

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA**

**EVALUACIÓN DE ANTIOXIDANTES BUTILHIDROXITOLUENO (BHT)
Y BUTILHIDROXIANSOL (BHA) MEDIANTE CROMATOGRFIA DE
GASES EN ALIMENTOS CROCANTES ELABORADOS A BASE DE
HARINA DE MAÍZ DISTRIBUIDOS EN GUATEMALA**

Informe de Tesis

Presentado por

Julio Gerardo Chinchilla Vattorazzi

Para optar al título de

Químico Farmacéutico

Guatemala, septiembre de 1997.

06
T(1791)
C.4

**JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

DECANO	LIC. JORGE RODOLFO PÉREZ FOLGAR
SECRETARIO	LIC. OSCAR FEDERICO NAVE HERRERA
VOCAL I	LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA GALVEZ
VOCAL II	LIC. GERARDO LEONEL ARROYO CATALAN
VOCAL IV	BR. ANA MARÍA RODAS CARDONA
VOCAL V	BR. HAYRO OSWALDO GRACIA GRACIA

ACTO QUE DEDICO POR :

Su comprensión y ayuda

Ana María, Julio Humberto
Cesar y Ana Lucía

Su compañerismo

Ivy, Rafael, Mauricio, Rocio,
Ana Beatriz, Sergio, Ricardo,
Ingrid, Rosa María, Licda.
Smirna, Lic. Lopez, Leonel,
Mynor.

Su amistad

Erika

AGRADECIMIENTO

Al Licenciado Francisco Estuardo Serrano Vives por su asesoría en la presente tesis y por su gran amistad, al departamento de Farmacia Industrial. Por su colaboración al Licenciado Roberto Benavides y a la Unidad de Análisis Instrumental. A Quirsa por proporcionarme los estándares para realizar la parte experimental de la presente.

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. ANTECEDENTES	4
4. JUSTIFICACIÓN	18
5. OBJETIVOS	19
6. HIPÓTESIS	20
7. MATERIALES Y MÉTODOS	21
8. RESULTADOS	24
9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
10. CONCLUSIONES	30
11. RECOMENDACIONES	31
12. REFERENCIAS	32
13. ANEXOS	34

1. RESUMEN

Si se considera el alto consumo de los productos crocantes derivados de maíz en Guatemala y que en el país se evita el enranciamiento de las grasas con antioxidantes fenólicos como el BHA y BHT, se realizó este estudio para determinar los niveles de éstos, para establecer si cumplían con la norma de la Food and Drug Administration -FDA-.

El análisis se llevó a cabo mediante una técnica de extracción con metanol, posterior disminución de volumen en la muestra por medio del uso de rotavapor, y análisis del concentrado mediante cromatografía de gases.

Los datos expresados en mg/kg de grasa fueron los siguientes: Para BHA una media de 0.592 y una desviación media de 0.779 de donde se estableció que el 87.18% de los datos se encuentran en los intervalos de 0.00 a 1.55. Para el BHT la media fue de 0.143 y la desviación de 0.154 datos que abarcan el 71.79% de las muestras entre los intervalos de 0.00 a 0.31. Para la sumatoria de BHA y BHT la media fue de 0.782 y la desviación media de 1.193 donde fueron encontradas el 97.44% de las muestras, entre los intervalos de 0.00 a 2.03. En todos los casos ninguna muestra sobrepasó los límites establecidos por la FDA que son de 200 mg/kg de grasa.

Se concluyó que los productos crocantes derivados de maíz, cumplen con las normas de antioxidantes establecidas por la FDA, pero las cantidades utilizadas en este tipo de productos los hacen susceptibles a un fácil enranciamiento.

2. INTRODUCCIÓN

Las frituras son, en la actualidad, el proceso en el que se consume mayor cantidad de aceites comestibles. Estos son susceptibles a la oxidación, por lo que es necesaria la presencia de antioxidantes, los cuales evitarán, en algún grado, la pérdida de características organolépticas, nutricionales e higiénicas. (1) (2)

El fenómeno de la oxidación conduce al enranciamiento, el cual representa pérdidas económicas y del alimento en sí. (2)

Es por este motivo que se añaden antioxidantes sintéticos o naturales a los aceites o grasas y los alimentos, con el fin de prevenir la formación de olores y sabores no deseables y desagradables. (3)

Los antioxidantes sintéticos, como los fenólicos Butilhidroxianisol-BHA- y Butilhidroxitolueno -BHT-, presentan varios inconvenientes para la industria alimenticia. A elevadas temperaturas son volátiles y se descomponen con facilidad, por lo que no son satisfactorios en la elaboración de alimentos crocantes. (3)

Desde el punto de vista de la salud se comprobó la presencia de un efecto tóxico durante la ingestión de estos antioxidantes. Según un artículo publicado en 1986 por la revista *Grasas y Aceites*, el uso de antioxidantes fenólicos como aditivos alimentarios fue autorizado, pero en cantidades limitadas; mientras que, recientemente en 1993, se restringió su uso en varios países, pues se demostró que BHT y BHA producen un aumento en el peso del hígado. Además, el BHT provoca hiperplasia en las células epiteliales en el estómago del mono y daños en otros órganos, por lo que este antioxidante se eliminó de la lista de aditivos alimentarios considerados como seguros por la Food and Drug Administration -FDA- (1) (3)

El objetivo de esta investigación es evaluar el contenido de BHA y BHT en los alimentos crocantes derivados de maíz mediante la unión de dos técnicas, la de extracción con metanol y la cromatografía de gases. (1) (4)

La comparación de los resultados obtenidos con un control, conteniendo las concentraciones establecidas por la FDA, demuestra si los productos derivados del maíz, distribuidos en Guatemala, cumplen o no con los parámetros establecidos, y al mismo tiempo establecer una norma acerca de la concentración de estos antioxidantes, ya que este tipo de productos no se encuentran normados por la Comisión Guatemalteca de Normas -COGUANOR-(5)

3. ANTECEDENTES

Durante la elaboración de alimentos crocantes a nivel industrial se utilizan aceites o grasas que son parte esencial del proceso. Sin embargo, debido a la presencia de estas grasas es indispensable agregar aditivos que impidan su rancidez, por lo consiguiente, la pérdida del sabor original de los crocantes. (6)

Los aditivos utilizados en este proceso son llamados antioxidantes, por evitar la oxidación de las grasas. (2)

GRASAS

Son productos abundantes en la naturaleza y que en conjunto se denominan lípidos. Están formados por carbono, oxígeno e hidrógeno, contienen en algunos casos fósforo y nitrógeno. Se encuentran compuestos por ácidos grasos y glicerol; las grasas más comunes en los alimentos tienen de 16 a 18 átomos de carbono. (7)

Ácidos Grasos Saturados e Insaturados

Esta designación se refiere al número de dobles enlaces presentes en sus moléculas. Los ácidos grasos insaturados contienen 1 o más de un doble enlace, mientras que los ácidos grasos saturados no cuentan con ninguno. (7)

Esta diferencia en estructura determina que los lípidos sean líquidos o sólidos a temperatura ambiente. Los ácidos grasos insaturados son líquidos a temperatura ambiente y los saturados tienden a ser sólidos a la misma temperatura. (7)

La relación de ácidos grasos insaturados y saturados varía de un alimento a otro, afectando sus propiedades físicas. Un valor mayor a uno en la relación poliinsaturado/saturado indica que predominan los ácidos grasos poliinsaturados. Si es menor a uno indica que predominan los saturados. (7)

La anterior relación es importante para la salud, pues se recomienda que sea mayor a uno para reducir el riesgo de enfermedades cardiovasculares. (7)

Aceites o Grasas para freír

Con respecto al tipo de grasas o aceites utilizados en la industria elaboradora de alimentos crocantes se pueden mencionar los aceites vegetales hidrogenados que cuentan con un sabor similar a aquellos no hidrogenados y que son utilizados con

frecuencia en la cocina o para elaborar ensaladas, pero a diferencia de éstos, los aceites vegetales hidrogenados son muy estables a la rancidez. Entre otros, un ejemplo es la manteca vegetal hidrogenada también llamada grasa para trabajo pesado, que se ha hidrogenado para obtener productos firmes y brillantes a temperatura ambiente y con gran resistencia a los cambios oxidativos cuando se utiliza para freír. Sin embargo, por sus características es la más costosa. (7)

La manteca de cerdo en asociación con pequeñas cantidades de aceite vegetal hidrogenado, se le agregan antioxidantes para aumentar su estabilidad y en consecuencia su sabor, es utilizada en alimentos que se fríen. Por lo tanto, estos alimentos se sienten suaves al momento de comerlos debido a que la fusión de la manteca se logra a temperatura de la boca. (7)

La manteca hidrogenada es una modificación de la manteca de cerdo, empleada especialmente para freír cuando no se requiere cambiar con frecuencia la grasa de los recipientes donde se fríe el producto, pues es muy resistente a los cambios ocasionados por el proceso de oxidación. Con adición de antioxidantes resulta, en ocasiones, superior a la manteca vegetal hidrogenada. (7)

La mezcla de manteca animal hidrogenada y aceites vegetales, utilizada por algunas industrias de alimentos como sustituto de la manteca vegetal hidrogenada, proporciona muy buenos resultados por su alta hidrogenación, ya que posee una mayor resistencia a la oxidación. (7)

La manteca con base en aceites de coco es muy utilizada en la industria de productos crocantes. Es resistente a la oxidación, pero propicia la formación de ácido láurico y palmítico que le dan a los productos un desagradable sabor a jabón. (7)

Un estudio publicado en 1986 por el instituto de la Grasa y sus Derivados en España concluye que una elevada temperatura favorece la pérdida de butilhidroxianisol y butilhidroxitolueno de una manera importante en las grasas, inclusive estando inhibidas las reacciones oxidativas. Gran parte de los productos de alteración se encuentran en el aceite, sobre todo si se considera la tendencia a la dimerización de los antioxidantes y la posibilidad de reaccionar con las grasas para dar productos no volátiles. Es observada una eficacia nula del butilhidroxitolueno y butilhidroxianisol para disminuir por sí solos el nivel de alteración de la grasa utilizada a elevada temperatura. (1)

Los resultados de este estudio muestran que aproximadamente entre 2 y 5 horas de calentamiento se pierde la mitad del butilhidroxianisol y butilhidroxitolueno inicialmente presente en las grasas. (1)

El aumento de la temperatura favorece la evaporación y alteración de los antioxidantes, la humedad del alimento incrementa la evaporación del BHA y BHT debido al arrastre originado por el vapor de agua, el aumento de la relación superficie/volumen del aceite de fritura favorece las reacciones autooxidativas. Las características de la grasa inicial determinan una mayor alteración del antioxidante cuanto mayor sea su insaturación y menor su estabilidad. (1)

En contraposición con lo establecido anteriormente, se llevó a cabo un estudio de aceite de algodón en el proceso de calentamiento sin antioxidantes. (8)

Al ser calentado el aceite de algodón entre los 180 y 200 grados centígrados (temperatura de fritura) se producen 3 procesos de oxidación en presencia del aire que son : (A) formación de hidroperóxidos, (B) degradación de productos secundarios, entre los que se incluyen compuestos carbonílicos, epóxidos e hidróxidos de ácidos grasos (C) formación de polímeros que pueden formarse aún en ausencia de oxígeno. (8)

El análisis reveló que el índice de iodo al calentar el aceite por 2.5 horas aumentó, al igual que se incrementó es su índice de acidez y de peróxidos, valores que deben tomarse muy en cuenta en la selección de la grasas de fritura. (8)

La composición varió al calentarse el aceite mostrando una disminución del ácido linoléico y un incremento del oléico con respecto al tiempo, lo que resulta en una mayor oxidación del ácido linoléico. (8)

En un estudio publicado en 1990 se demostró la baja eficiencia del BHA en concentraciones de 0.01, 0.02 y 0.03% por volatilización y descomposición del mismo en el proceso, refutando las investigaciones realizadas por Mohan y Chapman en 1954, Dugan y Kraybill en 1956, Micha et. Al. En 1975, Lin et. al. en 1981, Augustin y Berry en 1983, Abd-el-Azim en 1985 y Warner et. al. en 1986. (9)

ADITIVO ALIMENTARIO

Los antioxidantes se consideran como aditivos alimentarios.

Aditivo Alimentario es cualquier sustancia que normalmente no se consume como alimento y no se usa como ingrediente característico del mismo, tenga o no valor nutritivo, y cuya adición intencional al alimento con un fin tecnológico en la fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o conservación resulta o es de prever que resulte en que él o sus derivados pasen a ser un componente de tales alimentos o afecten las características de éstos. El término no comprende los contaminantes ni las sustancias añadidas a los alimentos para mantener o mejorar las calidades nutricionales. (11)

Un aditivo Alimentario no se considera un ingrediente característico del alimento, no obstante son ingredientes dado que se agregan deliberadamente a los alimentos y deben ser inocuos durante el tiempo de consumo, en base a técnicas corrientes de evaluación toxicológica. (11)

En años recientes, surgen muchas controversias en el uso justificado de los aditivos alimentarios. Por esto el Comité de la Organización de la Salud Mundial - WHO- concluyó que el uso de aditivos se justifica cuando sirven a una o más de las siguientes funciones:

1. Mantener la calidad nutricional del alimento.
2. Preservar la calidad y estabilidad con una reducción en el deterioro del alimento.
3. Hacer el alimento más atractivo a el consumidor, de manera que no se decepcione del mismo.
4. Proveer ayuda esencial en el proceso de fabricación del alimento. (12)

Coadyuvante de Elaboración

Es cualquier sustancia o material, sin incluir aparatos o utensilios, y que no se consume como un ingrediente alimentario propio. Se emplean deliberadamente en la elaboración de materias primas, alimentos y sus ingredientes, para cumplir un determinado fin tecnológico mediante el tratamiento o la elaboración, y que puede dar lugar a la presencia no deliberada, pero inevitable, de residuos o derivados en el producto final. (11)

ANTIOXIDANTES

Los lípidos son susceptibles de reaccionar con el oxígeno transformándose en compuestos desagradables al paladar, fenómeno que se conoce con el nombre de **rancidez** y que representa pérdidas económicas, disminución en la calidad de los productos y deterioro de la salud humana, por lo cual surge la necesidad del uso de los antioxidantes. (6)

No se descarta la toxicidad que implican los productos de la oxidación de las grasas, en el plano de la seguridad alimentaria. (2)

La utilización de antioxidantes es antigua, como por ejemplo su uso para conservar carnes y pescados, pues estos alimentos se cortaban en tajadas y se impregnaban de compuestos fenólicos del ahumado. (2)

Posteriormente, se observó que pequeñas cantidades de algunos compuestos eran susceptibles de retrasar la oxidación de las grasas. Deschamps, Farmacéutico de Avallon, demostró el efecto antioxidante del benjuí, y de las yemas de álamo: Chevreuil evidenció la acción de la madera de roble: los hermanos Lumiere y Seyewetz descubrieron el papel antioxidante de la Hidroquinona y de los compuestos análogos: por último, Moureu y Dufraisse resumieron su trabajo en una memoria titulada "Catalyse et antioxydation: activité antioxygene et prooxygene", en 1926. (2)

El papel de los antioxidantes es controlar en parte el deterioro que puedan sufrir las grasas, prolongan así la vida útil de los alimentos. Con esto se previenen colores y sabores no deseables y la formación de otros compuestos que se originan en la oxidación de los lípidos. (6) (2)

Los antioxidantes son utilizados para proteger las grasas y los aceites, evitan sabores y olores rancios o la descomposición del producto durante su período de venta. Como se menciona, la oxidación de las grasas es acelerada por exposición a la luz, altas temperaturas y concentraciones de oxígeno. Son usados en aceites para cocina, papas fritas, cereales de desayuno, nueces y otros alimentos, inclusive se añaden a los empaques de algunos productos. (13)

Según un reportaje publicado en enero de 1990 por Jan Dekker International BV de Holanda, menciona que la prevención de la rancidez en alimentos que contienen grasas es más dificultosa que en las grasas solas debido a la superficie que ocupa la grasa en el alimento. (13)

La misma revista cita textualmente " De hecho es una desventaja tener tantos antioxidantes de donde elegir para utilizar por las diferentes solubilidades, estabilidad al calor y las diferentes actividades en las cuales se van a utilizar". (13)

Los primeros antioxidantes utilizados en los alimentos estadounidenses fueron la goma guaiac y la lecitina, no obstante estos compuestos tienen varias limitantes, como por ejemplo su bajo poder antioxidante y su relativa pobre estabilidad al calor. (13)

Los antioxidantes se utilizan con frecuencia en las grasas o aceites que serán usados para freír. Estos antioxidantes no producen una reversión de la oxidación de las grasas, no regeneran las grasas enranciadas. Por lo que es crucial añadirlos cuando las grasas o aceites están frescos. (13)

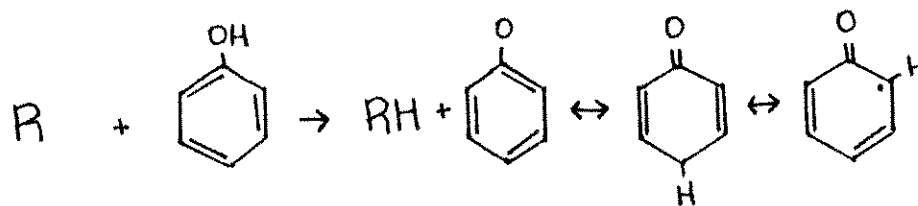
Existen en el mercado dos tipos de antioxidantes, los naturales y los sintéticos. Los naturales se subdividen en varios tipos por su estructura: antioxidantes naturales fenólicos, alcoholes y ácidos fenólicos, ácidos cinámicos, cumarinas, flavonoides, flavonas e isoflavonas, flavonoles, flavononas y el último descubrimiento, el rosmaridifenol. (3)

Los antioxidantes sintéticos más utilizados en la industria de alimentos son: Butilhidroxitolueno (BHT), Butilhidroxianisol (BHA), Tetrabutylhidroxiquinona (TBHQ), Propil galato (PG), Tocoferoles, Acido ascórbico. (13)

Todos son ampliamente utilizados debido a que el costo es más bajo que el de los antioxidantes naturales, y por su fácil adquisición. Al mismo tiempo son cuestionados y restringidos, muy especialmente el BHT y el BHA, debido al posible deterioro que pueden causar en la salud. (13)

MECANISMO DE ACCIÓN

Los antioxidantes inhiben la reacción de autooxidación a la manera de un **catalizador negativo**. Entre las moléculas dotadas de propiedades antioxidantes, se encuentran numerosos compuestos de estructura fenólica. Sherwin propuso un esquema muy simplificado del mecanismo de acción de estas moléculas: (2)



Radical libre de ácido graso + Fenol Acido Graso → Radical libre antioxidante (híbrido de resonancia estable)
 mecanismo de acción de un antioxidante fenólico a un radical de ácido graso (Sherwin 1976)

Según el esquema, las sustancias fenólicas funcionan como aceptores de radicales libres, esto facilita la formación de radicales libres estables y bloquea la oxidación en la fase de iniciación. Tal mecanismo demuestra que la acción de un antioxidante está, por lo tanto, limitada en el tiempo. Hay un deterioro de la molécula como consecuencia de la formación de combinaciones estables. Se puede, sin embargo, prolongar su acción al usar las sustancias denominadas **sinérgicas de carácter ácido**, que la regeneran parcialmente y crean un potencial de óxido-reducción favorable. Estos sinérgicos presentan, además, el interés de orientar la acción antioxidante y evitar la inversión catalítica puesta en evidencia por Moureu y Dufraise, y que puede conducir, en ciertas condiciones del medio, a una aceleración de la autooxidación. Los antioxidantes pueden por último tener una acción sinérgica entre ellos. (3)

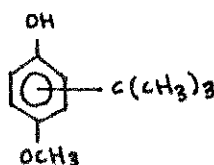
La elección de las moléculas a utilizar depende en gran parte de la naturaleza del alimento que se desea proteger. En cualquier caso, siempre hay que tener presente que un antioxidante no podrá proteger eficazmente productos en los que la autooxidación ya esté muy avanzada, puesto que él inhibe la propagación de la reacción en cadena, es decir, que interviene en la fase inicial de este fenómeno. (5)

A continuación se presentan las características generales de los antioxidantes a evaluarse en la presente investigación.

BUTILHIDROXIANISOL

Es un antioxidante comúnmente utilizado para aceites, grasas y comidas en los productos de papa y en los chicles. Es un compuesto sintético, insoluble en agua, pero soluble en alcohol, en aceites y grasas, en propilenglicol, cloroformo y éter; debido a su uso viene generalmente asociado a otros antioxidantes que causan sinergismo, elevan la acción antioxidante y reducen los costos. (14) (15)

Clasificación Química: Fenoles (14)
Fórmula Cuantitativa: C₁₁H₁₆O₂ (14) (15)
Fórmula Estructural: (15)



Peso Molecular: 180.24 (14)
Descripción: Cristales blancos o amarillo suave, sólido, brillante con olor característico. (14)
Nombre Químico: 2-ter-butil-4-metoxi fenol
 3,2-tert-butil-4-hidroxianisol (14)
Sinónimos: BHA, Embanox, Antracine 12, Sustane I-F, Tenox (14) (15)
Punto de Ebullición: 264 - 270 Grados centigrados a 733 mmHg
 268.9 Grados centigrados a 745 mmHg (15)
Punto de Fusión: 48 - 57 Grados centigrados. (15)
Nivel Máximo: 0.02% (16)
Usos: Preventivo de la rancidez
 Aumenta el sabor y el olor en los alimentos. (16)

Especificaciones :

Identificación	+ (positiva)	
Residuos por ignición	- 0.01%	
Arsénico	3 ppm	
Metales Pesados	0.001%	
Pureza	98.5%	
Hidroquinona	- (negativo)	
Cenizas Azufradas	- (negativo)	(17)

Incompatibilidades:

Es incompatible con trazas de metales, los cuales provocan decoloración y disminución de la actividad. También es incompatible con agentes oxidantes y sales férricas. Reacciona positivamente a pruebas propias de fenoles y derivados. (17)

Toxicidad: DL50 en ratas: 2.5 - 5.0 g/ kg de peso. Tolerancia local y sistémica. (17)

Precauciones:

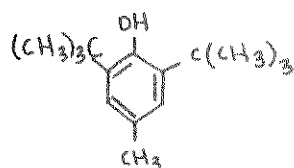
Puede causar irritación local durante su manejo, por lo que se sugieren las siguientes precauciones:

1. Utilizar ropa protectora con guantes. En caso de contacto con la piel lavar inmediatamente y enjuagar con agua y jabón.
2. Usar lentes de seguridad como protector ocular. Si sucede el contacto, lavarlos con un chorro a presión continuamente por aproximadamente 50 minutos y consultar al médico si la irritación persiste.
3. Usar ventilación adecuada para mantener concentraciones bajas de vaporización, disminuyendo así los niveles de irritación por concentraciones del calor. (17) (18)

BUTILHIDROXITOLUENO

Ampliamente utilizado solo o en asociación con BHA y otros antioxidantes. No existe en la naturaleza. La toxicidad es muy parecida a la del BHA al usarse en la industria alimenticia. Los expertos de FAO/OMS establecen como dosis aceptable para el hombre 0.5 mg/kg de peso corpóreo. (14)

Clasificación Química: Fenoles (14)
Fórmula Cuantitativa : C₁₅H₂₄O (14) (15)
Fórmula Estructural: (15)



Peso Molecular : 220.34 (14)
Descripción: Cristales sólidos blancos e incoloros con olor característico. (14)
Nombre Químico: 2,6-di-tert-butil-4-metil fenol (14)
Sinónimos: BHT, 2,6-di-tert-butil-p-cresol (14) (15)
Punto de Ebullición : 265 Grados centigrados a 760 mmHg
 190 Grados centigrados a 100 mmHg
Punto de Fusión: 70 Grados centigrados (15)
Nivel Máximo: 0.02% (16)

Usos : Antioxidante en cosméticos y alimentos para prevenir la rancidez de grasas y aceites. (16)

Especificaciones :

Identificación	+ (positiva)
Temperatura de congelación	-69.2 Grados centigrados
Residuos por ignición:	- 0.002%
Arsénico	3 ppm
Metales Pesados	0.001%
Acidez	- (negativa)
Cenizas azufradas	- (negativo)

Incompatibilidades:

Es incompatible con trazas de metales, pues causan decoloración y disminución de la actividad. Es incompatible con agentes oxidantes y sales férricas. Puede causar reacciones características de compuestos fenólicos por la presencia de este grupo en su estructura. (17)

Toxicidad:

DL50 en ratas: 1350 - 3900 mg/kg. El material sólido es ligeramente irritante a la piel y ojos sino es removido rápidamente. En animales, las dosis de intoxicación aguda de BHT producen salivación, miosis, hiperexcitabilidad, tremor, incremento urinario, hemorragia y parálisis. (17)

Precauciones:

Las mismas que para el BHA. (17) (18)

TOXICIDAD DEL BHA Y BHT

En el Hígado

Trabajos realizados en 1959 sobre el BHT, demuestran que este aditivo es capaz, en una concentración de 0.05% de provocar un aumento de peso en el hígado de rata, al igual que en el de ratón, pollo, pato, cerdo en concentraciones variables. Sin embargo, en el mono no se advierte esta característica. (2)

En el mono el BHA provoca, desde dosis de 50 mg/kg/día, un aumento de peso del hígado. (2)

Brown atribuyó un aumento significativo en el peso del hígado de ratas tratadas por 7 semanas con una dieta que contenía 0.1% de BHT. La acción tóxica venía unida a una alimentación rica en grasas. (14)

Wilder efectuó en ratas por 2 años y a dosis de 0.5% de BHA en la alimentación, notando una leve reducción de peso y grueso del hígado, pero ningún efecto nocivo. (14)

En los Pulmones

En 1972 Marino y Mitchell demostraron que el BHT es capaz de dañar el pulmón del ratón luego de una sola inyección intraperitoneal. Resultado confirmado en 1977 por Omaye y observado en la ingestión por Witschi y Lock en 1978. (2)

Se asocia la toxicidad pulmonar del BHT a su estructura y no a su actividad antioxidante. (2)

En la Coagulación Sanguínea

En 1975, Fujii et. al. observaron la muerte por hemorragia de ratas que habían ingerido por un período de 12 a 25 días alimentos conteniendo 1.5% de BHT. (2)

Takahashi e Hiraga en 1978 demostraron que la toxicidad del BHT se debe a su estructura y no a su efecto antioxidante al comparar con otros antioxidantes los cuales no mostraron ningún efecto sobre la coagulación. (2)

Los mismos comprobaron que el efecto sobre la coagulación del BHT puede suprimirse con la adición de vitamina K1, por lo que puede pensarse que la acción del BHT puede resultar a causa de una carencia de vitamina K1 producida por el aditivo. (2)

Day et.al. encontraron que en ratas alimentadas con dietas que contienen 0.5% de BHT, en un período inferior de 5 semanas se puede notar un aumento de colesterol sanguíneo y en algunos casos también de fosfolípidos y de mucoproteínas. (14)

La acción tóxica del BHT se debe a que una concentración de 0.1%, provoca una elevación en el contenido de lípidos de la sangre. (14)

Cáncer

Ito et.al. en 1983 demostraron que el BHA en concentraciones de 2% en la dieta causa la aparición de carcinomas en la parte interior del estómago de ratas. En concentraciones del 0.5% no se evidenciaron carcinomas. En ratas Wistar, el BHA provoca igualmente, a concentraciones de 0.1% al 0.5% la aparición de papilomas. (2) (19)

En un artículo publicado en 1992 por Food Chemistry se menciona que en estudios realizados en roedores se evidencia que el BHT causa cáncer hepático. También es capaz de provocar mutagénesis y carcinogénesis. Pero aclara que la mutagénesis causada por el BHT no necesariamente incrementa el riesgo de cáncer en humanos. (20)

Otros Efectos

Denz y Llaurado suministraron 1 gramo de BHA de 5 a 6 semanas a conejos, por vía gástrica, encontrando un aumento de cerca de 20 veces en la excreción de potasio y la sustitución en las células musculares, de potasio por sodio. Encontraron también una acción sobre el riñón y lesiones corticosuprarrenales. (14)

Johnson evidenció que el consumo de BHA causa una acumulación de las grasas de reserva, confiriéndoles una mayor estabilidad que obstaculiza su uso posterior. (14)

Brown demostró en dietas que contenían el 2% de BHT una alteración significativa en la eliminación de electrolitos. (14)

Deichmann et.al. encontraron que ha concentraciones del 1% de BHT se observa un crecimiento anormal y un aumento en el peso del cerebro, el hígado y otros órganos, sin encontrar anomalías micropatológicas. (14)

Brown et.al. encontraron que el consumo de BHT al 0.5% en la dieta de ratas causa una disminución en el crecimiento. (14)

Desde el punto de vista bioquímico es claro que el BHT es de fácil absorción por el organismo, con su posterior acumulación en los tejidos adiposos y el aumento de la resistencia de las grasas de reserva a ser utilizadas. (14)

A concentraciones de 0.5% en ratones se encontró algún efecto nocivo en la reproducción, pero a concentraciones de 0.10% no se evidenció ningún efecto significativo. (14)

Daniel y Cage determinaron que la acumulación de BHT en las grasas y en el hígado de ratas alimentadas por 50 días con dietas conteniendo 0.5% y 1% de antioxidantes, se acumula en 30 ppm y 45 ppm en el tejido adiposo de machos y hembras respectivamente. Acumulación que se elimina de 7 a 10 días luego de suspendido el consumo. (14)

Gaunt, Gilbert y Martin suministraron 500 mg/kg de BHT por 14 días en ratas en las cuales se encontró un contenido normal de colesterol y ácidos grasos en el hígado y un aumento variable de colesterol y fosfolípidos en el suero, las cuales eran reversibles. (14)

Vos demostró que ha concentraciones de 100 ppm en la dieta de gallinas se presenta un residuo de 5 ppm en la yema del huevo y una inferior a 5 ppm en el tejido adiposo. (14)

Se debe tener presente que el consumo de alimentos que contienen estos antioxidantes es elevado y se debe tomar en cuenta que estos aditivos se consideran de empleo difuso y cuestionable. (2)

Es por lo tanto razonable reducir la utilización de antioxidantes como el BHA y el BHT hasta tener una comprobación de su inocuidad. (2) (13)

Se debe pensarse como alternativa la utilización de antioxidantes naturales en lugar de BHA y BHT, para evitar de esta manera el riesgo en la salud de quienes consumen alimentos crocantes. (2) (13)

NORMATIVA

La FDA (Food and Drug Administration) estableció un límite de 0.02% (200 partes por millón) en combinación o solos de BHT y BHA basado en el peso del aceite o grasa a utilizar. (13)

El Codex Alimentarius en el año 1989 estableció como límites de BHT 75 mg/kg, solo o mezclado con BHA, TBHQ o Propil Galato, mencionando que estos no pueden excederse de 100 mg/kg. De BHA los límites fueron de 175 mg/kg, solo o mezclado con BHT, TBHQ o Propil Galato, pero este no debe exceder de 100 mg/kg por peso de grasa o aceite. (11)

En Guatemala, COGUANOR establece la utilización de BHT en hojuelas, trocitos o tiras de papa y cereales de desayuno a una concentración no mayor de 50 mg/kg de producto. Para el BHA establece las mismas reglas en los mismos productos. En ningún momento la norma incluye productos derivados de maíz. (5)

El comité de la FAO/OMS estableció como límites máximos aceptables 0.5 mg/kg de BHA y estableció como concentración libre de efectos tóxicos para el BHT 0.01% (100 ppm). (14)

4. JUSTIFICACIÓN

El consumo continuo de alimentos crocantes (derivados de maíz), por la población guatemalteca, debe representar un alimento seguro y confiable. Sin embargo, la realidad es otra, pues las normas guatemaltecas (COGUANOR) no establecen un rango en la presencia de antioxidantes del tipo BHA y BHT en dichos productos, los cuales son muy discutidos a nivel internacional.

Es necesario que la industria alimenticia regule la adición de estos antioxidantes a los alimentos crocantes como aditivos alimentarios, ya que presentan serias desventajas en su uso y además efectos nocivos para la salud.

Se trata de tomar consciencia de la necesidad de sustituir estos aditivos alimentarios sintéticos por antioxidantes naturales, a pesar de su alto costo, pero que representan un menor riesgo en la salud de la población.

Por lo tanto, los múltiples problemas que pueden causar el BHT y BHA, y su poca efectividad justifican la elaboración de esta investigación.

6. HIPÓTESIS

Los Alimentos crocantes, derivados de maíz, distribuidos en Guatemala cumplen con la concentración de antioxidantes -BHA y BHT- establecida por la FDA.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. UNIVERSO DE TRABAJO

Alimentos crocantes derivados de maíz distribuidos en Guatemala y que en su formulación presentan los antioxidantes BHA y BHT

7.2. RECURSOS

7.2.1. HUMANOS

Autor: Br. Julio Gerardo Chinchilla Vettorazzi.
Asesor: Lic. Francisco Estuardo Serrano Vives.

7.2.2. INSTITUCIONALES

Laboratorio de Farmacia Industrial de la Escuela de Química Farmacéutica.
Laboratorios del Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.
Unidad de Análisis Instrumental de la Escuela de Química.

7.3. MATERIALES

Reactivos:

4 litros de Metanol Grado Analítico

Cristalería:

250 tubos de ensayo con tapón plástico

12 beakers de 250 c.c.

12 erlenmeyer de 250 c.c.

2 gradillas

25 micropipetas

2 Morteros con pistilo

1 Pipeta aforada de 1 ml

Instrumentos:

Rotavapor

Centrífuga

Cromatógrafo de Gases

Columna cromatográfica rellena con OV-17 al 3%

7.4. PROCEDIMIENTO:

Pesar 25 gramos del crocante con exactitud al miligramo, macerar en un mortero, transferir a un beaker y añadir 50 ml de Metanol, se agita con una varilla de vidrio y se deja reposar por aproximadamente 4 (cuatro) horas. Fue vertido en un erlenmeyer para separar el crocante de la fase metanólica que contenía el antioxidante. Transferir el metanol a un balón rotavaporear a sequedad, redissolver con 1 mililitro de Metanol medido exactamente con una pipeta aforada, extraer con una micropipeta. Luego enfriar por aproximadamente 4 horas y centrifugar. Mediante el uso de una micropipeta separar la fase grasosa de la metanólica. La fase metanólica se inyecta directamente en el cromatógrafo de gases. Las condiciones del cromatógrafo son las siguientes:

- Columna cromatográfica rellena con OV-17 al 3%. Q80-100 msh.
- Temperatura del detector 300 Grados centígrados.
- Temperatura del inyector 225 Grados centígrados
- Temperatura de la columna 160 Grados centígrados
- Flujo de nitrógeno 25 ml/min.
- Atenuación de 2×10^{-12}

El cromatógrafo se calibró con BHA y BHT disueltos en metanol a manera de estándar cada cuatro muestras. (Anexo 2 y 3)(1) (4)

El porcentaje de recuperación fue el siguiente: Para el BHA el 85% y para el BHT el 74%.

7.5. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Tipo de muestreo: Por conveniencia (no aleatorio).

Procedimiento: El muestreo se hizo en diferentes puntos de venta de uno de los supermercados de la ciudad capital. De cada uno de estos se seleccionaron 3 muestras de cada producto que contuviera en su etiqueta los antioxidantes -BHA y BHT- a analizar, ya fueran de elaboración nacional o extranjera que fueran los de mayor venta de la industria alimenticia.

13 supermercados x 3 muestras de cada producto = 39 muestras de cada producto. 78 EN TOTAL.

Análisis de resultados: Luego de llevar a cabo la metodología descrita se procedió a comparar los resultados prácticos con los teóricos para determinar si el producto cumple o no cumple con las especificaciones establecidas por la FDA.

8. RESULTADOS

Los siguientes fueron los resultados obtenidos en la presente investigación de 78 (100%) muestras analizadas:

Con relación al BHA, 24 (30.77%) de las muestras presentaron una concentración por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases (menor de 0.22 mg/kg de grasa para el BHA), 25 (32.05%) mostraron niveles entre los intervalos de 0.22 a 0.88 mg/kg de grasa intervalo que incluye la media (0.592 mg/kg de grasa), 26 muestras correspondientes al 33.33% se encuentran entre los intervalos de 0.89 a 1.55 mg/kg de grasa. Únicamente dos (2.56%) de las muestras se encuentran en el rango de 1.56 a 2.22 mg/kg de grasa y una (1.29%) se detectó en el intervalo de 6.25 - 6.91 mg/kg de grasa. En los intervalos no referidos no se encontró ninguna muestra y por ese motivo se obvian.

Los datos del BHA son representados por una curva asimétrica positiva lo que indica que la mayor parte de los datos se encuentran acumulados a la izquierda de la gráfica, suman un total de 75 (96.15%). Los intervalos correspondientes a estos porcentajes van de 0.00 a 1.55 mg/kg de grasa. La media de los datos se encuentra en 0.592 mg/kg de grasa, unido este dato a la desviación media de 0.779 se establece un intervalo de 0.00 a 1.55 mg/kg de grasa equivalente al 87.18% de los datos.

Se deduce que todas las muestras cumplen con la norma establecida por la FDA y no sobrepasan los límites de 200 mg/kg que se estipulan para el uso del BHA.

Con respecto al BHT, 34 (43.59%) de las muestras están por debajo del límite de detección del cromatógrafo y puede decirse que su concentración es menor a 0.12 mg/kg de grasa, es un porcentaje significativo de la totalidad de los casos (78). El 19.23% (15) se encontraron en el intervalo de 0.12 a 0.16 mg/kg de grasa (intervalo donde se encuentra la media de 0.143 mg/kg de grasa) y el 21.80% (17) en el intervalo de 0.42 a 0.46 mg/kg de grasa, por lo que se puede deducir que estas son las concentraciones de BHT detectables por el cromatógrafo de gases más comúnmente encontradas y representan el 41.03% de los casos. Entre los rangos de 0.17 a 0.21 mg/kg de grasa y 0.27 a 0.31 mg/kg de grasa se encontraron 3 casos en cada uno (6 en total), equivalentes al 7.7% de las muestras. El restante 7.68% se encuentra distribuido entre las siguientes marcas de clase, 0.24 mg/kg de grasa el 2.56%, 0.34 mg/kg de grasa el 1.28%, 0.54 mg/kg de grasa

el 2.56% y 0.64 mg/kg de grasa el 1.28%. De los rangos no descritos no se encontró ninguna muestra y por ese motivo no se incluyen entre los datos.

Los datos referentes al BHT están representados por una curva bimodal, debido a que representa dos picos diferentes donde se encuentra la mayor parte de datos, estos son 0.00 a 0.16 mg/kg grasa (62.82%) y en el intervalo de 0.42 a 0.46 mg/kg grasa (21.79%), lo que manifiesta una distribución de los datos en dos puntos y una forma de la curva asimétrica positiva pues el mayor porcentaje de datos se encuentran en la primera curva. La media está representada por el valor 0.143 y su respectiva desviación media de 0.154, abarcando así el 71.79% de los casos, entre los intervalos de 0.00 a 0.31 mg/kg de grasa.

Debido a la lejanía y la menor cantidad de datos en el intervalo 0.42 - 0.46 mg/kg de grasa, la desviación media no abarca a los mismos.

De la totalidad de los casos (78) el 100% cumplen con la norma establecida por la FDA que es de 200 mg/kg de grasa de BHT.

Al llevar a cabo la sumatoria de los antioxidantes BHA y BHT para determinar si de esta forma cumplan con la normativa los resultados fueron los siguientes: 17 (21.80%) se encontraban en los límites no detectables del cromatógrafo, 24 (30.77%) se encontraban en el intervalo de 0.12 a 0.59 mg/kg de grasa, 20 (25.64%) en el intervalo de 1.08 a 1.55 mg/kg de grasa, nueve (11.54%) en el intervalo de 1.56 a 2.03 mg/kg de grasa, siete (8.97%) en el intervalo de 0.60 a 1.07 mg/kg de grasa y únicamente una (1.28%) se encontraban en el intervalo de 7.32 a 7.79 mg/kg de grasa, con lo cual se establece que aún al sumar ambos antioxidantes no sobrepasan los límites establecidos por la FDA y que en asociación es de 200 mg/Kg de grasa.

La sumatoria de BHA y BHT representan una curva bimodal simétrica, (anexo 9) cuyos datos principales se encuentran acumulados entre los intervalos de 0.00 a 0.11 mg/kg grasa (21.79%), 0.12 a 0.59 mg/kg grasa (30.77%) y 1.08 a 1.55 mg/kg grasa (25.64%), da como resultado el 78.2% de los datos. La media representada por 0.7823 y la desviación por 1.193 abarcan el 97.44% de los casos (de 0.00 a 2.03 mg/g de grasa), esto debido a la presencia de ambos antioxidantes BHA y BHT.

RESULTADOS CONCENTRACIONES DE BHA

(en mg/kg de grasa)

intervalo	f	X_i	F	%	% aprox.
0.00-0.21	24	0.105	24	30.77	31
0.22-0.88	25	0.55	49	32.05	32
0.89-1.55	26	1.22	75	33.33	33
1.56-2.23	2	1.89	77	2.56	3
6.23-6.92	1	6.56	78	1.29	1
Media 0.592 Desviación media 0.779					

RESULTADOS CONCENTRACIONES DE BHT

(mg/kg de grasa)

intervalo	f	X_i	F	%	% aprox.
0.00-0.11	34	0.055	34	43.59	44
0.12-0.16	15	0.14	49	19.23	19
0.17-0.21	3	0.19	52	3.85	4
0.22-0.26	2	0.24	54	2.56	3
0.27-0.32	3	0.29	57	3.85	4
0.32-0.36	1	0.34	58	1.28	1
0.42-0.46	17	0.44	75	21.80	22
0.52-0.57	2	0.54	77	2.56	3
0.62-0.66	1	0.64	78	1.28	1
Media 0.143 Desviación media 0.169					

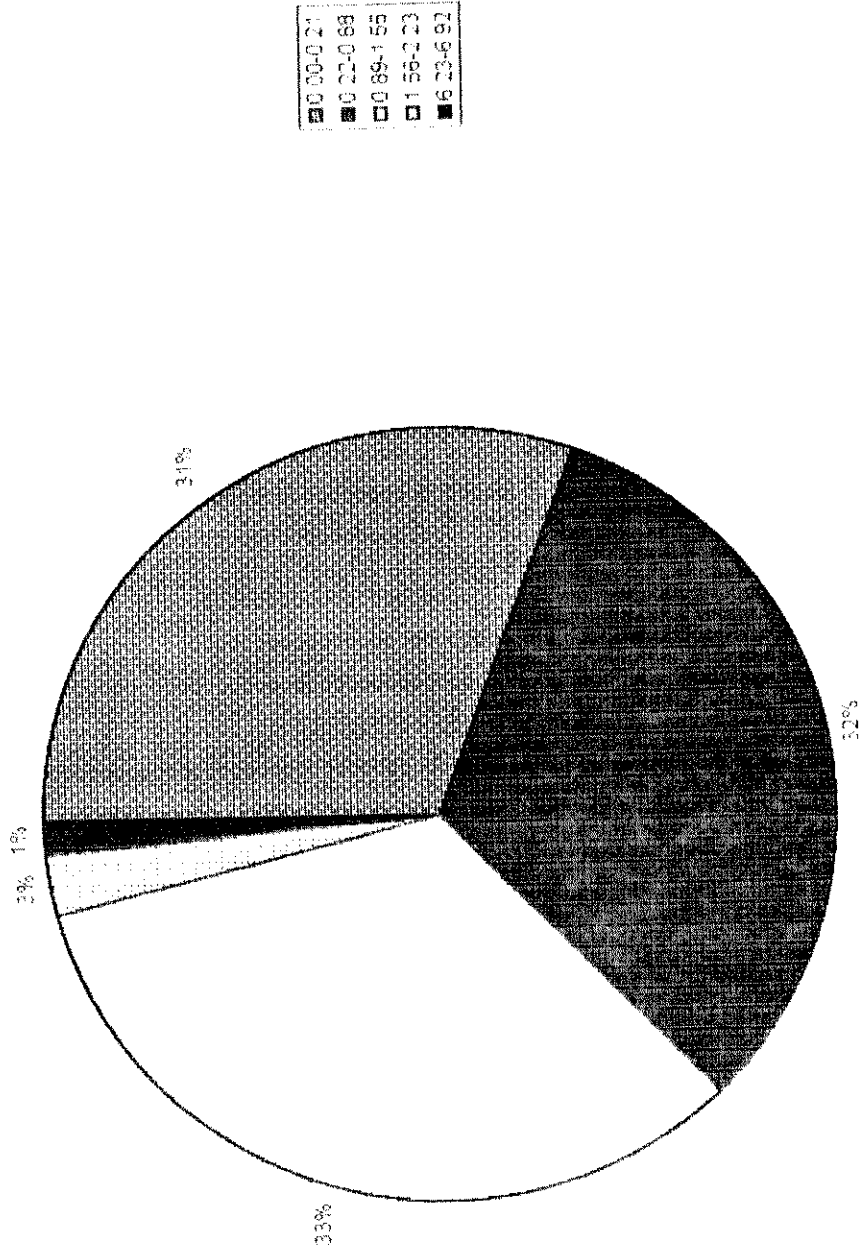
RESULTADOS CONCENTRACIONES DE BHA-BHT (mg/kg de grasa)

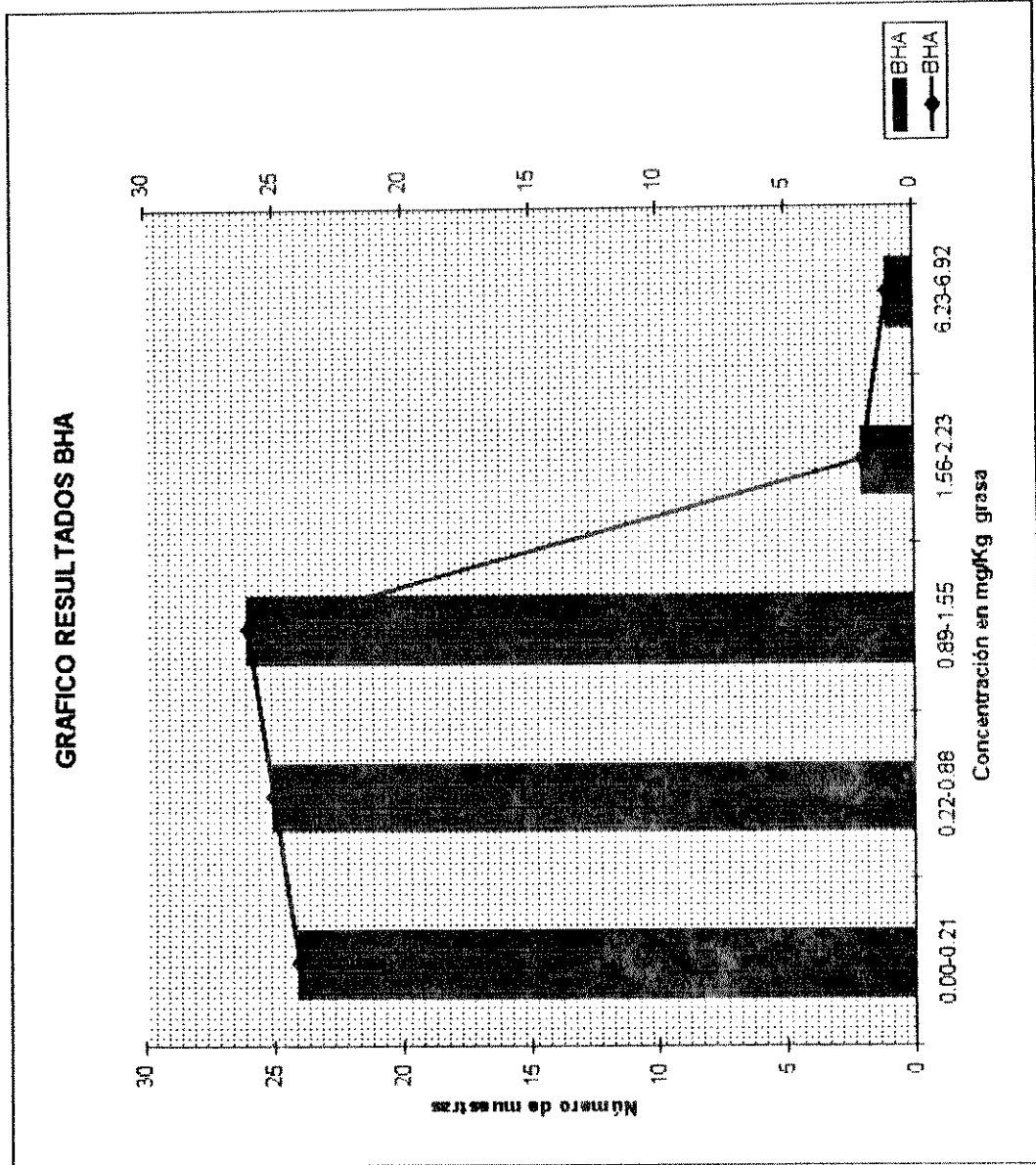
intervalo	f	Xi	F	%	% aprox.
0.00-0.11	17	0.055	17	21.80	22
0.12-0.59	24	0.355	41	30.77	31
0.60-1.07	7	0.835	48	8.97	9
1.08-1.55	20	1.315	68	25.64	26
1.56-2.03	9	1.795	77	11.54	12
7.33-7.79	1	7.555	78	1.28	1

Media 0.782
Desviación media 1.193

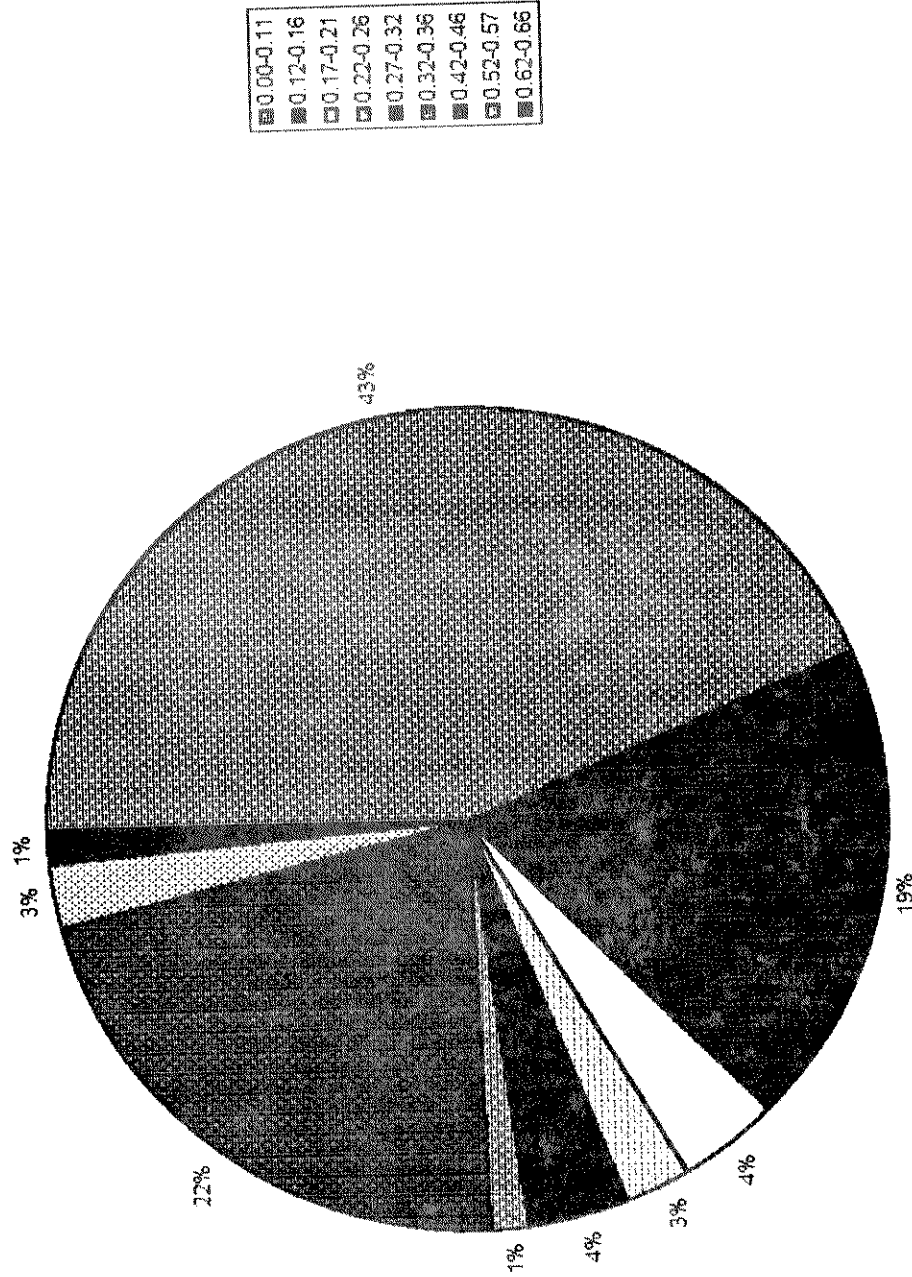
f = frecuencia
Xi= Marca de clase
F = frecuencia acumulada
% = porcentaje
% aprox. = % aproximado

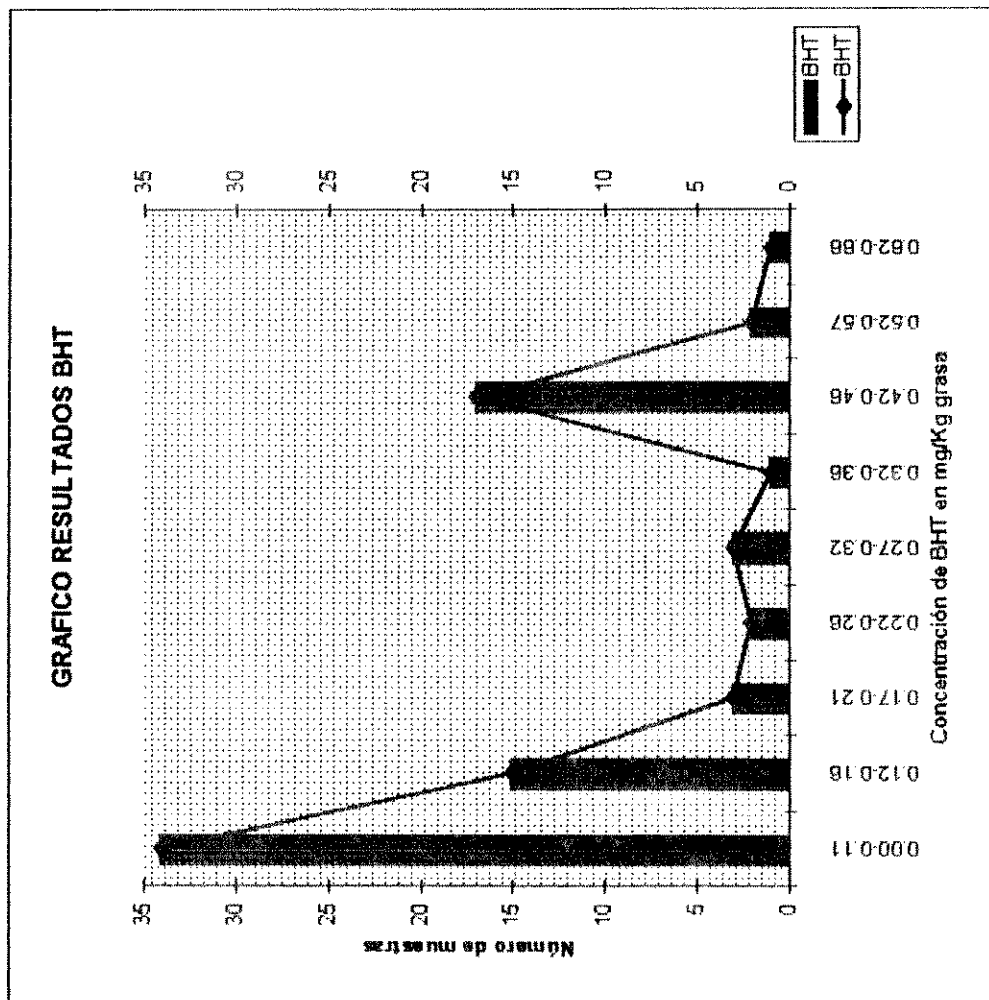
RESULTADOS BHA





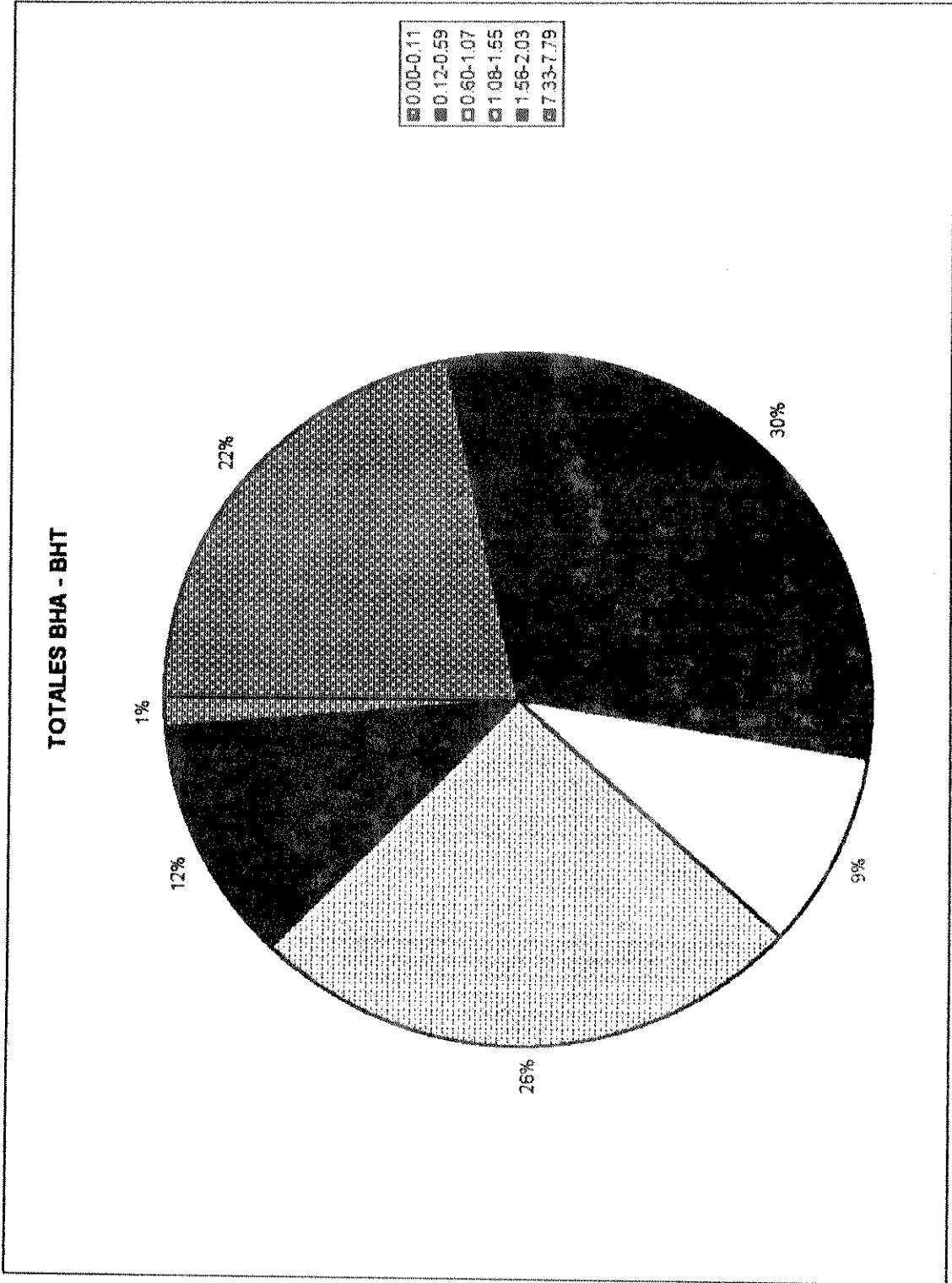
RESULTADOS BHT

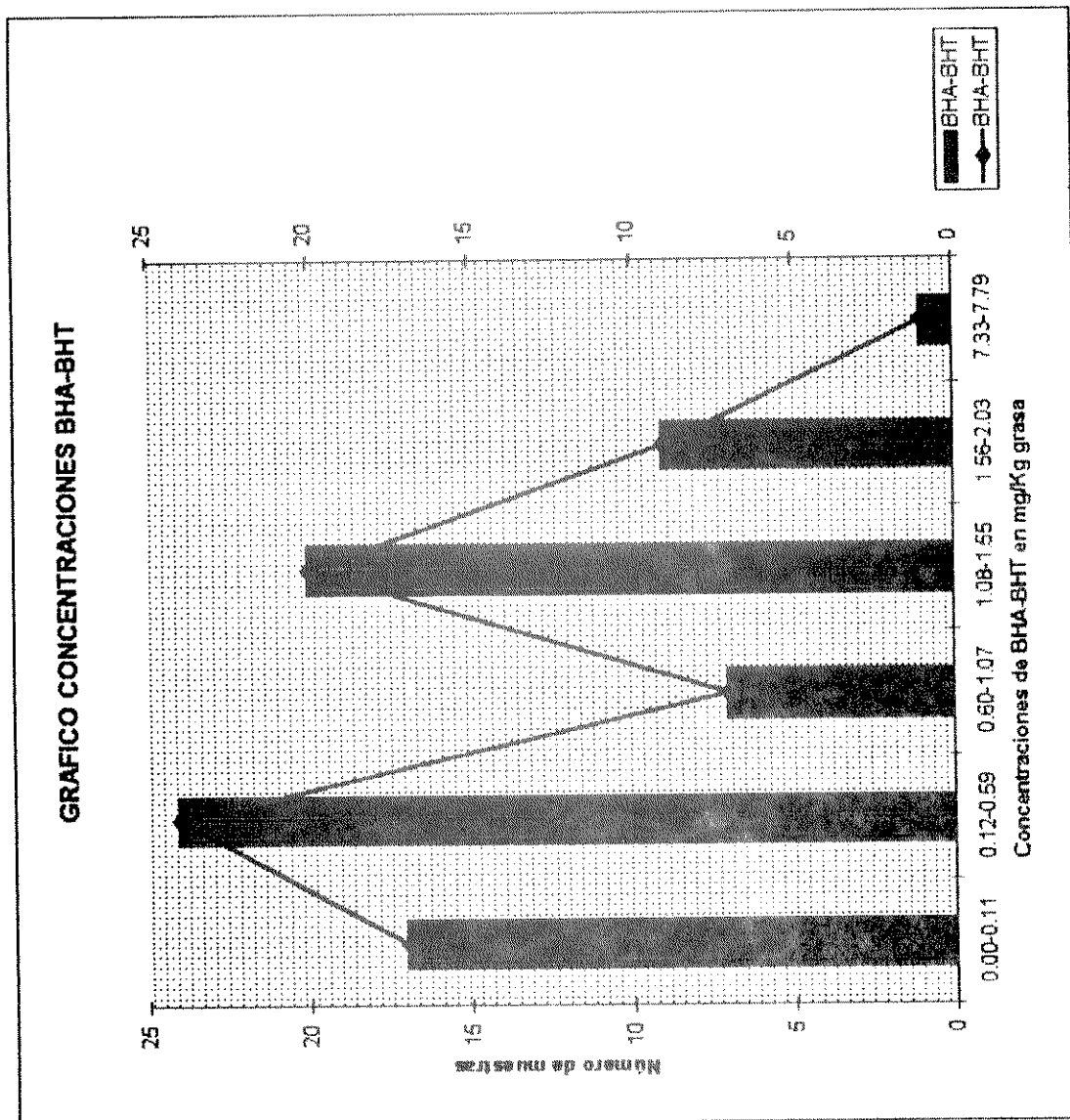




PROPIEDAD DE LA INMOBILIDAD
0751307
EL CANTON DE...

Hoja5





9. DISCUSION DE RESULTADOS

De acuerdo a los resultados obtenidos y los antecedentes de la investigación, los productos crocantes son sometidos a un proceso de calentamiento elevado (mayor a los 180 grados centígrados) se puede deducir que parte de las concentraciones originales de ambos antioxidantes fueron afectadas por la temperatura y por el proceso de oxidación de las grasas.

Dentro de los posibles factores que pueden afectar la concentración de este tipo de aditivos alimentarios está la presencia de trazas de metales frente a los cuales disminuye la actividad de estos, así mismo factores climáticos que pueden ser preponderantes en el deterioro de los antioxidantes y posteriormente del producto, como también el tipo de empaque que podría en algún momento afectar su estado.

Las causas ya mencionadas puede ser las responsables de que las concentraciones de BHA y BHT sean tan bajas, esto aunado a que no se consigna en el empaque la fecha de vencimiento, de este tipo de productos. Con lo que se demostró que las concentraciones encontradas en la presente investigación cumplen con la normativa establecida por la FDA.

El hecho de que las concentraciones sean tan bajas (máxima de BHT y BHA aproximadamente de 7.555 mg/kg de grasa y media de 0.782 mg/kg de grasa), puede producir un enranciamiento más rápido de los productos crocantes y acelerar el proceso de oxidación de las grasas lo que constituye un peligro para la salud.

Deben llevarse a cabo pruebas con antioxidantes naturales las cuales representan una alternativa segura y son un recurso explotable en Guatemala, y evidenciar su actividad y su poco efecto dañino sobre la salud.

Se debe considerar que existen algunos factores como la temperatura, la luz y las concentraciones de catalizadores (especias entre ellos) que pueden acelerar la oxidación de las grasas, esto provoca que los antioxidantes cumplan su función. Algunos de estos factores como la luz pueden eliminarse mediante el uso de empaques poco permeables y evitar la descomposición de los antioxidantes en estudio.

Es importante utilizar aceites con mayor grado de hidrogenación (manteca vegetal) para contribuir con la labor de los antioxidantes y evitar de esta forma un

enranciamiento acelerado, debido a que este tipo de aceites son menos susceptibles al proceso de oxidación.

El análisis en la sal y en las especias deben llevarse a cabo, ya que éstas podrían contener metales pesados como el hierro, cobalto y cobre, los cuales aumentan la formación de radicales libres que acelera el proceso de oxidación de las grasas y disminuye la actividad de los antioxidantes BHA Y BHT como ya se menciona.

La medición en las grasas de su contenido de humedad, índice de peróxido, punto de humedad, índice de yodo y la presencia de ácidos grasos en forma libre, sería una pauta para determinar cuándo son aún utilizables, justifica el uso de antioxidantes de este tipo (BHA y BHT), debido a que si estos se agregan cuando las grasas se encuentran arriba de las especificaciones de los exámenes sugeridos (anexo 1), ya no cumplen su función como aditivos alimentarios, pues el proceso de oxidación se inició y el agregarlos es un gasto económico inútil.

Por otro lado, la comparación de los datos consignados en el empaque primario de estos productos no concuerda con las concentraciones encontradas en la presente investigación. El 50% de los empaques refiere una concentración de 0.05% y el otro 50% una concentración de 0.005%. El valor medio encontrado fue de 0.782 mg/kg grasa.

10. CONCLUSIONES

- El 100% de las muestras analizadas (productos crocantes derivados de maíz) cumplen con la norma establecida por la FDA para antioxidantes BHA-BHT, que es de 200 mg/ kg de grasa.
- El 50% de muestras analizadas, consignan en su empaque concentraciones de antioxidantes que sobrepasan lo reportado como límite establecido por la FDA.
- El 100% de las muestras analizadas, no coinciden con los datos consignados en el empaque debido a que la concentración experimental evaluada es significativamente más bajas.
- La totalidad de las muestras presentan concentraciones de BHA y BHT tan bajas que podrían favorecer el proceso de enranciamiento de las grasas y deterioro de los productos crocantes derivados de maíz en menor tiempo.

11. RECOMENDACIONES

- Hacer estudios para determinar la forma en que el clima y la humedad afectan este tipo de productos.
- Analizar el tipo de empaques utilizados en estos productos, como factor de deterioro para los mismos.
- Experimentar el uso de otros antioxidantes (de preferencia naturales) para evitar la oxidación y posterior enranciamiento de las grasas.
- Efectuar estudios de estabilidad para determinar la fecha de vencimiento de los productos crocantes, para consignar en los empaques fecha de caducidad.
- Controlar la temperatura de fritura de estos productos con el fin de evitar una pérdida de antioxidantes y una aceleración del proceso de enranciamiento de las grasas.
- Establecer límites mínimos de concentración de antioxidantes para evitar un rápido deterioro de los productos crocantes.

12. REFERENCIAS

1. Dobarganes, M.C. et.al. 1986. ACCION PROTECTORA DE LOS ANTIOXIDANTES BHT Y BHA EN GRASA CALENTADAS A ELEVADAS TEMPERATURAS. *Grasas y Aceites*. Vol. 37 Fasc. 5, pp. 262-266. Sevilla, España.
2. Multon, J.L. ADITIVOS Y AUXILIARES DE FABRICACIÓN EN LA INDUSTRIA AGRO ALIMENTARIA. Acriba, España, 1988. Pp. 157-180
3. Duran y Borja Padilla. 1993 . ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS. *Grasa y Aceites*. Vol. 44 Fasc. 2, pp.101-105. Sevilla, España.
4. Garcia Roche, Miguel et.al. 1990. ENSAYO DE UN METODO DE ANÁLISIS PARA DETERMINAR BUTILHIDROXIANISOL Y BUTILHIDROXITOLUENO EN ALIMENTOS. *Revista Cubana de Alimentos y Nutrición*. Vol. 4 Fasc. 2, pp. 198-203. Cuba.
5. Comisión Guatemalteca de Normas. ADITIVOS ALIMENTARIOS. Guatemala, 1992. Pp. 29-30
6. Valle Vega, Pedro. TOXICOLOGIA DE ALIMENTOS. OPS/OMS. México, 1986. Pp. 99-100
7. Morales de León, Josefina. LOS ACEITES Y LAS GRASAS EN LA ALIMENTACIÓN. *Cuadernos de Nutrición*. Vol.12 #3, 33-42. México.
8. El-Shattory, Y. et.al. 1986. HEATED FATS I. CHEMICAL AND FLAVOUR CHANGES IN FAT SUBJECTED TO FRYING PROCESSES. EDIBLE OIL (COTTONSEED). *Grasa y Aceites*. Vol. 37 Fasc. 5, pp. 237-241. Egipto.
9. Bassiouny, S.S., Hassanien, F.R. 1990. EFFICIENCY OF ANTIOXIDANTS FROM NATURAL SOURCES IN BAKERY PRODUCTS. *Food Chemistry*. Vol. 35, pp. 295-314. Inglaterra.
10. Ladikos, D. & Lougovois, V. 1990. LIPID OXIDATION IN MUSCLE FOOD: A REVIEW. *Food Chemistry* . Vol. 37, 297-305. Egipto.

11. Comisión del CODEX ALIMENTARIUS. CODEX ALIMENTARIUS. FAO/OMS. Roma, Italia, 1992.
12. Lee, Susan. 1988. WHEN IS AN ADDITIVE NOT AN ADDITIVE? Food Science and Technology Today. Vol. 2 #2, pp. 86-88. U.S.A.
13. Feature. 1990. ANTIOXIDANTS: FIRMS SEEKING PRODUCTS THEY CAN LABEL AS NATURAL. Vol. 1 # 12, 1002-1013. U.S.A.
14. Chirioti, Giovanni. Director Editorial. Revista Industrie Alimentari. Italia.
15. HANDBOOK OF PHARMACEUTICAL EXCIPIENTS. Library of Congress Data. U.S.A. , 1983. Pp. 22-23.
16. Ellenhorn, Matthew J. Y Barceloux, Donald. MEDICAL TOXICOLOGY: DIAGNOSIS AND TREATMENT OF HUMAN POISONING. Library of Congress Cataloging in Publication Data. U.S.A., 1984 pp. 1206
17. HANDBOOK OF PRARMACEUTICAL EXCIPIENTS. Library of Congress Data. U.S.A., 1983. Pp.20-23
18. Martindale. THE EXTRA PHARMACOPOEIA. 30 edición. James EF Reynolds. Inglaterra, 1993. Pp. 1358-1359
19. POISONING AND DRUG OVERDOSE. Prentice Hall. U.S.A., 1990. Pp.500-501.
20. Chen, Chihoung et.al. 1992. EFFECTS OF SYNTHETIC ANTIOXIDANTS (BHA, BHT AND PG) ON THE MUTAGENICITY OF IQ LIKE COMPOUNDS. Food Chemistry. Vol. 43. Pp. 177-183. Michigan. U.S.A.
21. Instituto Técnico de Capacitación y Productividad (INTECAP). IMPLICACIONES TOXICOLÓGICAS Y NUTRICIONALES DE LAS GRASAS OXIDADAS. Boletín Técnico AQ2266. Guatemala, Abril 1997.

13. ANEXOS

Anexo 1

Marco Teórico

Criterios de selección de Grasas

Los puntos que a continuación se enumeran son básicos para la correcta elección de una grasa para la elaboración de productos crocantes y otros que requieren grasa para su manufactura.

1. Contenido de Humedad

Límite máximo 0.10% al determinar la humedad se asegura que el producto no este adulterado. (7)

2. Color (7).

3. Índice de Peróxido.

Un valor de 1.0 meq/kg garantiza que la grasa es fresca. (7)

4. Punto de Humedad

Temperatura a la cual se presenta un mínimo de humo; normalmente no debe ser menor de 200 grados centígrados. (7)

5. Índice de Iodo

Este valor indica el grado de hidrogenación de la grasa utilizada y varía dependiendo del tipo de grasa que se usa. (7)

6. Ácidos grasos en forma libre

Se ha establecido un valor de 0.5% como porcentaje mínimo. Esta es la especificación más importante, pues indica si la grasa ha sido propiamente refinada y también el grado de desintegración que se espera de ella durante su uso. (7)

Las grasas para freír deben tener las siguientes características: (A) Color claro o relativamente claro, (B) superficie libre de espuma, (C) apariencia clara, sin partículas quemadas, (D) sabor que pueda mejorar y/o no perjudicar el sabor intrínseco del producto frito. (7)

ALGUNOS ACIDOS GRASOS COMUNES EN LA DIETA

Acidos grasos	# de átomos de carbono	Saturación	# de dobles enlace	Fuente
Láurico	12	saturado	0	Coco Mantequilla Leche
Mirístico	14	saturado	0	Coco Grasa - Animal
Esteáricos	18	monoinsaturado	1	Aceite Grasas
Oleico	18	poliinsaturado	2	Aceite Grasas
Linoleico	18	poliinsaturado	3	Aceites Pescado
Araquidónico	20	poliinsaturado	4	Humano
Eicosapentanoico	20	poliinsaturado	5	Pescado
Docosahexanoico	22	poliinsaturado	6	Pescado

(7)

TOXICIDAD DE LA LUZ EN LAS GRASAS

Los daños fotoquímicos en las células vegetales empiezan por la captación de la energía electrónica de un fotón por una molécula capaz de absorber energía UV. Normalmente, la energía absorbida pasa de su estado normal a otro excitado electrónicamente, en la molécula que sirve de blanco. El exceso de energía se manifiesta con una configuración electrónica diferente, un singulete, que ha menudo es inestable. Es posible que reaccione con una molécula vecina, aunque esto no es fácil, ya que el singulete tiene una vida demasiado corta para que pueda desplazarse hasta una molécula vecina.

También puede existir un reagrupamiento interno y alcanzar un estado excitado de triplete, que tiene una vida más larga y es más fácil que reaccione - con una molécula vecina. Un camino para la formación de una especie dañina, para la planta, a partir de un triplete, es la transferencia de energía a una molécula de oxígeno, resulta un oxígeno singulete: O_2 . Los ácidos grasos poliinsaturados pueden

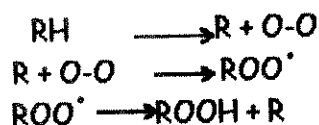
reaccionar también con O_2 , aunque a velocidades menores que aumentan con el número de dobles enlaces de la molécula para formar hidroperóxidos de lípidos. (3)

OXIDACIÓN DE LAS GRASAS

Otra ruta no fitoquímica de daños celulares en las plantas, de las cuales se extraen aceites, tiene lugar por interacción del oxígeno con radicales libres que forman en el metabolismo anaerobio normal, para producir nuevos radicales libres conteniendo oxígeno, potencialmente nocivo. (3)

La mayoría de los aceites vegetales empleados como alimento humano son relativamente ricos en ácidos grasos poliinsaturados, especialmente en ácido linoleico (C18:2, n-6), pero algunos aceites contienen también pequeñas cantidades de ácido alfa-linolénico (C18:3, n-3). Estos ácidos grasos pueden autooxidarse si no se protegen con antioxidantes adecuados. (21)

El oxígeno en esta forma tiene dos electrones desapareados. Es un triplete con un marcado carácter de dirradical, que le permite entrar en una reacción en cadena con dos radicales libres orgánicos. (3)



La formación de radicales libres orgánicos R a partir de precursores no radicales se llama fase **inicial de autooxidación**. (2)

La Autooxidación

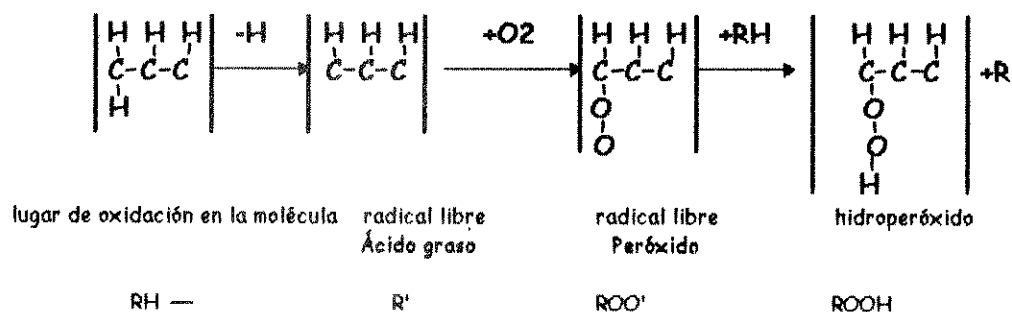
La autooxidación de los compuestos orgánicos se caracteriza, según Vigneron por:

- Alteración de los caracteres organolépticos: **el enranciamiento**
- Variación de las características físicas: **el caroteno se decolora, los aceites secantes se solidifican.**
- Modificaciones del estado químico: formación de derivados de cadena más corta, frecuentemente volátiles, de aroma desagradable, y compuestos denominados por los especialistas de las grasas **ácidos**, no volátiles, pero responsables de los fenómenos llamados **de reversión**.
- Más generalmente, una absorción de oxígeno que da lugar a peróxidos. Esta fijación de oxígeno fue observada hacia 1795 por Scherer, demostrada por Berzelius y por último medida por Moureu y Defraisse, que dieron en 1922 la definición siguiente de la autooxidación: "oxidación espontánea por el oxígeno libre, en condiciones normales de presión y temperatura." (2)

La autooxidación es proceso rápido, dividido en varias reacciones secundarias que se explican a continuación:

Los procesos de degradación oxidativa de los aceites y las grasas se desencadenan a nivel de los dobles enlaces en las moléculas de triglicérido. En efecto, los electrones π constituidos de estos dobles enlaces se deslocalizan fácilmente para dar lugar a los equilibrios mesómeros, implicando la existencia de radicales libres. El radical peróxido extrae un hidrógeno para desencadenar otro hidrocarburo que forma un peróxido y un nuevo radical libre, el cual continua la reacción. (2) (10)

La autooxidación se manifiesta después de un período de latencia llamado **período de inducción**, que se acelera enseguida bruscamente como consecuencia de una acción catalítica de los productos formados. (10)



OXIDACIÓN RADICAL DE UN ÁCIDO GRASO

La etapa llamada iniciación de la reacción, es impulsada por una captación de energía, por ejemplo de tipo luminosa, que consiste en la formación de un radical libre en el momento de la salida de un protón sobre el carbono alfa metilénico, en la parte insaturada de la molécula grasa (RH). La formación de radicales libres orgánicos R a partir de precursores no radicales se llama **fase inicial de autooxidación**. Este proceso suele ser bastante lento. El radical libre R es muy sensible al ataque de oxígeno atmosférico con el cual forma un radical libre peróxido inestable (ROO[•]), que posteriormente reacciona con compuestos con hidrógeno reactivo (RH). Los radicales libres formados juegan un papel de iniciadores y de propagadores (catalizadores) de oxidaciones ulteriores de tal manera que la degradación oxidativa de los aceites y de las grasas aparece como una reacción autocatalítica conduciendo una reacción en cadena. Es la fase de **propagación** que conduce a la formación de hidroperóxidos (ROOH). (2) (3).

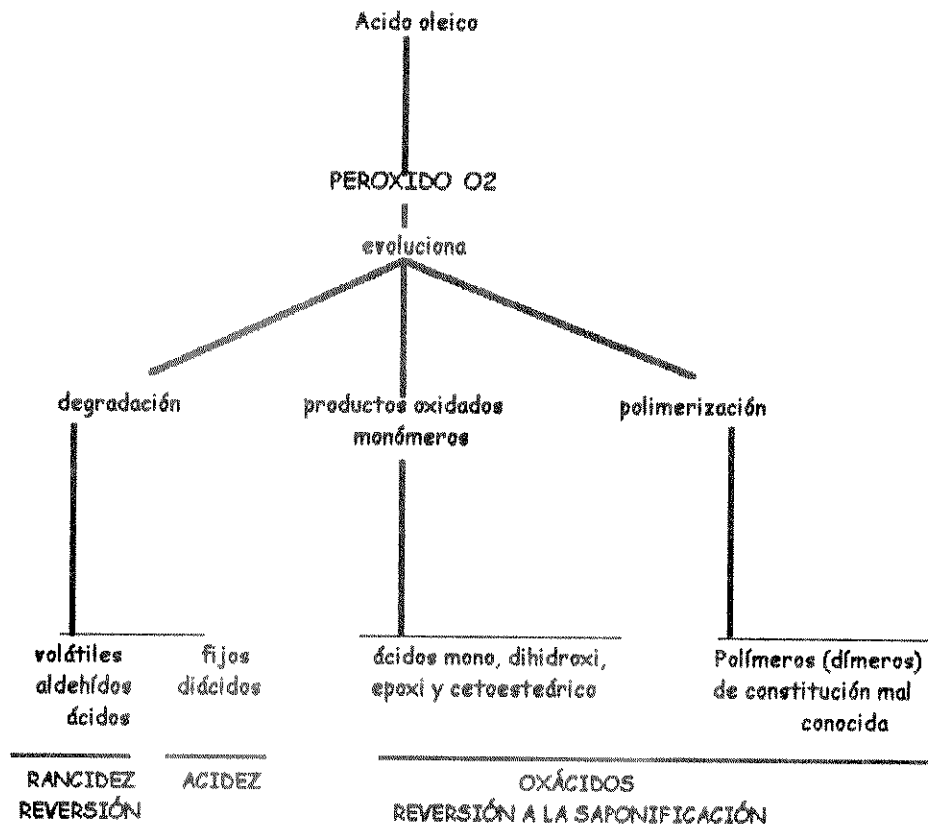
Los peróxidos formados, poco estables, dan lugar, por escisión, a compuestos volátiles y frecuentemente malolientes: hidrocarburos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, etc. (2)

Los peróxidos pueden conducir a largos productos oxidados, monómeros, oxácidos, así como monómeros cíclicos y polímeros. Estas reacciones de oxidación se producen a temperatura elevada en el curso del calentamiento de las grasas. (2)

Finalmente, cuando todo el oxígeno o las moléculas con hidrogeno han reaccionado, empieza la fase de **terminación**. En ésta, los radicales se combinan entre sí para dar productos no radicales inactivos. (2)



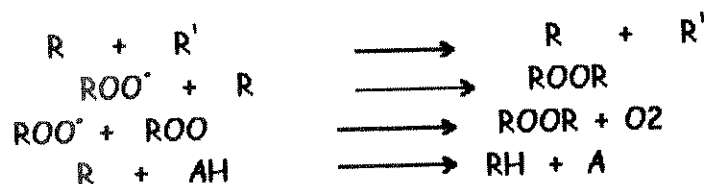
En el esquema elaborado por Loury en 1967, aparecen ciertos factores que intervienen sobre la autooxidación de los ácidos grasos: (2)



Estos diferentes factores son:

- El grado de insaturación de los ácidos grasos: en general cuanto más insaturada sea una grada más susceptible será de autooxidarse.
- La presión de oxígeno, cuanto más débil sea ésta, la velocidad de autooxidación será más reducida.
- La temperatura, el calor acelera la autooxidación.
- La luz, sobre toda la UV, y las radiaciones ionizantes, pues aceleran igualmente los procesos de oxidación de los radicales.
- Los pigmentos y las enzimas: la clorofila, el citocromo C, la hemoglobina y la hemina catalizan las reacciones de autooxidación, lo mismo que las lipasas y lipooxigenasas animales o vegetales.
- La presencia de trazas de metales y en particular de cobre y hierro. A concentraciones inferiores a 1 ppm, pueden seriamente reducir la estabilidad de los lípidos. Serán más activos en presencia de ácidos grasos pues ésta permitiría que se solubilizen en el medio. (2)

Este proceso de oxidación de los radicales puede finalizar a partir de reacciones de tipo:



donde A es un radical libre estable que no permite la propagación de la reacción en cadena, como los antioxidantes. (2)

FACTORES QUE PROMUEVEN LA OXIDACIÓN DE LOS LÍPIDOS

Metales como el hierro, el cobalto y el cobre facilitan la transferencia de electrones, incrementando la formación de radicales libres. La vía de ingreso más común de estos metales en los alimentos es el agua y en algunas ocasiones la sal y las especias. (10)

Niveles bajos de ácido ascórbico pueden incrementar la eficiencia del hierro como catalítico para la oxidación de los lípidos, presumiblemente por la regeneración de la actividad de la forma ferrosa. (10)

ALTERACIÓN DE LAS GRASAS EN EL PROCESO DE FRITURA.

El proceso de fritura consiste en la introducción de un alimento en un aceite o grasa caliente, en presencia de aire, durante un determinado período de tiempo. (21)

Este proceso modifica rápidamente las características físicas, químicas y sensoriales del producto a freír, destaca entre los cambios más apreciables el color dorado, la textura crujiente y el incremento a la palatabilidad. Sin embargo, durante el proceso la grasa se ve sometida a tres variables que contribuyen a disminuir su calidad y a modificar su estructura, las cuales son:

- a. La **humedad** aportada por el alimento, origen de la alteración hidrolítica.
- b. El **oxígeno del aire** que penetra en el aceite a través de la superficie externa, que da lugar a la alteración oxidativa.

c. La elevada temperatura a la que el proceso de fritura tiene lugar (180 grados centígrados) cuyo resultado es la alteración puramente térmica.

Es importante considerar que mientras la hidrólisis implica la ruptura del enlace éster, las degradaciones oxidativas y térmicas tienen lugar en los ácidos grasos insaturados constituyentes de los triglicéridos, lo que significa que los principales productos de alteración son glicéridos que incluyen restos acilo modificados. (21)

Los principales compuestos de alteración originados en el proceso de fritura se presentan son:

TIPO DE ALTERACIÓN	AGENTE	COMPUESTOS RESULTANTES
OXIDATIVA	Aire	Monómeros oxidados Dímeros y polímeros oxidados Componentes volátiles: aldehídos, cetonas hidrocarburos, alcoholes
TERMICA	Temperatura	Monómeros cíclicos Dímeros Polímeros
HIDROLITICA	Humedad	Acidos grasos Diglicéridos Monoglecéridos

(21)

Se puede apreciar que los productos de degradación son tanto volátiles como no volátiles. La diferencia entre ambos grupos está en que los primeros, por su propia naturaleza, se eliminan en gran parte durante el proceso y su importancia está relacionada con las características organolépticas de la grasa y del producto resultante de la fritura, mientras que los componentes no volátiles son ingeridos con el alimento y, por ello, son los de mayor interés nutricional.(21)

El nivel de alteración depende, por tanto, de las características del alimento, de la absorción de aire y de la temperatura utilizada y, en

consecuencia, la degradación, lógicamente será mayor cuanto más prolongado sea el período de utilización de la grasa y cuanto más insaturada sea la misma. (21)

El Doctor Dobarganes indica la necesidad de establecer límites para conocer el grado de alteración de las grasas, por las siguientes razones:

- a. El enorme incremento de las grasas consumidas en la fritura industrial en los últimos años, fundamentalmente destinada a la preparación rápida de alimentos de consumo inmediato y a la fabricación de una amplia gama de productos que son comercializados, congelados y prefritos. (21)
- b. El cambio en la forma de realizar el proceso, ya que se pasó de realizar el mismo en sartén, donde se calienta una cantidad de aceite pequeña en relación con la cantidad de producto a freír y, por lo tanto, la reutilización del aceite está limitada y la velocidad de reposición con aceite no calentada es elevada, a la utilización de freidoras donde se da una situación inversa, ya que se calienta una gran cantidad de aceite para una pequeña cantidad de producto y el aceite puede ser utilizado un elevado número de veces con una mínima reposición. En estas condiciones un período muy prolongado de utilización originaría niveles de alteración elevados. (21)

EFFECTOS TOXICOLOGICOS PRODUCIDOS POR LA OXIDACIÓN LIPIDICA.

El problema de la oxidación lipídica compromete seriamente la calidad de algunos alimentos y limita la vida útil de éstos. Los cambios perjudiciales originados por la oxidación lipídica en los alimentos incluyen pérdida del aroma, desarrollo de aromas extraños, pérdida del color, pérdida del valor nutritivo y funcionalidad y la acumulación de compuestos que pueden ser dañinos para la salud de los consumidores.

Hay varias clases de materiales en la grasa oxidada que tienen efectos tóxicos: peróxidos lipídicos, hidroxiácidos grasos, compuestos carbonílicos, entre ellos malondialdehído (MDA), monómeros cíclicos, dímeros y polímeros, hidrocarburos aromáticos policíclicos y esteroides oxidados. La actividad "farmacológica" de productos de rotura de ácidos grasos peroxidados es variable,

pero puede ser muy potente porque estos compuestos se asemejan a los mensajeros bioquímicos derivados enzimáticamente de ácidos grasos poliinsaturados en el organismo. El material polimérico es pobremente digerido, pero puede interactuar con los contenidos del estómago y afectar la absorción de vitaminas liposolubles. (21)

PROCESOS QUE CONDUCEN A LA OXIDACIÓN DE LAS GRASAS EN LOS ALIMENTOS.

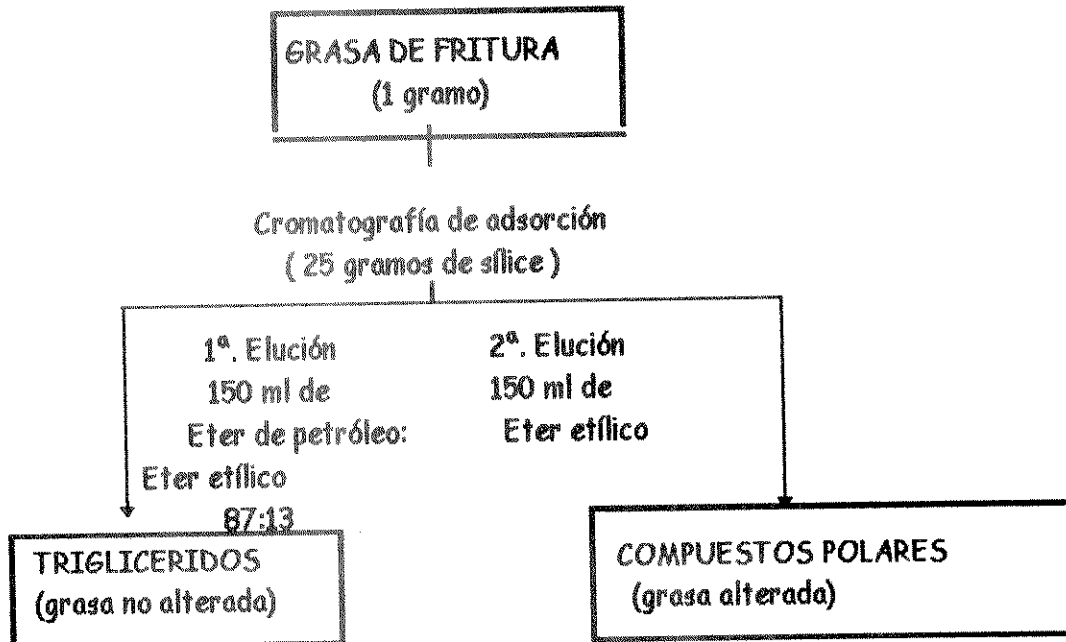
El cocinado de los alimentos conduce a la oxidación lipídica. La cantidad de material oxidado formado depende de la temperatura, la disponibilidad de oxígeno y la duración de la exposición. Las concentraciones de MDA son usadas como una medida de peroxidación lipídica en alimentos durante el cocinado. (21)

La fritura origina oxidación y formación de material polar, la irradiación de los alimentos también conduce a oxidación de las grasas, siendo muy vulnerables los ácidos grasos poliinsaturados con dos o más dobles enlaces. (21)

Un artículo publicado en abril de 1996 por la revista Alimentación concluyó lo siguiente:

- Los aceites vegetales comestibles ricos en ácidos grasos poliinsaturados tienen un mayor riesgo de sufrir proceso de oxidación en los dobles enlaces el punto de ataque preferente. (21)
- El grado de alteración de los aceites de fritura trae como consecuencia un aumento en el porcentaje de los compuestos polares. (21)
- Los Radicales Libres se muestran como agentes muy nocivos al provocar la peroxidación de los lípidos en alimentos y en las membranas celulares, degradación proteica, mutaciones e inhibición enzimática. (21)

DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS POLARES



MEDIDAS DE PREVENCIÓN

Se puede considerar la supresión o el retraso de la autooxidación de los lípidos por dos vías esenciales:

- Intentar suprimir los factores favorables a la propagación de las reacciones de peroxidación, es decir, reducir la presión de oxígeno, la temperatura, la acción de la luz y la concentración de los catalizadores (pigmentos, enzimas, metales). (2)
- Encontrar un catalizador negativo que reduzca la velocidad de autooxidación o que impida la propagación de la reacción en cadena. Tales productos se denominan **antioxidantes**. (2)

La industria se esfuerza en limitar la deterioración oxidativa de las grasas comestibles por medio de la hidrogenación de los aceites más insaturados, los acondicionamientos al vacío o con nitrógeno, la utilización de materiales que liberan la menor cantidad de catalizadores metálicos, la conservación de productos por frío y el abrigo de la luz. Sin embargo, se debe contar con los recursos para la adquisición de agentes antioxidantes puesto que los otros medios son insuficientes o difíciles de poner en práctica. (2)

Anexo 2 Certificate of Analysis

March 14, 1996

Quirsa

UOP order no : 1603-8802
Customer order no :7106UOP Product Name : SUSTANE 1-F (BHA Flakes)
Date Manufactured : 2/16/96
Lot Number : 6955
No. of containers : 1 at 25.00 lbs net per carton

Property	Method	Min	Average	Max	Actual
APHA Color	D-1209		87	120	60
Residue on Ignition (Ash)	D 482		<.01	0.05	0.00
3-BHA	536-88	90.0	94.9		94.3
3-BHA + 2-BHA	536-88	98.5	99.2		99.1
di-BHA	536-88		0.4	1.0	0.4
Hydroxyanisol	536-88		0.4	1.0	0.4
Hydroquinone	536-88		0.1	0.2	0.10

UOP certifies that arsenic and heavy metals are in compliance with the respective FCC limits of 3 ppm and 10 ppm. Our certification is based on historic as well as ongoing test results for these properties that indicate our levels are well below the FCC limits. We measure every 10th lot to confirm that our processes continue to meet these requirements.

Sincerely,

*Richard Heller*Richard Heller
Quality Assurance Coordinator
McCook Plant

xc: File, Food Products Marketing Department

Anexo 3
Certificate of Analysis

March 14, 1996

Quirsa

UOP order no : 1503-8802
Customer order no :7106

UOP Product Name : BHT
Date Manufactured : 3/7/96
Lot Number : 6063
No. of containers : 1 at 100.00 lbs net per drum

Property	Method	Min	Average	Max	Actual
APHA Color	D-1209		5.3	15.0	1
Freeze Point	Ue-36-75	69.2	69.5		69.6
Purity	Ue-36-75	99.0	99.5		99.6
As, ppm	FCC test		<3	3	0
Residue on Ignition (Ash)	FCC test		<0.002	0.002	0.000
Heavy Metals -Pb	FCC test		<10	10	0
Particle Size	437-81				
on 10 mesh	437-81		<2	2	PASS
on 20 mesh	437-81		<48	48	PASS


Richard Heller

Richard Heller
Quality Assurance Coordinator
McCook Plant

xc: File, Food Products Marketing Department



Julio Gerardo Chinchilla Vettorazzi
Autor



Lic. Francisco Estuardo Serrano Vives
Asesor



Licda. Beatriz Batres de Jimenez
Directora



Lic. Jorge Rodolfo Perez Folgar
Decano

