

PARDEAMIENTO EN ALIMENTOS

- I. Pardeamiento químico (reacción de Maillard)
- II. Caramelización de azúcares
- III. Oxidación del ácido ascórbico
- IV. Pardeamiento enzimático

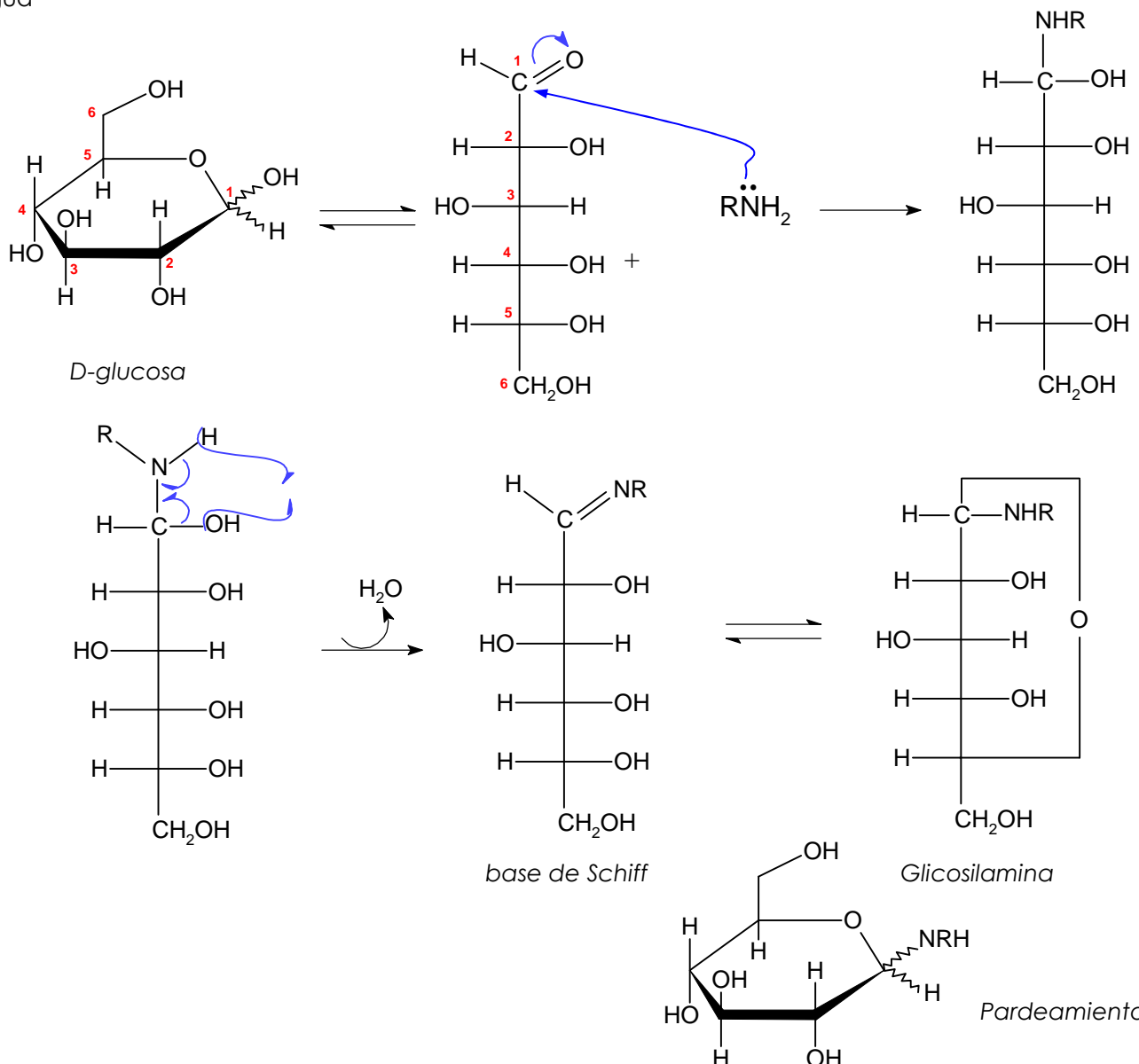


PARDEAMIENTO QUÍMICO

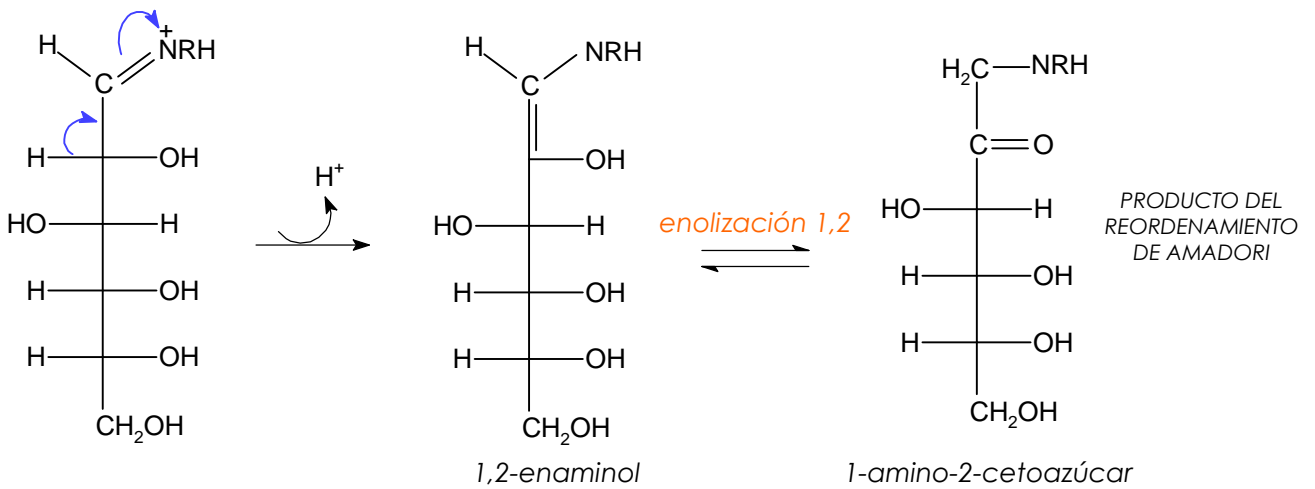
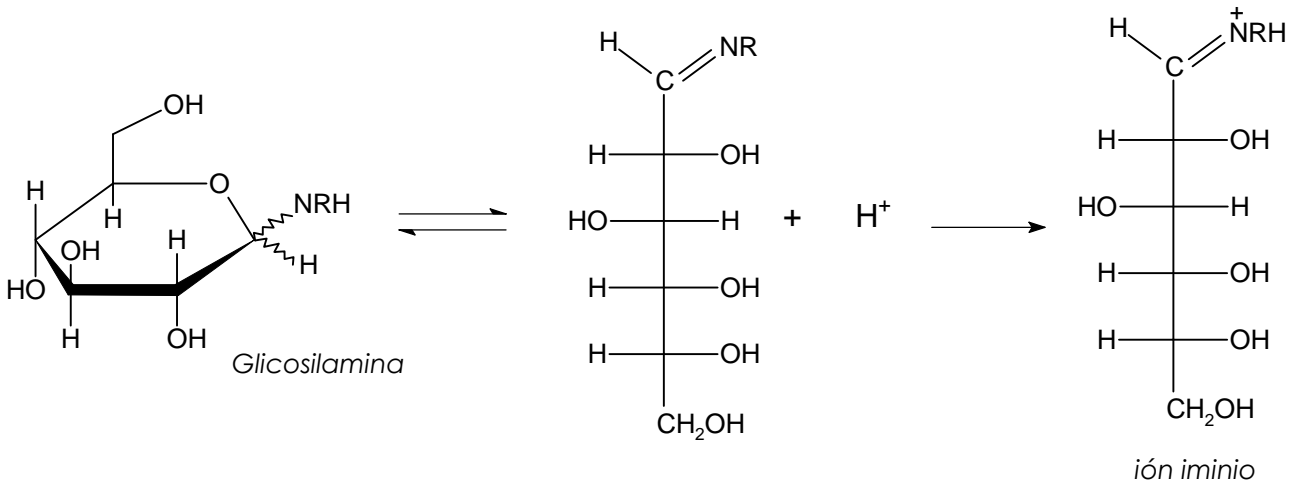
- Durante:
 - Etapas de elaboración (calentamiento, secado, concentrado)
 - Almacenamiento
- Formación de pigmentos pardos a negros → cambio de propiedades organolépticas (color, flavor)
- Algunos casos son deseables (dulce de leche, pan)
- Pérdidas del valor nutricional (e.g. lisina en leche y cereales)
- Producción de sustancias tóxicas y mutagénicas

REACCIÓN DE MAILLARD → compuestos con grupos $-NH_2$, azúcares reductores y agua

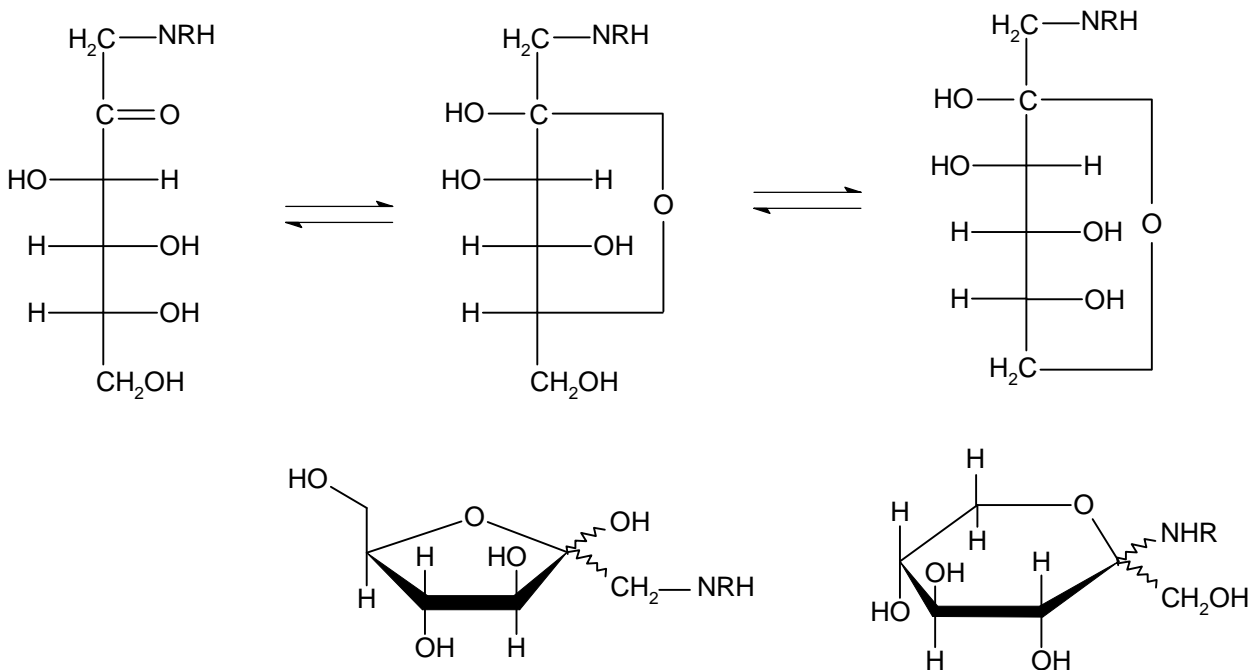
1) FORMACIÓN DE GLICOSILAMINA → reversible, cat. por ácidos, favorecida con bajas conc. de agua



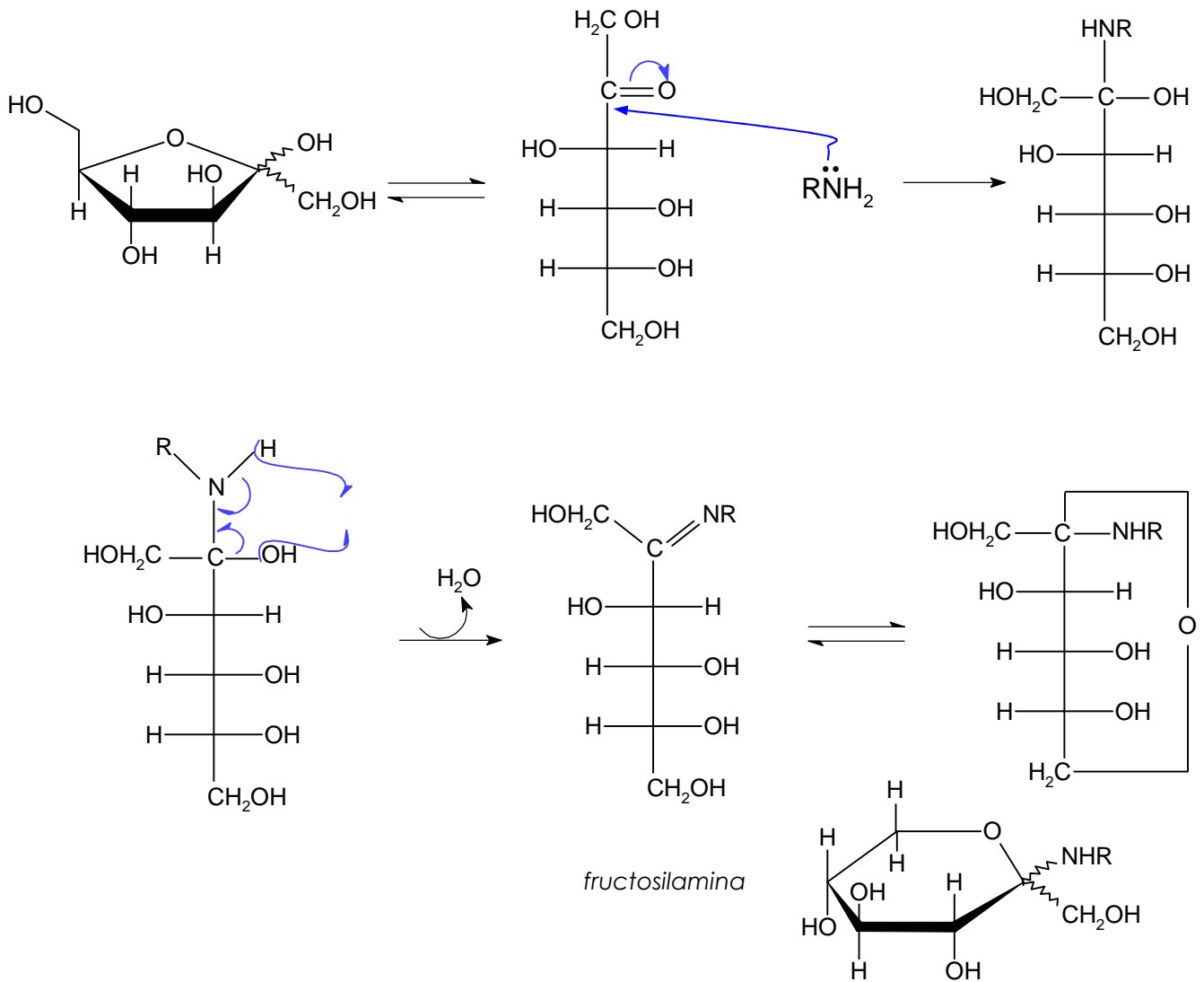
2) REORDENAMIENTO DE AMADORI



Tautomerizaci3n favorecida por la formaci3n de estructuras c3clicas:

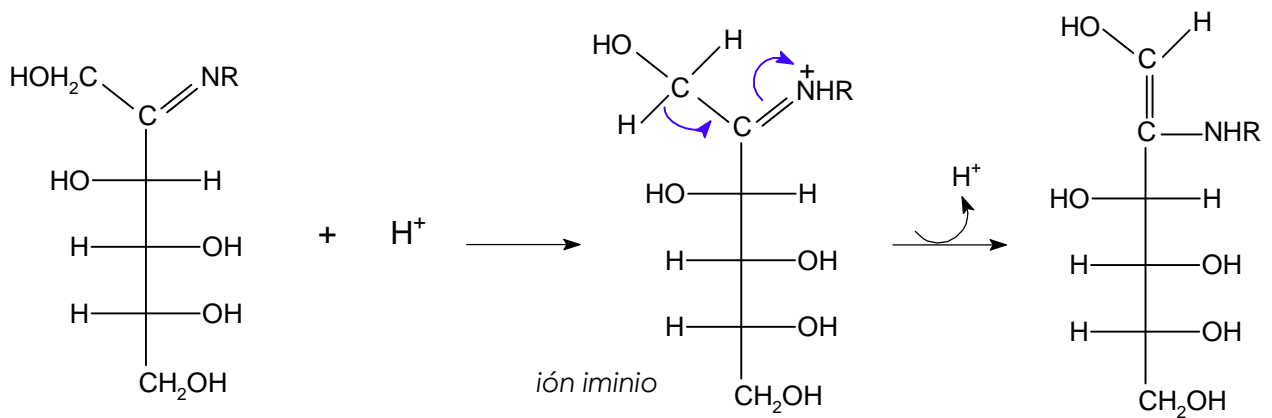


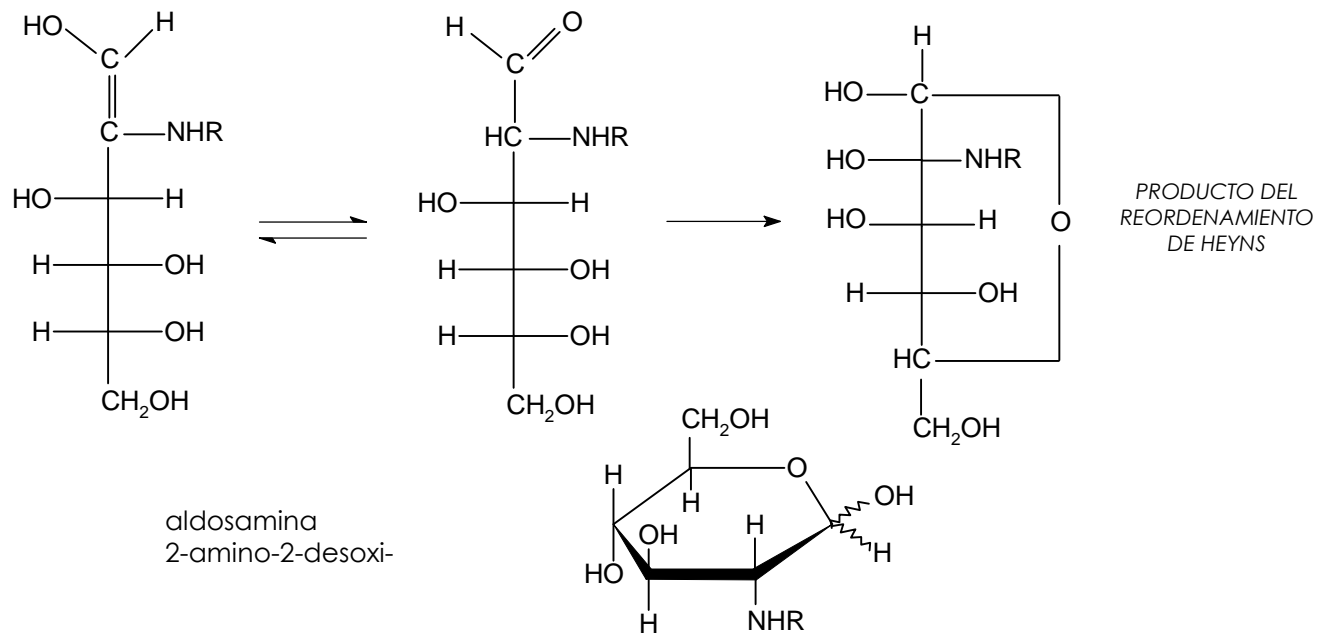
Análogamente, partiendo de D-fructosa:



r. de Amadori: aldoxilamina \rightarrow cetosamina

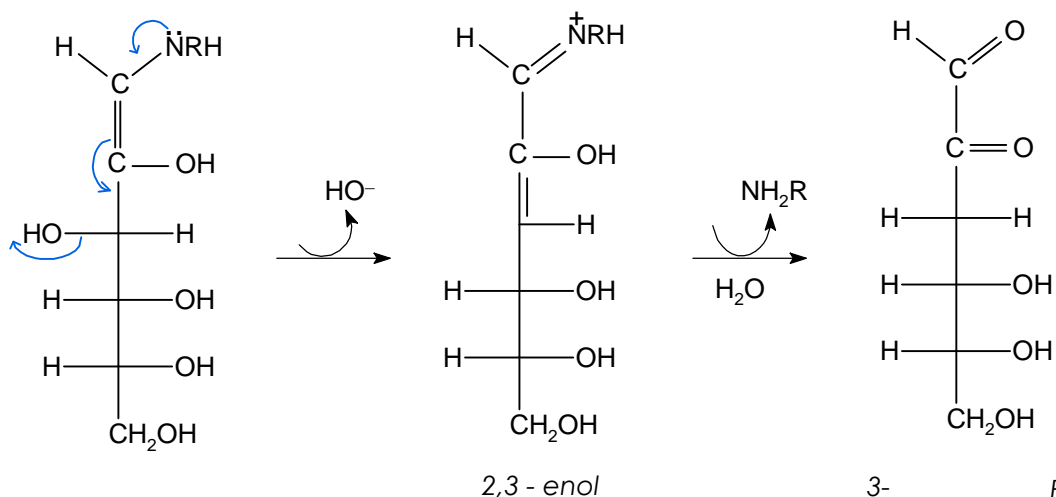
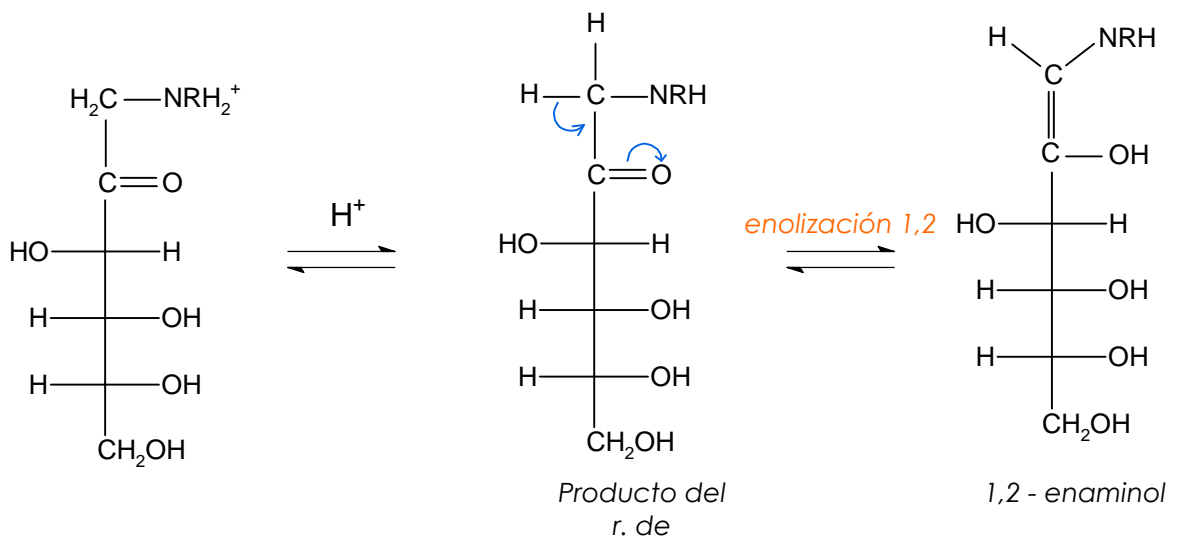
r. de Heyns: cetosilamina \rightarrow aldosamina



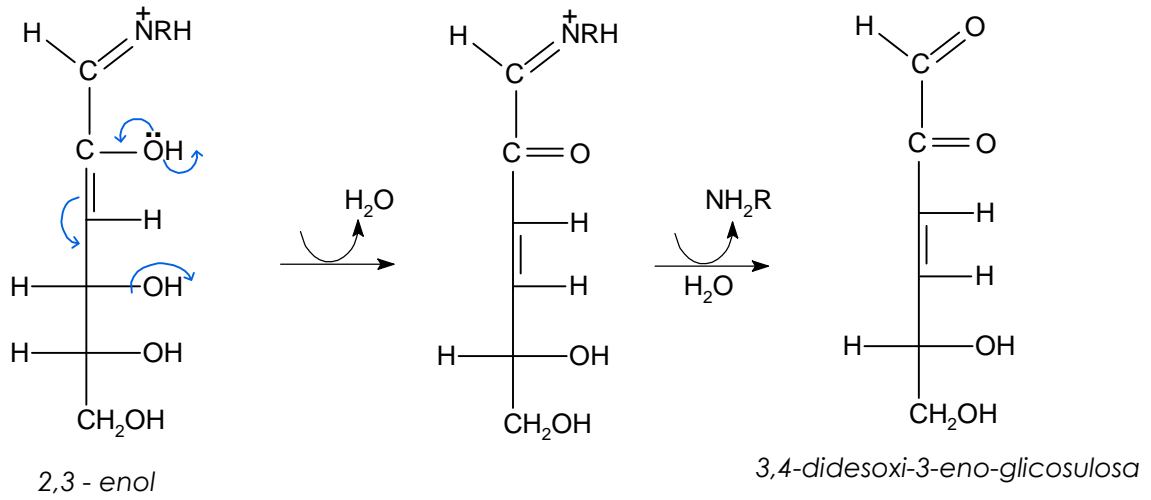


3) DEGRADACIÓN DEL PRODUCTO DEL REORDENAMIENTO DE AMADORI (o Heyns)

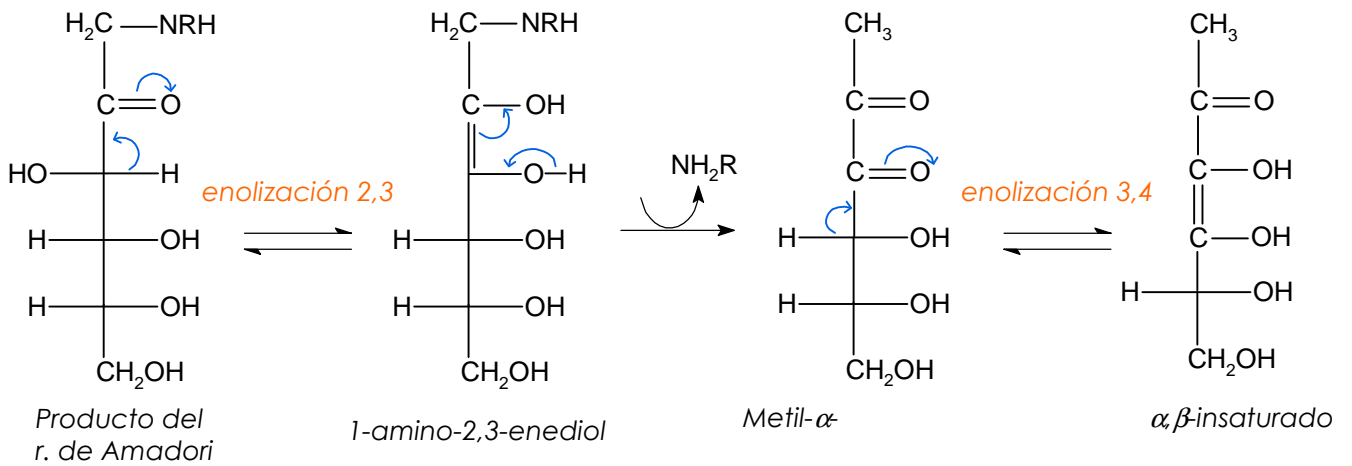
3.a. Mecanismo a través de un intermediario 3-deoxiosona



Alternativamente:

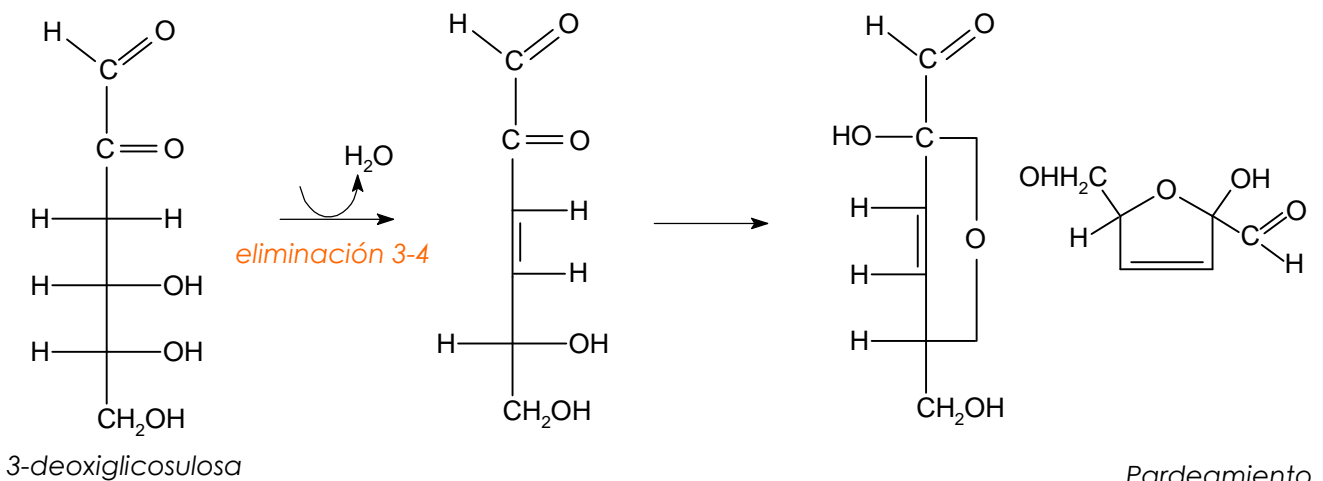


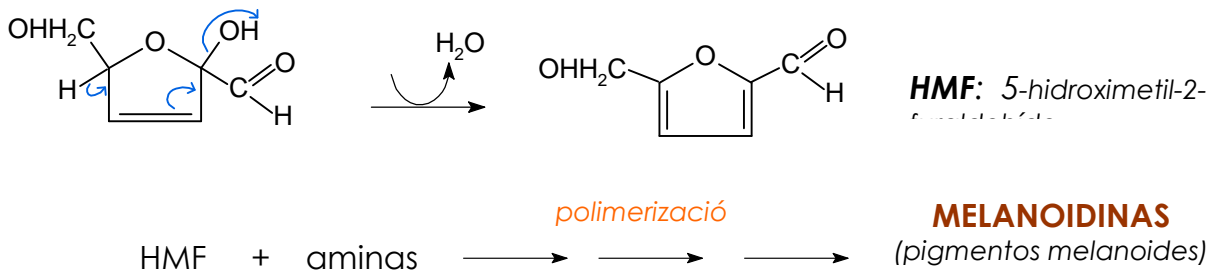
3.b. Mecanismo a través de un intermediario metil- α -dicarbonilo



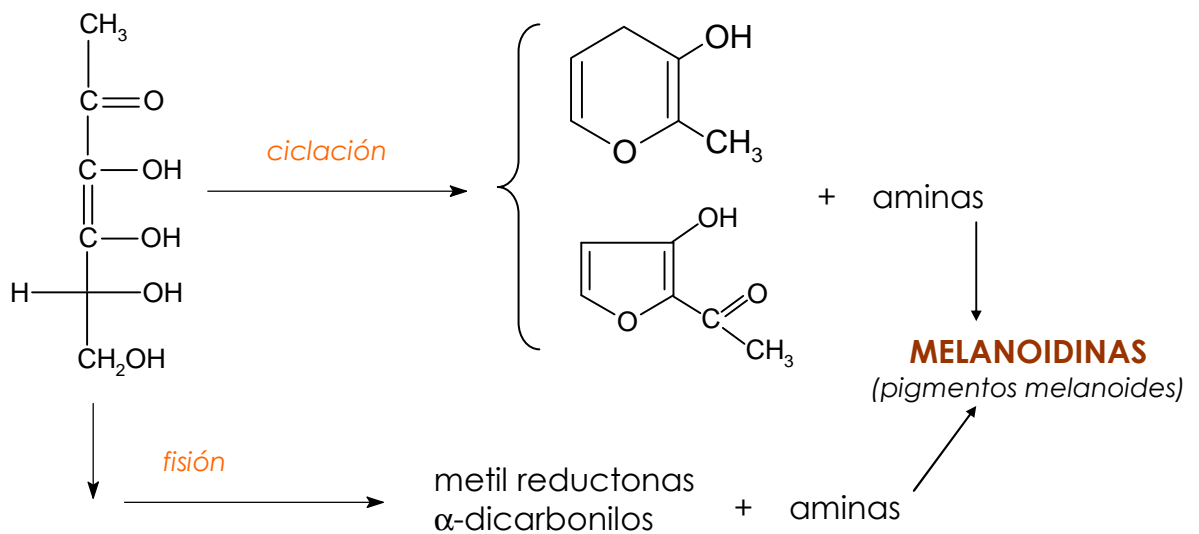
4) REACCIONES DE FORMACIÓN DE PRODUCTOS COLOREADOS

4.a. Partiendo de la 3-deoxiosona





4.b. Partiendo del compuesto α,β -insaturado



Monitoreo de la reacción de Maillard

- 420, 490 nm \rightarrow color amarillo o marrón
- Separación de productos por cromatografía
- Evolución de CO_2
- Análisis UV e IR

Algunas características de las distintas etapas

Inicialmente:

solución incolora (no absorbe en el UV)
poder reductor en aumento

Durante el desarrollo:

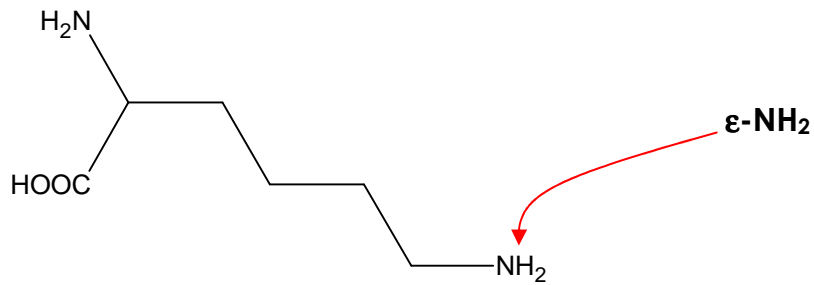
aparición de color amarillo
aumento en absorción UV cercano
deshidratación a HMF
ruptura de cadenas
formación de compuestos α -dicarbonílicos
formación incipiente de pigmentos

Etapa final:

aparición de color marrón oscuro (melanoidinas coloidales)
aroma a caramelo
evolución de CO_2

Efectos indeseables y deseables

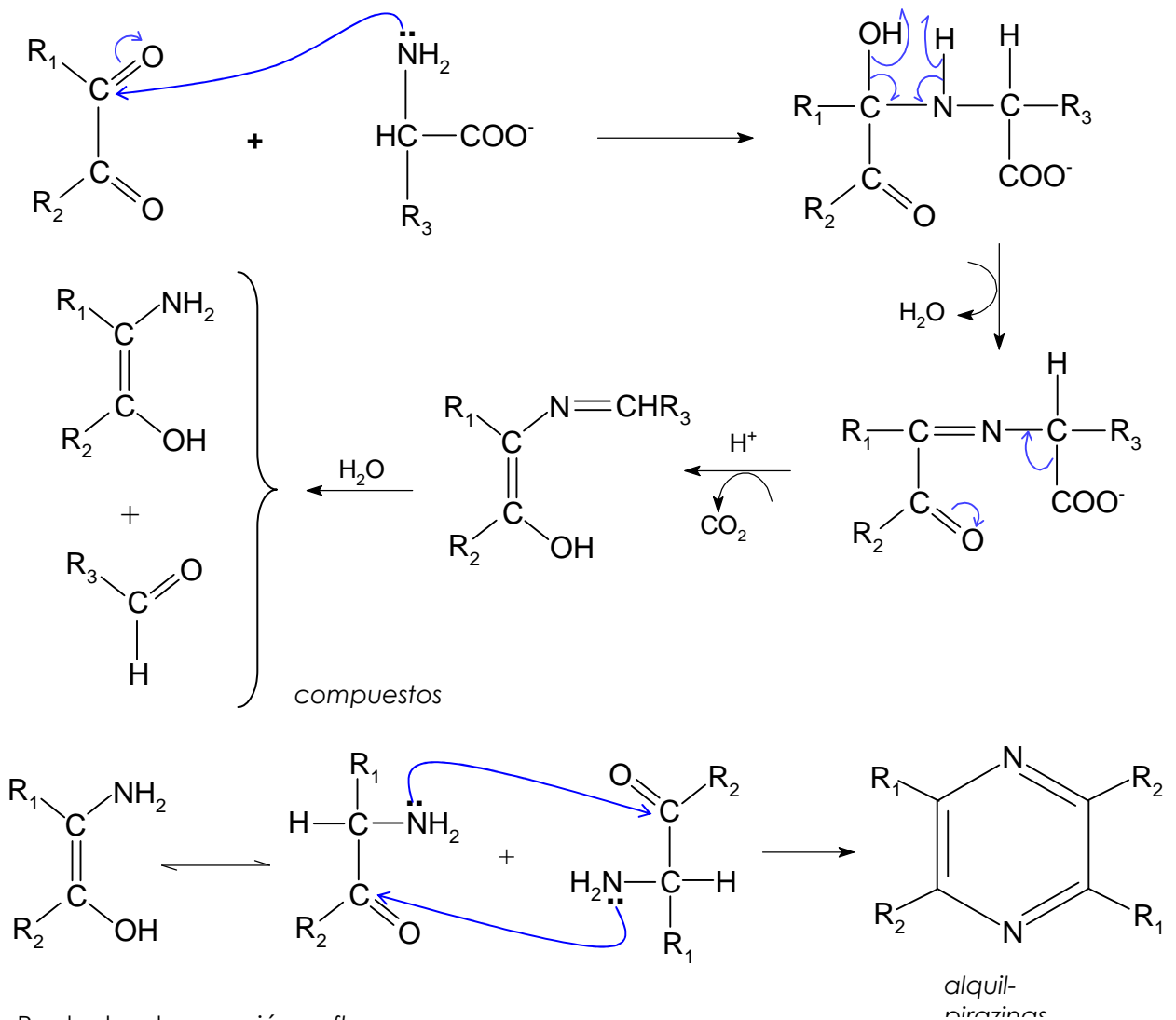
Pérdida nutricional (aa, proteínas) → especialmente lisina



También L-arginina y L-histidina (aa básicos) → N del grupo amino lateral relativamente básico
Ausencia de pardeamiento no implica que no exista pérdida de valor nutricional

DEGRADACIÓN DE STRECKER

- Pérdida de aa sin pardeamiento
- Intervienen compuestos α-dicarbonílicos (Maillard) y grupos α-NH₂ de aa → base de Schiff



- Productos de reacción → *flavor*
- Pérdida de lisina → ocurre aún bajo condiciones suaves

Maillard y Strecker → deseables para obtener colores y *flavors* característicos (influyen T, pH, humedad, iones metálicos, estructura del azúcar)

pH

- < 6 → grupos amino protonados (se previene la formación de glicosilamina) → no hay reacción
- entre 7,8 y 9,2 → rango óptimo

[H₂O]

- 0,55 < a_w < 0,75 → rango óptimo
- si [H⁺] es cte. → velocidad de pardeamiento es mayor bajo condiciones anhidras (al aumentar [H₂O] disminuye la velocidad de la reacción)
- Cuando HR es 0 o 100 no ocurre pardeamiento (máxima velocidad con HR medias)

Iones metálicos

- Cu, Fe (III > II) → aceleran pardeamiento
- Na⁺ → no afecta
- Afectarían reacciones de óxido reducción involucradas en formación de pigmentos

Tipo de azúcar

- xilosa > arabinosa > hexosas (gal, man, glu, fru) > disacáridos (maltosa, lactosa, sacarosa)
- grado de formación de pigmentos proporcional a [azúcar] en forma de cadena abierta

Prevención del pardeamiento Maillard

Eliminación de sustratos

Glu → ácido glucónico (glucosa oxidasa) o fermentación

Refrigeración

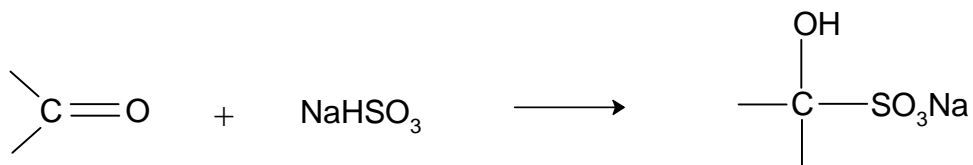
Altas E_a → bajas temperaturas inhiben Maillard
Evitar calentamientos energicos

Disminución del pH

Disminución del contenido de humedad a niveles muy bajos (o en alimentos líquidos, dilución)

Uso de agentes reductores

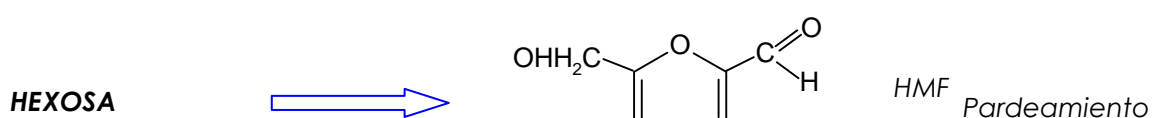
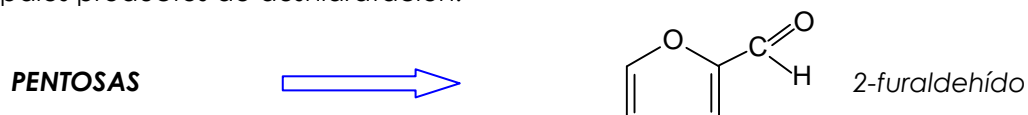
SO₂, HSO₃⁻ → reaccionan con compuestos carbonílicos o con bases de Schiff (no efectivos en etapas finales)



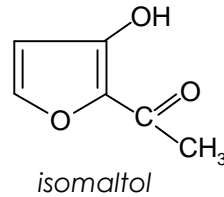
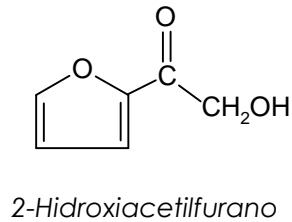
DESHIDRATACIÓN Y DEGRADACIÓN TÉRMICA DE CARBOHIDRATOS

- Reacciones catalizadas por ácidos o bases → *flavors* y coloraciones marrones característicos
- Importantes a T > 100 °C

Principales productos de deshidratación:



Otros productos:



Fragmentación de productos de deshidratación → generan compuestos que pueden conferir *flavor*:

- ácidos levulínico, fórmico, láctico, pirúvico, acético, etc.
- acetoína
- diacetilo, etc.

Pigmentos marrones → reacciones de polimerización de HMF y precursores (productos de altos PM)

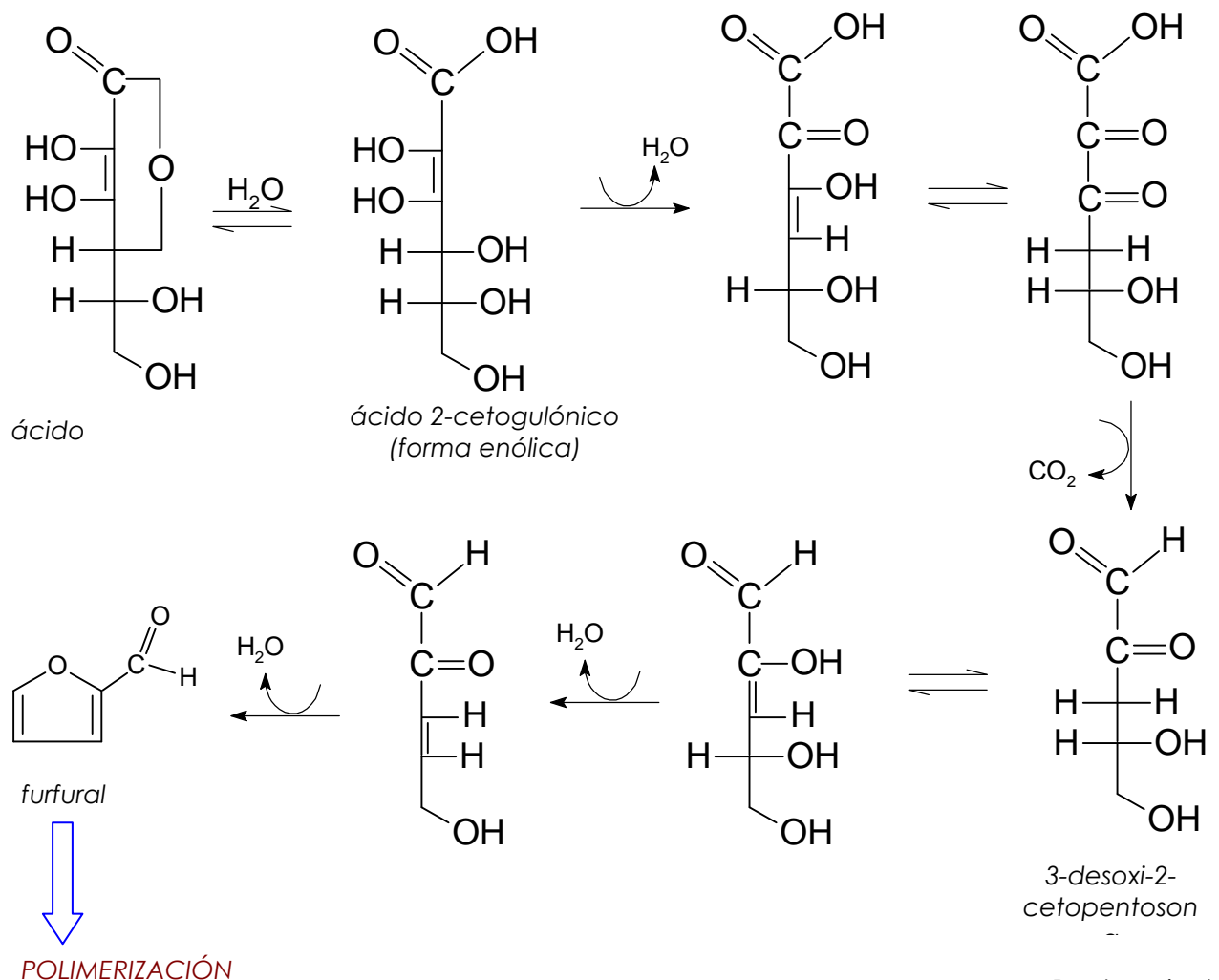
Colorante caramelo comercial → a partir de reacciones tipo Maillard.

Aroma característico: → acroleína (propenal), piruvaldehído (2-oxopropanal), glioxal (etanodial) y compuestos cíclicos

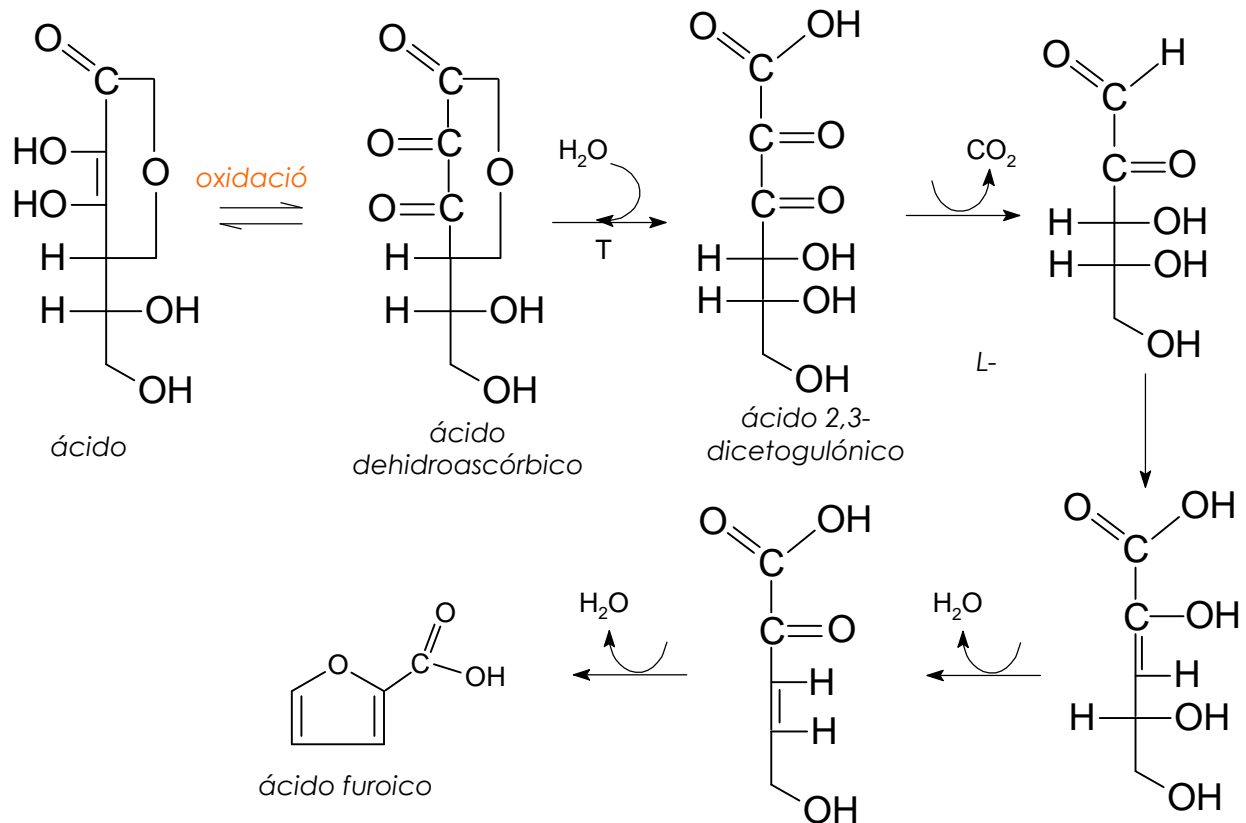
DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO ASCÓRBICO

- En ausencia o presencia de O₂
- Pardeamiento en jugos de frutas cítricas (concentrados de limón y pomelo)
- Influyen: T, sales, azúcares, pH, pO₂, enzimas, oxidantes y reductores, luz

DEGRADACIÓN ANAEROBIA (pH = 2,2. T = 38 ó 100 °C)



DEGRADACIÓN AEROBIA (pH = 4,0; T = 100 °C)



- Oxidación reversible (ácido ascórbico → dehidroascórbico) catalizada por luz, Cu²⁺ y Fe³⁺, pH>4 y presencia ácido ascórbico oxidasa
- Reducción del ácido 2,3-dicetogulónico (reductona) conduce a degradación anaerobia
- Evolución de CO₂ → hinchamiento de envases (jugos concentrados ricos en vitamina C)



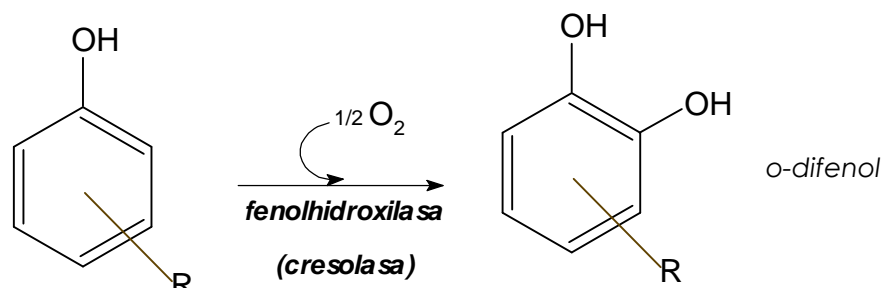
PARDEAMIENTO ENZIMÁTICO (u oxidativo)

- ◆ Importante en alimentos vegetales
- ◆ Degradación de compuestos fenólicos por acción enzimática
- ◆ Sustratos y enzimas compartimentalizados en tejidos intactos
- ◆ Procesos (rebanado, cortado, maceración, triturado, etc) → pardeamiento
- ◆ Interviene O₂ atmosférico

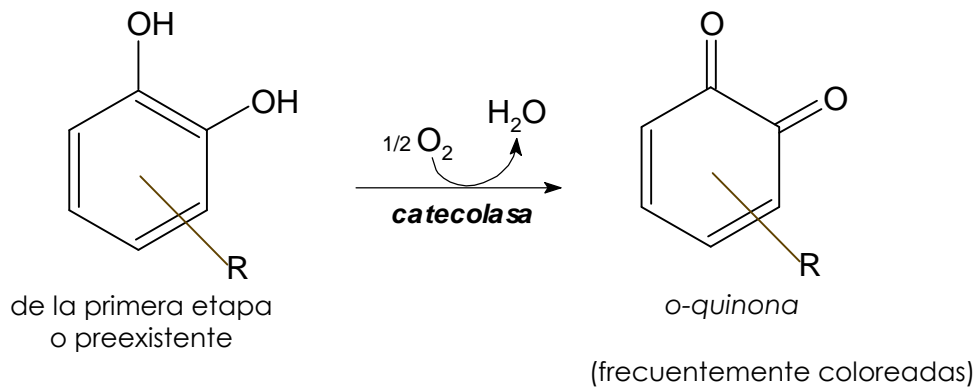


- ◆ Interviene polifenoloxidasas (PFO), polifenolasa o fenolasa (oxidoreductasa) → metaloenzimas con Cu como grupo prostético → complejos de isoenzimas con dos actividades diferentes

Primera etapa



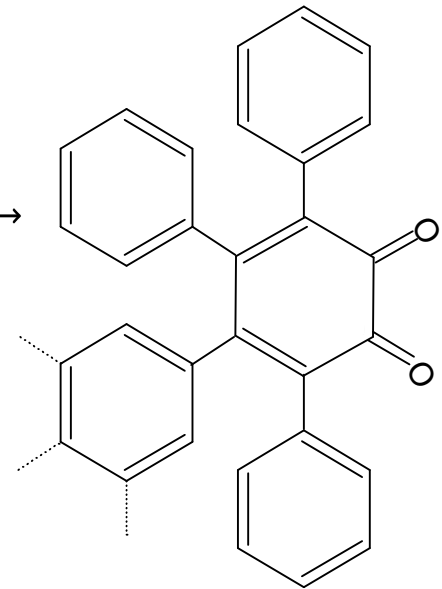
Segunda etapa



Etapas posteriores → polimerización (melaninas coloreadas: pardo o negro con colores intermedios: rosa, rojo, azulado, etc.). No intervienen enzimas

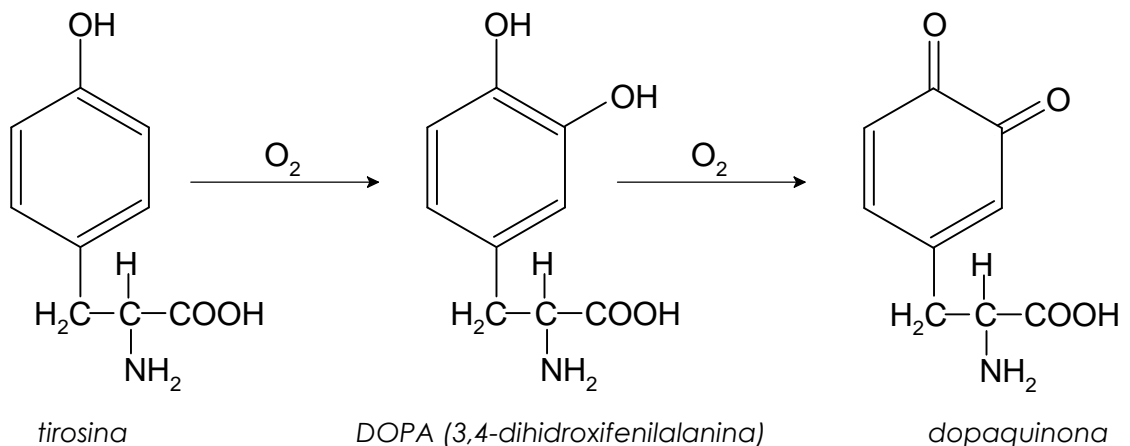
Quinonas + H₂O → Trihidroxibencenos

Trihidroxibencenos + Quinonas $\xrightarrow{\text{O}_2}$ **Hidroquinonas** -----
condensación oxidativa



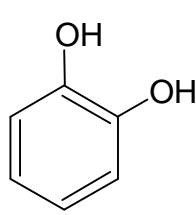
- ◆ Quinonas pueden reaccionar con grupos -SH y -NH₂ de proteínas, aa y aminas
- ◆ Sustratos naturales: mono, di o polifenoles → reactividad depende de estructura (*m*-difenoles baja reactividad)

Ejemplo: **tirosina** (abundante en alimentos, ej. papa)

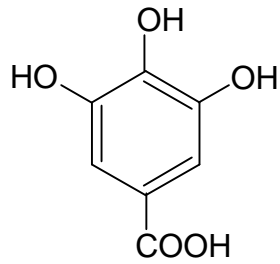


- 3,4-dihidroxifeniletilamina → bananas

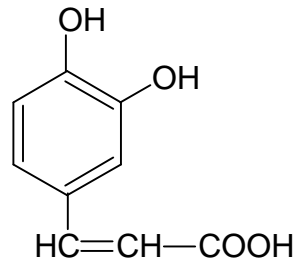
- Ácidos de anillo aromático (gálico, clorogénico, derivados de los ácidos cinámico y cumárico)
- Flavonoides (antocianinas, flavonoles, flavononas)
- Taninos



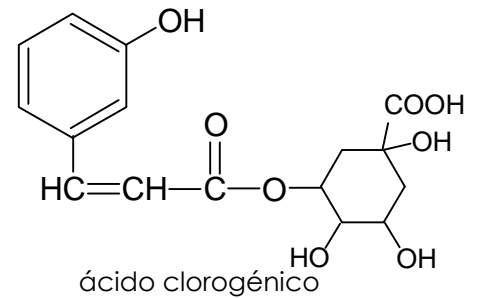
Catecol



ácido gálico



ácido cafeico



ácido clorogénico

- Frutas y hortalizas susceptibles → contienen PFO y sustratos abundantes (papa, batata, champignon, pera, manzana, banana, frutilla, higo, etc.)
- Poco susceptibles → no presentan PFO y pocos sustratos fenólicos o tienen enzimas pero no sustratos (ananá, melón, cítricos, algunas variedades de durazno)

PREVENCIÓN DEL PARDEAMIENTO ENZIMÁTICO

Frutas y hortalizas frescas

Selección de variedades pobres en sustratos fenólicos
Evitar contusiones y daños del tejido
Evitar congelamiento y deshidratación

Derivados procesados

- **Inactivación de las PFO por:**
Calor → precalentamiento, escaldado con vapor, pasteurización, esterilización
Disminución del pH (pH óptimo de PFO entre 5 y 7)
Secuestro de Cu II
- **Limitar [O₂]**
Inmersión después de pelado y corte en agua salina o solución de sacarosa o glucosa
Eliminación de O₂ de tejidos (vacío o nitrogenación)
- **Revertir el proceso de pardeamiento**
Adición de sustancias reductoras (quinonas → fenoles). SO₂, KHSO₃

Ácido cítrico (jugos de frutas y frutas en conserva) 0,5-1% en peso → acidulante y secuestrante
Ácido ascórbico → acidulante, secuestrante y reductor