln Q_{10}}{10}$ .

Esta metodología es práctica y es aplicable a la industria tanto para evaluar la estabilidad de un alimento como para evaluar la actividad antioxidante de un compuesto en un alimento determinado. Permite también predecir la vida de anaquel de un producto al extrapolar los datos a diferentes temperaturas y calculando los tiempos de vida del producto. Figura no.6

TABLA No.3  
 ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE  
 METODO DEL OXIGENO ACTIVO (ACM)<sup>14</sup>

ANTIOXIDANTE	ACM (horas) <sup>a</sup>	
	Aceite de Palma Crudo	Aceite de Oliva
Ninguno	11	6
TBHQ 0.02%	17	8
Acido citrico 0.1%	51	
TBHQ 0.02% + Acido citrico 0.1%	85	
BHT 0.02%	30	14
BHA 0.02%	31	9
PG 0.02%	50	11
AA 0.1%	95	
TBHQ 0.02% + AA 0.1%	97	
$\alpha$ -tocoferol		6

Notas: (a) Horas en alcanzar un indice de peróxido de 70 meq/kg a 98°C

TBHQ	Terbutilhidroquinona	BHT	Butilhidroxitolueno
PG	Galato de Propilo	BHA	Butihidroxianisol

TABLA No.4  
 ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL PALMITATO DE ASCORBILO <sup>8</sup>

Conc. de P.A.	Indice de peróxido después de				
	0 hr	2 hr	4 hr	6 hr	8 hr
Control	3	8	12	23	39
0.006	3	4	8	21	27
0.024	3	3	7	10	20
0.036	3	3	3	4	5

GRAFICA DE LA VIDA DE ANAQUEL vs. TEMPERATURA

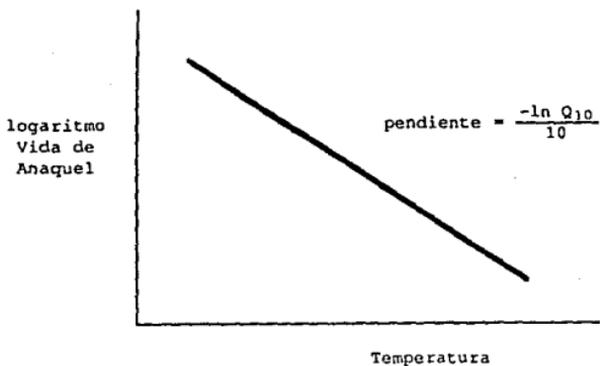


Figura  
 No.6

Facultad  
 de Química

### C.5.1 El sinergismo

En el uso de los antioxidantes el fenómeno de sinergismo se presenta cuando se adiciona a la grasa una mezcla de dos o más antioxidantes y el efecto antioxidante de la mezcla es mayor que la suma del efecto de cualquiera de los antioxidantes por separado. Esto es los antioxidantes se complementan el uno al otro en tales combinaciones. El término de sinergista fué usado por primera vez por Mattil<sup>13</sup> en 1945 .

Podemos citar como ejemplos típicos de estas combinaciones al ácido cítrico con el  $\alpha$ -tocoferol, el ácido tiodipropiónico con el BHA y el palmitato de ascorbilo con los tocoferoles  $\alpha$  y  $\gamma$ . Otra combinación efectiva de antioxidantes es la que emplea TBHQ con BHA y/o BHT. Y el galato de propilo con BHA y/o BHT. El fenómeno de sinergismo es aprovechado para el desarrollo de diferentes formulaciones de antioxidantes (TABLA No.5).

También existen las combinaciones de antioxidantes estructuralmente similares como las combinaciones de fenoles: BHA y BHT (TABLA No.6).

Algunos de los mecanismos que se han propuesto para explicar el efecto sinérgico son los siguientes:

- 1.- El sinergista regenera al antioxidante.
- 2.- El sinergista previene la descomposición de peróxidos causada por los antioxidantes.
- 3.- El sinergista secuestra los metales traza como el fierro y el cobre previniendo que catalicen la descomposición de peróxidos a aldehídos, cetonas y otros compuestos.

4.- El sinergista reacciona con el oxígeno presente, eliminándolo del proceso oxidativo.

La mayoría de los sinergistas, sin embargo son ácidos policarboxílicos. Su actividad es debido a su efecto en el equilibrio de oxido reducción (redox)<sup>8</sup>.

Hay alguna evidencia de que el ácido fumárico, benzoico y cítrico tienen actividad antioxidante limitada cuando se usan solos como aditivos. Esto puede ser explicado por el hecho de que muchos alimentos contienen ingredientes como el ácido ascórbico que son capaces de producir un sistema de oxido-reducción en el que la acidez incrementada del ácido añadido puede desplazar el equilibrio REDOX hacia los materiales reducidos. Por lo tanto, el efecto neto de el ácido sería el mismo que al añadir un sinergista.

Los tocoferoles presentan el fenómeno de sinergismo con el palmitato de ascorbilo, ácido cítrico, lecitina y el ácido ascórbico.

### **C.5.2 Sinergismo de algunos antioxidantes**

#### Tocoferol + ácido ascórbico

Han sido propuestos para emplearles en las formulaciones de nitritos con objeto de reducir la cantidad de nitrosaminas formadas a partir de los nitratos. Esto se debe aparentemente al refuerzo del sistema reductor natural acuoso de los tejidos que convierte a los nitritos a óxido nítrico.

#### Acido ascórbico + tocoferoles

Kanamatsu y su equipo de colaboradores en 1984 demostraron que al emplear el  $\alpha$ -tocoferol en concentraciones del rango de 0.005%-0.01%, combinado con 50 ppm de ácido ascórbico en el manteca, se incrementa la protección contra la oxidación. Estos estudios también revelaron

que este efecto sinergista no se presenta si se aplica la misma mezcla en el aceite de palma<sup>10</sup>.

#### L-ascorbil-estearato + Tocoferoles

En 1985, Aoyama reportó que el L-ascorbil-estearato posee una actividad antioxidante mínima, pero que si se emplea adicionado de un monoglicérido, se observa un mayor efecto sinergista con el  $\alpha$ -tocoferol en el manteca que al emplearlo con el monoglicérido. En cambio al ser empleado en el aceite de palma no presenta efecto sinergista con el  $\alpha$ -tocoferol<sup>1</sup>.

#### Tocoferoles + Fosfolípidos

Los estudios realizados por Hudson 1984 muestran que algunos fosfatidietanolaminas presentan sinergismo con los tocoferoles para inhibir la oxidación en ácidos grasos polinsaturados como la manteca y la soya. Al realizar pruebas de estabilidad, empleando las pruebas de envejecimiento acelerado que involucran temperaturas en un rango de 100 a 140°C y la medición de los índices de peróxido encontraron que la eficiencia del fenómeno de sinergismo está en función de la concentración de los fosfolípidos<sup>9</sup>.

TABLA No. 5

EFFECTO DE LA VARIACION DEL CONTENIDO DE ACIDO CITRICO Y  
 $\alpha$ -TOCOFEROL EN EL PERIODO DE INDUCCION DE MANTECA A 75°C <sup>8</sup>

Acido cítrico (%)	$\alpha$ -tocoferol (%)	Período de inducción (horas)
0.025	0.1	136
0.05	0.1	125
0.1	0.1	118
0.1	0.025	70
0.1	0.05	110
0.1	0.1	118
0.1	0.3	139
0.3	0.1	105

TABLA No. 6

EFFECTO SINERGICO DE BHA Y BHT EN MANTECA <sup>8</sup>

Antioxidante	ACM Estabilidad (horas)
Control	
0.005% BHT	11
0.01% BHT	36
0.02% BHT	53
0.02% BHA	64
0.005% BHT + 0.1% BHA	80
0.01% BHT + 0.01% BHA	102

## CAPITULO D

### METODO DE OBTENCION DEL BHT

#### D. METODO DE OBTENCION DEL BHT (Butilhidroxitolueno)

El BHT se obtiene por medio de una reacción de alquilación. La materia prima de la que se parte consiste en p-cresol e isobutileno.

Para alquilar el p-cresol se prepara una solución de p-cresol con un catalizador, que puede ser  $H_2SO_4$ . En un reactor se va adicionando el isobutileno que es un gas.

En ésta reacción se deben cuidar algunos puntos que son críticos. La adición del isobutileno se debe hacer lentamente. Una adición demasiado rápida puede provocar la pérdida de materia prima o bien evitar que el isobutileno se absorba. Además, si el isobutileno es añadido rápidamente, la presión en el reactor va a subir y éste es un punto crítico a cuidar. La reacción se hace en un sistema cerrado de recirculación.

La adición es directa y se hace en un sistema mezclador estático. La reacción sucede en dos pasos:

- 1.- Se forma un derivado monoalquilado
- 2.- Se forma el derivado dialquilado.

Las curvas cinéticas van a proporcionar los datos que indican en que momento comienza a pasar de mono-alquilado a di-alquilado (que es el BHT).

El control del proceso se efectúa tomando muestras que se analizan en el laboratorio. El fin de la reacción sucede cuando se obtiene una concentración mínima del monoalquilado, éste monoalquilado va a quedar como una impureza del proceso.

Evitar la presencia de oxígeno es muy importante, ya que el BHT como cualquier compuesto fenólico es muy sensible al oxígeno, con el cual

reacciona fácilmente, se recomienda hacer una purga con nitrógeno durante la reacción de obtención del BHT. Se puede hacer vacío y luego meter nitrógeno en un medio inerte.

Es importante efectuar la reacción a una temperatura no arriba de 60°C. A menor temperatura el oxígeno no va a formar los compuestos coloridos. Estos compuestos coloridos son las estilbenquinonas. La alta temperatura no es la única causa de la formación de las estilbenquinonas, la contaminación con fierro también contribuye, ya que actúa como catalizador entre el oxígeno y el grupo fenólico. Estos polímeros en cantidades muy pequeñas forman un complejo colorido de color amarillo. El BHT que se obtiene en la presencia de estos polímeros es de muy baja calidad, es un BHT amarillo.

Durante el proceso, para eliminar este problema de polimerización, se añade un agente secuestrante como el ácido cítrico; pero se ha comprobado que no es una forma efectiva de evitar la formación de estos compuestos. Como el radical ya quedó libre, van a volver a aparecer. Este fenómeno se ha observado en la industria. El BHT se produce de color blanco y con el tiempo se vuelve de color amarillo.

Al término de la reacción se obtiene BHT principalmente, isobutileno y un dímero de isobutileno en pequeñas cantidades. Este dímero es de color amarillo, es un isocteno. Típicamente va a reaccionar todo el p-cresol.

El ácido sulfúrico que quedó sin reaccionar se va a neutralizar; se puede neutralizar con NaOH, o con carbonatos, que son un medio alcalino menos drástico. La neutralización se lleva a cabo en otro reactor con un agitador.

Todos los reactores que se utilizan en la producción de BHT deben ser de acero inoxidable para evitar una contaminación con fierro. El pH se debe ajustar hasta un pH neutro. La atmósfera de trabajo debe ser inerte para mejorar la calidad del producto.

Se puede adicionar metanol para hacer la destilación y eliminar el dímero que se formó durante la reacción. Esto es deseable porque así cuando se hace la cristalización en metanol ya no va a aparecer este dímero. Es una manera de limpiar el proceso, después de la neutralización se hacen unos lavados con agua, esta agua podría llevar un agente secuestrante. Se aconseja usar ácido cítrico o ácido fosfórico.

La literatura ha llegado a sugerir que se utilice el ácido fosfórico en lugar de ácido sulfúrico en la reacción de obtención del BHT. El ácido fosfórico presenta la desventaja de que es un producto más caro y en cuestión de economía se vuelve necesario tomarlo en cuenta.

El lavado es clave para la calidad del producto. Si no se lava bien, de nada vale que el proceso haya estado bien. El lavado se realiza en dos ocasiones:

- a) Lavado con agua
- b) Lavado con agua y ácido cítrico

Una vez que el producto ha sido lavado se procede entonces a la cristalización. La cristalización depende del solvente que se utilice; así por ejemplo, el BHT se puede cristalizar en isopropanol, que es un producto más caro que el metanol.

Con el isopropanol se obtiene un cristal más grande y transparente, en cambio con una cristalización en metanol, se obtiene un BHT más opaco. En México, la cristalización se hace con metanol.

El producto se va a ir enfriando lentamente para formar el cristal. Es un proceso batch. La cristalización se hace en un reactor con una agitación controlada con el fin de mantener el producto en suspensión.

En la industria manufacturera de BHT, se hace un sembrado de cristales, para que los cristales comiencen a crecer. Durante la cristalización la velocidad de enfriamiento y la temperatura son factores críticos; también lo es la diferencia de temperatura entre el medio de enfriado y el reactor. con la temperatura de enfriamiento se controla el tamaño de partícula, si hay un enfriamiento brusco el tamaño de partícula es muy pequeño.

Una vez cristalizado el producto, este pasa a una bomba para llevarlo a una centrífuga. El tipo de centrífuga que se usa es semiautomática, cuando se forma una torta, se le dá un tiempo controlado de exprimido, para ir eliminando el metanol. La adición de metanol debe ser en frío para evitar pérdidas de producto en solución.

Después de la centrifugación, el producto (BHT) pasa al proceso de secado. Se emplea un secador de tipo cilindrico-rotatorio horizontal donde el aire pasa a contracorriente.

En este proceso, los puntos a controlar son la humedad inicial y final, la temperatura de rocío, el tiempo de contacto y la velocidad de secado. Después de secar, el BHT se criba; si el tamaño de partícula está fuera de especificación, entonces se procede a una recristalización del producto.

El tamaño de partícula a veces no es tan importante porque el BHT va a ser utilizado en solución, sin embargo se ha encontrado que el cristal de mayor tamaño es más efectivo contra el oxígeno, porque ofrece menos superficie de contacto por unidad de volumen. Además se ha comprobado al realizar pruebas de envejecimiento acelerado que al obtenerse partículas de mayor tamaño el producto es más estable.

Las pruebas de envejecimiento acelerado que se hacen en la industria para probar al BHT, consisten en fundir el producto en un horno y se deja por cierto número de días dentro del horno. El

producto está contenido en un recipiente, la cantidad de producto y la cantidad de aire son conocidas y se busca que sea el mismo volumen de aire en todas las muestras. Un BHT con tamaño de partícula pequeño, adquiere un color amarillo más rápidamente.

El BHT se empaca en bolsas de papel kraft, en el exterior y en el interior tienen polietileno, las bolsas tienen una capacidad de 20-25 kg.

A veces, al BHT se le adiciona algún aluminosilicato como un antiaglomerante. Este antiaglomerante se añade para evitar la formación de grumos. Los grumos se forman por la absorción de humedad. En el empaque del BHT, como de cualquier compuesto fenólico, se debe cuidar que esté protegido de la humedad, de la luz y del aire.

DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA OBTENCION DE BHT

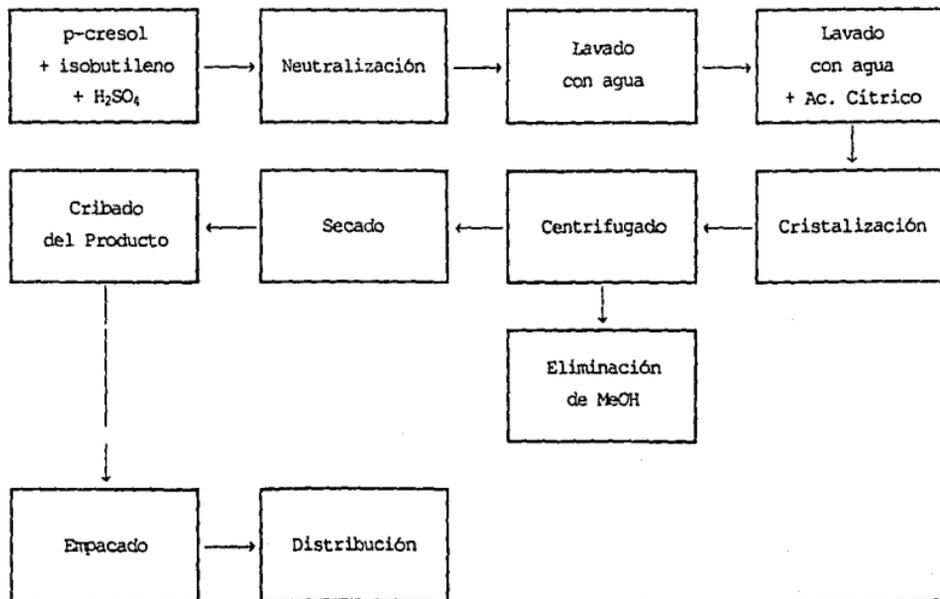


Figura No. 7

Facultad  
de Química

## E. USOS, REGULACIONES Y TOXICOLOGIA DE LOS ANTIOXIDANTES

### E.1 ALIMENTOS EN LOS QUE SE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES

Los alimentos sufren cambios que afectan su estabilidad en diferentes formas. Una de ellas es la oxidación. Los alimentos que son afectados por el oxígeno no siempre es en su porción lipídica.

Es por eso que para saber que antioxidante utilizar vale la pena conocer el tipo de sustrato en que se va a emplear.

#### E.1.1 En las frutas y vegetales procesados (1,6,10,15,16)

La contaminación con metales (Fe y Cu) es una causa que produce la pérdida de color, sabores desagradables y cambios en la textura durante el procesamiento de las frutas y vegetales procesados.

La adición de un secuestrante como el EDTA antes del blanqueado y/o la retorta, inactiva los metales que están presentes de modo natural así como la contaminación de los metales.

La decoloración en los productos vegetales enlatados (camotes, espárragos, coquecitas de brúselas y otros) puede ser prevenida con EDTA disódico en cantidades que no excedan a 0.01%. Otros resultados favorables se han obtenido en la prevención del oscurecimiento en frutas enlatadas sensibles al oxígeno tales como las manzanas al adicionar ascorbato de sodio junto con 0.025% de EDTA disódico.

La decoloración y la producción de olores y sabores desagradables ocasionada por el fierro y el cobre también puede ser prevenida.

La adición a los materiales de empaque es particularmente ventajosa. La concentración en el empaque es de 0.01-0.05%. El EDTA disódico se puede encontrar comercialmente disponible en tabletas pre-pesadas

### **E.1.2 Productos de papa (1,16,10)**

En la papa cruda, la principal causa de deterioro es el oscurecimiento enzimático. para proteger a estos productos se emplean métodos como el enlatado, deshidratado y enfriado. De este modo se inactivan las enzimas. Existen también los productos de papa como las papas fritas, las hojuelas de papa, puré y las hojuelas de papa fritas, en donde debido al proceso que se utiliza y el medio de freído las hace susceptibles a la rancidez oxidativa

La decoloración y la producción de sabores desagradables en papas cocinadas enlatadas, hojuelas de papa deshidratadas, purés y productos similares puede ser prevenida con la adición de EDTA disódico.

### **E.1.3 Productos de pescado (2,6,7)**

El pescado es una fuente natural de ácidos grasos, en estos productos no se lleva a cabo la rancidez oxidativa, se presenta el fenómeno de reversión que es distinto.

En los aceites de pescado es crítica la presencia de metales como el fierro, cobre. Estos metales pueden reaccionar con los componentes orgánicos en el procesamiento y durante el almacenamiento.

El uso de antioxidantes fenólicos no es efectivo para evitar la reversión de los aceites de pescado.

#### **E.1.1.4 Productos cárnicos (1,10,16)**

Los productos cárnicos tienen en su composición más del 50% de tejido adiposo. las carnes normalmente son almacenadas en refrigeración y la principal causa de deterioro es por la acción microbiana. Mientras las carnes frescas sean almacenadas arriba del punto de congelación, la rancidez oxidativa no será de consideración porque la carne antes se volverá inaceptable debido a los cambios microbianos y proteolíticos.

La rancidez oxidativa será de importancia en las carnes congeladas curadas o sin curar.

El EDTA no va a prevenir los cambios indeseables en el olor y el sabor de la carne molida conservada por congelamiento. El ascorbato de sodio es activo en este producto así como las combinaciones de ascorbato con EDTA disódico.

#### **E.1.5 Aceites vegetales (6,7,12,14)**

Los aceites vegetales son usados ampliamente en la industria alimenticia. El uso de estos aceites, en aplicaciones que van de alimentos fritos, golosinas fritas, a mantecas. En estas aplicaciones es crítico el empleo de aceites vegetales ya que contribuyen a la textura, el tacto, el sabor y al valor nutritivo de los alimentos. Los aceites vegetales se emplean como materia prima y como productos final.

Los aceites vegetales, como las otras grasas son sensibles a la oxidación debido a su alto grado de insaturación. Se producen sabores y olores desagradables.

Los aceites vegetales, contienen antioxidantes naturales como los tocoferoles, que los van a proteger de la oxidación; pero el contenido de los tocoferoles es diferente de aceite a aceite y su estabilidad por lo tanto también varía. Tanto los aceites vegetales como las mantecas son difíciles de estabilizar y no siempre responden favorablemente aún a altas concentraciones de antioxidantes

#### **E.1.6 Grasas animales (6,7,13,14)**

Las grasas comestibles y la mantecas contienen altos porcentajes de grasas animales con un grado de insaturación relativamente bajo. La adición de antioxidantes mejora la estabilidad oxidativa en estos productos.

#### **E.1.7 Derivados de pollo (6,7,13,14)**

En los últimos años, el consumo de pollo se ha incrementado porque los consumidores se han vuelto más conscientes de su salud. Ahora prefieren más la carne de pollo en lugar de las carnes rojas.

Los derivados de pollo como la grasa de pollo son empleados en sopas y en saborizantes. La razón por la que se utilizan los antioxidantes en estos productos es porque la porción grasa de pollo es susceptible a la oxidación.

**E.1.8 Los aceites esenciales (13,16)**

Los aceites esenciales son muy empleados en la industria alimentaria. Sus sabores no solo proporcionan un excelente gusto y mantienen "lo natural" de un producto.

Los aceites esenciales son sensibles a las reacciones de los radicales libres al igual que los fosfolípidos y los triglicéridos.

Se emplean en la industria alimenticia, sus sabores proporcionan un excelente gusto al paladar. Se han encontrado que los antioxidantes son útiles para aumentar la vida de anaquel en algunos aceites esenciales como el aceite de naranja y los productos que los contienen.

**E.1.9 Nueces y frituras (12,13)**

Estos productos son fritos en aceites vegetales, además contienen una alta proporción de ácidos grasos. Lo cual las hace susceptibles al ataque de oxígeno y requieren de una protección adecuada tanto en el freído como después del tratamiento para evitar que se vuelvan rancias.

**E.1.10 Base de goma de mascar (10,16)**

Las bases de goma de mascar son sensibles a la oxidación debido a su contenido de ceras de petróleo y polímeros con sitios insaturados.

También contienen aceites esenciales, de los cuales ya hemos hablado. El problema de las bases de goma de mascar consiste en que cuando están expuestas al oxígeno, las gomas se vuelven demasiado rígidas y desarrollan olores y sabores desagradables.

### **E.1.11 Cereales (7,10,13,16)**

Los cereales y sus derivados son una parte importante en el consumo de la dieta. Los cereales presentan una baja proporción de ácidos grasos. Estos aceites van a favorecer las reacciones de oxidación en los cereales si no son protegidos en la forma conveniente

### **E.1.12 Dulces <sup>13</sup>**

Los ingredientes de los dulces son dependiendo del tipo de dulce, mantequilla, aceites esenciales y en ocasiones nueces, cacahuates, etc. Se recomienda estabilizar con antioxidantes estos ingredientes antes de ocuparlos en el procesamiento de los dulces. No obstante, a veces es necesario adicionar antioxidantes para prevenir la rancidez oxidativa.

### **E.1.13 Materiales de empaque (2,11,16)**

Los antioxidantes no solo se usan en los alimentos sino también en los empaques con los que estarán en contacto íntimo.

Algunos alimentos con alto contenido graso emigran hacia el material de empaque. La deterioración oxidativa de dichas grasas que emigran es catalizada por la expansión del área superficial y por los materiales pro-oxidantes presentes en el material de empaque. El antioxidante en el material de empaque va a tender a contrarrestar esta oxidación.

El empaque normalmente contiene una línea de encerado y el antioxidante es añadido directamente a la cera. De otra manera los antioxidantes pueden ser aplicados en forma de una emulsión. Los antioxidantes fenólicos son más efectivos en los materiales de empaque.

Los antioxidantes tienen una eficacia diferente en cada sustrato, recordando que esto va muy relacionado con la actividad antioxidante la TABLAS 7, 8, 9, 10 muestran en que alimentos se recomiendan utilizar los antioxidantes.

TABLA No. 7

ALIMENTOS EN LOS QUE SE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES (3,7)

	VIT. A	ACEITES	GRASAS	PTS CARNICOS	GOMA DE MASCAR	PTS HORNEADOS	BEBIDAS CARBONATADAS	PTS PESACADO	FRUTAS Y VEGETALES	MANTEQUILLA	PRODUCTOS LACTEOS
TOCOFEROLES		X	X			X				X	X
BHA		X				X				X	X
BHT		X	X		X	X					X
P.G.	X	X	X	X	X					X	
TBHQ		X	X								
ACIDO ASCORBICO							X	X		X	
ASCORBATO DE SODIO											
PALMITATO DE ASCORBILO		X									
ACIDO CITRICO		X	X	X				X	X		X

TABLA NO. 8 (CONTINUACION)  
 ALIMENTOS EN LOS QUE SE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES (3, 7)

	VIT. A	ACEITES	GRASAS	PRODUCTOS CARNICOS	GOMA DE MASCAR	PRODUCTOS HORNEADOS	BEBIDAS CARBONATADAS	PRODUCTOS DE PESCADO	FRUTAS Y VEGETALES	PRODUCTOS LACTEOS
CITRATO DE SODIO							X			X
CITRATO DE POTASIO				X						X
ACIDO ERITORBICO				X				X	X	
ERITORBATO DE SODIO				X		X	X		X	
EDTA.								X		X
AC. TARTARICO										
TARTRATO DE SODIO				X						
AC. TIODIPROPIONICO										
LECITINA										

TABLA NO. 9 (CONTINUACION)  
 ALIMENTOS EN LOS QUE SE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES (3, 7)

	PRODUCTOS CONGELADOS	ACEITES ESENCIALES	CEREALES	CONFITERIA	PAPAS FRITAS	PRODUCTOS DE PANADERIA	CERVEZAS	PRODUCTOS ENLATADOS	MANTECA	FRITURAS
CITRATO DE SODIO										
CITRATO DE POTASIO										
AC. ERITORBICO	X									
EDTA	X							X		
AC. TARTARICO										
TARTRATO DE SODIO										
AC. TIODIPROPIONICO										
LECITINA										

TABLA NO. 10 (CONTINUACION)  
ALIMENTOS EN LOS QUE SE UTILIZAN LOS ANTIOXIDANTES (3, 7)

	PRODUCTOS CONGELADOS	ACEITES ESENCIALES	CEREALES	CONFITERIA	PAPAS FRITAS	PRODUCTOS PAPERERIA	CERVEZAS	PRODUCTOS ENLATADOS	MANTECA	FRITURAS
TOCOFEROLES		X	X		X	X		X	X	
BHA		X	X	X				X	X	
BIT		X	X			X				
P.G.				X				X		
TBIQ.					X					
ACIDO ASCORBICO	X		X				X	X		
ASCORBATO DE SODIO			X				X	X		
PALMITATO DE ASCORBILO			X			X		X		
ACIDO CITRICO	X									

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**CAPITULO E**

**USOS, REGULACIONES Y TOXICOLOGIA DE LOS ANTIOXIDANTES**

## **E.2 REGLAMENTACION INTERNACIONAL Y NACIONAL**

Los antioxidantes son aditivos que se aplican a los alimentos y como tal deben cumplir con ciertas especificaciones. Existen regulaciones a nivel nacional y a nivel internacional.

### **E.2.1 Reglamentación Internacional**

Los aditivos en los alimentos están regulados en los Estados Unidos por la Administración de Alimentos y Drogas (FDA) (Food and Drug Administration) (4,12).

Los aditivos son sustancias que se pueden añadir de manera directa o indirecta como un ingrediente a los alimentos.

Los aditivos en los alimentos pueden ser intencionales o no intencionales. Los aditivos intencionales se emplean en los alimentos en concentraciones muy bajas, con una función muy específica.

Los aditivos no intencionales son sustancias indeseables que aparecen en los alimentos como residuos de insecticidas y otros contaminantes que pueden ser encontrados dentro de los productos alimenticios.

Los aditivos respecto a su función se clasifican en acidulantes, antioxidantes, saborizantes, edulcorantes, colorantes, emulsificantes, agentes dispersantes, secuestrantes, etc.

Los antioxidantes, como aditivos alimenticios deben ser considerados seguros para el consumo humano. Para la FDA, el que un aditivo sea considerado como seguro significa que hay una certeza razonable por

parte de la comunidad científica de que la sustancia no es dañina en las condiciones de uso.

La determinación de la seguridad de un aditivo se basa en los siguientes puntos:

- 1) El consumo probable de la sustancia, y de cualquier sustancia que pueda formarse en un alimento o en un alimento debido a su uso.
- 2) El efecto acumulativo del aditivo en la dieta tomando en cuenta cualquier sustancia química o farmacológicamente relacionada con esa dieta.

La FDA evalúa la seguridad de un aditivo utilizando un factor de seguridad que se obtiene de los datos de animales experimentales y que es aplicable al hombre en una proporción de 100 a 1.

Lo cual significa que el aditivo que va a ser consumido por el hombre, no debe presentar una tolerancia que exceda 1/100 de la cantidad máxima que ha sido demostrada que no causa daño a los animales experimentales (570.22 FDA CFR 21 CH 1)

Un aditivo es considerado bajo el término GRAS (Generalmente Reconocido como Seguro) (Generally Recognized as Safe), cuando dicha sustancia ha sido apoyada por la FDA con procedimientos científicos.

Los procedimientos científicos incluyen estudios realizados en humanos, en animales y estudios analíticos que se fundamentan en artículos publicados. Al mismo tiempo estos estudios son corroborados por estudios sin publicar y otros datos e información (8,10).

En otros países del mundo, las regulaciones son diferentes y solo algunos antioxidantes están permitidos. (TABLAS No.11 y 12).

TABLA No. 11

REGULACIONES DE LOS ANTIOXIDANTES <sup>2</sup>

Concentraciones máximas permitidas

ALIMENTO/ANTIOXIDANTE	BHA	BHT	GP	TBHQ	Toc
Hojuelas papa deshidratadas	50	50	-	-	200
Levadura activa seca	1,000	-	-	-	-
Bebidas y postres preparados de mezclas secas	2	-	-	-	-
Fruta seca glaceada	32	-	-	-	-
Cereales para desayuno	-	50	-	-	BPM
Emulsiones para estabilizar mantecas	200	200	-	-	-
Hojuelas de papa	50	50	-	-	-
Productos de pollo	100	100	100	100	300
Embutidos frescos	100	100	100	30	-
Carnes secas	-	100	100	100	-

TABLA No. 12

ANTIOXIDANTES PRIMARIOS Y SINERGICOS PARA ACEITES VEGETALES EN VARIOS PAISES

	NDGA	GOMA DE GUAYACOL	TOCOFEROLES	BHA	BHT	P. G.	TBHQ	ACIDO ASCORBICO	PALMITATO DE ASCORBILO	ACIDO CITRICO	AC. ERITORBICO	EDTA	AC. TARTARICO	ACIDO TIODIPROPIONICO	LECITINA
AUSTRALIA				X		X									
AUSTRIA	X		X	X		X									
BELGICA			X	X		X									
BRASIL				X		X	X								
CANADA			X	X		X		X	X	X			X		X
ESPAÑA				X		X							X		
ESTADOS UNIDOS			X	X		X	X	X	X	X			X	X	X
FRANCIA				X		X									
GRAN BRETAÑA				X		X									
GRECIA	X					X									
INDIA			X	X		X			X						
ITALIA			X	X		X									
JAPON				X		X									
MEXICO		X	X	X		X				X				X	
PERU				X		X	X								
RUSIA				X		X									
YUGOSLAVIA	X			X		X							X		

### **E.2.2 Reglamentación Nacional**

La FDA a través del Food Chemical Codex es el comité encargado de establecer las especificaciones y métodos de los aditivos. Este comité contacta con las empresas procesadores y asociaciones de comercio.

En México no existe una norma oficial que reglamente el uso de los antioxidantes. En el Diario Oficial de la Federación<sup>19</sup>, publicado el 18 de enero de 1988 menciona que los antioxidantes permitidos en México son los siguientes:

- 1.- Acido ascórbico
- 2.- Acido eritórbico
- 3.- alfa-tocoferol
- 4.- Ascorbato de sodio
- 5.- 4, hidroximetil-1,2,6-ditertbutilfenol
- 6.- Butilhidroxianisol
- 7.- Butilhidroxitolueno
- 8.- 2,5, ditertbutilhidroquinona
- 9.- Eritorbato de sodio
- 10.- Galato de dodecilo
- 11.- Galato de propilo
- 12.- Lecitina
- 13.- Palmitato de Ascorbilo
- 14.- Resina de Guayacol
- 15.- Tiodipropionato de dilaurilo
- 16.- Tocoferoles mixtos

Existe además en este documento una especificación con respecto al ácido nordihidroguayarético (NDGA)<sup>19</sup>, el cual queda terminantemente prohibido para su empleo en alimentos y bebidas.

### E.3 TOXICOLOGIA

En las últimas décadas, la búsqueda de alimentos que no ofrezcan riesgos para la salud es una preocupación muy grande para el consumidor. Aún cuando hay aditivos que han sido aprobados como no tóxicos en épocas anteriores, continuamente se realizan exhaustivas investigaciones al respecto.

Los estudios toxicológicos son cada vez más estrictos y los antioxidantes no son una excepción a esta situación. Los análisis efectuados abarcan aspectos muy diversos como los efectos que pueden llegar a producir a corto y largo plazo y la posibilidad de que lleguen a ser cancerígenos o no.

Para evaluar la toxicología de un aditivo se hacen pruebas toxicológicas en ratas, ratones, perros etc. La toxicología de un aditivo se expresa en LD<sub>50</sub>

La prueba toxicológica de LD<sub>50</sub> <sup>(8,4)</sup> (Dosis Media Letal) se emplea para evaluar la seguridad de un aditivo. La LD<sub>50</sub> es la dosis del aditivo en la que la mitad de los animales experimentales muere al suministrarles una dieta que contiene dicha sustancia. En la TABLA 13 se muestran las LD<sub>50</sub> de algunos antioxidantes.

A partir de estos estudios se determina que tan tóxico es el aditivo para el hombre. La Ingesta diaria admisible (IDA), es expresada en base al peso corporal. Es la cantidad de aditivo alimenticio que puede ser ingerida por el hombre en la dieta sin riesgo durante su vida.

Los antioxidantes han sido motivo de gran controversia por que en algunas ocasiones se ha sospechado que pueden llegar a producir cáncer en el ser humano. En este caso encontramos al BHT.

Se han hecho evaluaciones sobre la carcinogenicidad de varios aditivos con varios animales experimentales.

En estos estudios se encontró que la evidencia de carcinogenicidad para el BHT es limitada. Esto quiere decir que los datos sugieren un efecto carcinogénico pero los estudios realizados involucran una sola especie o raza de animales o los experimentos están restringidos por las concentraciones inadecuadas de dosis, ó la duración de la exposición al agente fué inadecuada.

### **E.3.1 BHT (Butilhidroxitolueno) (3,8,9)**

Los estudios toxicológicos sobre la genotoxicidad revelan que el BHT no es mutagénico. Investigaciones sobre su efecto a largo plazo en ratas han sido efectuadas durante el tiempo de vida de dos generaciones y los resultados demuestran que el BHT causa adenomas hepatocelulares. El número de adenomas y carcinomas aumenta conforme a la dosis empleada. La mayoría de los tumores hepatocelulares encontrados fueron detectados en ratas con edades mayores de 2 años. Los reportes anteriores sobre estudios carcinogénicos del BHT habian sido negativos. Esto cuestiona la seguridad del BHT, por lo que se ha propuesto que se realizen más estudios sobre la exposición del útero en la hepatocarcinogenicidad del BHT en la rata.

Algunas restricciones en el uso de BHT en alimentos fueron propuestas. Las regulaciones actuales en los Estados Unidos permiten su uso en ciertos productos de papa, arroz, cereales, gomas de mascar y ciertos productos cárnicos a concentraciones específicas en un rango de 0.001-0.1 % y en materiales de empaque (Us Food and

Drug Administration, 1977, Babich, 1982, U.S. Department of Agriculture 1984; US Food and Drug Administration, 1984)

La Comisión de la Comunidad Europea (1978) (The Commission of the European Communities) recomendó una ingesta diaria aceptable (IDA) (Acceptable daily intake) de 30 mg/adulto en 1978 para BHT o BHY combinado con BHA.

El comité mixto FAO/WHO sobre aditivos ha establecido una IDA temporal de 0.05 mg/kg en base al peso corporal para BHT ó BHT combinado con BHA y TBHQ (WHO 1983).

La concentración de BHT que no causa efectos toxicológicos está basada en los estudios realizados sobre la reproducción en ratas durante una generación, y es de 25 mg/kg en peso/día. La ingesta diaria temporalmente aceptada para el hombre es de 0-0.125 mg/kg en peso.

TABLA No. 13

LD<sub>50</sub> DE ALGUNOS ANTIOXIDANTES

ANTIOXIDANTE	LD <sub>50</sub> g/Kg		
BHT	Oral	rata	1.9-2.4
BHA	Oral	rata	2.0
	Oral	ratón	2.1-3.2
PG	Oral	rata	2.6-3.8
	Oral	ratón	1.7-2.0
NDGA	Oral		
		rata	2.0-5.0

**CAPITULO F****VITAMINA E COMO ANTIOXIDANTE**

## F. VITAMINA E COMO ANTIOXIDANTE

### F.1 HISTORIA DE LA VITAMINA E (12,13,23,24)

La historia de la vitamina E es una de las más interesantes que podemos encontrar entre las vitaminas. Esta vitamina liposoluble no es sintetizada ni por los animales ni por el hombre, razón por la cual se considera esencial.

El término de vitamina E fué usado originalmente para denotar un material parcialmente característico en aceites vegetales que es esencial para mantener la fertilidad en las ratas.

Evans y Bishop denominaron a este material como "factor X" en 1922. En ese mismo año, Mattil descubre el "factor X en la levadura y en la lechuga. Evans en 1923 encuentra que este factor también se localiza en la alfalfa, trigo, avena, carne, grasa de mantequilla, y en 1924 el "factor X" es nombrado por Sure como vitamina E. Desde entonces se le conoce así.

En 1924, Mattil, Carman y Clayton encontraron que la adición de manteca a la dieta de la leche baja en grasas producía deficiencia de vitamina E. Posteriormente fué reconocido que el efecto era debido a la destrucción de la vitamina E por la oxidación de la manteca.

Otros experimentos mostraron que las fuentes de vitamina E contenían antioxidantes para la manteca, y que la estabilidad de una dieta podría ser relacionada con el contenido de vitamina E.

El hecho de que la vitamina E pertenecía a la familia de los tocoferoles fué demostrado por Evans et.al. en 1936. Ellos aislaron varios tocoferoles de los cuales el  $\alpha$ -tocopherol era el más activo de los tocoferoles. El  $\alpha$ -tocopherol fué aislado del aceite de germen de trigo.

La estructura de la vitamina E no fué determinada sino hasta 1938 por Fernholz. En 1938, ocurre otro suceso importante en la historia de la vitamina E, ya que Karrer la sintetiza por primera vez, pero el descubrimiento de los ocho tocoferoles lo realizó Green en 1956.

El nombre de tocoferol proviene de las raíces griegas "tokos" que significa alumbramiento, "pherein" traer hacia afuera y la terminación "ol" para indicar que es un alcohol.

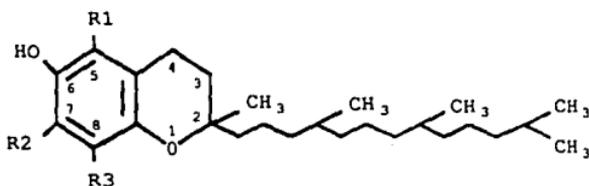
La vitamina E existe en la naturaleza en cuatro formas:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\delta$  que pertenecen a la familia de los tocoferoles. Dentro de los tocoferoles hay dos familias de los compuestos de vitamina E, los tocoferoles y los tocotrienoles, cada uno con cuatro miembros. La principal diferencia está en la cadena lateral, que es saturada en los tocoferoles e insaturada en los tocotrienoles; ver figura no.8.

Las denominaciones de estos compuestos con letras griegas está muy relacionada con la actividad biológica que presentan y cuando fueron descubiertos. El  $\alpha$ -tocopherol fué aislado por primera vez del aceite de germen de trigo y presenta la mayor actividad biológica de vitamina E.

La estructura del  $\beta$ -tocopherol fué descubierta en 1938 por John y el  $\gamma$ -tocopherol fué aislado de la semilla de algodón en 1937 por Emerson, Emerson, Mohammed y Evans. El  $\delta$ -tocopherol fué identificado en 1947 por Stern, Weisler y Baxter en semilla de soya.

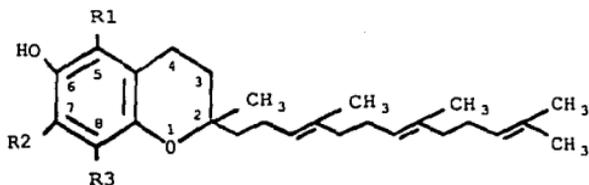
## ESTRUCTURAS DE LOS TOCOFEROLES Y TROCOTRIENOLES

## Tocoferoles



	R1	R2	R3
$\alpha$ - Tocoferol	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\beta$ - Tocoferol	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
$\gamma$ - Tocoferol	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\delta$ - Tocoferol	H	H	CH <sub>3</sub>

## Tocotrienoles



	R1	R2	R3
$\alpha$ - Tocotrienol	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\beta$ - Tocotrienol	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
$\gamma$ - Tocotrienol	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\delta$ - Tocotrienol	H	H	CH <sub>3</sub>

Figura  
No.8Facultad  
de Química

## F.2 DISTRIBUCION EN LA NATURALEZA (13,24)

Los tocoferoles se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, principalmente en el reino vegetal. Se consideran fuentes de tocoferoles los vegetales como leguminosas, lechuga, espinaca, maiz, aceite de soya, mostaza, coliflor, camote. Los cacahuates, los aceites de palma y algodón, los granos de cereales, el germen de trigo, avena, arroz, centeno.

En el reino animal también se encuentran presentes en los huevos de los pájaros y en los mamíferos en el hígado, grasa, músculos, leche.

En los microorganismos podemos mencionar a las levaduras.

Los tocoferoles están ampliamente distribuidos en los aceites vegetales. TABLA No. 14

El cuerpo animal aparentemente es incapaz de sintetizar los tocoferoles y las pequeñas cantidades encontradas en grasas de origen animal son derivados de los componentes vegetales de la dieta.

TABLA No. 14

DISTRIBUCION DE TOCOFEROL EN ACEITES VEGETALES <sup>11</sup>

ACEITE	TOTAL TOCOFEROL mg/l	TOTAL TOCOFEROL %					
		a	b	c	d	e	f
Germe de trigo	2.55	56	33.5			10.5	
Salvado de trigo	3.20	11	5.5			68	15.5
Soya	1.18	13.5		59.0	27.5		
Semilla de algodon	0.01	50		42			
Maiz	0.91	11		89			
Mostaza	0.52	26.8		55.0	18.2		
Cebada	2.48	39	3			34.2	44.5
Centeno	2.48	39	3			32	24

### F.3 LOS TOCOFEROLES COMO ANTIOXIDANTES

En 1936, Olcott y Mattil<sup>15</sup> encontraron que las fracciones lipídicas insaponificables de algunos de los aceites vegetales como el aceite de germen de trigo y el aceite de algodón contenían compuestos con actividad antioxidante que eran efectivos para proteger la manteca.

Olcott y Mattil propusieron llamar a estos compuestos como "inhibitoles". El nombre de "inhibitoles" indicaba tanto su función como inhibidores como la presencia de grupos hidroxilo. De los grupos hidroxilo dependía su actividad como inhibidores .

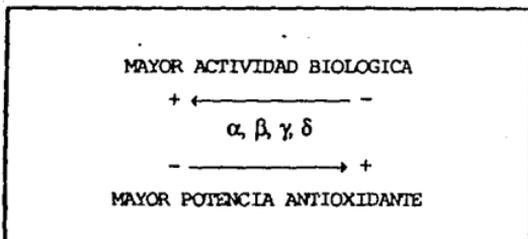
Al aislar los concentrados de inhibitoles del aceite de germen de trigo y el aceite de algodón se descubrió que los inhibitoles no podrían ser separados mas que de grandes cantidades de vitamina E presentes. Ahora se sabe que la actividad antioxidante de estos "inhibitoles" es debida principalmente al contenido de los tocoferoles.

Los tocoferoles presentan dos características (12,13,24) muy importantes:

- a) Su actividad biológica
- b) Su potencia antioxidante.

Con respecto a ellas se ha encontrado que los tocoferoles con alta actividad biológica de vitamina E son antioxidantes relativamente pobres, mientras que aquellos que tienen baja actividad biológica presentan una alta potencia antioxidante. Figura no.8

Esto se puede ejemplificar con el siguiente esquema:

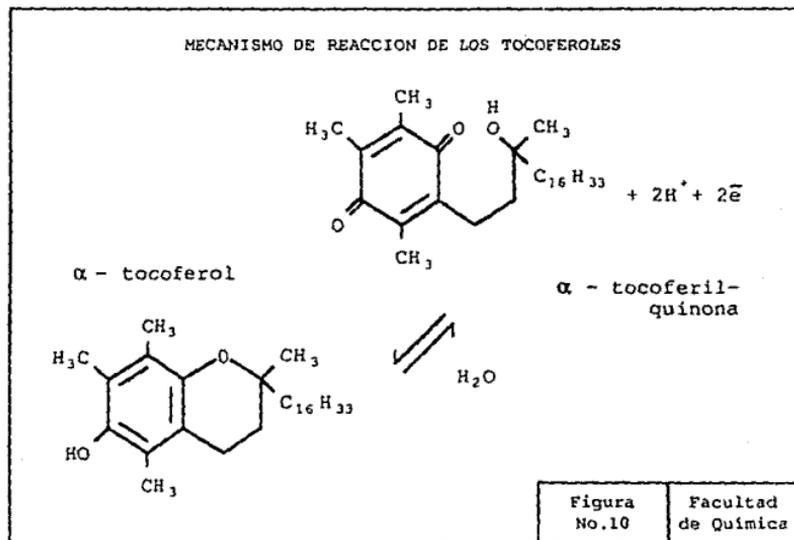
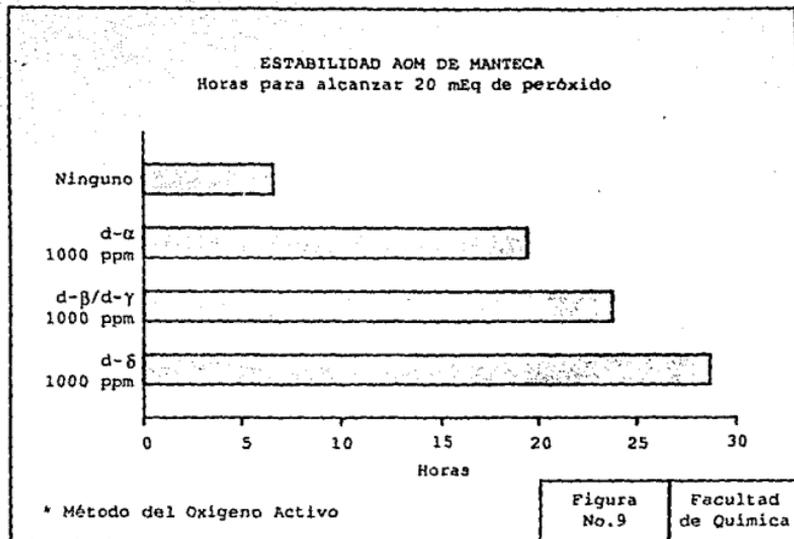


En 1940, Columbic y Mattil<sup>9</sup> estudiaron los productos de oxidación de los tocoferoles para entender mejor su acción como antioxidantes y propusieron el mecanismo de reacción. Ver la figura no.9. La tocoferilquinona es un producto sin efecto biológico.

Los tocoferoles pertenecen a la categoría de los antioxidantes primarios de tipo fenólico que son capaces de donar un protón de su grupo hidroxílico. Su función como antioxidantes biológicos es protegiendo a los ácidos grasos poli-insaturados, carotenos y al ácido ascórbico. Además de tejidos vegetales y animales<sup>26</sup>.

Por otro lado, los tocoferoles también pueden presentar actividad pro-oxidante cuando se aplican en altas concentraciones<sup>(5,23)</sup>. Para inhibir esta actividad pro-oxidante se puede emplear combinado con varios compuestos como aminoácidos, EDTA, palmitato de ascorbilo, ácido fosfórico y ácido cítrico.

La vitamina E también ha sido considerada como un agente preventivo de la formación de radicales libres en el hombre.



#### F.4 USOS DE LOS TOCOFEROLES

Recientemente en el mercado de la industria alimenticia se observa una marcada tendencia a consumir productos naturales y los tocoferoles, antioxidantes naturales, han tenido gran aceptación (6,22).

Los tocoferoles se pueden emplear como antioxidantes naturales en productos muy diversos tales como grasas animales, productos horneados, saborizantes cítricos, cereales, papas fritas, carnes, lecitina, derivados de pollo (6,22,27).

Entre los componentes naturales de los aceites vegetales se encuentran los tocoferoles. Estos van a proteger de la oxidación a los aceites vegetales.

Durante el procesamiento y refinado de los aceites hay pérdidas de tocoferoles mixtos. Los tocoferoles son degradados térmicamente en los tratamientos de los aceites (10,19).

La cantidad de tocoferoles que queda en los aceites refinados depende de la severidad del proceso de refinado y su deodorización.

Estos tratamientos alteran la estabilidad del producto final y van a modificar la relación tocoferol/ácidos grasos poliinsaturados y el valor nutritivo con respecto a su contenido vitamínico (4,13).

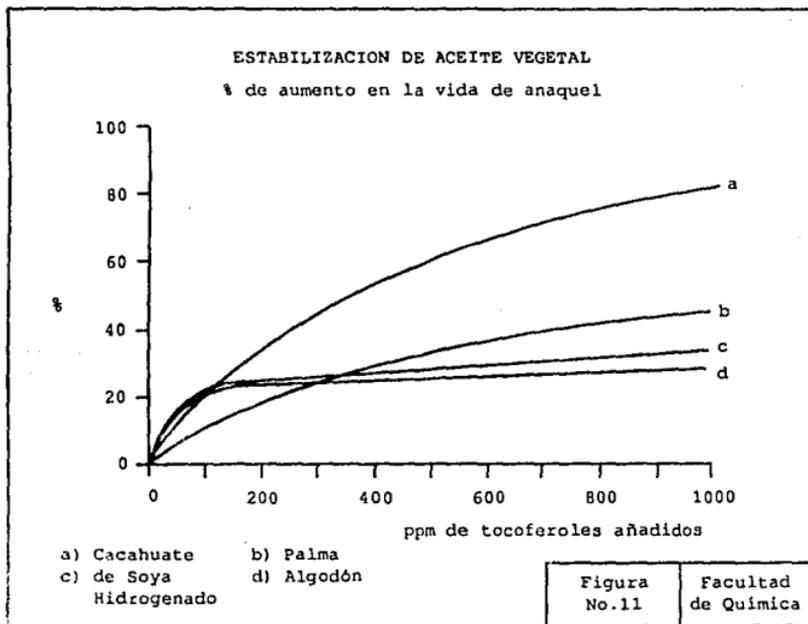
Si durante el proceso de refinado se han tomado las precauciones necesarias, los aceites vegetales refinados contendrán aproximadamente de 0.05% a 0.1% de tocoferoles <sup>27</sup>.

No todos los aceites vegetales necesitan de la adición extra de antioxidantes. Algunos contienen la cantidad necesaria de tocoferoles cuando son producidos.

El contenido de tocoferoles es diferente de un aceite a otro por lo que el efecto en la estabilidad por la adición de los tocoferoles varía de un aceite a otro.

La adición de los tocoferoles se recomienda en los aceites vegetales cuando pueda haber pérdida de antioxidantes debido a la vaporización. Figura no.10.

Además, el contenido de tocoferoles puede variar debido a otros factores como la concentración de la vitamina E, las condiciones de almacenamiento y de las preparaciones culinarias, incluyendo el cocinado y horneado. Aquí también se producen pérdidas de vitamina E (4,13,24).



#### F.4.1 Formulación de los tocoferoles como antioxidantes

Los tocoferoles puros por razones económicas, no son empleados como antioxidantes. Los concentrados de tocoferoles preparados a partir de aceites comerciales contienen aproximadamente un 30% de tocoferoles. Estos concentrados de tocoferoles varían en su contenido de fracciones de tocoferoles.

Una composición típica del contenido de tocoferoles en una preparación comercial como antioxidantes es la siguiente:

d- $\alpha$	12%
d- $\beta$	2%
d- $\gamma$	56%
d- $\delta$	30%

El  $\alpha$ -tocoferil acetato es la principal forma comercial de vitamina E para la fortificación de alimentos, suplementos dietéticos y medicinales, y para animales domésticos como una fuente de vitamina E.

#### F.4.2 Otras aplicaciones de los tocoferoles

El  $\alpha$ -tocoferol puede ser aplicado por el método de sumergido o aspersión en el curado del tocino para inhibir la formación de n-nitrosaminas. El empleo de  $\alpha$ -tocoferol permite entonces que el uso de nitritos en el curado del tocino sea hasta de 120 mg/kg.

Se han realizado intensas investigaciones sobre los tocoferoles como antioxidantes, principalmente en Japón. Aoyama y M.Maruyama<sup>(1,2)</sup> han trabajado estudios para el mejoramiento del efecto antioxidante de los tocoferoles utilizando diversos compuestos como sinergistas.

En la Figura no.11 la grasa de pollo es estabilizada con la adición de tocoferoles.

#### F.5 MODO DE OBTENCION

Los tocoferoles presentes naturalmente son obtenidos de los aceites vegetales, particularmente de los pasos de destilación y deodorización durante el proceso de refinado. Un paso importante técnicamente, es la concentración de los tocoferoles por destilación molecular (24,25).

Como un ejemplo, el aceite de soya refinado con álcalis que contiene un 19% de una mezcla de  $\alpha$ ,  $\gamma$ , y  $\delta$ -tocopheroles es destilado en un destilador centrífugo de tipo molecular, la fracción de tocoferol que es destilado abajo de 240°C bajo una presión de 0.53 Pa (0.004 mm de mercurio) es colectada.

Estas condiciones minimizan las pérdidas de materiales sensitivos al calor. Después de tanto como es posible, los esteroides y otras sustancias en la fracción son removidos por una cristalización de acetona a -10°C y los glicéridos han sido removidos por saponificación, los tocoferoles en la materia insaponificable son más concentrados por una segunda destilación molecular. Así esta fracción que contiene al menos 60 % de tocoferoles es obtenida.

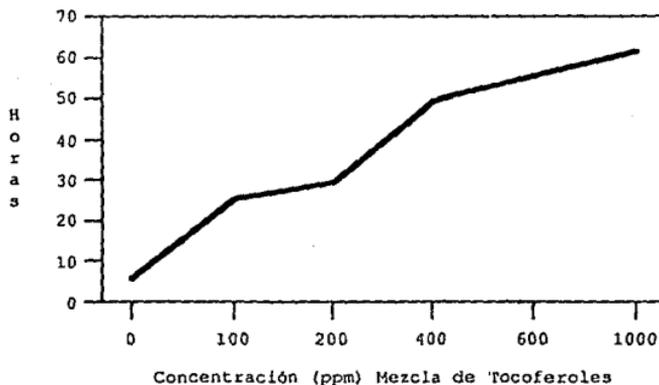
Los concentrados de mezclas de tocoferoles pueden ser obtenidos de fuentes de aceites vegetales por uno o varios de los siguientes tratamientos: esterificación, saponificación, extracción fraccional, intercambio de iones y precipitación de esteroides con tierras de haluros alcalinos. Los tocoferoles diferentes al  $\alpha$ -tocopherol pueden ser convertidos al  $\alpha$ -tocopherol más activo biológicamente por metilación del anillo aromático.

También son obtenidos por extracción con alcohol a bajas temperaturas de cristalización de aceites hidrogenados o por destilación de metilesteres crudos.

Algunos tocoferoles han sido cristalizados solo con dificultad. A temperatura ambiente son completamente solubles en grasas y por lo tanto fáciles de incorporar al sustrato.

Los tocoferoles también han sido sintetizados con la condensación de 2,3,5 trimetilhidroquinona directamente con fitol o isofitol. La condensación con trimetilhidroquinona se hace en ácido acético o en un solvente inerte como el benceno, con un catalizador ácido, como el cloruro de zinc.

ESTABILIDAD DE LA GRASA DE POLLO AL AÑADIR TOCOFEROLES NATURALES  
Horas AOM\* para alcanzar un índice de peróxido de 100 a 100°C



\* Método del Oxígeno Activo

Figura  
No.12

Facultad  
de Química

## CAPITULO G

### EL ACIDO ASCORBICO COMO ANTIOXIDANTE

## G. EL ACIDO ASCORBICO COMO ANTIOXIDANTE

El ácido ascórbico es también conocido como Vitamina C. Además de prevenir el escorbuto es un antioxidante secundario<sup>7</sup>. Esta vitamina es susceptible al ataque del oxígeno.

La oxidación de la vitamina C ha sido ampliamente estudiada. El pH y la temperatura del sistema van a ser factores de los cuales dependerá su oxidación.

El ácido ascórbico sirve para incrementar la vida de anaquel de alimentos procesados, enlatados y congelados. La capacidad de ácido ascórbico para retardar el desarrollo del proceso oxidativo (frecuentemente en procesos biológicos) es bien conocida<sup>(1,6)</sup>. Este antioxidante actúa atrapando el oxígeno. Para ser efectivo requiere que las posiciones 2 y 3 no estén sustituidas y estén disponibles para unirse con el oxígeno. Este ácido y sus forma dehidroascórbico dan un sistema redox que puede aceptar o donar átomos de hidrógeno<sup>6</sup>.

El mecanismo de oxidación del ácido ascórbico se muestra en la figura no.12

Las condiciones que requiere para que se lleve a cabo la acción de donar hidrógeno o electrones son dos:

1.- El ácido ascórbico debe estar en solución acuosa a altas concentraciones (2,000 ppm) <sup>2</sup>.

2.- El pH debe ser alto.

El ácido ascórbico como inhibidor de la oxidación se ha usado en manteca, aceites vegetales etc. La actividad antioxidante del ácido ascórbico por sí solo está unida a la concentración en que se utiliza. Se emplea para incrementar la vida de anaquel en alimentos

procesados, enlatados y congelados<sup>8</sup>. Las soluciones acuosas son rápidamente oxidadas por el aire. La reacción se acelera por álcalis fierro y cobre. El ácido ascórbico es ampliamente usado en la industria alimenticia para preservar la pigmentación de los tejidos musculares y de la sangre denominados mioglobina y hemoglobina<sup>4</sup>.

El ácido ascórbico es también un secuestrante de metales, particularmente del cobre, pero en los sistemas grasa-agua, no siempre se comporta como un antioxidante. Esto es interesante porque cuando el ácido ascórbico se encuentra en ausencia de antioxidantes primarios y hay cobre presente, entonces actúa como un pro-oxidante.

La actividad pro-oxidante del ácido ascórbico se observa principalmente a concentraciones bajas (100 ppm) <sup>1</sup>.

El ácido ascórbico ha sido usado también en los productos enlatados para controlar el oxígeno. La adición de 3.5 mg de ácido ascórbico es suficiente para atrapar el oxígeno en 1 cm<sup>3</sup> de espacio de cabeza de la lata. Durante esta eliminación de oxígeno, el ácido ascórbico es oxidado a su forma dehidroascórbico (3,5).

El método de estabilización de grasas comestibles con ácido ascórbico ha sido estudiado ampliamente. Se ha patentado una nueva forma de incrementar la vida de almacenamiento de emulsiones grasas y compuestos similares con ácido ascórbico (ácido glucónico y glucoascórbico).

Otra aplicación del ácido ascórbico en la industria alimenticia es para prevenir el oscurecimiento enzimático de frutas y vegetales, donde las enzimas que están involucradas son polifenoloxidasas.

Tanto el ácido ascórbico como su sal de sodio podrían hipotéticamente regenerar a los antioxidantes fenólicos al contribuir con átomos de hidrógeno a los radicales fenoxilo que se producen por la oxidación de los lípidos<sup>11</sup>. Esto es posible si se piensa que el ácido ascórbico puede reducir compuestos.

El ácido ascórbico tiene efectos sinérgicos con los tocoferoles. Usado simultáneamente con  $\beta$ -tocoferol, tiene alta actividad sinérgica<sup>10</sup>. Los tocoferoles pueden ser reciclados de sus estados oxidados a expensas del ácido ascórbico, cuando éste es adicionado al sistema.

Resumiendo, las funciones del ácido ascórbico en alimentos no grasos son:

- atrapar oxígeno.
- secuestrar metales pesados.
- cambiar de potencial oxido-reducción del alimento a un rango reducido.
- reducir a los productos indeseables de la oxidación.

#### El ácido eritórbico y el ácido ascórbico

En antioxidantes como el ácido ascórbico y el ácido eritórbico éstos son oxidados selectivamente para proteger al aceite o a la grasa. En alimentos fortificados, cuando hay necesidad de preservar el contenido vitamínico, se incorpora ácido eritórbico junto con el ácido ascórbico, para protegerlo de la oxidación. El ácido eritórbico es un D-isómero del ácido ascórbico que no tiene actividad como vitamina y se oxida más rápidamente que el ácido ascórbico<sup>5</sup>.



## **CAPITULO H**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES

Al finalizar el presente trabajo se puede apreciar que las expectativas esperadas se cumplieron permitiéndonos llegar a las siguientes conclusiones:

Fueron evaluados los principales antioxidantes que se utilizan en la Industria Alimenticia, con la finalidad de preservar los alimentos que son susceptibles a la oxidación.

Para obtener un nivel óptimo de protección contra la oxidación en los alimentos va a estar subordinado definitivamente a una atinada selección del antioxidante bajo las siguientes consideraciones:

Las cantidades aproximadas al ser usados estos antioxidantes dependen del tipo de producto alimenticio en que se va a emplear el antioxidante, su costo de adición y la estabilidad frente a los tratamientos a que sean sometidos los alimentos.

Es determinante que la concentración en que se apliquen sea la adecuada ya que un exceso, puede ocasionar que el compuesto imparta un sabor extraño al alimento (en el mejor de los casos) y/o incluso actúe como un pro-oxidante.

Los antioxidantes primarios cuando son empleados con antioxidantes secundarios, aseguran una mayor protección. Cuando los antioxidantes se emplean con las medidas apropiadas en el procesamiento y empaque de los alimentos se va a reducir la influencia de los factores que favorecen la oxidación y va a asegurarse así una protección efectiva en los alimentos.

Es de suma importancia prevenir las reacciones de oxidación (por que la oxidación es un proceso irreversible), para lo cual conviene eliminar de ser posible todos los factores que la favorecen.

Para suprimir estos factores se debe utilizar un empaque que no permita el paso de la luz y/o oxígeno, mantener temperaturas bajas durante el procesamiento de los alimentos, controlar el contenido de agua y evitar la contaminación con iones metálicos.

El antioxidante más empleado en México es el BHT (Butilhidroxitolueno) generalmente se emplea en combinación con otro antioxidante en una proporción aproximada de 90% de BHT y 10% del otro compuesto. Este antioxidante sintético a pesar de que ha causado gran controversia con respecto a su seguridad (se llegó a considerar cancerígeno) se sigue utilizando. Los estudios toxicológicos no han sido concluyentes, ya que la evidencia de carcinogenicidad es limitada. La principal razón por la que se usa es su bajo costo (\$3.3/kg. Dls).

En México, una gran proporción de los antioxidantes son importados de los Estados Unidos y su costo es bastante alto. Este es un motivo poderoso por el que los antioxidantes son empleados en combinación con BHT. El uso de tales combinaciones se basa en el fenómeno de sinergismo que ha sido discutido anteriormente.

Los tocoferoles recientemente han tenido un gran impulso en el campo de la mercadotecnia. Su consumo como vitamina se ha visto reforzado con una nueva aplicación, la de los antioxidantes. Como antioxidantes se ha comprobado que presentan buenas cualidades y sus aplicaciones son potenciales en los alimentos, aún cuando el precio de los tocoferoles es muy elevado (\$22.50/kg.Dls) su mayor atractivo es que proviene de productos naturales.

Las innovaciones en el campo de los antioxidantes, no son sencillas. El interés en comerciales por varias razones, la principal es que

tiene que superar cualidades que el BHT posee, básicamente es su bajo precio. Sin embargo, con las demandas de los consumidores por productos naturales es deseable que impongan en el desarrollo de los antioxidantes.

Y finalmente una de las conclusiones más importantes a las que se ha llegado es: la necesidad de promover trabajos similares que profundicen en alguno de los puntos aquí tratados, con objeto de tener un conocimiento más amplio y saber en un futuro que estrategia conviene tomar para aprovechar más adecuadamente los antioxidantes.

## RECOMENDACIONES

El empleo de los antioxidantes en los empaques, el empaqueo al vacío y el empaqueo bajo atmósferas de nitrógeno son una alternativa viable para retardar las reacciones de oxidación que han sido poco estudiadas en México y que conviene explotar ampliamente.

Es necesario que en la Facultad de Química, en alguna de las materias que se imparten en la carrera, se contemple dentro de su plan de estudios algunos capítulos relacionados con los antioxidantes y los métodos antioxidantes, sus usos y sus aplicaciones, con la finalidad de que el estudiante se familiarice con los términos y los principios concernientes a las reacciones de oxidación de los alimentos y sus formas de prevención. Y en algunos casos incluso conozca brevemente su modo de obtención y la forma en que se deben adicionar a los productos. Esto permitirá al tecnólogo de alimentos tener una visión más amplia y una mejor preparación en el área de los antioxidantes y en su futuro desempeño a nivel profesional.

Otro aspecto importante que hace falta realizar en México es la elaboración del anteproyecto de normalización que regule el uso y las aplicaciones de los antioxidantes.

En la Industria Alimenticia se ha encontrado que la determinación de la cantidad de antioxidante(s) y las combinaciones de antioxidantes y los métodos antioxidantes se logra mediante pruebas experimentales de laboratorio realizadas en cada compañía en particular.

En México existe la necesidad de cubrir con asesoría técnica el uso de los antioxidantes en los alimentos. El fabricante que produce un

antioxidante conoce su producto y las aplicaciones general; es en los alimentos; pero no basta con indicar que la concentración en que se aplica es de aproximadamente 0.02 %. En ocasiones, utilizar un antioxidante en menor cantidad es suficiente para prolongar la calidad del alimento y cada producto es diferente.

La industria alimenticia requiere entonces de probar y evaluar el antioxidante para cada uno de sus productos y así determina cual es la concentración más adecuada.

**ANEXO A****PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS ANTIOXIDANTES****ACIDO CITRICO [#9]**

Es un agente secuestrante que forma complejos con los metales prooxidantes como el fierro y el cobre. El ácido cítrico es un intermediario en el proceso metabólico. Es por eso que su uso no está limitado ni tampoco sus ésteres son tóxicos. Actúa como sinergista especialmente en mezclas de antioxidantes fenólicos.

**ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO [#19] NDHGA**

Este antioxidante se utilizaba en aceites comestibles y productos alimenticios con contenido graso. Se añadía a la grasa en forma de una solución en etanol, o en ácido acético.

El NDHGA no producía ningún sabor, color u olor a concentraciones hasta de 0.1%. Fué prohibido por la Administración de Drogas y Alimentos (Food and Drug Administration) (FDA) en 1968, para emplearlo en alimentos directamente.

Sin embargo está aprobado su uso en materiales de empaque de alimentos. El límite de la adición es de 0.005%. En México está prohibido su uso.

**BUTILHIDROXIANISOL (BHA) [#3]**

El BHA grado alimenticio, comercialmente disponible, es generalmente, una mezcla de dos isómeros: 2-BHA y 3-BHA. La proporción en que se encuentran es de >85% de 3-terbutil-4-hidroxianisol (3-BHA) y 15% de 2-terbutil-4-hidroxianisol. La actividad antioxidante del isómero 3-bha es mayor que la del isómero 2-BHA.

Este antioxidante presenta el fenómeno de sinergismo con el galato de propilo, el BHT, el ácido tiodipropiónico y el ácido cítrico.

La propiedad más importante del BHA es su habilidad para permanecer activo en alimentos horneados y fritos.

El BHA es extremadamente potente en grasas animales, pero apenas en aceites vegetales. El BHA se vende normalmente combinado con antioxidantes o sinergistas, se puede utilizar como solvente el propilenglicol.

**BUTILHIDROXITOLUENO (BHT) [#4]**

El BHT no imparte ningún olor, sabor o color a las grasas cuando se usa en concentraciones de 0.01%; pero a concentraciones de 0.02% se ha detectado que imparte un olor fenólico. El antioxidante no presenta efecto sinergista con el galato de propilo

El BHT se vende como tal ó en mezclas con otros antioxidantes con o sin sinergistas. A veces el BHT contiene de 0.5 a 2 % de sílica como un agente antiaglomerante.

**ACIDO ETILENDIAMINO TETRACETICO (EDTA) [#15]**

Es un agente secuestrante que es muy empleado en alimentos. Cuando se emplea con los antioxidantes ayuda a estabilizar las grasas y los aceites.

El EDTA actúa como sinergista cuando se emplea en combinación con el BHT y el galato de propilo. El EDTA secuestra los metales y forma complejos muy estables con el fiero, el cobre, y el calcio. La máxima eficiencia de esa actividad se logra con altos valores de pH, donde los grupos carbonilos se encuentran disociados.

Las sales de EDTA dicálcico y disódico, se incorporan en soluciones acuosas y en emulsiones. Proporcionan así gran estabilidad.

**GALATO DE PROPILO (PG) [#5]**

El galato de propilo es un antioxidante sintético que se emplea para estabilizar grasas neutras o ligeramente ácidas. No se recomienda utilizarlo en procesos que involucran temperaturas mayores de 190°C, como el horneado y el freído.

El galato de propilo es muy volátil y no es termoresistente, cuando se adiciona directamente, los aceites y las grasas son calentados a 60-70°C agitando rigurosamente y entonces se añade el galato de propilo. Este antioxidante no es compatible con la terbutilhidroquinona y está prohibido utilizar esta mezcla debido a que pueden producir efectos tóxicos.

**PALMITATO DE ASCORBILO [#8]**

Este antioxidante aunque no se encuentra en la naturaleza es un compuesto que al hidrolizarse se obtiene ácido ascórbico y ácido palmítico que sí son naturales.

Al igual que el ácido ascórbico, el palmitato de ascorbilo actuará como antioxidante cuando la posición 2 esté insaturada. El palmitato de ascorbilo actúa como sinergista con el  $\alpha$  y  $\beta$ -tocoferol.

La ventaja al emplear este antioxidante es que al ser un éster del ácido ascórbico, es menos polar y aumenta su solubilidad en las grasas.

#### **TERBUTILHIDROQUINONA (TBHQ) [16]**

Este antioxidante posee la propiedad de tener un efecto persistente en el producto y se puede aplicar a aceites para freír, sin embargo no es tan efectivo cuando se aplica en productos que se hornean; esto es por su volatilidad. La TBHQ se puede combinar con BHA y BHT.

**ANTIOXIDANTES NATURALES PRIMARIOS**

Tocoferoles

**ANTIOXIDANTES NATURALES SECUNDARIOS**

lecitina

**ANTIOXIDANTES SINTETICOS PRIMARIOS**

BHA Butilhidroxianisol

BHT Butilhidroxitolueno

PG Galato de propilo

TBHQ Terbutilhidroquinona

**ANTIOXIDANTES SECUNDARIOS**

Acido ascórbico

Ascorbato de sodio

Palmitato de ascorbilo

Acido cítrico

Citrato de sodio

Citrato de potasio

Citrato de etilo

Acido eritórbico

Eritorbato de sodio

EDTA (acido etilendiaminotetracético)

Acido tartárico

Tartrato de sodio

TABLA DE SOLUBILIDAD DE LOS ANTIOXIDANTES

NOMBRE	SOLUBILIDAD		CARACTERISTICAS
dl- $\alpha$ -Tocoferol o Vitamina E	Agua	Insoluble	Líquido amarillo pálido algo viscoso, se oxida y oscurece en contacto con el aire y por acción de la luz (UV).
	Aceite	Soluble	
	Alcohol	Soluble	
	Cloroformo	Soluble	
Acetato de dl- $\alpha$ -tocoferilo	Agua	Insoluble	Líquido amarillo algo viscoso. No se oxida por la luz, el oxígeno del aire o radiaciones ultravioleta.
	Disolventes orgánicos	Soluble	
Lecitina	Agua	Insoluble	Sustancias cerasas, blancas y se oscurecen cuando se exponen al aire. Funden hacia los 60°C y se descomponen hacia los 110°C.
	Etanol	Soluble	
	Cloroformo	Soluble	
	Eter	Soluble	
BHA	Alcohol		Sólido ceroso blanco que presenta un olor débil característico. PF 48-55°C. Es volátil a una temperatura de 61°C.
Butilhidroxi- anisol	a 25°C	25 g/100 ml	
	Propilenglicol	50 g/100ml	

TABLA DE SOLUBILIDAD DE LOS ANTIOXIDANTES

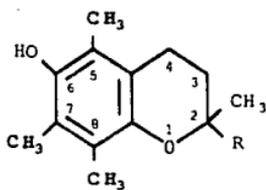
NOMBRE	SOLUBILIDAD		CARACTERISTICAS
BHT	Agua a 20°C	0.4 mg/1	Sólido cristalino
Butilhidroxi- tolueno	Alcohol	25 g/100 ml	blanco de olor característico. Es volátil a una presión de vapor de 0.0075 mm HG, 0.01 mm Hg a 20°C. PF. 70°C
	Propilenglicol	Insoluble	
PG	Agua a 25°C	0.35g/100 ml	Cristales o polvo
Galato de	Alcohol	1.0 g/6 ml	blanco, inodoro, de
Propilo	Glicerol	1.0 g/10 ml	sabor ligeramente
(Ac.gálico- propil-éster)	Acetona	1.0 g/5 ml	amargo. PF 148°C.
TBHQ	Agua	1.0 g/100 ml	Sólido blanco
Tertbutil- hidroquinona	Glicerol	5.0 g/100 ml	cristalino. PF 127°C
	Propilenglicol	30 g/100 ml	
Acido ascórbico (Vitamina C o ácido L-xylo- ascórbico)	Agua	1g /3 ml	Sólido blanco
	a 100°C	80 % soluble	cristalino. PF 190 °C
	a 45°C	40 % soluble	
	Alcohol	1 g/30 ml	
Propilenglicol	1 g/20 ml		
Ascorbato de sodio (sodascorbato , L-ascorbato de sodio	Agua		Sólido blanco
	a 25°C	62 g/100 ml	cristalino.
	a 75°C	78 g/100 ml	

TABLA DE SOLUBILIDAD DE LOS ANTIOXIDANTES

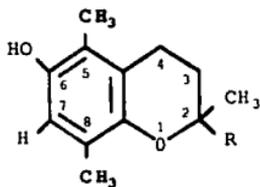
NOMBRE	SOLUBILIDAD		CARACTERISTICAS
Palmitato de ascorbilo	Agua	.18mg/100 ml	Polvo blanco cristalino con olor a citrico característico. PF 107-117°C
	Alcohol a 25 °C	12.5g/100 ml	
Acido citrico	Agua	1 g/0.5 ml	Cristales incoloros translúcidos o como polvo cristalizado blanco, sabor agradable y fuerte a ácido. PF.153°C
	Alcohol	1 g/2 ml	
	Eter	1 g/30 ml	
Citrato de sodio	Molécula	dihidratada	Cristales incoloro- blanco. Pierde agua a 150°C. Puede ser anhidro o dihidratado.
	Agua a 25°C	1 g/1.3 ml 65 g/100 ml	
	a 100°C	1 g/0.6 ml	
	Molécula	anhidra	
	Agua	57 g/100 ml	
	Alcohol	Insoluble	
Citrato de potasio	Agua	1 g/0.5 ml	Cristales transparentes o polvo granular blanco, inodoro, sabor salado y frio.
	Alcohol	casi insoluble	
Citrato de etilo	Agua	Apenas soluble	Líquido aceitoso y anargo, inodoro, practicamente incoloro.
	Alcohol	Miscible	

TABLA DE SOLUBILIDAD DE LOS ANTIOXIDANTES

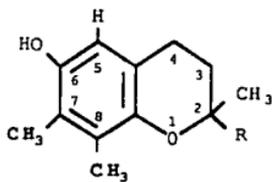
NOMBRE	SOLUBILIDAD		CARACTERISTICAS
Acido eritórbico (Ac.D-arabo-ascórbico)	Agua	1 g/2.5 ml	Polvo o cristales de color blanco o ligeramente amarillento. PF 164-171°C con descomposición
	a 25°C	43 g/100 ml	
	Alcohol	1 g/100 ml	
	Glicerol	casi insoluble	
Eritorbato sodio	de Agua a 25°C	15 g/100 ml	Cristalino
Acido Etiléndiamino-tetracético (EDTA)		Poco soluble	Cristales incoloros
Acido tartárico (Ac. L(+)-tartárico)	Agua a 25°C	1 g/0.8 ml	Cristales incoloros o translúcidos o en polvo cristalino blanco, inodoro, sabor fuerte a ácido. PF.170°C
	a 100°C	1 g/0.5 ml	
	Alcohol	1 g/0.3 ml	
	Glicerol	soluble	
	Eter	1 g/250 ml	
Tartrato de sodio (Tartrato disódico)	Agua	1 g/3 ml	Cristales transparentes, incoloros, inodoros. Al encenderse emite el olor a azúcar quemada y deja residuo alcalino al tornasol.
	a 100°C	1 g/1.5 ml	



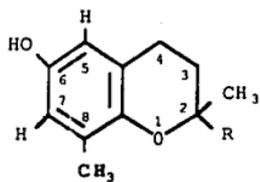
$\alpha$  - Tocopherol  
5, 7, 8 Trimethyltolcol



$\beta$  - Tocopherol  
5, 8 Dimethyltolcol



$\gamma$  - Tocopherol  
7, 8 Dimethyltolcol

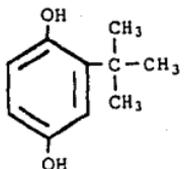


$\delta$  - Tocopherol  
8 Methyltolcol

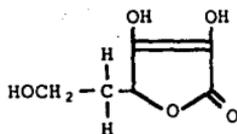
(1) TOCOFEROLES

R =  $C_{16}H_{32}$

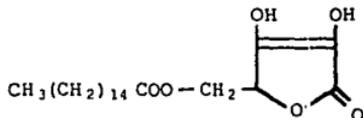




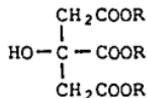
(6) TBHQ



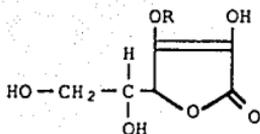
(7) Acido Ascórbico



(8) Palmitato Ascórbico

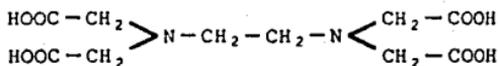


- |                         |                                     |
|-------------------------|-------------------------------------|
| (9) Acido Cítrico       | R = H                               |
| (10) Citrato de Sodio   | R = Na                              |
| (11) Citrato de Potasio | R = K                               |
| (12) Citrato de Etilo   | R = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |

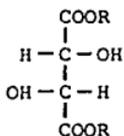


(13) Acido Eritórbico R = H

(14) Eritorbato de Sodio R = Na

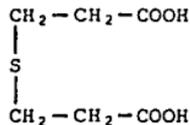


(15) EDTA

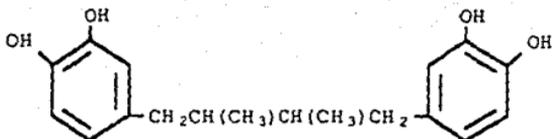


(16) Acido  
Tartárico R = H

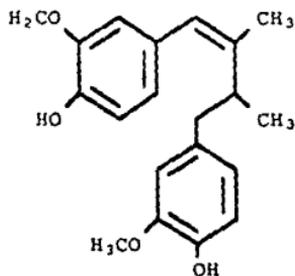
(17) Tartarato  
de Sodio R = Na



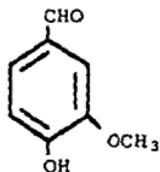
(18) Acido  
Tiodipropiónico



(19) Acido Nordihidroguayarético

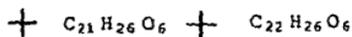
11% Acido  
Guayarético

+



11% Vainillina

(20) Goma de Guayacol

70% Acido  
Guayacónico

## GLOSARIO (1,2)

- Absorción Penetración y retención de un líquido o un gas en un sólido.
- Aceite esencial Se obtiene de plantas semillas y frutos por destilación con arrastre de vapor (clavo, canela), por extracción con disolventes o por expresión (naranja, limón). líquido oleoso volátil, insaponificable que se usa como saborizante representa la parte aromática de la materia prima de la que se extrae.
- Acido Compuesto químico que al disolverse en agua produce iones hidrógeno; sustancia que puede ceder protones y y que en presencia de álcalis forma sales.
- Acido graso Grupo de ácidos monocarboxilados de la serie alifática, se encuentran, generalmente esterificados, formando los glicéridos de las grasas.
- Acido graso indispensable Acido linoléico y linolénico, se dicen indispensables ya que el hombre no los sintetiza y requieren estar presentes en la dieta diaria en una proporción de 1 a 2% de los lípidos totales consumidos.
- Acido graso poliinsaturado Acido graso que contienen 2 o más enlaces dobles, como el linoleico y el araquidónico; algunos son ácidos grasos indispensables.

- Aditivo** Sustancia o mezcla de ellas, presentes en el alimento como resultado de su adición premeditada en el procesamiento, el almacenamiento o el empaque del producto para conferirle ciertas características importantes de conservación, sabor, textura etc.).
- Adsorción** Fenómeno de naturaleza física o química por el que las moléculas de un fluido, al incidir sobre una superficie sólida, quedan retenidas en un determinado tiempo, lo que ocasiona un aumento de su concentración relativa.
- Alcohol** Nombre genérico de compuestos orgánicos que contienen uno o varios grupos hidroxilo.
- Aldehído** Nombre de varios compuestos alifáticos y aromáticos que contienen el grupo funcional  $-CHO$ .
- Aminoácido** Cada uno de los compuestos orgánicos caracterizados por la presencia común de, por lo menos, un grupo carboxilo y un grupo amino. Son las subunidades de las proteínas.
- Antiaglomerante** Silicatos, fosfatos, silicoaluminatos, estearatos y carbonatos de Al, Ca, Mg, Na, etc, que se usan en concentraciones hasta de un 2% para evitar la formación de gránulos y el apelmazamiento de harinas y productos deshidratados, ya que absorben la humedad superficial o bien repelen el agua, evitando la unión de las partículas.
- Autoxidable** Que se oxida a sí mismo.
- Base para goma de mascar** Es el componente de la goma de mascar que es insoluble en agua y que queda después de masticarla. Se prepara al mezclar ingredientes que incluyen a la sustancia vegetal masticatoria o de origen sintético como el chicle, lanolina, polietileno, polivinilacetato, parafina y antioxidantes. La base de goma de mascar es de 15-30% de goma de mascar con un edulcorante, que es el principal ingrediente..
- Buffer** Es un anglicismo para designar el amortiguador de pH.

<u>Carbohidrato</u>	Veáse hidrato de carbono.
<u>Caroteno</u>	Grupo de los carotenoides, con estructura de hidrocarburo, formado por ocho unidades isoprenoides, abunda en productos de origen vegetal.
<u>Carotenoides</u>	Pigmentos liposolubles, de color amarillo-rojo, que se encuentran en especial en productos de origen vegetal. Por su insaturación son sensibles al oxígeno, a la luz, a los metales y a las lipoxigenasas.
<u>Catálisis</u>	Efecto producido sobre la velocidad de una reacción química, por una sustancia (catalizador) que al finalizar el proceso permanece inalterada.
<u>Caucho</u>	Goma elástica. polímero de elevado peso molecular, producido por el árbol <u>Hevea Brasiliensis</u> , cuya estructura es la de un hidrocarburo con unidades de isopreno.
<u>Célula</u>	Estructura básica de los organismos vivos capaz de reproducción independiente.
<u>Cetona</u>	Compuesto orgánico de fórmula genral $R-CO-R'$ , donde R y R' son radicales alcohilo, arilo o derivados de ellos.
<u>Emulsión</u>	Es un sistema de 2 ó 3 fases no miscibles (aire agua, grasa) en la que una es la continua y la otra(s) la fase dispersa. la mayonesa es una emulsiónaceite en agua y la mantequilla es una emulsión agua en aceite.
<u>Ester</u>	Compuesto que resulta de la unión de un ácido y un alcohol con eliminación de agua, de fórmula general $R-COO-R'$ , donde R y R' son radicales monovalentes.
<u>Exudado</u>	Dícese de la sustancia que atraviesa las paredes celulares y se acumula en el exterior por ejemplo, las gomas y resinas de árboles y vegetales, que se poduce como respuesta a un daño físico deliberado, una infección microbiana, falta de nutrimentos, exceso de calor y sequía.
<u>Fosfolípidos</u>	Cada uno de los lípidos complejos que contienen ácido fosfórico esterificado a diversos tipos de

alcoholes como glicerina y esfingosina. Entre los más conocidos están la lecitina y la cefalina.

**Glicérido**

Ester de la glicerina con uno dos o tres ácidos grasos que forman mono, di, o triglicéridos, respectivamente son los principales componentes de las grasas.

**Hidratos de carbono**

O carbohidrato. Término con el que se designaron originalmente los compuestos orgánicos que contienen H y O en la proporción del agua, cuya fórmula general es  $C_n(H_2O)_m$ . Por ejemplo la glucosa.

**Hidrocarburos**

Moléculas orgánicas constituidas por por carbono e hidrógeno, clasificadas en tres grandes series: alifáticas, alicíclica y aromática.

**Hidrogenación**

Endurecimiento de grasas. Proceso de adición de hidrógeno a una grasa o aceite que contenga ácidos grasos insaturados, con el fin de modificar sus propiedades físicas, estabilizarla y protegerla contra la oxidación. Se efectúa en un tanque a presión y temperaturas elevadas en el cual el hidrógeno se mezcla con el aceite en presencia de algún catalizador, como níquel o platino. El producto obtenido tiene un punto de fusión mayor y es más estable a la oxidación que el aceite original.

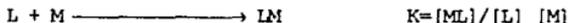
**Hidroperóxido**

Producto de la oxidación de los compuestos insaturados, de fórmula general R-COOH, donde la R es un radical monovalente, se forman por la acción directa del oxígeno o por la lipoxigenasa y representan uno de los principales compuestos provenientes de la rancidez oxidativa, su descomposición térmica produce sustancias de bajo peso molecular (aldehídos, cetonas etc.) causantes de los malos olores.

**Manteca**

Se define como la grasa obtenida de los tejidos adiposos firmes, limpios y frescos del cerdo

- Material insaponificable** Es el material que existe en aceites y grasas, el cual después de la saponificación del aceite o la grasas con álcali cáustico y extracción con un disolvente apropiado, permanece sin volatilizarse al secar a 80 C.
- Monoglicérido** Ester de la glicerina en el que sólo uno de los tres grupos alcohol está esterificado con un ácido graso y cuya posición determina el isómero (a o b). en las grasas y los aceites naturales se encuentran en una concentración muy reducida, se obtienen por esterificación de la glicerina con ácidos grasos o por interesterificación con grasas.
- Nutrimiento** Sustancia con propiedades nutritivas presente en la dieta.
- pH** Logaritmo de la inversa de la concentración de iones hidrógeno de una solución.
- Polímero** Del griego "muchas partes". Es una molécula larga hecha de subunidades pequeñas similares (monómeros) que están unidos.
- Pro-oxidante** Que favorece la oxidación de un compuesto o alimento.
- Polimerización** Es la unión de dos o más moléculas (semejantes o distintas) para dar otra de mayor pm. y con propiedades muy diferentes a las de sus constituyentes.
- Q<sub>10</sub>** Coeficiente de temperatura.
- Quelación** Formación del complejo LM o quelato entre un ligando L (también llamado secuestrador o agente quelante) con un metal, se efectúa cuando L tienen la configuración estérica y electrónica adecuadas para M y el medio que los rodea, como pH, temperatura fuerza iónica, solubilidad etc, favorecen la formación del quelato:



donde K es la constante de estabilidad de cada quelato:

- Quelato** 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.
- Radical Libre** Es la entidad química que es producida durante una reacción y causa rancidez en las grasas. Los hay muy reactivos, esto es que son inestables y que fácilmente inician las reacciones en cadena de la oxidación.
- Rancidez** Mecanismo de deterioro de las grasas, que se caracteriza por la formación de compuestos de bajo peso molecular, responsables de olores y sabores indeseables
- Rancidez hidrolítica** También conocida como lipólisis. Es la hidrólisis de los glicéridos y la producción de ácidos grasos libres, de cadena corta (menos de 12C) cuyo olor es muy peculiar y penetrante. Se efectúa por la acción de la enzima lipasa (en leche principalmente, por hidrólisis térmica y, en menor grado por agentes químicos)
- Redox** Abreviatura de oxido-reducción.
- Refinación** Proceso de purificación de un material, en el caso de grasas y aceites consiste de diferentes pasos: desgomado, neutralización, blanqueado y deodorización.
- Reversión** Es el proceso mediante el cual, durante el almacenamiento, se regenera el olor de las grasas y los aceites previamente deodorizados. los aceites revertidos suelen tener un índice de peróxido bajo. Este fenómeno no puede ser evitado con la adición de antioxidantes.
- Saponificación** Hidrólisis alcalina de un éster, como el de una grasa o un aceite, para producir un alcohol y las sales alcalinas de sus correspondientes ácidos grasos; sirve para clasificar a los lípidos en saponificables (glicéridos, fosfoglicéridos, ceras y esfingolípidos) y no saponificables o insaponificables (hidrocarburos, vitaminas, esteroides y carotenoides).

Shortening

Este término está tomado del inglés y se usa para designar las mantecas artificiales elaboradas con mezclas de aceites, principalmente de soya, cacahuete, maíz y algodón, que pueden estar hidrogenados; en ocasiones también se le añaden mantecas naturales. Forman películas finas de apariencia blanca, que rodean las partículas de la masa en la panificación y que al atrapar el aire durante el amasado y batido, producen un esponjamiento, con buena plasticidad y estabilidad a la oxidación, de sabor muy ligero.

Solubilidad

Propiedad de ciertos sólidos de formar mezclas homogéneas con algún disolvente líquido; también se aplica a los gases que se disuelven en líquidos.

Sustrato

Sustancia sobre la cual actúan las enzimas o los microorganismos. también se aplica a las sustancias sobre la cual actúa un factor prooxidante.

Tóxico

Sustancia capaz de alterar o dañar, temporal o permanentemente, el funcionamiento normal del hombre o los animales; en los alimentos, puede ser de origen natural (inhibidores de enzimas), accidental (plaguicidas), intencional (aditivos) o generarse por el procesamiento de los alimentos.

Vida de anaquel

Es el tiempo que un alimento o producto puede permanecer en condiciones normales de almacenamiento sin que sufra cambios físicos o químicos que provoquen el rechazo del consumidor.

**BIBLIOGRAFIA POR CAPITULOS****A. ANTECEDENTES**

- 1). - Ayres John Ph D. "Impact of Toxicology of Food Processing", AVI Publishing Co. Inc. Westport Co
- 2). - Bollman H. Bri Pat 260, 108 (nov 9, 1925) " Preserving vegetable oils" Chemical Abstracts 21 3477 (1927)
- 3). - Black H.C. Us Pat 2,494,114 (jan 10, 1950) "Stabilization of fatty materials" Chemical Abstracts 44,6174 (1950).
- 4). - Badui D Salvador "Química de los Alimentos" 1981, Editorial Alhambra mexicana S.A. de C.V.
- 5). - Egan Harold, Ronald S Kirk Sawyer R. "Análisis Químico de los alimentos" Ed. Cecsa 2a Impresión 1987-
- 6). - Food Manufacturers: Ingredients and Survey August 1976 "Manufacturers and Suppliers products and brand names, applications and conditions of use"
- 7). - Furia T.E. Handbook of food additives 2nd edition vol II 1980
- 8). - Gribbins M.F: y H.R. Dittmar US Pat 2.563,835, 2,564,106 (aug 14, 1951) Chemical Abstracts 45,9769 (1951)
- 9). - Gribbins M.F. F.W.Miller Jr y Dk O'leary US pat 2,397,960 (april 9, 1946) "Food antioxidants" Chemical Abstracts 40,3542 (1946).
- 10). - Griffith C.L. y L.Sair Us Pat 2,768,084 (Oct 23,1956) Chemical Abstracts 51,3868 (1957).
- 11). - Gray, P.P. y I Stone US Pat 2,159,986 (may 30, 1939) "Food and Medicinal aquos and oil emulsion" Chemical Abstracts 33,6984 (1939).

- 12).- Golumbic C. y H.A. Mattil J. Am Chem.Soc 63 1279 (1941).  
Antioxidants and the autoxidation of fats.XII The antioxidigenic action of the ascorbic acid in association with tocopherols,hydroquinones and related compounds.
- 13).- Hall L.A. Us Pat 2,493,288 (jan 3 ,1950) "Antioxidants"  
Chemical Abstracs 44,3632 (1950).
- 14).- Hall L.A. Us pat 2677,616 (may 4 ,1954) "Synergistic antioxidants and antioxidant acids" Chemical Abstracs 49,1797 (1955).
- 15).- Henkel corp 1986 B "Coviox a natural Antioxidants: Natural mixed tocopehrols: Tocopherols as an antioxidant."  
publi 159 FC 1-86 Minnesota.
- 16).- Ingredient & Machinery Survey 1980
- 17).- Ingredient & Machinery Survey 1986
- 18).- Kirk Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology" 3rd edition.  
A Wiley Interscience Publication vol 3
- 19).- Kochendorfer E.W. and H.G. Smith  
Proc Iowa Acad.Sci 39,169 (1932) Chemical Abstracs  
28,6583 (1934).Vegetable lecithin as an antioxidant.
- 20).- Lumiere A. Lumiere and Seyewetz  
Bull Soc. Chim. Paris (3) 33 444 "Sur l' antyoxidation des solutions de sulfite de sodium et sur les antioxydants"
- 21).- Lundberg, Autoxidation and antioxidants vol II  
Wiley Interscience New York 1966  
J.R. Chipault, The Hommel Institute,  
University of Minnesota, Austin, Minnnesota.
- 22).- Moreau C y C. Dufraise Chem. Rev 3113 (1926)Catalysis and autoxidation.Antioxidation and pro-oxygenic activity.
- 23).- Newton RC and D:P.Grettie Bri Pat 399 639 Oct. 12, 1933  
"Stabilizing fats and oils" Chemical Abstracs. 28 1883 (1934)
- 24).- Ragnasson J.O. 1977 "Accelerated Shelf life testing of antioxidants in dehydrated and intermediate moisture systems"  
Ph.D. Thesis University of Minnesota
- 25).- Riemenshneider R.W. y Turer Us Pat 2,383,815-816 (Aug 28,1945)  
"Antioxidant compounds" Chemical Abstracs 39,5517 (1945).

- 26).- Rosenwald, R.H. and J.A. Chenicek US Pat 2,310,710 (feb 9, 1943).- "Inhibiting the oxidative deterioration of olefinic gasolines".
- 27).- Sabalitschka T. and e. Bohm Us pat 2,255,191 (Sept 9 ,1941) "Stabilizing High molecular fatty acids, animal and vegetable fats and oils and fish oils "Chem abstracs 36,289 (1942) .
- 28).- Stevens D.R. and W.A Grase US pat 2,202,887 (june 4, 1940) Chemical Abstracs 34,7102 (1940) .
- 29).- Stillson G.H. US pat 2,428,745 (oct 7,1947) Chemical Abstracs 42,354 (1948) .
- 30).- Stuckey B.N. 1972 "Antioxidants as food Stabilizers" 2nd ed T.E., Furia The chemical Ruber Co. Cleveland Ohio.
- 31).- Taylor R.J. "Food Additives" John Wiley & sons 1980
- 32).- Timms R.E. "Physical properties of oils and mixtures of oils" JAACS Vol 62 No. 2 feb 1985
- 33).- Tsujimoto M.J. Coll. Eng. Imp. Univ. Tokio 4,181 (1908) Chemical Abstracs.3 1223 (1909) .
- 34).- Weiss "Food oils and their uses" The Avi Publishing Co. Inc 1970

#### **B. RANCIDEZ OXIDATIVA**

- 1).- Ayres John Ph D. "Impact of Toxicology of Food Processing" AVI Publishing Co. Inc. Westport Co
- 2).- Badui D Salvador "Química de los Alimentos" 1981 Editorial Alhambra mexicana S.A. de C.V.
- 3).- Carlson B.L. Tabuch "Frying oil deterioraton and vitamin loss during food service operation" J.Food Science 1986 (51:218-21-230) .
- 4).- Diezak Judie "Preservatives: Antioxidants, the ultimate answer to oxidation" Food Tech (sept 1986)
- 5).- Egan Harold, Ronald S Kirk Sawyer R. "Análisis Químico de los alimentos" Ed. Cecca 2a Impresión 1987-

- 6).- Frankel E:N. "Lipid oxidation mechanism, products and biological significance" *JOACS* vol 62 no. 2 (February 1985)
- 7).- Howell Gardner Wm. "Reactions leading to rancidity". In *Food Acidulants*. Allied Chemical Corporation
- 8).- Karel M. "Packaging Protection for oxygen sensitive products" *Food Tech* 28 (8) 50 (1974)
- 9).- Kirk Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology" 3rd edition. A Wiley Interscience Publication vol 3.
- 10).- Kummerow fred A "Toxic effects of oxidized lipids" In *Developments in Food Science* Proceedings of the Fifth Internatiuonal congress of Food Science and Technology Chiba H & Fujimaki (eds) Elsevier Publications
- 11).- Labuza T.P. "Stability of intermediate moisture foods" *J. of Food Science* vol 37 (1972)
- 12).- Labuza T.P. "Decrease of linoleate oxidation rate due to water at intermediate water activity" *J.of Food Science* vol 39 (1972)
- 13).- Labuza T.P. "Kinetic history effect on lipid oxidation of methyl linoleate in a model system" *J.Food Sci* 1985 50 (1) 145-7
- 14 ).- Lundberg, . *Autoxidation and antioxidants* vol II. Wiley Interscience New York 1966 J.R. Chipault, The Hormmel Institute, University of Minnesota, Austin, Minnesota.
- 15).- Penketh "The oxidation potentials of phenolic and amino antioxidants" *J.appl.Chem* 7, September 1957.
- 16).- Porter W.L. 1980 recent Trends in Food applications of antioxidants Ch 19 En *Autoxidation in Food and Biological Systems* M.G. Simic and M. Karel (eds) p 295 Plenum Press New York, N.Y.
- 17).- Ragnasson J.O. 1977 "Accelerated Shelf life testing of antioxidants in dehydrated and intermediate moisture systems" Ph.D. Thesis University of Minnesota
- 18).- Ruiz Gutierrez V. "Aspectos Toxicológicos y nutricionales de los ácidos grasos alterados por los tratandentos industriales" *Grasas y Aceites* Vol.38 Fasc 5 1987.

- 19).- Sherwin E.R. "Oxidation and antioxidants in fat and oil processing" *JAOCS* (1978) 55 (11): 809
- 20).- Stuckey B.N. 1972 "Antioxidants as food stabilizers" 2nd T.E.Furia (ed) p 185 The Chemical Rubber Co. Cleveland Ohio
- 21).- Weiss "Food oils and their uses" The Avi Publishing Co. Inc 1970

### C ANTIOXIDANTES

- 1).- Aoyama M. Maruyam T . "Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. VII Synergistic effect of some emulsifiers". *Yukagaku* 1985 34:470-5
- 2).- Badui D Salvador "Química de los Alimentos" 1981 Editorial Alhambra Mexicana S.A. de C.V.
- 3).- Borgstrom George "Principles of Food Technology" Vol 1 Food Technology.
- 4).- Diario Oficial de la Federación. Tomo CDXII No.11 Lunes 18 de Enero de 1988. "Reglamento de la Ley General de Salud en materia de Control Sanitario de actividades, establecimientos, productos y servicios".
- 5).- Dugan ,L.R.1980 "Natural antioxidants" Ch 17 En Autoxidation in food and biological systems. M,G. Simic and M Karel (Eds) p.261 Plenum Press, New York N.Y.
- 6).- Egan Harold ,Ronald S. Kirk. Sawyer Ronald. "Análisis químico de los alimentos" Editorial CECSA 2a impresión 1987.
- 7).- Furia T.E."Handbook of Food additives" 2nd edition vol II 1980
- 8).- Howell Gardner Wm. "Reactions leading to rancidity". In Food Acidulants. Allied Chemical Corporation-
- 9).- Hudson B.F.J. Ghavan m " Phospholipids as antioxidants"
- 10).- Kanamatsu, Aoyama, Minora, Maruyama "Studies on the improvement of the antioxidant effect of tocopherols.VI Synergistic effect of l-ascorbyl stearate and riboflavin tetrabutirrate" *Yukagaku* 1984

- 11).- Karel M. "Packaging Protection for oxygen sensitive products"  
Food Tech 28 (8) 50 (1974)
- 12).- Lundberg. Autoxidation and antioxidants vol II  
Wiley Interscience New York 1966 J.R. Chipault,  
The Hormel Institute, University of Minnesota, Austin,  
Minnesota.
- 13).- Kirk Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology"3rd edition.  
A Wiley Interscience Publication vol 3.
- 14).- Mattil H.A. Oil and Soap 22 1 (1945)
- 15).- Scott Gerald "Atmospheric oxidation and antioxidants"  
Elsevier Publishing Co. 1965
- 16).- Smith Robert "The sequestration of metals"  
London Capman Hall LTD 1959
- 17).- Stuckey B.N. 1972 "Antioxidants as food stabilizers" 2nd  
T.E.Furia (ed) p 185 The Chemical Rubber Co. Cleveland Ohio.
- 18).- Weiss "Food oils and their uses" The Avi Publishing Co. Inc  
1970
- 19).- Code of Federal Regulations 1989 Title 21 Us Government.  
Printing Office. Washington D.C.
- 20).- Penketh "The oxidation potentials of phenolic and amino  
antioxidants" J.appl.Chem 7, September 1957.
- 21).- Labuza T.P. and d. Riboh (1982) "Theory and applications of  
Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient loss in  
foods". Food Tech 36(10):66

#### D. METODO DE OBTENCION DE BHT

- 1).- Kirk Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology"3rd edition.  
A Wiley Interscience Publication vol 3.
- 2).- Comunicación personal con ESQUIM S.A de C. V.

**E. USOS, REGULACIONES Y TOXICOLOGIA**

- 1).- Badui D Salvador "Química de los Alimentos" 1981  
Editorial Alhambra Mexicana S.A. de C.V.
- 2).- Borgstrom George "Principles of Food Technology" Vol 1  
Food technology.
- 3).- Branen a.L. Toxicology and Biochemistry of BHA y BHT 1977  
JAOCS 52:59
- 4).- Code of Federal Regulations 1989 Titel 21  
U.S. Government. Printing Office Washington D.C.
- 5).- Diezak Judie "Preservatives: Antioxidants, the ultimate  
answer to oxidation" Food Tech (Sep 1986).
- 6).- Erickson C.E. 1982 Lipid Oxidation catalysis and inhibitors in  
raw materials and processed foods" Food Chem 9 (1,2):3
- 7).- Henkel corp 1986 B "Coviox a natural Antioxidants: Natural  
mixed tocopherols: Tocopherols as an antioxidant".  
publi 159 FC 1-86 Minnesota.
- 8).- IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of  
chemicals to humans "Some natural occurring and synthetic food  
components. Furocumarins and ultraviolet radiation" Vol 40,  
1986
- 9).- Johnson C.J. "A critical review of the safety of phenolic  
antioxidants" Crit.Rev. Food Tech.2 267 (1971).
- 10).- JOINT FAO/WHO Expert Committee on Food additives 1972  
"A review of the technological efficacy of some antioxidants  
and synergists" Geneva WHO 1972.
- 11).- Karel M. "Packaging Protection for oxygen sensitive products"  
Food Tech 28 (8) 50 (1974)
- 12).- Lewis Sr Richard J " Food additives Handbook"  
van Nostrand Reinhold New York 1989
- 13).- Lundberg, .Autoxidation and antioxidants vol II  
Wiley Interscience New York 1966 J.R. Chipault,  
The Hormel Institute, University of Minnesota, Austin,  
Minnesota.

- 14).- Ragnasson J.O. 1977 "Accelerated Shelf life testing of antioxidants in dehydrated and intermediate moisture systems" Ph.D. Thesis University of Minnesota
- 15).- Smith Robert "The Sequestration of Metals " London Capman Hall LTD 1959
- 16).- Stuckey B.N. 1972 "Antioxidants as food stabilizers" 2nd T.E.Furia (ed) p 185 The Chemical Rubber Co. Cleveland Ohio.
- 17).- Taylor R.J. "Food Additives" John Wiley & sons 1980
- 18).- Valle Vega Pedro "Toxicología de los alimentos" 1986. Centro Panamericano de Zoología Humana y Salud. Organización Panamericana de Salud. Organización Mundial de la Salud.

#### F. LA VITAMINA E COMO ANTIOXIDANTE

- 1).- Aoyama M. Maruyam T et al. "Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols.VII Synergistic effect of some emulsifiers". Yukagaku 1985 34:47C-5
- 2).- Aoyama .M. Maruyama "Studies on the improvement of tocopherols. VI Synergistic effect of l-ascorbyl stearate and riboflavin tetrabutirate" Yukagaku 1985 (34) 2 123-7
- 3).- Bernthal P.H. & Gray J.I. "Use of antioxidant -coated salts as nitrosamine inhibitors in dry and brine-cured Bacon" J.Food Protection Vol.49 no. 1 p 58-61 (January 1986)
- 4).- Carlson B.L. Tabuch "Frying oil deterioration and vitamin loss during food service operation" J.Food Science 1986 51:218-21-230
- 5).- Cillard J. & Cillard P "Inhibitors of the pro-oxidant activity of  $\alpha$ -tocopherol" JAACS 1986 63 (9) 1165-9
- 6).- Cort W.M. "Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate, and ascorbic acid, use and their mode of action" 1974 JAACS 51(7):321
- 7).- Diezak Judie "Preservatives: Antioxidants, the ultimate answer to oxidation" Food Tech september 1986.

- 8).- "Reduce N-nitrosaminas formation in Bacon "  
Food Engineering vol 58 p 5-7
- 9).- Golumbic & Mattil J.Biol Chem 134, 535 (1940) "The Oxidation of Vitamin E".
- 10).- Hernández Rabascall N. "Variaciones del contenido e tocoferoles y tocotrienoles durante los procesos de obtención, refinación e hidrogenación de aceites comestibles" Grasas y Aceites Vol 38 Fasc 3 (1987) 145-148
- 11).- Kanamatsu, Hiromu, Aoyama, Minoru MaruyamaM. "Studies on the improvement of the antioxidant effect of L-ascorbic and erythorbic acids" Yukagaku 1985 33 (6) 361-5 Japan
- 12).- Kasperek S. "Vitamin E: a comprehensive treatise "  
Lawrence J. Machlin N.Y. M.Decker 1980
- 13).- Kutsky R. "Handbook of vitamins, minerals and hormones"  
2nd edition van Nostrand Reinhold Co.
- 14).- "Serum Vitamin E and Risk of cancer in Finland" Clinical Nutrition. Nutrition Review vol 46 no.10/October 1988
- 15).- Olcott H.S. & Mattil H.A. "Antioxidants and the autoxidation of fats" VI JAOCS 58: 1627-1630 (1936)
- 16).- Rubel T. "Vitamin E Manufacture" Chemical Process Review No.39  
Noyes Development Corp. Park Rig 1969
- 17).- Syvaolja E.L. & Salmien K. "Tocopherols and tocotrienols in Finnish Foods: Fish and fish products" JAOCS vol 62 no. 8 August 1985.
- 18).- Smith L. I.J.Spillane "The chemistry of vitamin E XXXV. The behavior of tocopehrols of the dropping mercury electrode"  
JAOCS 64:447
- 19).- Timms R.E "Physical properties of oils and mixtures of oils"  
JAOCS vol 62 no. 2 (february 1985)
- 20).- Yamaoka Masakazu, tanaka "Antioxidative activity of tocotrienols" Yukagaku 1985 34(2) 120-2 (Eng)
- 21).- Yoon S. H. & Kim S. K. "Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils" JAOCS vol 62 no.10 October 1985.

- 22).- Witting L.A. "Vitamin E as a food additive"  
JAACS 1975 52:64
- 23).- Lundberg, Autoxidation and antioxidants vol II  
Wiley Interscience New York 1966 J.R. Chipault, The Hommel  
Institute, University of Minnesota, Austin, Minnesota.
- 24).- H.H.Draper Ch 11 In Fat Soluble Vitamins.R.A. Morton. Pergamon  
Press.
- 25).- Kirk-Othmer "Enciclopedia of Chemical technology" 3rd Edition.  
A Wiley Interscience publication. vol 3
- 26).- Porter W.L. 1980 Recnt Trends in Food Aplications of  
Antioxidants. Ch 19 In "Autoxidation in Foods and Biological  
Systems" M.G. Simic and M.Karel (Eds) Plenum Press. New York  
N.Y.
- 27).- Henkel Corp 1986 B "Coviox a Natural antioxidants, natural  
mixed tocopherols: Tocopherols as an antioxidant" Publ 159  
FC 1-86 Minneapolis, Mn.

#### G. EL ACIDO ASCORBICO COMO ANTIOXIDANTE

- 1) - Cort W.M. "Antioxidant Activity of tocopherols, ascorbyl  
palmitate and ascorbic acid and their mode of action".  
JAACS 1974 51 (7):321
- 2).- Diezak Judie "Preservatives: Antioxidants, the ultimate  
answer to oxidation" Food Tech september 1986.
- 3).- Howell Gardner Wm. "Reactions leading to rancidity". In Food  
Acidulants. Allied Chemical Corporation
- 4).- Kirk Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology"  
3rd edition. A Wiley Interscience Publication Co
- 5).- Porter W.L. 1980 "Recent Trends in Food applications of  
antioxidants" Ch 19 En Autoxidation in Food and Biological  
Systems M.G. Simic and M. Karel (eds) p 295 Plenum Press New  
York N.Y.
- 6).- Snappyan G.G. Minasyan S.M. 1989 "antioxidants for  
stabilization of the color of frozen fruit"  
Doki Vses Akad S. Kh Nauk V.I Lenina 1989 (4) 20-2  
Chem Abstracts 22 389 w

- 7).- Stuckey B.N. 1972 "Antioxidants as food stabilizers"  
2nd T.E.Furia (ed) p 185 The Chemical Rubber Co. Cleveland Ohio.
- 8).- Takahashi Mareyuki "Oxidation of lipids VIV Inhibition of methylinoleate by fatty esters of L-ascorbic acid"  
Bull Chem. Soc. japan 1986 59 (10) 3179-80
- 9).- Linsay R ,C. 1976 "Other desirable constituents of food" Ch 10  
In "Principles of Food Science, Part 1 Food Chemistry". OR Fennema (ed) p 465 Marcel Dekker inc New York N.Y.

### GLOSARIO

- 1).- Badui D. Salvador "Diccionario de Alimentos" Editorial Alhambra
- 2).- Igoe Robert S. "Dictionary of Food Ingredients" 2nd ed. New York Van Nostrand Reinhold 1989.

### BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

- 1).- ANIQ 1986 Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana
- 2).- ANIQ 1988 Guía de la Industria Química 1987-1988
- 3).- Berger K .G. "Additives for quality maintenance"  
Palm Oil Rest Inst JAOCS 1985 62 (2) 434-5
- 4).- Chem. Marketing Report april 17, 1989 p.18 "Vitamin E recent research could Boost consumption."
- 5).- Chem. Marketing Report july 24 1984 p 24 "Ascorbic Producers Bullish as Takeda comes on line".
- 6).- Chem. Marketing Report june 26 1989 p SR21 "Antioxidants Trend to all Natural Compounds".
- 7).- Drozdowski B. "A rapid Instrumental method for the evaluation of the stability of fats" JAOCS vol 64 no. 7 (July 1987)
- 8).- Emanuel N.M. & Lyaskovskaya Yu "The inhibition of fat Processes" Pergamon Press 1967

- 9).- Goh S.H. "Minor constituents of palm oil"  
JAOCS vol 62 no.2 (february 1985)
- 10).- Gwo Y.Y " Effect of Ascorbyl Palmitate on the Quality of  
frying fats for deep frying operations"  
JAOCS Vol 62 no.12 (December 1985)
- 11).- JOINT FAO /WHO Expert Committee on Food Additives 1986  
30 th Meeting Rome , Italy "Toxicological evaluation of  
certain food additives and contaminants" WHO Food additives  
series
- 12).- Karel M. "Lipid Oxidation, secondary reactions and water  
activity of foods" En Autoxidation in Food and Biological  
Systems Ch 12
- 13).- Lawrence J. Machlin N.Y. M. Dekker 1980  
"Vitamin E: a comprehensive treatise"
- 14).- Luckado B.M. and E.R: Sherwin 1972 "Tertiary butylhydroquinone  
as antioxidant for sunflower seed oil" JAOCS 49:95
- 15).- Rethwill Craig E. "Factors wich influenc: lipid oxidation in  
meat and meat products". Thesis (M.S.) U. de Minnesota 1979.
- 16).- Salah E.O. Mahgoub & Bertram J.F. Hudson "Inhibitors of the  
pro-oxidant activity of copper by primary antioxidants in  
lard" Food Chemistry 16 (1985) pages 97-101
- 17).- Smith L. I. J. Spillane and M.Kolthoff "The chemistry of  
vitamin E XXXV. The behavior of tocopherols of the dropping  
mercury electrode" JAOCS 64:447
- 18).- Stanley Z Dziedzic & Bertram "Phenolic acids and related  
compounds as antioxidants for edible oils"  
Food Chemistry 14(1984) 45-51
- 19).- Winter H. Griffith M.D. "Complete guide to vitamins, minerals  
and supplements" Fisher books 1988
- 20).- Witting L.A. "Vitamin E as a Food additive " JAOCS 52:64

**BIBLIOGRAFIA POR ORDEN ALFABÉTICO**

- 1).- ANIQ 1986 Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana
- 2).- ANIQ 1988 Guía de la Industria Química 1987-1988
- 3).- Aoyama .M. Maruyama "Studies on the improvement of tocopherols. VI Synergistic effect of l-ascorbyl stearate and riboflavin tetrabutirrate" Yukagaku 1985 (34) 2 123-7
- 4).- Aoyama M. Maruyam T et al. "Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols.VII Sinergistic effect of some emulsifiers". Yukagaku 1985 34:470-5
- 5).- Ayres John Ph D. "Impact of Toxicology of Food Processing" AVI Publishing Co. Inc. Westport Co
- 6).- Badui D Salvador "Química de los Alimentos" 1981 Editorial Alhambra mexicana S.A. de C.V.
- 7).- Berger K .G. "Additives for quality maintenance" Palm Oil Rest Inst JAACS 1985 62 (2) 434-5
- 8).- Bernthal P.H. & Gray J.I. "Use of antioxidant -coated salts as nitrosamine inhibitors in dry and brine-cured Bacon" J.Food Protection Vol.49 no. 1 p 58-61 (January 1986)
- 9).- Black H.C. Us Pat 2,494,114 (jan 10, 1950) "Stabilization of fatty materials" Chemical Abstracts 44,6174 (1950) .
- 10).- Bollman H. Bri Pat 260, 108 (nov 9, 1925) " Preserving vegetable oils" Chemical Abstracts 21 3477 (1927)
- 11).- Borgstrom George "Principles of Food Technology" Vol 1 Food technology.
- 12).- Branen a.L. Toxicology and Biochemistry of BHA y BHT 1977 JAACS 52:59
- 13).- Carlson B.L. Tabuch "Frying oil deterioration and vitamin loss during food service operation" J.Food Science 1986 51:218-21-230

- 14) .- Chem. Marketing Report July 24 1984 p 24 "Ascorbic Producers Bullish as Takeda comes on line".
- 15) .- Chem. Marketing Report June 26 1989 p SR21 "Antioxidants Trend to all Natural Compounds".
- 16) .- Chem. Marketing Report April 17, 1989 p.18 "Vitamin E recent research could Boost consumption."
- 17) .- Cillard J. & Cillard P "Inhibitors of the pro-oxidant activity of  $\alpha$ -tocopherol" JAOCS 1986 63 (9) 1165-9
- 18) .- Code of Federal Regulations 1989 Titel 21  
U.S. Government. Printing Office Washington D.C.
- 19) .- Comunicación personal con ESQUIM S.A de C. V.
- 20) .- Cort W.M. "Antioxidant Activity of tocopherols, ascorbyl palmitate and ascorbic acid and their mode of action".  
JAOCS 1974 51 (7):321
- 21) .- Diario Oficial de la Federación. Tomo (DXII No.11 Lunes 18 de Enero de 1988. "Reglamento de la Ley General de Salud en materia de Control Sanitario de actividades, establecimientos, productos y servicios".
- 22) .- Diezak Judie "Preservatives: Antioxidants, the ultimate answer to oxidation" Food Tech (Sep 1986).
- 23) .- Drozdowski B. "A rapid Instrumental method for the evaluation of the stability of fats" JAOCS vol 64 no. 7 (July 1987)
- 24) .- Dugan ,L.R.1980 "Natural antioxidants" Ch 17 En Autoxidation in food and biological systems. M.G. Simic and M Karel (Eds) p.261 Plenum Press, New York N.Y.
- 25) .- Egan Harold ,Ronald S. Kirk. Sawyer Ronald. "Análisis químico de los alimentos" Editorial CECSA 2a impresión 1987.
- 26) .- Emanuel N.M. & Lyaskovskaya Yu "The inhibition of fat Processes" Pergamon Press 1967
- 27) .- Erickson C.E. 1982 Lipid Oxidation catalysis and inhibitors in raw materials and processed foods" Food Chem 9 (1,2):3
- 28) .- Food Manufacturers: Ingredients and Survey August 1976 "Manufacturers and Suppliers products and brand names, applications and conditions of use"

- 29).- Frankel E.N. "Lipid oxidation mechanism, products and biological significance" *JOACS* vol 62 no. 2 (February 1985)
- 30).- Furia T.E. Handbook of food additives 2nd edition vol II 1980
- 31).- Goh S.H. "Minor constituents of palm oil" *JOACS* vol 62 no.2 (february 1985)
- 32).- Golumbic & Mattil J. *Biol Chem* 134, 535 (1940) "The Oxidation of Vitamin E".
- 33).- Golumbic C. y H.A. Mattil J. *Am Chem.Soc* 63 1279 (1941). Antioxidants and the autoxidation of fats. XII The antioxidant action of the ascorbic acid in association with tocopherols, hydroquinones and related compounds.
- 34).- Gray, P.P. y I Stone US Pat 2,159,986 (may 30, 1939) "Food and Medicinal aqueous and oil emulsion" *Chemical Abstracts* 33,6984 (1939).
- 35).- Gribbins M.F. F.W. Miller Jr y Dk O'leary US pat 2,397,960 (april 9, 1946) "Food antioxidants" *Chemical Abstracts* 40,3542 (1946).
- 36).- Gribbins M.F: y H.R. Dittmar US Pat 2.563,835, 2,564,106 (aug 14, 1951) *Chemical Abstracts* 45,9769 (1951)
- 37).- Griffith C.L. y L.Sair Us Pat 2,768,084 (Oct 23, 1956) *Chemical Abstracts* 51,3868 (1957).
- 38).- Gwo Y.Y " Effect of Ascorbyl Palmitate on the Quality of frying fats for deep frying operations" *JOACS* Vol 62 no.12 (December 1985)
- 39).- H.H. Draper Ch 11 In *Fat Soluble Vitamins*. R.A. Morton. Pergamon Press.
- 40).- Hall L.A. Us Pat 2,493,288 (jan 3, 1950) "Antioxidants" *Chemical Abstracts* 44,3632 (1950).
- 41).- Hall L.A. Us pat 2677,616 (may 4, 1954) "Synergistic antioxidants and antioxidant acids" *Chemical Abstracts* 49,1797 (1955).
- 42).- Henkel Corp 1986 B "Coviox a Natural antioxidants, natural mixed tocopherols: Tocopherols as an antioxidant" Publ 159 FC 1-86 Minneapolis, Mn.

- 43) .- Hernández Rabascall N. "Variaciones del contenido e tocoferoles y tocotrienoles durante los procesos de obtención, refinación e hidrogenación de aceites comestibles" Grasas y Aceites Vol 38 Fasc 3 (1987) 145-148
- 44) .- Howell Gardner Wm. "Reactions leading to rancidity". In Food Acidulants. Allied Chemical Corporation
- 45) .- Hudson B.F.J. Ghavan m " Phospolipids as antioxidants"
- 46) .- IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans "Some natural occurring and synthetic food components. Furocoumarins and ultraviolet radiation" Vol 40, 1986
- 47) .- Igoe Robert S. "Dictionary of Food Ingredients" 2nd ed. New York Van Nostrand Reinhold 1989.
- 48) .- Ingredient & Machinery Survey 1980
- 49) .- Johnson C.J."A critical review of the safety of phenolic antioxidants" Crit.Rev. Food Tech.2 267 (1971).
- 50) .- JOINT FAO /WHO Expert Committee on Food Additives 1986 30 th Meeting Rome , Italy "Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants" WHO Food additives series
- 51) .- JOINT FAO/WHO Expert Committee on Food additives 1972 "A review of the technological efficacy of some antioxidants and synergists" Geneva WHO 1972.
- 52) .- Kanamatsu, Aoyama, Minora, Maruyama "Studies on the improvement of the antioxidant effect of tocopherols.VI Synergistic effect of l-ascorbyl stearate and riboflavin tetrabutirrate" Yukagaku 1984
- 53) .- Kanamatsu, Hiromu, Aoyama, Minora MaruyamaM. "Studies on the improvement of the antioxidant effect of L-ascorbic and erythorbic acids" Yukagaku 1985 33 (6) 361-5 Japan
- 54) .- Karel M. "Lipid Oxidation, secondary reactions and water activity of foods" En Autoxidation in Food and Biological Systems Ch 12
- 55) .- Karel M. "Packaging Protection for oxygen sensitive products" Food Tech 28 (8) 50 (1974)

- 56) .- Kasperek S. "Vitamin E: a comprehensive treatise "  
Lawrence J. Machlin N.Y. M.Decker 1980
- 57) .- Kirk Othmer "Enciclopedia of Chemical Technology"  
3rd edition. A Wiley Interscience Publication Co
- 58) .- Kochendorfer E.W. and H.G. Smith  
Proc Iowa Acad.Sci 39,169 (1932)      Chemical Abstracts  
28,6583 (1934).Vegetable lecithin as an antioxidant.
- 59) .- Kummerow fred A "Toxic effects of oxidized lipids" In  
Developments in Food Science" Proceedings of the Fifth  
Internatiuonal congress of Food Science and Technology Chiba  
H & Fujimaki (eds) Elsevier Publications
- 60) .- Kutsky R. "Handbook of vitamins, minerals and hormones"  
2nd edition van Nostrand Reinhold Co.
- 61) .- Labuza T.P. and d. Riboh (1982) "Theory and applications of  
Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient loss in  
foods". Food Tech 36(10):66
- 62) .- Labuza T.P. "Decrease of linoleate oxidation rate due to  
water at intermediate water activity"  
J.of Food Science vol 39 (1972)
- 63) .- Labuza T.P. "Kinetic history effect on lipid oxidation of  
methyl linoleate in a model system"  
J.Food Sci 1985 50 (1) 145-7
- 64) .- Labuza T.P. "Stability of intermediate moisture foods"  
J. of Food Science vol 37 (1972)
- 65) .- Lawrence J. Machlin N.Y. M. Dekker 1980  
"Vitamin E: a comprehensive treatise"
- 66) .- Lewis Sr Richard J " Food additives Handbook"  
van Nostrand Reinhold New York 1989
- 67) .- Linsay R ,C. 1976 "Other desirable constituents of food" Ch  
10 In "Principles of Food Science, Part 1 Food Chemistry". OR  
Fennema (ed) p 465 Marcel Dekker inc New York N.Y.
- 68) .- Luckado B.M. and E:P: Sherwin 1972 "Tertiary  
butylhydroquinone as antioxidant for sunflower seed oil"  
JACCS 49:95

- 69).- Lumiere A. Lumiere and Seyewetz  
Bull Soc. Chim. Paris (3) 33 444 "Sur l' antyoxidation des  
solutions de sulfite de sodium et sur les antioxydants"
- 70).- Lundberg, Autoxidation and antioxidants vol II  
Wiley Interscience New York 1966  
J.R. Chipault, The Hormel Institute,  
University of Minnesota, Austin, Minnesota.
- 71).- Mattil H.A. Oil and Soap 22 1 (1945)
- 72).- Moreau C y C. Dufraise Chem. Rev 3113 (1926) Catalysis and  
autoxidation. Antioxidation and pro-oxygenic activity.
- 73).- Newton RC and D:P.Grettie Bri Pat 399 639 Oct. 12, 1933  
"Stabilizing fats and oils" Chemical Abstracts. 28 1883  
(1934)
- 74).- Olcott H.S. & Mattil H.A. "Antioxidants and the  
autoxidation of fats" VI JAOCS 58: 1627-1630 (1936)
- 75).- Penketh "The oxidation potentials of phenolic and amino  
antioxidants" J.appl.Chem 7, September 1957.
- 76).- Porter W.L. 1980 recent Trends in Food applications of  
antioxidants Ch 19 En Autoxidation in Food and Biological  
Systems M.G. Simic and M. Karel (eds) p 295 Plenum Press  
New York, N.Y.
- 77).- Ragnasson J.O. 1977 "Accelerated Shelf life testing of  
antioxidants in dehydrated and intermediate moisture systems"  
Ph.D. Thesis University of Minnesota
- 78).- "Reduce N-nitrosamines formation in Bacon "  
Food Engineering vol 58 p 5-7
- 79).- Rethwill Craig E. "Factors wich influence lipid oxidation in  
meat and meat products". Thesis (M.S.) U. de Minnesota 1979.
- 80).- Riemenshneider R.W. y Turer Us Pat 2, 333,815-816 (Aug  
28, 1945) "Antioxidant compounds" Chemical Abstracts 39,5517  
(1945).
- 81).- Rosenwald, R.H. and J.A. Chencick US Pat 2,310,710  
(feb 9, 19) - "Inhibiting the oxidative deterioration of  
olefinic gasolines".

- 82).- Rubel T. "Vitamin E Manufacture" Chemical Process Review No.39 Noyes Development Corp. Park Rig 1969
- 83).- Ruiz Gutierrez V. "Aspectos Toxicológicos y nutricionales de los ácidos grasos alterados por los tratamientos industriales" Grasas y Aceites Vol.38 Fasc 5 1987.
- 84).- Sabalitschka T. and e. Bohm Us pat 2,255,191 (Sept 9 ,1941) "Stabilizing High molecular fatty acids, animal and vegetable fats and oils and fish oils "Chem abstracts 36,289 (1942) .
- 85).- Salah E.O. Mahgoub & Bertram J.F. Hudson "Inhibitors of the pro-oxidant activity of copper by primary antioxidants in lard" Food Chemistry 16 (1985) pags 97-101
- 86).- Scott Gerald "Atmospheric oxidation and antioxidants" Elsevier Publishing Co. 1965
- 87).- "Serum Vitamin E and Risk of cancer in Finland" Clinical Nutrition. Nutrition Review vol 46 no.10/October 1988
- 88).- Sherwin E.R. "Oxidation and antioxidants in fat and oil processing" JAACS (1978) 55 (11): 809
- 89).- Smith L. I. J. Spillane and M.Kolthoff "The chemistry of vitamin E XXXV. The behavior of tocopherols of the dropping mercury electrode" JAACS 64:447
- 90).- Smith L. I.J.Spillane "The chemistry of vitamin E XXXV. The behavior of tocopherols of the dropping mercury electrode" JAACS 64:447
- 91).- Smith Robert "The Sequestration of Metals " London Capman Hall LTD 1959
- 92).- Snapyan G.G. Minasyan S.M. 1989 "antioxidants for stabilization of the color of frozen fruit" Doki Vses Akad S. Kh Nauk V.I Lenina 1989 (4) 20-2 Chem Abstracts 22 389 w
- 93).- Stanley Z Dziedzic & Bertram "Phenolic acids and related compounds as antioxidants for edible oils" Food Chemistry 14(1984) 45-51
- 94).- Stevens D.R. and W.A Grase US pat 2,202,887 (june 4, 1940) Chemical Abstracts 34,7102 (1940) .

- 95) .- Stillson G.H. US pat 2,428,745 (oct 7,1947)  
Chemical Abstracts 42,354 (1948).
- 96) .- Stuckey B.N. 1972 "Antioxidants as food Stabilizers"  
2nd ed T.E., Furia The chemical Ruber Co. Cleveland Ohio.
- 97) .- Syvaioja E.L. & Salmien K. "Tocopherols and tocotrienols in  
Finnish Foods: Fish and fish products" JAOCS vol 62 no. 8  
August 1985.
- 98) .- Takahashi Mareyuki "Oxidation of lipids VIV Inhibition of  
methyllinoleate by fatty esters of L-ascorbic acid"  
Bull Chem. Soc. japan 1986 59 (10) 3179-80
- 99) .- Taylor R.J. "Food Additives" John Wiley & sons 1980
- 100) .- Timms R.E "Physical properties of oils and mixtures of oils"  
JAOCS vol 62 no. 2 (february 1985)
- 101) .- Tsujimoto M.J. Coll. Eng. Imp. Univ. Tokio 4,181 (1908)  
Chemical Abstracts.3 1223 (1909).
- 102) .- Valle Vega Pedro "Toxicología de los alimentos" 1986. Centro  
Panamericano de Zoología Humana y Salud. Organización  
Panamericana de Salud. Organización Mundial de la Salud.
- 103) .- Weiss "Food oils and their uses" The Avi Publishing Co. Inc  
1970
- 104) .- Winter H. Griffith M.D. "Complete guide: to vitamins, minerals  
and supplements" Fisher books 1988
- 105) .- Witting L.A. "Vitamin E as a Food additive " JAOCS 52:64
- 106) .- Yamaoka Masakazu, tanaka "Antioxidative activity of  
tocotrienols" Yukagaku 1985 34(2) 120-2 (Eng)
- 107) .- Yoon S. H. & Kim S. K. "Comparative study of physical methods  
for lipid oxidation measurement in oils" JAOCS vol 62 no.10  
October 1985.