

Mecanismos de Oxidación de Lípidos en Emulsiones Alimentarias y Empleo de Antioxidantes de Origen Vegetal para su Control

Consuelo Flores-Jiménez, Josefina Pérez-Vargas y Hugo Minor-Pérez



Resumen

Los lípidos en alimentos se encuentran propensos a la oxidación, condición que da lugar a olores indeseables y formación de compuestos tóxicos, como los radicales libres. Los alimentos que se someten a un mal procesamiento o almacenaje, son los que se encuentran afectados mayoritariamente. La adición de un antioxidante puede atrapar los radicales libres y reducir el proceso de oxidación. El uso de compuestos naturales como antioxidantes es muy antiguo y la popularidad de condimentar para la conservación de la carne, pescado, queso y otros alimentos ricos en grasa, puede deberse, en parte, al reconocimiento del efecto regulador de la rancidez de estos tratamientos. Los antioxidantes naturales se encuentran en casi todas las plantas, en microorganismos, hongos e incluso en los tejidos de animales.

La mayoría de los antioxidantes naturales son compuestos fenólicos y los grupos importantes de antioxidantes son: tocoferoles, flavonoides y ácidos fenólicos. En este artículo se hará una revisión teórica de algunos aspectos de los mecanismos bioquímicos de la oxidación de lípidos y su control con el empleo de antioxidantes de origen vegetal. En particular se mencionarán aspectos relacionados con el control de la oxidación de los lípidos en sistemas de emulsiones alimentarias.

Abstrac

Lipids in food are exposed to oxidation processes, which results in undesirable odors and toxic compounds such as free radicals. Those that undergo a bad processing or storage are those that are affected mainly. The addition of an antioxidant can trap free radicals and reduce the oxidation process. Natural compounds as antioxidants have been used for many years. The popularity of seasoning for the preservation of meat, fish, cheese and other high-fat foods may be due, in part, to the recognition of the regulating effect of rancidity. Natural antioxidants are found in almost all plants, microorganisms, fungi and even animal tissues.

Most natural antioxidants are phenolic compounds and most important groups of antioxidants are tocopherols, flavonoids and phenolic acids substances. In this paper we will make a theoretical review of some aspects of the biochemical mechanisms of lipid oxidation and its control with the use of plant antioxidants. Particular mention will be made of aspects related to the control of lipid oxidation in food emulsion systems.

Introducción

La oxidación lipídica en los sistemas alimentarios es uno de los aspectos más importantes que afectan a la calidad de los alimentos, la nutrición, la seguridad, el color y la aceptación de los mismos por parte de los consumidores. El control de la oxidación de los lípidos sigue siendo un desafío constante debido a que la mayoría de los alimentos de este tipo, constituyen una de las matrices más complejas. Los lípidos se incorporan principalmente en sistemas de emulsiones,



y las reacciones químicas ocurren en varias interfaces a través de la matriz del alimento (Nguyen *et al.*, 2013). Otro aspecto de interés es la incorporación de lípidos saludables en los sistemas alimentarios para proporcionar los nutrientes necesarios en la dieta humana. Este aspecto se ha convertido en un tema popular en la industria alimentaria (Hu *et al.*, 2017).

Los antioxidantes utilizados en alimentos, previenen el desarrollo de la rancidez o la aparición de otros compuestos de deterioro, debido a la oxidación. Son capaces de neutralizar la acción oxidante de los radicales libres, sin perder su estabilidad electroquímica (Rodríguez-Lichtenheldt, 2014). Algunos estudios mencionan que los alimentos procesados contienen menor concentración de antioxidantes que los frescos y crudos, debido a que durante el proceso de preparación se expone al alimento a agentes como el oxígeno (Gibson, 2000). De acuerdo al modo de acción, los antioxidantes se clasifican como bloqueadores de radicales libres y quelantes de iones metálicos (Yanishlieva-Maslarova, 2001).

Los antioxidantes pueden obtenerse de diferente origen, e.g. existe una gran cantidad de antioxidantes en alimentos vegetales. Un alimento que ha sido poco estudiado con respecto a la actividad antioxidante, es el xoconostle. La fruta Xoconostle Cuaresmeño se caracteriza por un color rojo-rosado ligero y succulento (Morales, 2014). Se ha identificado que la pulpa de esta fruta contiene ácidos fenólicos: ácido cafeico y ácido vanilínico y flavonoides: catequina y quercetina (Guzmán-Maldonado, 2010).

La cáscara del xoconostle tiene un aporte importante de antioxidantes. Sin embargo, generalmente se desecha y sólo se emplea para consumo humano la pulpa del fruto. Guzmán y Maldonado (2010) mencionan que el contenido en fenoles simples (como catequina o epicatequina), así como los ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido vinílico o ácido-4-hidroxybenzoico) en la cáscara tienen una concentración alrededor de 5 veces mayor en comparación con la piel o la pulpa del fruto. Además, algunos antioxidantes de naturaleza fenólica pueden tener actividad antimicrobiana sobre bacterias gram (+) y gram (-). Hall, (2001) reporta actividad bactericida de compuestos fenólicos contra *Escherichia coli* y en general sobre microorganismos coliformes psicrótrofos.

Los tocoferoles actúan como radicales libres e inhiben la peroxidación de lípidos. Estos compuestos pueden proteger contra los procesos degenerativos, como el cáncer y las enfermedades cardiovasculares (Morales, 2014). En general los polifenoles son moléculas con posibles efectos beneficiosos sobre la salud humana, incluida la regulación de la proliferación y la muerte celular (Kontogianni, 2014).

Otro producto que se produce en elevadas cantidades en México, es el aguacate. El aguacate criollo (*Persea americana*) es un producto de alto consumo, producción y exportación en México. Los extractos acuosos basados en hojas de aguacate, además de su alto contenido en aceite esencial,



poseen flavonoides. Asimismo, se ha estudiado la actividad antioxidante de los flavonoides y se ha tratado de relacionar esta actividad con su estructura (Chávez-Álvarez, 2011).

En la actualidad existe una gran diversidad de alimentos con diferentes características estructurales en los cuales pueden emplearse los antioxidantes. Un ejemplo, son las emulsiones, utilizadas como materia prima para el diseño de alimentos. Las emulsiones convencionales son aceite-agua; en este tipo de emulsiones se puede estudiar la oxidación de los lípidos. Las emulsiones de aceite en agua convencionales se hacen a menudo homogeneizando el aceite y una solución de un emulsionante soluble en agua (Bingcan *et al.*, 2013).

1. CONTROL DE OXIDACIÓN DE LÍPIDOS CON ANTIOXIDANTES

Existen diversos mecanismos de control de la oxidación de los lípidos. Algunos de los grupos funcionales para equilibrar los procesos oxidativos son: vitaminas (especialmente tocoferoles, ácido ascórbico y carotenoides) o polifenoles como los flavonoides. Los flavonoides son un término con el que se identifica a los compuestos polifenólicos (Gómez-Caravaca *et al.*, 2014).

Su potencial antioxidante depende del número y posición de los grupos hidroxilos, además de su conjugación. Su actividad antioxidante óptima está en relación de grupos hidroxilos (-OH) en posiciones 3' y 4' del anillo B, grupo de hidroxilos libres en posición 3 del anillo C, posición 5 del anillo A junto con grupo carbonilo posición 4, los cuales son donadores de electrones como se muestra en la Figura 1 (Siracusa y Giuseppe, 2014).

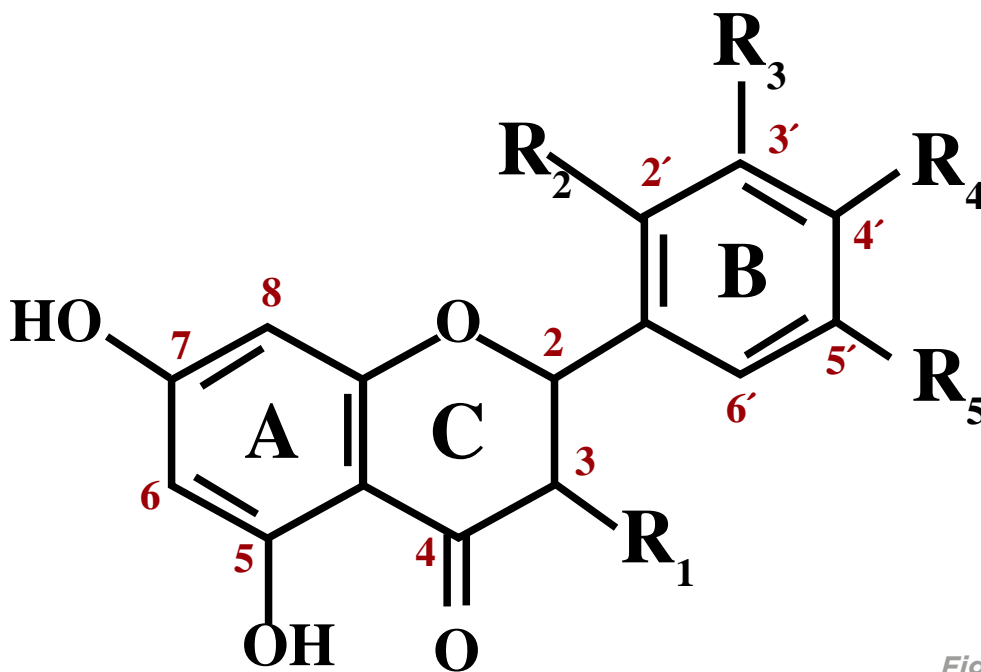


Figura 1

Estructura básica de los flavonoides.

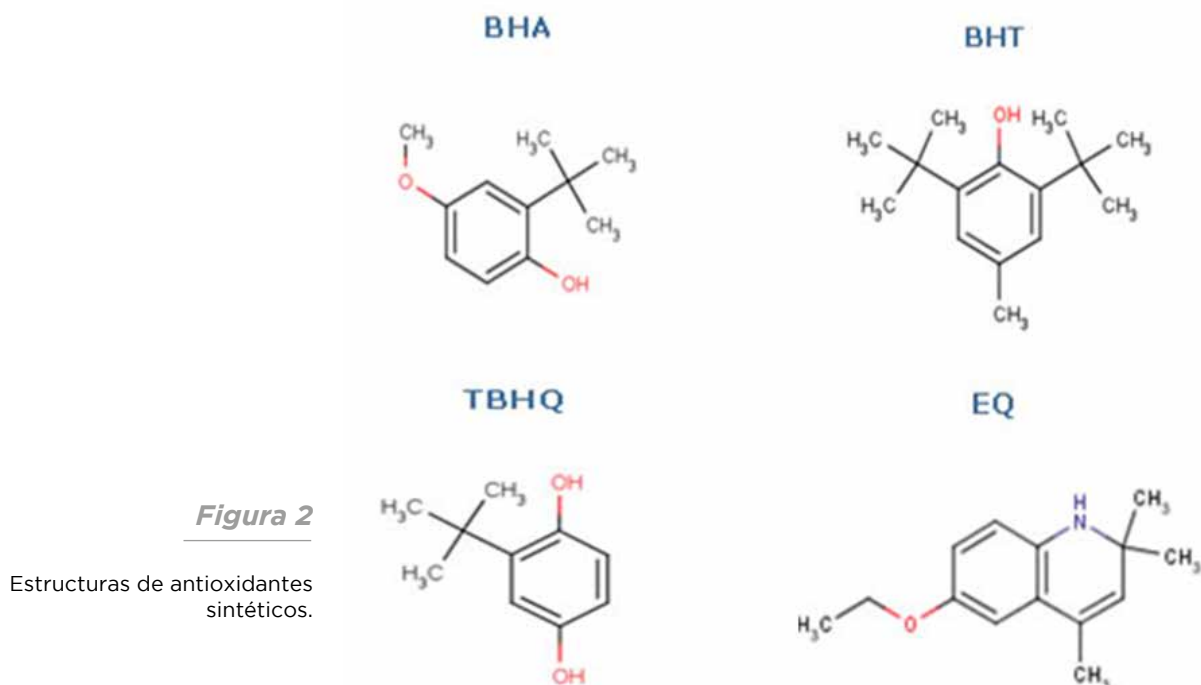
1.1 Antioxidantes

1.1.1 Tipos de antioxidantes

Para prevenir o retardar el deterioro oxidativo de los alimentos, los antioxidantes han sido ampliamente utilizados como aditivos en grasas y aceites, y en la elaboración de alimentos (Yanishlieva-Maslarova, 2001). Los fenoles compuestos con un grupo -OH unido a un carbono de un anillo aromático son antioxidantes eficientes (Fessenden, 1983).

1.1.2 Antioxidantes sintéticos

Algunos de los antioxidantes sintéticos más utilizados son compuestos fenólicos como el terbutilhidroxianisol (BHA), el terbutilhidroxitolueno (BHT), la terbutilhidroquinona (TBHQ) y el propilgalato (PG). La Figura 2, muestra sus estructuras moleculares. El BHA y el BHT son lipofílicos y se usan ampliamente en emulsiones de aceite en agua.



Algunos estudios sugieren que los antioxidantes sintéticos son tóxicos; los productos naturales en general son más saludables y más seguros. Alrededor de 1980 antioxidantes naturales han aparecido como una alternativa a los antioxidantes sintéticos (Yanishlieva-Maslarova, 2001).

1.1.3 Antioxidantes naturales

El uso empírico de compuestos naturales como antioxidantes es muy antiguo. La popularidad de condimentar para la conservación de la carne, pescado, queso y otros alimentos ricos en grasa, puede deberse, en parte, al reconocimiento del efecto retardador de la rancidez de estos tratamientos. Los antioxidantes naturales se encuentran en casi todas las plantas, en microorganismos, hongos e incluso en los tejidos de animales.

La mayoría de los antioxidantes naturales son compuestos fenólicos. En la Tabla 1 se muestran algunos de los antioxidantes comunes empleados en alimentos.

TABLA 1.
ANTIOXIDANTES NATURALES.

ANTIOXIDANTES	ORIGEN	APLICACIÓN	REFERENCIA
Romero (Labiatae) ácido carnósico, carnosol, ácido rosmarínico, rosmanol; Clavo (Caryophyllaceae) Eugenol, galatos.	Clavo, romero y corteza de cassia.	Eficaz en las empanadas de cerdo cocidas. Inhibió la oxidación de los lípidos y estabilizó el color rojo (Mioglobina) durante el almacenamiento refrigerado.	Karakaya, 2011
Contenido de fenoles: Ácido p-cumárico, ácido ferúlico, rutina myricetina, ácido trans-cinámico, quercetina.	Extracto de polen de abeja liofilizado.	Antioxidante para prevenir oxidación de lípidos en salchichas refrigeradas.	Almeida, 2017
Flavonoides, ácido gálico, ácido ascórbico, taninos, alcaloides y saponinas.	Tallos y extractos de raíz de A. articulata.	Uso como conservador natural para productos alimenticios o cosméticos, en sistemas de tipo emulsión porque son capaces de eliminar radicales libres en un medio heterogéneo complejo.	Benhammou, 2013

1.1.4 Efectos antioxidantes

Los antioxidantes pueden inhibir o retrasar la oxidación de dos vías: por eliminación de radicales libres, en cuyo caso el compuesto se describe como un antioxidante primario, o por un mecanismo que no implica la eliminación directa de radicales libres, en cuyo caso el compuesto antioxidante es un derivado secundario.

Los antioxidantes primarios incluyen compuestos fenólicos tales como la vitamina E (alfa-tocoferol). Estos componentes se consumen durante el período de inducción. Los antioxidantes secundarios operan por una variedad de mecanismos incluyendo unión de iones metálicos. Normalmente, los antioxidantes secundarios sólo muestran actividad antioxidante cuando está presente un segundo componente menor. Esto puede verse en el caso de agentes secuestrantes, tales como el ácido cítrico, que son eficaces sólo en presencia de iones metálicos y agentes reductores, como el ácido ascórbico, que son efectivos en la presencia de tocoferoles u otros antioxidantes primarios (Gordon, 2001).

1.2 Mecanismo de autoxidación de lípidos

La autoxidación de los lípidos se desarrolla en tres etapas como se muestra en la Figura 3.

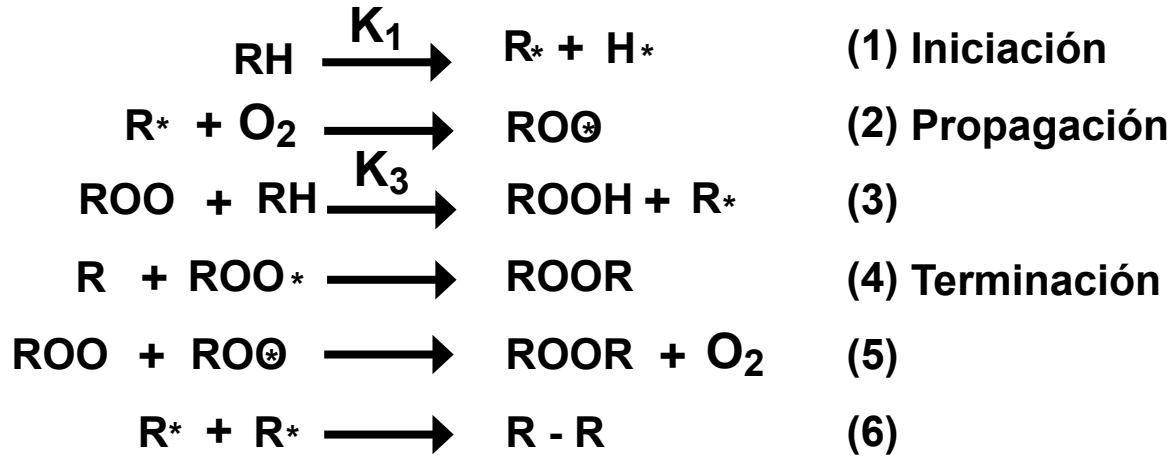


Figura 3

Etapas de la autoxidación.

A partir de lípidos se forman radicales libres, éstos reaccionan con oxígeno molecular en una repetición de la primera reacción de propagación. Posteriormente, el monohidroperóxido formado inicialmente, puede descomponerse para producir radicales libres tales como radicales alcoxi (RO*) e hidroxilo (HO*), que sirven como iniciadores para las reacciones anteriores.

Los antioxidantes que rompen la cadena de oxidación son considerablemente importantes para proteger los lípidos del deterioro. Estos antioxidantes inhiben o retardan la oxidación interfiriendo con la propagación de la cadena o la iniciación mediante la donación de átomos de hidrógeno a los radicales libres de lípidos (Yanishlieva-Maslarova, 2001).

2. Oxidación de lípidos en emulsiones

En la actualidad existe una gran necesidad en la industria alimentaria de desarrollar eficaces sistemas alimentarios para reducir la oxidación de lípidos. Muchos aditivos alimentarios sintéticos están aprobados y son seguros; funcionan como antioxidantes muy eficaces. Sin embargo, son percibidos por los consumidores como artificiales y potencialmente perjudiciales para su salud, mientras que los compuestos de origen natural son fácilmente aceptados. Aunque se utilizan ampliamente una serie de antioxidantes encontrados naturalmente, a menudo carecen de la especificidad y eficacia de sus homólogos sintéticos, especialmente en la aplicación de quelantes metálicos (Robbins y Schroeder, 2013).

2.1 Factores que afectan a la oxidación de lípidos

Si se produce a través de vías enzimáticas o no enzimáticas, la oxidación de los lípidos en los alimentos acuáticos se ve afectada por numerosas causas. Los principales factores que determinan la tasa y el grado de deterioro oxidativo en los productos alimenticios acuáticos incluyen el sustrato lipídico, la presencia de oxígeno, los prooxidantes y los inhibidores, así como la temperatura de almacenamiento, entre otros aspectos (Bao y Ohshima, 2013).

2.2 Emulsiones

La mayoría de los lípidos en los alimentos existen en forma de dispersiones, por ejemplo lípidos dispersos en agua (aceite en agua) o agua dispersa en lípidos (agua-en-aceite). Las emulsiones convencionales consisten en pequeñas gotitas esféricas con una fase inmisible incrustada en la otra fase, y con diámetros de gotita de la fase dispersada que oscilan desde menos de 100 nm a más de 100 Qm. Las emulsiones se pueden dividir en tres regiones: la fase continua, la región interfacial y el interior de las gotitas. La estabilidad física de las emulsiones depende en gran medida de la composición de estas tres fases. Las emulsiones son termodinámicamente sistemas inestables que requieren estabilizadores, como emulsionantes o modificadores de textura, para evitar la separación gravitacional, floculación, coalescencia y la maduración (Bingcan et al., 2013).

2.2.1 Factores que afectan a la oxidación de lípidos en la interfase

Se han utilizado emulsiones o micelas de aceites en agua como modelos de fases múltiples en la oxidación de lípidos. Las moléculas en el sistema de emulsión son distribuidas según su polaridad y la actividad superficial entre las diferentes fases, que incluyen la fase oleosa, la fase acuosa y la región interfacial (Hu *et al.*, 2017).



La oxidación de lípidos en tales sistemas es un fenómeno en el que la naturaleza de la interfase tiene gran influencia. La estructura acuosa de la interfase en una emulsión es básicamente la misma que la de las micelas. La oxidación de lípidos generalmente desde la interfase al interior de la gotita de aceite en emulsiones de aceite en agua, es un factor importante para predecir la estabilidad. Los principales factores que afectan a la oxidación de lípidos en una emulsión, son en general en la interfase:

1. La afinidad (partición) de antioxidantes y/o prooxidantes a la interfase.
2. La susceptibilidad química, física y estereoquímica de los lípidos de la interfase a la oxidación.

El comportamiento de los antioxidantes y prooxidantes en la interfase está relacionado con su polaridad y carga eléctrica (Kazuo y Masashi, 2013). La estabilidad oxidativa de los lípidos en la interfase está influenciada por el tamaño y la concentración de las gotitas de la emulsión, el espesor y el grado de empaquetamiento de las moléculas de la interfase y la extensión de las interacciones gotita-gota. Además, se ha reportado que la clase de sustrato lipídico y el grado de insaturación afectan las características oxidativas en la interfase (Ye *et al.*, 2017).

Conclusión

Los lípidos en alimentos se encuentran propensos a la oxidación, que da lugar a olores indeseables y compuestos tóxicos como los radicales libres. Aquellos que se someten a un mal procesamiento o almacenaje, son los que se encuentran afectados mayoritariamente. La adición de un antioxidante puede atrapar los radicales libres y reducir el proceso de oxidación.

La mayoría de los antioxidantes naturales son compuestos fenólicos y los grupos importantes de antioxidantes son: tocoferoles, flavonoides y ácidos fenólicos. En las emulsiones alimentarias se pueden emplear antioxidantes presentes en alimentos de origen vegetal como la cáscara de xoconostle y la hoja de aguacate para el control de la oxidación de lípidos.

Referencias bibliográficas

- Almeida, J., Reis, A., Heldt, L., Pereira, D., Bianchin, M., y Moura, C. 2016. Lyophilized bee pollen extract: A natural antioxidant source to prevent lipidoxidation in refrigerated sausages. *LWT - Food Science and Technology*, 76: 299-305.
- Bao y Ohshima, H. 2013. Strategies to minimize oxidative deterioration in aquatic food products, chapter 11. In: A. Logan, Nienaber y Pan, *Lipid Oxidation: Challenges in food systems* (1st ed., pp. 345-375). United States of America, AOCS Press, Urbana IL.
- Benhammou, N., Ghambaza, N., Benabdelkader, S., Atik-Bekkara, F. y Kadifkova Panovska, T. 2013. Phytochemicals and antioxidant properties of extracts from the root and stems of *Anabasis articulata*. *International Food Research Journal*, 20(5): 2057-2063.
- Bingcan, McClements y Decker, C. 2013. Oxidation in different food matrices. Chapter 3. In: A. Logan, Nienaber, Pan, *Lipid Oxidation: Challenges in food systems* (1st ed., pp. 129-147). United States of América: AOCS Press, Urbana IL.
- Chávez-Álvarez, P. 2011. Evaluación antioxidante y antimicrobiana en extractos de residuos de aguacate. Maestría en ciencias en recursos naturales, Instituto Tecnológico de Sonora ITSON.
- Fessenden, R. 1983. *Química Orgánica* (3a. ed., pp. 243, 244). Belmont, California Iberoamérica.
- Gibson, G. y Williams, C. 2000. *Functional foods* (1st ed., pp. 29-40). Boca Ratón, Florida. CRC Press.
- Gómez-Caravaca, V., Segura-Carretero, Fernández-Gutiérrez y Caboni, A. 2014. Phenolic compounds and saponins in plants grown under different irrigation regimes. Chapter 3. In: R. Watson, *Polyphenols in plants: Isolation, purification and extract preparation* (1st ed., pp. 40-48). University of Arizona, Tucson, AZ, USA, Elsevier Inc.
- Gordon, D. 2001. The development of oxidative rancidity in foods. Chapter 2. In: J. Pokorny, Yanishlieva y Gordon, *Antioxidants in food* (1st ed., pp. 7-20). Boca Ratón, Boston. CRC Press.
- Guzmán-Maldonado, S., Morales-Montelongo, A., Mondragón-Jacobo, C., Herrera Hernández, G., Guevara-Lara, F., y Reynoso-Camacho, R. 2010. Physicochemical, Nutritional, and Functional Characterization of Fruits *Xoconostle* (*Opuntia matudae*) Pears from Central-México Region. *Journal Of Food Science*, 75(6): C485-C492.
- Hu, Y., Ting, Y., Hu, J., y Hsieh, S. 2017. Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. *Journal of Food And Drug Analysis*, 25(1): 16-26.
- Karakaya, M., Bayrak, E., y Ulusoy, K. 2011. Use of natural antioxidants in meat and meat products. *Journal of Food Science and Engineering*, 1:1-10.
- Kazuo y Masashi, M. 2013. Substrate and droplet size, chapter 4. In: A. Logan, Nienaber y Pan, *Lipid Oxidation: Challenges in food systems* (1st ed., pp. 155-170). United States of América: AOCS Press, Urbana, IL.
- Kontogianni, V. 2014. Novel techniques towards the identification of different classes of polyphenols. Chapter 8. In: R. Watson, *Polyphenols in plants: Isolation, purification and extract preparation* (1st ed., pp.159-189). University of Arizona, Tucson, AZ, USA: Elsevier Inc.
- Nguyen, Nagasaka y Ohshima, T. 2013. The natural antioxidant ergothioneine. Chapter 12. In: A. Logan, Nienaber y Pan, *Lipid Oxidation: Challenges in food systems* (1st ed., pp. 381 - 408). United States of America: AOCS Press, Urbana IL.
- Morales, P., Barros, L., Ramírez-Moreno, E., Santos-Buelga, C., y Ferreira, I. 2014. Exploring xoconostle by-products as sources of bioactive compounds. *Food Research International*, 65: 437-444.
- Robbins y Schroeder, K. (2013). Using natural plant extracts to delay lipid oxidation in food, chapter 14. In: A. Logan, Nienaber y Pan, *Lipid Oxidation: Challenges in food systems* (1st ed., pp. 439-476). United States of América: AOCS Press, Urbana IL.
- Rodríguez-Lichtenheldt y Castro Luna, J. 2014. Estructura química y actividad antioxidante in vitro del aceite esencial de *Eryngium foetidum* L. *Siuca* culantro. Maestría en Ciencia de los Alimentos. Facultad de farmacia y bioquímica, Unidad de Posgrado.
- Siracusa y Giuseppe, R. 2014. Plant polyphenol profiles as a tool for traceability and valuable support to biodiversity. Chapter 2. In: R. Watson, *Polyphenols in plants: Isolation, purification and extract preparation* (1st ed., pp. 21 - 33). University of Arizona, Tucson, AZ, USA: Elsevier Inc.
- Yanishlieva-Maslarova, N. 2001. Inhibiting oxidation. Chapter 3. In: J. Pokorny, Yanishlieva, Gordon, *Antioxidants in food* (1st ed., pp. 3-49). Boca Ratón, Boston. CRC Press.
- Ye, F., Miao, M., Jiang, B., Hamaker, B., Jin, Z., y Zhang, T. 2017. Characterizations of oil-in-water emulsion stabilized by different hydrophobic corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 166, 195-201.