



Lámpsakos

ISSN: 2145-4086

Universidad Católica Luis Amigó

Arias Giraldo, Sebastián; López Velasco, Diana M.
Reacciones químicas de los azúcares simples empleados en la industria alimentaria
Lámpsakos, núm. 22, 2019, Julio-Diciembre, pp. 123-136
Universidad Católica Luis Amigó

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3252>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=613964509011>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

UAEM redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc
Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso
abierto



Reacciones químicas de los azúcares simples empleados en la industria alimentaria

Chemical reactions of sugars in the food industry

Sebastián Arias Giraldo*

Diana M. López Velasco**

(Recibido el 04-02-2019. Aprobado el 30-05-2019)

Estilo de citación de artículo:

S. Arias Giraldo, y D. M. López Velasco, "Reacciones químicas de los azúcares simples empleados en la industria alimentaria", *Lámpsakos*, (22), pp. 123-136 (julio-diciembre, 2019). doi: 10.21501/21454086.3252

Resumen

Hoy en día, la demanda de los consumidores por productos saludables conlleva a la industria alimentaria a realizar investigaciones sobre las diferentes reacciones químicas de diversos macronutrientes como azúcares, polisacáridos, proteínas y lípidos con el fin de comprender su interacción con otros componentes presentes en las matrices alimentarias, encontrar estrategias para reducir la aparición de compuestos tóxicos, garantizar la seguridad alimentaria en los alimentos procesados térmicamente y formular nuevos productos con características de mayor valor. El presente artículo expone las reacciones químicas que presentan los carbohidratos simples, considerando los mecanismos químicos involucrados, el tipo de compuestos generados, la importancia de estos compuestos en la industria de alimentos y algunos efectos, tanto favorables como desfavorables, de dichas reacciones.

Palabras clave: Alcalinidad; Carbohidratos; Compuesto químico; Monosacáridos; Nutrición; Pardeamiento; Procesamiento de alimentos; Propiedades químicas; Química orgánica; Tecnología alimentaria.

* MSc. Ingeniería de Alimentos, docente investigador, Universidad Católica Luis Amigó. Integrante del grupo de investigación Goras, Medellín, Colombia. Contacto: sebastian.arias-gi@amigo.edu.co, ORCID: 0000-0002-7612-6756.

** Ingeniera de alimentos, estudiante de maestría en Ingeniería de Alimentos, Universidad de Caldas. Integrante del grupo de investigación Alimentos y Agroindustria, Manizales, Colombia. ORCID: 0000-0002-6487-0721. Contacto: diana.marcela.lopez.velasco@gmail.com

Abstract

Today, consumer demand for healthy products leads the food industry to conduct research on the different chemical reactions of various macronutrients, such as sugars, polysaccharides, proteins and lipids. This, in order to understand their interaction with other components present in food matrices, find strategies to reduce the appearance of toxic compounds, ensure food safety in heat-processed foods and formulate new products with higher-value characteristics. This article presents the chemical reactions of simple carbohydrates, considering the chemical mechanism involved, the type of compounds generated, the importance of these compounds in the food industry and some effects, both favorable and unfavorable, of such reactions.

Keywords: Alkalinity Carbohydrates; Chemical compound; Monosaccharides; Nutrition; Browning; Food processing; Chemical properties; Organic chemistry; Food technology.

1. INTRODUCCIÓN

Los carbohidratos son macromoléculas presentes en la mayoría de los alimentos para consumo humano, conformados por carbono, hidrógeno y oxígeno fundamentalmente, y que desde el punto de vista químico se caracterizan como polihidroxialdehidos y polihidroxiketonas. Estos compuestos se clasifican según el número de unidades constitutivas dentro de su estructura en: monosacáridos (1), disacáridos (2), oligosacáridos (entre 3 y 10) y polisacáridos (más de 10) [1]. Los carbohidratos desempeñan varios papeles en los alimentos, como se describe ampliamente [2], [3].

Los monosacáridos son carbohidratos que no pueden descomponerse por hidrólisis en moléculas de carbohidratos más simples (más pequeñas) [4]. Al igual que los disacáridos, en ocasiones, son llamados azúcares o carbohidratos simples, y presentan una serie de propiedades funcionales de gran interés desde el punto de vista nutritivo y tecnológico: aporte energético, poder edulcorante, efecto conservante, capacidad de cristalización e hidratación. A nivel industrial, estos compuestos generan modificaciones sobre algunas propiedades intrínsecas de los alimentos; tanto desde la perspectiva fisicoquímica, con la disminución de actividad de agua (a_w) y la aparición de sustancias con potencial antioxidante, como del aspecto sensorial, destacándose la mejoría del color, sabor y aroma [5], [6]. Todos estos cambios, controlados bajo parámetros estandarizados, dependen de reacciones químicas básicas entre las cuales se destacan las ocasionadas por medios alcalinos o ácidos y las favorecidas por altas temperaturas [5].

Un atributo esencial de los alimentos, considerado como criterio de decisión y selección por parte de los consumidores, es la apariencia global. A su vez, esta se relaciona con aspectos como color, brillo, opacidad, forma y tamaño [7]. Los azúcares tienen la capacidad de participar en reacciones químicas que promueven la aparición de tonalidades pardas o cafés (pardeamiento); de gran interés específico para la industria de dulcería, lácteos y panificación [8]. De otro lado, los fabri-

cantes de alimentos se enfrentan al desafío de reducir el contenido general de azúcar al menos un 20% para 2020 en una gama de categorías de productos [9].

En el presente trabajo se realizó una revisión bibliográfica sobre las reacciones básicas de los azúcares, con énfasis en la industria de alimentos. Se consideraron los mecanismos de transformación de las propiedades de las materias primas; sumados a sus efectos, positivos o negativos, sobre la calidad de las matrices alimentarias finales.

Reacciones en las cuales participan los monosacáridos

Los monosacáridos tienen un grupo aldehído o una cetona, e hidroxilos. Los cambios químicos a los que están sujetos se relacionan con las transformaciones de estos grupos funcionales: se ven afectados por ácidos, álcalis, altas temperaturas y agentes oxido-reductores que provocan su ciclación, isomerización, enolización, deshidratación, oxidación y/o reducción [5].

Las reacciones de oscurecimiento o pardeamiento, de naturaleza no enzimática, corresponden a algunos de los más importantes fenómenos ocurridos en el procesamiento y almacenamiento de los alimentos, dadas sus implicaciones directas sobre la calidad nutricional, fisicoquímica y organoléptica de la matriz. Además, representan una interesante área de investigación en la tecnología y estabilidad de los alimentos, así como en nutrición y salud [6], [10].

Reacción por álcali

Los monosacáridos, tanto aldosas como cetosas, se enolizan en presencia de bases. La reacción de enolización consiste en la formación de un doble enlace carbono-carbono sobre el grupo funcional principal del azúcar (aldehído o cetona) en el cual, como mínimo, uno de los dos átomos de carbono debe presentar una unión con un grupo hidroxilo. Estas estructuras son altamente reductoras e inestables, dan lugar a la aparición de isómeros del monómero [11], [12], [13]. Debido a que las reacciones con álcali ocurren simul-

táneamente con la reacción de Maillard, y los isómeros resultantes participan posteriormente en la reacción principal de Maillard, esta última tiende a complejizarse en medio básico [14].

El alto poder reductor de los enoles generados por los monosacáridos se aprovecha para la cuantificación de azúcares reductores en metodologías analíticas, en las cuales los enoles reducen el ión cúprico a cuproso y exhiben un cambio de coloración de las soluciones a tonalidades rojas. Dentro de estas técnicas se encuentran el método de Fehling (cobre-tartrato) y la prueba de *Benedict* (cobre-citrato) [15].

El espectro de productos primarios obtenidos mediante la reacción de un monosacárido en medio alcalino es bastante amplio, lo que da lugar a compuestos altamente reactivos que pueden formar un gran número de moléculas secundarias susceptibles de polimerización [1]. Algunos compuestos de interés son los ácidos: láctico, propiónico, pirúvico y glucónico [5].

La pérdida de asimetría del carbono C2 en la forma dienólica provoca que la D-glucosa pueda sufrir las reacciones directa e inversa, de modo que se produce una mezcla de D-glucosa y su epímero en C2, D-manosa. Si el par de electrones del doble enlace del enodiol migran hacia el lado derecho en la cadena, el resultado es la aparición de D-fructosa, a partir tanto de D-glucosa como de D-manosa [16]. La cantidad y tipo de isómeros formados durante este cambio químico, llamado transposición de Lobry de Bruyn-Van Ekenstein (Fig. 1), es función del azúcar de partida, del pH del medio y de la presencia de oxidantes [1], [10].

En soluciones alcalinas débiles, del orden de concentración de 0,05 N y a 35°C, la glucosa pasa a un 1,2-endiol común y se tautomeriza posteriormente hasta la coexistencia en equilibrio de los azúcares D-glucosa (69%), D-fructosa (30%) y D-manosa (1%) [18]. Este fenómeno se observa claramente en la Fig. 2.

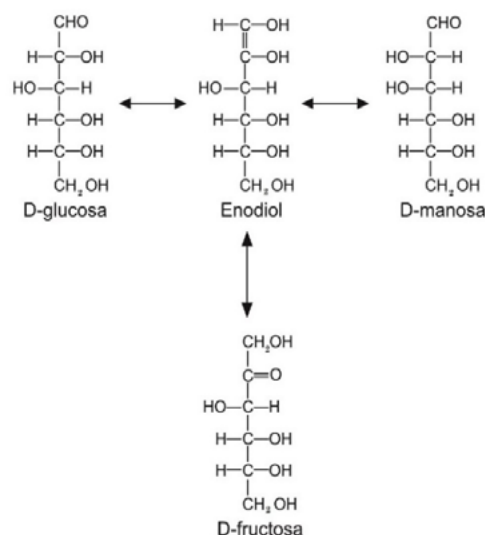


Fig. 1: Transformación de Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein [17]

A medida que aumenta la concentración del álcali, y con la presencia de oxígeno y Cu^{+2} como agente oxidante, la reacción continúa fragmentando la molécula a través de los dobles enlaces establecidos por los átomos de carbono, formando aldehídos, monosacáridos más simples y ácidos carboxílicos, según la estructura inicial del azúcar involucrado [1].

Reacción por ácido

En comparación con el proceso en medio básico, la enolización e isomerización de los monosacáridos, en condiciones ácidas, acontece bajo una cinética más lenta. Las reacciones por calentamiento a bajos valores de pH, caracterizadas por la presencia de ácidos inorgánicos, conllevan a la deshidratación de las moléculas de azúcar, formándose compuestos cíclicos responsables de oscurecimiento no enzimático. La reactividad de las 2-cetosas es mayor en comparación con las aldosas [1]. Las hexosas generan el 5-hidroximetil-2-furfural (HMF), mientras que las pentosas producen el 2-furfuraldehído, se eliminan 3 moléculas de agua en cada caso (Fig. 3) [17].

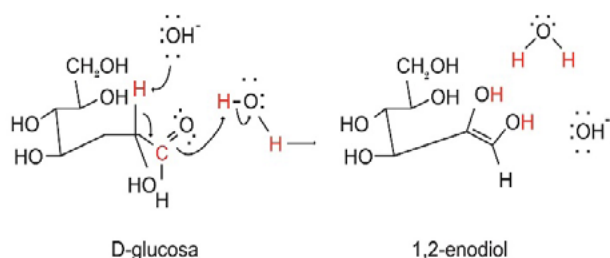
DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3252>

Fig. 2. Formación de un enediol a partir de la D-glucosa [18].

El HMF se deriva de la enolización 1,2, la deshidratación, las reacciones con hexosas y la degradación de los productos de Amadori durante la reacción de Maillard. Si bien se favorece por condiciones ácidas (incluso a bajas temperaturas), la pirólisis de azúcar (caramelización) también explica la formación de HMF [19].

Posteriormente, se produce un reordenamiento y una polimerización de estas sustancias que dan lugar a pigmentaciones oscuras [8], [20]. Industrialmente, este mecanismo se utiliza para la fabricación de furfural a partir de residuos de caña y maíz, los cuales contienen una alta concentración de pentosas [5]. Los compuestos intermedios de esta reacción, que contienen un grupo carbonílico en la vecindad del enediol, se conocen en conjunto como reductonas y se caracterizan por su alto poder reductor en medio ácido, incluso a bajas temperaturas. Las estructuras formadas de este modo actúan como antioxidantes [1], [8].

En un estudio realizado por [21], se monitoreó el desarrollo de pardeamiento no enzimático en sistemas unidos a sacarosa, durante la liofilización y el almacenamiento a temperatura ambiente. La hidrólisis del disacárido, hasta glucosa y fructosa, ocurre después del estado de sublimación de la operación. El incremento de la producción de HMF, medido por absorbancia a 280nm, fue evidenciado al final del proceso de liofilización en muestras con actividad de agua entre 0 y 0,4.

El aumento de humedad, a una a_w mínima durante la liofilización, fue un claro indicador de que el agua es producida en el pardeamiento. Además, tras la producción de HMF, se desarrolla un color café intenso. La re-

acción de pardeamiento fue atribuida al incremento en la concentración del ión hidrógeno, acelerándose con el paso de la interfaz de hielo hacia el estado vapor. [21], [22] concluyen acerca de la necesidad de almacenamiento riguroso para alimentos que contengan alta concentración de ácido y azúcares, como los vegetales, frutas y hongos comestibles [21].

En [23] encontraron que el HMF, siendo el derivado del furfural más común en los alimentos, presenta actividad citotóxica, genotóxica y tumoral; razón que destaca la importancia del control estricto de su formación durante el procesamiento de alimentos a altas temperaturas y en medios marcadamente ácidos. Por ejemplo, se conoce el caso de la cocción del mosto de uvas, zumo de naranja y de otros jugos de frutas, productos en los cuales su presencia se utiliza como un indicador indeseable de calidad [10], [20].

En ácidos diluidos, se presenta la formación de glicósidos, a partir de los enlaces intermoleculares de los azúcares más sencillos. En el caso de la glucosa, se evidencia la formación de todos los disacáridos y algunos oligosacáridos, siendo los principales isomaltosa y gentobiosa [1], [5], [24].

Reacciones en las que participan los mono y disacáridos

Reacciones por altas temperaturas

Las reacciones de los monosacáridos, tanto en medio básico como ácido, se ven catalizadas por las altas temperaturas. Encuentran su máxima velocidad a pH neutro, para el caso de la caramelización [5]. El efecto de la temperatura sobre este fenómeno se puede explicar por medio de un modelo matemático de tipo Arrhenius. Específicamente para los zumos de fruta sometidos a evaporación, estas reacciones dependen estrechamente de la cantidad de sólidos solubles contenidos en el producto [25].

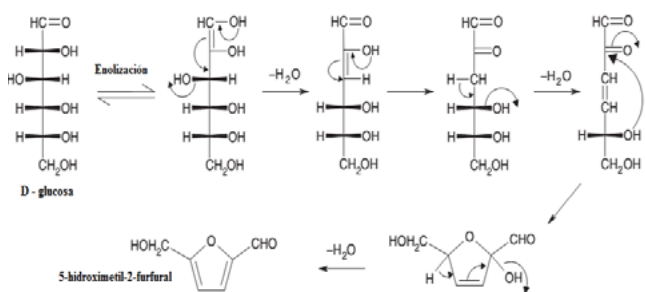


Fig. 3: Formación del 5-hidroxi-metil-2-furfural a partir de una aldohexosa (D-glucosa) en medio ácido [1]

En el caso de los disacáridos, la reacción por álcali participa en la transformación de aldosas en cetosas. Por ejemplo, la lactosa puede convertirse en lactulosa por acción combinada con altas temperaturas, siendo llevada la glucosa hasta fructosa. Este compuesto resultante muestra una actividad positiva sobre la microbiota intestinal humana y fortalece de este modo la dinámica digestiva con efecto bifido [5].

El efecto tecnológico y sinérgico de la temperatura y los azúcares también se relaciona estrechamente con la presencia de agua en los alimentos, puesto que la formación de especies furfúricas es desfavorable cuando la matriz presenta un contenido considerable de agua, y se torna favorable en condiciones de deshidratación y baja humedad. En [20] recomiendan que, para favorecer el pardeamiento de algunos productos de interés, se inicie la cocción de las materias primas a temperaturas relativamente altas (85–95°C), manteniendo posteriormente la temperatura del proceso en rangos más bajos (65–75°C). Debido a que en el estadio inicial de la operación acontece una evaporación del agua, se evidencia una concentración de solutos azucarados. Estos, posteriormente, pueden dar lugar a reacciones de pardeamiento más aceleradas y eficaces.

Pardeamiento no enzimático

El pardeamiento no enzimático se atribuye a una serie de reacciones químicas, importantes en el procesamiento y almacenamiento de alimentos. En esta categoría se incluyen la reacción de Maillard, la pirólisis de

azúcar (caramelización), la degradación del ácido ascórbico, la oxidación y la condensación de compuestos fenólicos [26].

El oscurecimiento, encafecimiento o pardeamiento es un fenómeno que promueve la aparición de colores entre amarillo y café oscuro, y que ocurre tradicionalmente durante el procesamiento y almacenamiento de alimentos, representa un área de gran interés en la investigación básica y aplicada; considerando la evaluación de sus implicaciones sobre la estabilidad, calidad sensorial, valor nutritivo y funcionalidad de los productos alimenticios. Los mecanismos de pardeamiento se pueden clasificar como enzimáticos o no enzimáticos, estos últimos únicamente se relacionan con sucesiones de reacciones químicas que promueven la formación de compuestos derivados del furfural y complejos poliméricos llamados melanoidinas [27]. En el caso del pardeamiento enzimático, la acción sobre el color del alimento se debe a la presencia de la polifenoloxidasas, mientras que durante el proceso de naturaleza no enzimática se destacan las reacciones de caramelización de Maillard y de oxidación del ácido ascórbico [5], [11], [28].

La reacción de Maillard se asocia con una alta capacidad antioxidante dada por la formación de las melanoidinas, que actúan básicamente como quelantes y eliminadoras de radicales peróxidos e hidroxilos, y que confieren además tonalidades cafés en productos como pasta y puré de tomate [5], [11], pan [29] y vino blanco [30]. En contraste con lo anterior, la oxidación enzimática de los polifenoles se identifica como responsable por la pérdida parcial de la actividad antioxidante (ORAC) de algunos productos alimenticios [31].

En la Tabla 1 se muestran las características de las reacciones de oscurecimiento en alimentos. El pardeamiento en este tipo de matrices depende básicamente de su composición, del pH, la actividad de agua y la temperatura, y de la presencia de otras sustancias en disolución [24], [25], [31].

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3252>

Caramelización

La caramelización, también llamada pirólisis, ocurre cuando se alcanza y sobrepasa el punto de fusión de un carbohidrato sencillo (mono o disacárido) o cuando se calienta un jarabe de azúcar en presencia de catalizadores ácidos o básicos, siempre en ausencia de grupos amino. A lo largo de este proceso, se conduce a la formación de compuestos de color pardo con aroma típico a caramelo [18], [28]. El color caramelo se produce en un proceso de cocción controlado, de tal manera que se calientan los carbohidratos de grado alimenticio a varias temperaturas y presiones, con diferentes reactivos (Ej., ácidos, álcalis, compuestos que contienen sulfito, compuestos que contienen amonio) para ayudar al proceso de caramelización y producir una mayor intensidad de color [32], [33]. Este fenómeno requiere temperaturas superiores a 120°C y pH ácido (inferior a 3) o alcalino (superiores a 9), y se acelera con la adición de ácidos carboxílicos y algunas sales, sin la intervención de proteínas, aminoácidos ni otros compuestos con grupo amino [34]. Se presenta en alimentos tratados térmicamente de manera drástica, tales como derivados de panificación, frituras y dulces a base de leche [5], [12].

Cuando se trata de disacáridos, existe una hidrólisis previa que produce los correspondientes monosacáridos y estos se transforman en enoles. Seguidamente, aparece una deshidratación del enol que produce derivados furánicos que se polimerizan y dan lugar a pigmentos macromoleculares de tonalidad oscura llamados melanoidinas [8], [34].

La caramelización puede orientarse bien hacia la formación de aroma o hacia la aparición de color, según sean las necesidades del proceso y las características deseables en el producto. Por ejemplo, el calentamiento de jarabes de sacarosa en una solución tamponada produce una fuerte fragmentación y, consecuentemente, una mayor producción de compuestos aromáticos, como furanonas, ciclopentenolona, ciclohexenolona, lactonas, pironas, ésteres y pirazinas. Tal es el caso de

la producción de azúcar refinado y productos de confitería [28]. Por otra parte, un jarabe de glucosa con ácido sulfúrico, en presencia de amoníaco, conduce a la formación de compuestos polimerizados intensamente coloreados cuya solubilidad y estabilidad aumentan en medio ácido [1]. Esta caramelización controlada se utiliza en la industria para fabricar caramelos sólidos o líquidos, de manera que puedan ser utilizados como insumos para los subsectores de bebidas, refrescos, panificación, postres y confites [5].

Cuando la caramelización es inducida térmicamente, dependiendo del tiempo y la temperatura utilizada, se obtienen tonos de color amarillo y marrón con la glucosa. El sabor así producido genera cambios desde leve, caramelo propio y dulce, hasta amargo y quemado. La reacción causa la liberación de H^+ , promoviendo la conformación de un medio ácido [35], [36].

Caramelización de la sacarosa. Puesto que la sacarosa es utilizada como materia prima en casi la totalidad de la industria alimentaria, su caramelización se ha estudiado con mayor detalle [36]. La Fig. 4 presenta la reacción en cadena que da lugar a los derivados furales durante el proceso de caramelización.

Al calentar la sacarosa a más de 160°C, se produce la hidrólisis, deshidratación y dimerización simultánea de los productos resultantes, como sigue a continuación: al retirarse una única molécula de agua, se forma la isosacarosana ($C_{12}H_{20}O_{10}$); posteriormente, y tras extraerse 4 moléculas de agua a partir de 2 moléculas del azúcar, se da lugar a la caramelana ($C_{24}H_{36}O_{18}$). En este punto aparecen trazas de sabor amargo perceptible. Si continúa el calentamiento se sintetiza el carameleno ($C_{36}H_{50}O_{25}$), sustancia oscura y amarga correspondiente a 3 moléculas de disacárido menos 8 moléculas de agua. Finalmente, y tras un procesamiento térmico excesivo, se da lugar a la caramelina o humina ($C_{125}H_{188}O_{80}$), de sabor desagradable y completamente indeseable [5].

Tabla 1. Principales reacciones de oscurecimiento en alimentos [5].

Mecanismo	Presencia de oxígeno	Grupos amino necesarios	Altas temperaturas	pH óptimo	Azúcares reductores
Caramelización			SI	Alcalino-ácido	SI
Maillard		SI		Alcalino	SI
Oxidación de ácido ascórbico	SI			Ligeramente ácido	
Polifenol oxidasa	SI			Ligeramente ácido	

Reacción de Maillard

Desde que las materias primas comestibles han sido transformadas y procesadas en favor de la agregación de valor, la reacción de Maillard ha desempeñado un rol fundamental en el estudio de las características físico-químicas y sensoriales de los alimentos. Se relaciona directamente con la generación de color, aroma y sabor en procesos tradicionales como la tostión de café y cocoa, el horneado de productos de panadería, la cocción de carnes, la concentración de productos lácteos y la manufactura de derivados céreos [29], [8], [28]. Sin embargo, en caso de no garantizarse un correcto control de las condiciones de pH, tiempo y temperatura en el procesamiento de alimentos proteicos, que contengan esencialmente el aminoácido L-asparagina, se puede promover la formación de compuestos tóxicos indeseables, como la acrilamida [37], [38].

Se requiere una temperatura superior a 120 °C para generar acrilamida; esto ocurre, con frecuencia, en alimentos ricos en carbohidratos sometidos a fritura, asado u horneado. La mayor preocupación sobre la ingesta de acrilamida proviene de los cereales procesados (como galletas, pan o cereales para el desayuno), café y tubérculos fritos (papa y yuca) [39]. En Colombia se ha suscitado un creciente interés por controlar la formación de acrilamidas durante la elaboración de panela, producto típico nacional [40]. Para evitar la aparición de este tipo de sustancias, en [37] recomiendan el uso de las enzimas glucosa oxidasa o L-asparaginasa, o bien la adición de glicina como competidor para los precursores de la acrilamida.

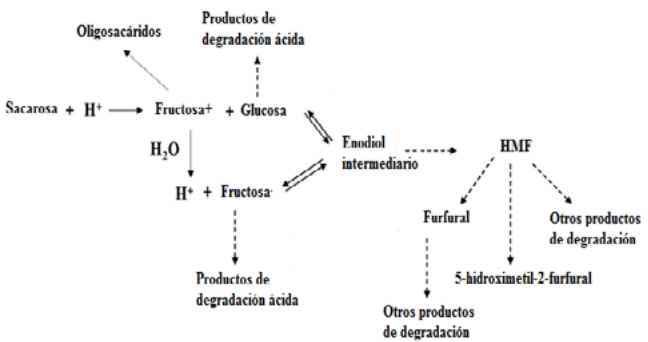


Fig. 4: Mecanismo de formación de derivados furfúricos a partir de sacarosa, a través de la caramelización [28]

Entre otras estrategias propuestas para prevenir la síntesis de acrilamida, el blanqueo ha sido evaluado como un procedimiento potencial, siendo su aplicación muy recomendable a niveles domésticos e industriales. Se trata de una cocción preliminar de la matriz en agua caliente (70 – 100 °C), con adición de ácido cítrico en concentración de 0,1 – 0,2 mg/ml [41], [42]. Como alternativa a las freidoras convencionales, las freidoras de aire se han introducido recientemente en el país, debido a su capacidad para producir alimentos crujientes más saludables (bajos en grasa). De hecho, un estudio reciente mostró reducciones en la formación de acrilamida de hasta el 90% en las papas fritas deshidratadas con aire, en comparación con la operación convencional con aceite [39].

Usualmente, el conjunto de reacciones de Maillard ocurre bajo la presencia de un azúcar reductor (glucosa, fructosa, lactosa o maltosa) y un grupo amino libre, que promueven una reacomodación de los productos conocida como Arreglo de Amadori -partiendo de aldosas- (Fig. 5) o Transposición de Heyns -partiendo de cetosas- [24]. Sin embargo, existen evidencias de que la reacción de Maillard también puede iniciarse con fosfolípidos, que tienen en su estructura ambos grupos funcionales [6].

En el caso específico de los derivados lácteos, los grupos amino disponibles son residuos de lisina provenientes de las proteínas de la leche (como las k-caseínas), que interactúan directamente con la lactosa y, en menor proporción, con restos de glucosa y

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3252>

galactosa. En productos como las leches evaporadas y pasteurizadas, el pardeamiento no es deseable, mientras que sí lo es en dulce de leche, leche condensada y confites [12], [43].

A continuación, se definen y explican las etapas y mecanismos de la reacción de Maillard presentados en la Fig. 5:

Condensación del azúcar reductor y el grupo amino. El grupo carbonilo libre del azúcar reacciona con un grupo amino libre que no se encuentre participando de un enlace peptídico, formando una base de Schiff. Esta, a su vez se cicla dando lugar a una glucosilamina, tal y como se muestra en la Fig. 6 [13], [24], [39].

Transposición de los productos de condensación. Las aldosaminas se isomerizan a cetosas, mientras que las cetosaminas lo hacen hacia aldosas. Hasta este punto no se aprecia la aparición de sustancias coloreadas [5].

Reacción de los productos de transposición. En esta etapa se da la deshidratación y fragmentación de los monosacáridos por la reacción de enolización, la cual se ve potenciada a pH alcalino y altas temperaturas, dando lugar a coproductos de bajo peso molecular. Tiene lugar la formación de derivados del furfural, razón que explica la aparición de tonalidades pardas, el surgimiento de olores característicos y el incremento del poder reductor en la matriz [5], [38].

Polimerización y formación de sustancias coloreadas. Los compuestos insaturados resultantes de la etapa anterior se polimerizan dando lugar a cromóforos aniónicos llamados melanoidinas, las cuales tienen un efecto marcado sobre la apariencia del alimento. Casi todas estas macromoléculas tienen su máxima absorción a 420 nm, por lo cual pueden ser cuantificadas a esta longitud de onda por métodos espectrofotométricos [14], [44], [45]. Además de su marcada actividad antioxidante [29], [6], en [43] sugieren que las melanoidinas no digeribles exhiben actividad antimicrobiana, prebiótica y benéfica para el tratamiento de la hipertensión y la presencia de *Helicobacter Pylori*.

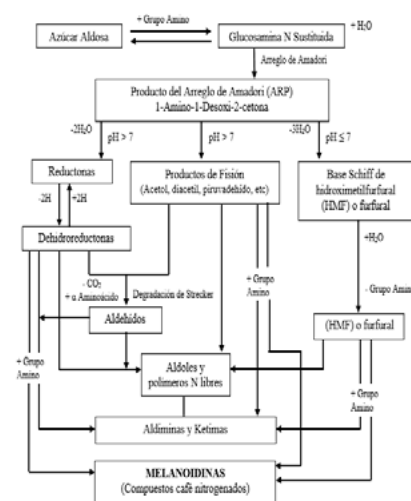


Fig. 5: Esquema de la reacción de Maillard adaptado de Hodge [46]

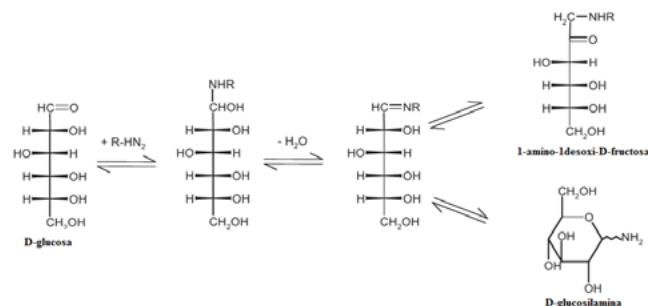


Fig. 6: Arreglo de Amadori por reacción de la D-glucosa con un grupo amino [24]

En [47], se investigó el pardeamiento no enzimático de una solución residual de soja, empapada en vinagre, utilizando una solución modelo. Se propuso un sistema de glicina-fructosa-ácido gálico, mediante el análisis de azúcares reductores, aminoácidos, fenoles totales y valor de pH. Sobre la base del modelo propuesto, también se estudió la cinética de la formación de 5-hidroximetilfurfural (HMF). Los resultados mostraron que la reacción de Maillard y la pirólisis de azúcar podrían ser los mecanismos precisos de pardeamiento no enzimático en la solución residual. La formación de HMF exhibió características del modelo cinético de primer orden, a una temperatura de 60 a 140 °C. El ácido acético, Fe^{2+} y Fe^{3+} , mejoró significativamente la tasa de oscurecimiento y la formación de HMF; mientras que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , glucosa oxidasa y H_2O_2 inhibieron la tasa de oscurecimiento.

Puesto que se trata de un conjunto de reacciones complejas que representan una gran brecha en investigación en química aplicada, la reacción de Maillard depende de un sin número de parámetros técnicos que deben controlarse durante el procesamiento de alimentos [11], [45]. La Tabla 2 destaca las principales variables de importancia.

El interés mostrado por la industria de alimentos, relacionado con la reacción de Maillard, se debe a su vínculo directo con la garantía de calidad y el control de aromas y colores característicos, obtenidos en diversas matrices durante la cocción, el horneado y el asado.

Una de las consecuencias negativas más evidentes de la reacción de Maillard en los alimentos es la pérdida del valor de las proteínas implicadas, con un compromiso de la seguridad alimentaria y nutricional. En diversos estudios se comprueba la disminución de la digestibilidad, la destrucción y/o la inactivación biológica de aminoácidos (incluyendo lisina y triptófano) y la inhibición de enzimas proteolíticas y glicolíticas. Además, las moléculas de proteína se pueden reticular por productos de reacción de Maillard [8]. Por otra parte, la pérdida de valor nutritivo también se ha asociado con la formación de compuestos mutagénicos. Además, en carne y pescado frito a la parrilla, se identifican compuestos mutagénicos derivados de aminas heterocíclicas [46], [48].

Tabla 2. Parámetros de interés en la reacción de pardeamiento no enzimático de Maillard [5]

Parámetro	Influencia
pH	El pH alcalino incrementa la cinética de la reacción de Maillard. Alcanza su punto óptimo a un valor de 10
Temperatura	Las temperaturas elevadas aceleran el pardeamiento no enzimático. Sin embargo, también ocurre el fenómeno hasta en condiciones de refrigeración
Actividad de agua	Alimentos de humedad intermedia (entre 0,6 y 0,9) son los más propensos
Tipo de aminoácido	A elevado tamaño de cadena, y con mayor número de grupos amino libres, la matriz será más susceptible de sufrir pardeamiento por Maillard. La lisina, la arginina, la histidina y el triptófano son aminoácidos bastante activos.
Tipo de azúcares reductores	Las pentosas son más reactivas que las hexosas. Las aldosas actúan más fácilmente que las cetosas. Los monosacáridos son más propensos que los disacáridos.
Presencia de metales, luz y oxígeno	Metales como el cobre y el hierro presentan un efecto catalizador, al igual que el oxígeno y la radiación electromagnética

Sin embargo, la formación de compuestos de Maillard no debe contemplarse únicamente bajo el prisma de su influencia negativa, en el valor nutritivo de los alimentos. Por el contrario, hay que resaltar que en muchos sistemas alimentarios los compuestos de Maillard dan lugar a una serie de aspectos favorables, como la mejora de las propiedades organolépticas (tostado del café, elaboración del chocolate, horneado de productos de panadería, procesamiento de carne y pescado, elaboración de cerveza, frituras de papas y *chips*, etc.) y la formación de productos con actividad antioxidante y antimicrobiana, que mejoran las propiedades de conservación [6], [27]. Los productos de la reacción de Maillard, entre aminoácidos básicos, especialmente arginina e histidina con xilosa, ejercen un efecto antioxidante muy elevado en algunos productos de galletería. Por otra parte, la actividad antioxidante de varios compuestos heterocíclicos volátiles (alquil-tiofenos y furfurilmercaptanos) parece ser la responsable del aumento de la estabilidad oxidativa de muchos alimentos cocinados [34].

2. CONCLUSIONES

Los carbohidratos simples, tales como monosacáridos y disacáridos, son utilizados ampliamente en la industria por sus propiedades fisicoquímicas y funcionales que permiten otorgar ciertas características deseables a los productos terminados. Sectores de la agroindustria que aprovechan positivamente las transformaciones de estas macromoléculas son: panificación, fritura y elaboración de *chips*, confitería, industria láctea, producción de té, café y chocolate, entre otros. Sin embargo, algunas de estas reacciones generan efectos colaterales que disminuyen la calidad del producto, como sabores amargos, tonalidades demasiado oscuras o aparición de compuestos tóxicos, como las acrilamidas. En estos casos, es fundamental conocer las operaciones y los fenómenos químicos involucrados en la agregación de valor a fin de que se pueda ejercer un control cuidadoso sobre los parámetros fundamentales de proceso, a saber: pH, temperatura, tiempo, humedad y presencia de sales.

DOI: <https://doi.org/10.21501/21454086.3252>

El conocimiento de los mecanismos de transformación de los azúcares, favorecidos por condiciones básicas, ácidas o por altas temperaturas, es básico para el entendimiento de las reacciones de oscurecimiento. Es de tener en cuenta que todavía quedan muchas investigaciones por desarrollar, especialmente en lo relacionado con la descripción completa del fenómeno de caramelización y pardeamiento por vía Maillard, garantizando siempre la obtención de productos de interés que puedan otorgar funciones nutricionales o tecnológicas deseables, correspondientes con los criterios y tendencias actuales de mínimo procesamiento, calidad y bajo precio. Así mismo, se debe ahondar en técnicas analíticas y modelamiento numérico que permitan aclarar las diversas vías de reacción que, en algunos casos, son de compleja comprensión.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Católica Luis Amigó, Colombia, y a la Universidad de Caldas, Colombia, quienes apoyaron el desarrollo del presente trabajo de investigación.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran la inexistencia de conflicto de interés con institución o asociación comercial de cualquier índole.

REFERENCIAS

- [1] H. D. Belitz, and W. Grosch. *Química de los alimentos*. España: Acribia, 1997.
- [2] K. R. Goldfein, and J. L. Slavin. "Why sugar is added to food: food science 101". *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 14, no. 5, pp. 644-656, 2015. doi: 10.1111/1541-4337.12151
- [3] N. A. Miele, E. K. Cabisidan, A. G. Plaza, P. Masi, S. Cavella, and R. Di Monaco. "Carbohydrate sweetener reduction in beverages through the use of high potency sweeteners: Trends and new perspectives from a sensory point of view". *Trends in food science & technology*, vol. 64, pp. 87-93, 2017. doi: 10.1016/j.tifs.2017.04.010
- [4] J. N. BeMiller. *Carbohydrate chemistry for food scientists*. Indiana: Elsevier Inc, 2019.
- [5] S. Badui. *Química de los alimentos*. México DF: Pearson Publications Company, 2006.
- [6] M. Nooshkam, M. Varidi, and M. Bashash, "The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems". *Food Chemistry*, vol. 275, pp.644-660, 2019. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.09.083
- [7] J. B. Hutchings, M. Ronnier Luo, and W. Ji. "Food appearance quality assessment and specification" in *Instrumental Assessment of Food Sensory Quality*, vol. 53, pp.29-52, 2013.
- [8] N. Diaz, y R. B. Clotet, "Cinética de la caramelización en soluciones azucaradas simples". *Revista Alimentaria*, no 259, pp. 35-38, 1995.
- [9] J. L. Buttriss, "Challenges and opportunities in the use of low-energy sugar replacers". *Nutrition Bulletin*, vol. 42, no. 2, pp. 108-112, 2017. doi: 10.1111/nbu.12258
- [10] L. Paravisini, and D. G. Peterson. "Mechanisms non-enzymatic browning in orange juice during storage". *Food Chemistry*, vol. 289, pp.320-327, 2019. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.03.049
- [11] L. Manzocco, S. Calligaris, D. Mastrocola, M. C. Nicoli, and C. R. Lerici. "Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods". *Trends in Food Science & Technology*, vol.11, no. 9-10, pp. 340-346, 2000. doi: 10.1016/S0924-2244(01)00014-0

- [12] H. E. Berg, and M. A. Van Boekel. "Degradation of lactose during heating of milk. 1. Reaction pathways". *Netherlands Milk and Dairy Journal*, vol 48, no. 3, pp.157-175, 1994.
- [13] M. A. Van Boekel. "Kinetic modelling of sugar reactions in heated milk-like systems". *Netherlands Milk and Dairy Journal*, vol. 50, no. 2, pp. 245-266, 1996.
- [14] J. S. Kim, and Y. S. Lee, "Effect of reaction pH on enolization and racemization reactions of glucose and fructose on heating with amino acid enantiomers and formation of melanoidins as result of the Maillard reaction". *Food Chemistry*, vol 108, no. 2, pp. 582–592, 2008. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.11.014
- [15] P. S. Bailey, and C. A. Bailey, *Química Orgánica: Conceptos y Aplicaciones*. México: Pearson Education, 1998.
- [16] O. R. Fennema, *Química de los alimentos*. España: Acirbia, 2000.
- [17] N. A. Eskin, and F. Shahidi. *Biochemistry of Foods*. Estados Unidos: Elsevier Science, 2012.
- [18] S. Ege, *Química orgánica: estructura y reactividad*. Vol II. España: Editorial Reverté, 2000.
- [19] P. Widsten, K. Murton, and M. West. "Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from a mixed saccharide feedstock in biphasic solvent systems". *Industrial Crops and Products*, vol. 119, pp. 237-242, 2018. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.04.032
- [20] M. Cocchi, G. Ferrari, D. Manzini, A. Marchetti, and S. Sighinolfi. "Study of the monosaccharides and furfurals evolution during the preparation of cooked grape musts for Aceto Balsamico Tradizionale production". *Journal of Food Engineering*, vol. 79, no. 4, pp. 1438-1444, 2007. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.01.091
- [21] J. M. Flink. "Nonenzymic browning of freeze-dried sucrose". *Journal of Food Science*, vol. 48, no. 2, pp 539-542, 1983. doi: 10.1111/j.1365-2621.1983.tb10784.x
- [22] S. S. Rana, R. C. Pradhan, and S. Mishra. "Image analysis to quantify the browning in fresh cut tender jackfruit slices". *Food Chemistry*, vol. 278, pp. 185-189, 2019. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.11.032
- [23] C. Janzowski, V. Glaab, E. Samimi, J. Schlatter, and G. Eisenbrand. "5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione". *Food and Chemical Toxicology*, vol. 38, no. 9, pp. 801–809, 2000. doi: 10.1016/s0278-6915(00)00070-3
- [24] Y. H. Hui, *Handbook of food science, technology and engineering*. vol. I. Estados Unidos: CRC Press–Taylor & Francis Group, p. 2006.
- [25] R. Ibarz-Martínez, J. Pagán, S. Garza, y A. Ibarz, "Pardeamiento de zumos clarificados de limón tratados a altas temperaturas". *Scientia Agropecuaria*, vol. 1, no. 1, pp. 7-20, 2010. doi: 10.17268/sci.agropecu.2010.01.01
- [26] S. He et al., "Contributions of temperature and l-cysteine on the physicochemical properties and sensory characteristics of rapeseed flavor enhancer obtained from the rapeseed peptide and d-xylose Maillard reaction system". *Industrial crops and products*- Vol. 128, pp. 455-463. 2019.
- [27] Y. Hrynets, A. Bhattacharjee & M. Betti. "Nonenzymatic Browning Reactions: Overview". *Encyclopedia of Food Chemistry*. vol. 2019, pp. 233-244. 2019.
- [28] M. Quintas, T. Brandao, and C. L. M. Silva. "Modelling colour changes during the caramelisation reaction". *Journal of Food Engineering*, vol. 83, no. 4, pp. 483-491, 2007. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.03.036

- [29] Y. Shen, G. Shen, and Y. Li. "Bread characteristics and antioxidant activities of Maillard reaction products of white pan bread containing various sugars". *LWT-Food Science and Technology*, vol. 95, pp. 308-315, 2018. doi: 10.1016/j.lwt.2018.05.008
- [30] A. M. Milat et al., "Effects of oxidation and browning of macerated white wine on its antioxidant and direct vasodilatory activity". *Journal of Functional Foods*, vol. 59, pp. 138-147, 2019. doi: 10.1016/j.jff.2019.05.025
- [31] Y. Yilmaz, and R. Toledo. "Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products". *Food chemistry*, vol. 93, no. 2, pp. 273-278, 2005. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.09.043
- [32] W. Kamuf, A. Nixon, O. Parker, G. C. Barnum, and D. D. Williamson. "Overview of caramel colors". *Cereal foods world*, vol. 48, no. 2, pp. 64-69, 2003. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.048
- [33] T. A. Vollmuth, "Caramel color safety-An update". *Food and Chemical Toxicology*, vol. 111, pp. 578-596, 2018. doi: 10.1016/j.fct.2017.12.004
- [34] A. Gil, *Tratado de nutrición: Nutrición humana en el estado de la salud*. Segunda Edición. Editorial Médica Panamericana, Vol. 3, 2010.
- [35] L. W. Kroh, "Caramelisation in food and beverages". *Food Chemistry*, vol. 51, no. 4, pp. 373-379. 1994. doi: 10.1016/0308-8146(94)90188-0
- [36] T. Kocadağlı, and V. Gökmen. "Caramelization in Foods: A Food Quality and Safety Perspective". Reference Module in Food Science. Estados Unidos: Elsevier, 2018. doi: 10.1016/B978-0-08-100596-5.21630-2
- [37] H. Jaeger, A. Janositz, and D. Knorr, "The Maillard reaction and its control during food processing. The potential of emerging technologies". *Pathologie Biologie*, vol. 58, no. 3, pp. 207-213. 2010. doi: 10.1016/j.patbio.2009.09.016
- [38] M. A. Van Boekel, "Formation of flavour compounds in Maillard reaction". *Biotechnology advances*, vol. 24, no. 2, pp. 230-233, 2006. doi: 10.1016/j.biotechadv.2005.11.004
- [39] M. Sansano, A. Heredia, I. Peinado, and A. Andrés, "Dietary acrylamide: What happens during digestion". *Food Chemistry*, vol. 237, pp. 58-64. 2017. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.05.104
- [40] L. F. Gutiérrez, S. Arias, y A. M. Ceballos, "Actualidad del sistema productivo tradicional de panela en Colombia: análisis de mejoras y alternativas tecnológicas". *Ingeniería y Competitividad*, vol. 20, no. 1, pp. 107-123. 2018. doi: 10.25100/iyc.v20i1.6190
- [41] F. Pedreschi, K. Kaack, and K. Granby, "Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying". *LWT - Food Science and Technology*, vol. 37, pp. 679-685, 2004. doi: 10.1016/j.lwt.2004.03.001
- [42] O. P. Pandey, B. K. Mishra, and A. Misra. "Comparative study of green peas using with blanching & without blanching techniques". *Information Processing in Agriculture*, vol. 6, no. 2, pp. 285-296, 2017. doi: 10.1016/j.inpa.2018.10.002
- [43] M. A. Van Boekel, "Effect of heating on Maillard reactions in milk". *Food chemistry*, vol. 62, no. 4, pp. 403-414, 1998. doi: 10.1016/S0308-8146(98)00075-2
- [44] H. Y. Wang, H. Qian, and W.R. Yao, "Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity". *Food chemistry*, vol. 128, no. 3, pp. 573-584, 2011. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.03.075

- [45] M. Baisier, and T. P. Labuza, "Maillard Browning Kinetics in a Liquid Model System". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 40, no. 5, pp. 707-713, 1992. doi: 10.1021/jf00017a001
- [46] S. Martins, W. Jongen, and M. Boekel. "A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modeling". *Trends in Food Science and Technology*, vol. 11, no 9-10, pp. 364-373, 2001. doi: 10.1016/S0924-2244(01)00022-X
- [47] Y. Chen, H. Lin, Y. Li, M. Lin, and J. Chen, "Non-enzymatic browning and the kinetic model of 5-hydroxymethylfurfural formation in residual solution of vinegar soaked-soybean". *Industrial Crops and Products*, vol. 135, pp. 146-152, 2019. doi: 10.1016/j.indcrop.2019.04.034
- [48] P. Arvidsson, M. A. Van Boekel, K. Skog, and M. Jagerstad, "Formation of Mutagenic Maillard Reaction Products". *The Maillard Reaction in Foods and Medicine*, pp. 219-224, 2005. 10.1533/9781845698447.6.219