

Artículo Original

Oxidación lipídica y antioxidantes naturales en derivados cárnicos¹

Yeni Lorena Isaza Maya², Diego Alonso Restrepo Molina³, Jairo Humberto López Vargas⁴

■ RESUMEN

La oxidación lipídica de la carne y los derivados cárnicos son unas de las principales causas de deterioro de los mismos, debido a que estos últimos presentan en su composición lípidos como ácidos grasos poliinsaturados (PUFA), que los hacen muy susceptibles a las reacciones oxidativas. Estas reacciones conllevan problemas de calidad que se manifiestan en cambios adversos en el sabor, color, textura, valor nutritivo, y posible producción de compuestos tóxicos. El uso de antioxidantes es una alternativa para inhibir o minimizar estos procesos de oxidación y sus efectos adversos sobre dichos productos. El principal objetivo de este artículo es revisar los mecanismos y efectos de la oxidación lipídica en derivados cárnicos, así como el uso de antioxidantes naturales para su inhibición.

Palabras clave: Oxidación lipídica, deterioro, derivados cárnicos, antioxidantes naturales, calidad.

¹ Artículo derivado de la investigación: "Los productos cárnicos como alimentos funcionales" financiada por la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, desarrollada por el grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos (GICTA) y el Centro de Investigación y Desarrollo del Negocio Cárnico: CI+D (ZENU).

² Ingeniera de Alimentos, Magister en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Docente Coordinadora del programa de Ingeniería de Alimentos, Corporación Universitaria Lasallista. Dirección de correspondencia: yeisaza@lasallista.edu.co.

³ Ingeniero Químico, Magister en Química, Profesor Asociado Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

⁴ Zootecnista, Magister en Ciencia e Ingeniería de Alimentos, Doctor (c) en Ciencia de Alimentos, Profesor Asociado Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá.

Lipid oxidation and natural antioxidants in meat derivatives

■ ABSTRACT

One of the main causes of damage in meat and meat products is lipid oxidation, due to their content in polyunsaturated fatty acids (PUFA), which make them susceptible to oxidative reactions. These reactions produce quality defects showed by deteriorative changes in flavor, color, texture, nutritive content, and maybe toxic compounds production. Antioxidant compounds application is one of the possibilities to inhibit or to minimize oxidation process and their negative effects on meat and meat products. This article has as main objective to review the mechanisms and effects of lipid oxidation in meat products as well as the application of natural antioxidants in its inhibition.

Keywords: Lipid oxidation, damage, meat products, natural antioxidants, quality.

Oxidação lipídica e antioxidantes naturais em derivados cárneos

■ RESUMO

A oxidação lipídica da carne e os derivados cárneos são umas das principais causas de deterioração dos mesmos, devido a que estes últimos apresentam em sua composição lípidos como ácidos gordurosos poli-insaturados (PUFA), que os fazem muito susceptíveis às reações oxidativas. Estas reações implicam problemas de qualidade que se manifestam em mudanças adversas no sabor, cor, textura, valor nutritivo, e possível produção de compostos tóxicos. O uso de antioxidantes é uma alternativa para inibir ou minimizar estes processos de oxidação e seus efeitos adversos sobre ditos produtos. O principal objetivo deste artigo é revisar os mecanismos e efeitos da oxidação lipídica em derivados cárneos, bem como o uso de antioxidantes naturais para sua inibição.

Palavras chaves: Oxidação lipídica, deterioração, derivados cárneos, antioxidantes naturais, qualidade.

■ INTRODUCTION

Uno de los principales factores limitantes de la calidad y aceptabilidad de la carne y los derivados cárnicos es la oxidación lipídica [Morrissey et al. 1998]; esta es influenciada por la composición de los ácidos grasos, factores de procesamiento, concentración y tipo de oxígeno, metales de transición, peróxidos, compuestos térmicamente oxidados, pigmentos y antioxidantes [Choe y Min, 2006]. Estos procesos de oxidación pueden tener efectos negativos sobre dichos productos, y causar cambios en los atributos sensoriales (decoloración, textura inadecuada, desarrollo de olores y sabores desagradables, entre otros) y en la calidad nutricional, así como la aparición de compuestos potencialmente tóxicos [Morrissey et al. 1998; Grey et al. 1996; Vestergaard, 1999 y Sample, 2013]. Sustancias antioxidantes pueden ser utilizadas para minimizar el deterioro de los productos cárnicos y mejorar la vida útil de los mismos. Comúnmente se usan antioxidantes sintéticos (como el hidroxitolueno butilado [BHT] y el hidroxianisól butilado [BHA]). Para este propósito, sin embargo, la utilización de estos es limitada porque han sido asociados con problemas de toxicidad y efectos negativos sobre la salud, y además, los consumidores exigen cada vez más productos naturales o libres de aditivos [Vestergaard, 1999; Valencia et al. 2008; Sebranek y Bacus, 2007]. Debido a esto, actualmente se ha dado gran importancia a antioxidantes extraídos de fuentes naturales tales como frutas, hierbas y especias, entre otras (romero, cereza, salvia, laurel, albahaca, guayaba, entre otros), por su potencial efecto antioxidante, con ocasión de su composición rica en compuestos químicos tales como ácidos fenólicos, tocoferoles, antocianinas,

flavonoides, vitamina C y vitamina E, entre otros, que, además de inhibir la oxidación lipídica de los productos a los que son aplicados, pueden tener efectos positivos sobre la salud [Proestos et al. 2005; Hussain et al. 2008, Miliauskas et al. 2007, Han et al. 2005 y Palomino, 2006]. El principal objetivo de este artículo es revisar los mecanismos y efectos de la oxidación lipídica en derivados cárnicos, así como el uso de antioxidantes naturales para su inhibición.

Oxidación lipídica de la carne y derivados cárnicos

La oxidación lipídica induce modificaciones de los lípidos y las proteínas del músculo, afectando las propiedades organolépticas y nutricionales de la carne y de los derivados cárnicos [Insani et al. 2008]. Las reacciones oxidativas de los lípidos en sistemas musculares se inician en la fracción de fosfolípidos intracelulares en el nivel de las membranas, debido al alto contenido en ácidos grasos poliinsaturados que muestran en su composición, y que son los principales sustratos en estas reacciones, y a la presencia de metales de transición, como el hierro, que facilitan la generación de especies capaces de abstraer un protón de un ácido graso insaturado [Gray et al. 1996; Laguerre et al. 2007] y así favorecer al desarrollo de la oxidación lipídica.

Mecanismos de oxidación lipídica

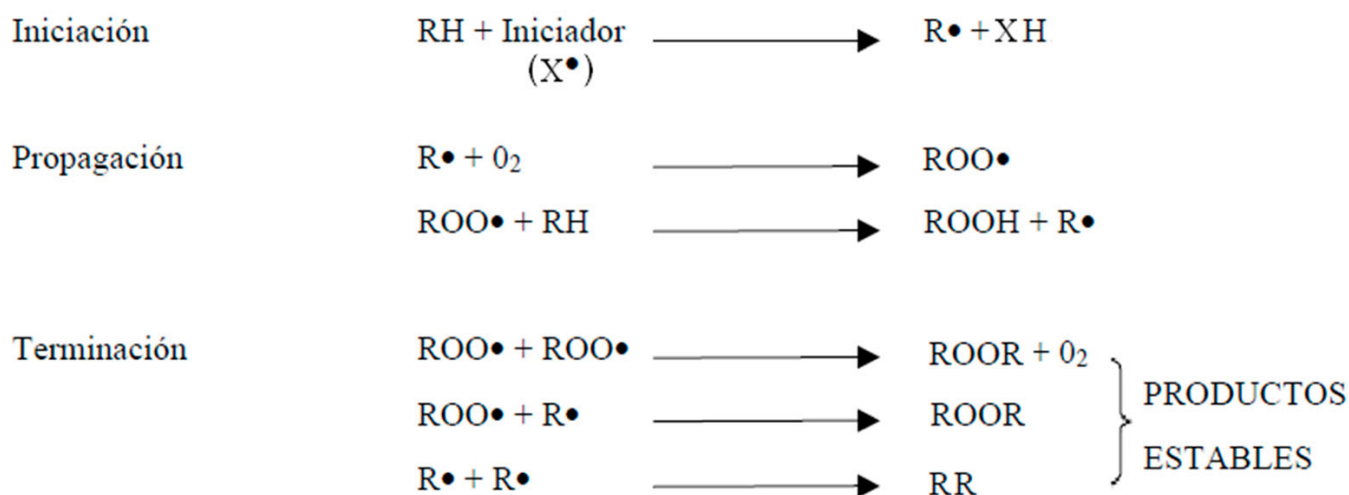
La oxidación lipídica es un fenómeno complejo inducido por el oxígeno en presencia de iniciadores tales como calor, radicales libres, luz, fotosensibilización, pigmentos y iones

metálicos. Esta puede ocurrir mediante tres procesos principales: auto-oxidación no enzimática mediada por radicales libres (reacción espontánea del oxígeno atmosférico con los lípidos), fotooxidación no enzimática y no radical, y oxidación enzimática. Entre ellos, la auto-oxidación es el proceso más frecuente que provoca el deterioro oxidativo (Sánchez, 2003; Laguerre et al. 2007). La auto-oxidación genera principalmente hidroperóxidos y compuestos volátiles, generalmente a través de tres fases que son mostradas en la figura 1. El primer paso es la iniciación, la cual envuelve el rompimiento homolítico de un hidrógeno en posición α relativo al doble enlace (RH) de la cadena del ácido graso y se forman los radicales libres (especies químicas con un electrón desapareado) a partir de las moléculas lipídicas (Laguerre et al. 2007).

La propagación implica la reacción del radical lipídico ($R\bullet$) con el oxígeno molecular para formar un radical lipídico peroxi ($ROO\bullet$). Este radical peroxi es capaz de abstraer un átomo de hidrógeno de otro ácido graso insaturado y, por tanto, propagar la reacción en cadena (Sánchez, 2003). Las reacciones de terminación, donde los radicales libres e hidroperóxidos (productos primarios de la oxidación lipídica, que no poseen ningún olor) son finalmente descompuestos para generar moléculas estables con bajo peso molecular (productos secundarios de la oxidación lipídica) tales como aldehídos, cetonas, ácidos y una larga variedad de compuestos que contienen nitrógeno y sulfuro imparten malos olores y sabores a los alimentos (Esteves, 2005 y Shahidi, 1996).

Figure 1. Mecanismo de autooxidación de los lípidos

Fuente: Pokorny et al. 2005 y Sánchez, 2005



Efectos de la oxidación lipídica

La oxidación lipídica es una de los principales mecanismos de deterioro de los alimentos y especialmente de productos cárnicos. Los problemas de calidad se manifiestan por cambios adversos en el sabor, color, textura y valor nutritivo, y la posible producción de compuestos tóxicos (Gray et al., 1996). Esto se ve reflejado en pérdidas económicas y problemas en la salud (Insani et al., 2008).

Durante la producción de los derivados cárnicos, ingredientes como carne magra y tejido adiposo son finamente picados; esto altera la integridad de membranas y expone a los fosfolípidos al oxígeno molecular, enzimas oxidativas, hemopigmentos, iones metálicos, entre otros, todo lo cual aumenta el desarrollo de reacciones de oxidación durante el posterior almacenamiento refrigerado. Las reacciones oxidativas deterioran algunos atributos organolépticos, nutricionales y tecnológicos deseables, y disminuyen la vida útil de los derivados cárnicos (Nieto et al. 2009). De hecho, luego del deterioro microbiológico, la oxidación lipídica es el principal factor de reducción de tales atributos (Morrissey et al. 1998). Se les ha dado gran importancia a los procesos de oxidación de lípidos en relación con sus implicaciones para la salud, en particular, a la ingesta de los productos de la oxidación de colesterol (COPS) debido a sus actividades biológicas adversas. Los COPS constituyen un grupo de más de 60 compuestos, de los cuales algunos se sabe que presentan graves efectos in vivo como angiotoxicidad, aterogénesis, mutagénesis y carcinogénesis. De gran interés son el β -epoxicoolesterol (colesterol 5 α -6 α - epóxido), relacionado con lesiones de aterosclerosis y carcinogénesis, el 25-hidroxicolesterol

[5-colesten-3 β -25-diol] y el colestaneetriol (colesten-3 β -5 α -6 β -triol), ambos citotóxicos y angiotóxicos (Vestergaard, 1999).

Factores que afectan la oxidación lipídica

La oxidación lipídica es influenciada por la composición de los ácidos grasos, factores de procesamiento, concentración y tipo de oxígeno, metales de transición, peróxidos, compuestos térmicamente oxidados, pigmentos y antioxidantes. Estos factores en conjunto afectan la oxidación de los lípidos y no es fácil diferenciar su efecto individual (Choe y Min, 2006).

Composición de los lípidos

La susceptibilidad y velocidad de oxidación de los ácidos grasos en los lípidos depende de su grado de saturación; así, los lípidos que son más insaturados son oxidados con mayor rapidez que los menos insaturados (Parker et al. 2003). A medida que el grado de insaturación aumenta, tanto la tasa de formación como la cantidad de compuestos primarios de la oxidación incrementan, y se acumulan al final del período de inducción (Martín et al. 2004). Los ácidos grasos de la carne que sufren mayor oxidación son: C18:0 < C18:1 < C18:2 < C18:3 (Shahidi, 1996).

La cantidad y composición de lípidos en el músculo determinan en gran medida la estabilidad oxidativa de los alimentos a base de componentes musculares. Jo et al. (1999), Sasaki et al. (2001) y Estévez et al. (2003) reportaron correlaciones positivas significativas entre el contenido de grasa y la oxidación lipídica, y sugieren que a mayor

cantidad de lípidos totales, hay mayor sustrato propenso a sufrir reacciones oxidativas.

Temperatura

En general, la velocidad de oxidación aumenta con la temperatura; así, la cocción de la carne aumenta el desarrollo de reacciones oxidativas, ya que la interacción entre el oxígeno molecular y los lípidos del músculo se incrementa con ella (Esteves, 2005).

Superficie libre

La velocidad de oxidación aumenta proporcionalmente con el área de líquido expuesta al aire. En las emulsiones de aceite en agua, la velocidad de oxidación está condicionada por la velocidad con la que el oxígeno se difunde dentro de la fase oleosa (Sánchez, 2003).

Concentración de oxígeno

La oxidación de los lípidos incrementa con la cantidad de oxígeno disuelto; esta cantidad es alta cuando la presión parcial del oxígeno es también alta (Choe y Min, 2006). El efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de los lípidos incrementa a altas temperaturas y en presencia de luz y metales tales como el hierro o el cobre. La alta dependencia del oxígeno con la oxidación de los lípidos a altas temperaturas es debida a la baja solubilidad del oxígeno en ellos a alta temperatura (Andersson y Lingnert, 1999).

Presencia de prooxidantes

Sustancias como metales, pigmentos, sal, y algunos antioxidantes como nitritos, aminoácidos, α -tocoferol, productos de la reacción de Maillard, entre otros, en algunas condiciones favorecen la oxidación lipídica, ya que pueden actuar como catalizadores, promoviendo la etapa de propagación y la formación de compuestos de la oxidación (Sánchez, 2003; Pokorny et al. 2005). Por ejemplo, para el caso del ácido ascórbico, el cual es un compuesto que tiene excelente acción reductora y, por ende, buena capacidad antioxidante, varios investigadores han reportado que, dependiendo de su concentración y de la presencia de iones metálicos, este puede actuar como un prooxidante o como un inhibidor de la oxidación lipídica (Djenane et al. 2002; Bosques, 2006; Padayatty et al. 2003). Se sugiere que logra promover la oxidación de lípidos, dependiendo de su concentración, ya que puede reducir metales catalíticos como Fe^{3+} y Cu^{2+} , regenerando Fe^{2+} y Cu^{+} que intervienen en la oxidación. En general, altas concentraciones de ácido ascórbico en alimentos sugieren un efecto antioxidante; por el contrario bajas concentraciones sugieren un efecto prooxidante (Bosques, 2006; Guija et al. 2005).

Antioxidantes

■ Definición

Los antioxidantes son compuestos que pueden retardar o impedir la oxidación de los lípidos u otras moléculas por inhibición de la iniciación o propagación de las reacciones oxidativas

en cadena. Hay dos categorías básicas de antioxidantes, denominados sintéticos y naturales. En general los antioxidantes sintéticos son compuestos con estructuras fenólicas de varios grados de sustitución alquílica, mientras que los antioxidantes naturales pueden ser compuestos fenólicos (tocoferoles, flavonoides y ácidos fenólicos), compuestos nitrogenados (alcaloides, derivados de clorofila, aminoácidos y aminas) o carotenoides (Velioglu et al. 1998). Los antioxidantes contrarrestan la oxidación de dos maneras diferentes; por ejemplo, protegiendo los lípidos objeto de la oxidación de iniciadores o por instalación en la fase de propagación. En el primer caso, los así llamados antioxidantes preventivos impiden la formación de las especies reactivas del oxígeno o atrapan las especies responsables de iniciar la oxidación. En el segundo caso, los llamados antioxidantes de rompimiento de cadena interceptan los radicales propagadores de la oxidación (LOO.) o participan indirectamente en detener la reacción de propagación (Laguerre et al. 2007).

■ Tipos de antioxidantes

Muchos estudios han indicado que la oxidación lipídica puede ser controlada o, al menos, minimizarse efectivamente mediante el uso de antioxidantes. Estos compuestos pueden ir desde antioxidantes fenólicos comerciales (sintéticos), hasta los más exóticos compuestos aislados de productos naturales (Gray et al. 1996). Dentro de los antioxidantes sintéticos más usados en alimentos se encuentran el hidroxitolueno butilado (BHT), el hidroxianisol butilado (BHA), la butilhidroquinona terciaria

(TBHQ) y los ésteres del ácido gálico, como el galato de propilo (Politeo et al. 2006 y Han y Rhee, 2005); sin embargo, estos antioxidantes tienen la desventaja de que son volátiles y se descomponen fácilmente a altas temperaturas. Adicionalmente, los antioxidantes sintéticos han sido fuertemente cuestionados en torno a su seguridad y toxicidad (Valencia et al. 2008); debido a esto, en la actualidad el interés en el desarrollo y uso de antioxidantes naturales ha tenido un incremento marcado; la mayoría de los antioxidantes naturales evaluados para productos cárnicos son materiales alimenticios extraídos especialmente de plantas aromáticas, medicinales o especias, que contienen compuestos químicos que exhiben propiedades antioxidantes, tales como polifenoles, flavonoides, vitamina C y vitamina E (Hussain et al. 2007, Miliauskas et al. 2007, Han y Rhee., 2005).

■ Factores determinantes de la actividad antioxidante

La actividad antioxidante es afectada por muchos factores incluido i) el sistema: composición de la emulsión grasa, interacción con otros componentes activos, temperatura y pH, y ii) el antioxidante: número total y localización de grupos hidroxilos en anillos aromáticos, naturaleza del extracto y su concentración (Esteves, 2005). Kähkönen et al. (1999) sugieren que la actividad antioxidante de plantas fenólicas puede también afectarse por las condiciones de oxidación y las características de los lípidos del sistema. La eficacia antioxidante (o mecanismo de antioxidación) depende de la polaridad del medio, temperatura, tipo de sustrato, condiciones de la oxidación y estado

físico (sólido, líquido o emulsión). Esto explica las diferencias marcadas encontradas entre muchos resultados reportados, como por ejemplo, diferencias en el poder antioxidante de una misma molécula evaluada en diferentes pruebas (Laguerre et al. 2007; Prior et al. 2005; Niki, 2010).

■ Medida de la actividad antioxidante

Existen diversos métodos para evaluar la actividad antioxidante, ya sea *in vitro* o *in vivo*. La actividad antioxidante no puede ser medida directamente, pero sí los efectos del antioxidante en controlar la extensión de la oxidación (Antonolovich et al. 2002). Se han empleado muchos métodos para su evaluación y estos pueden medir: cambios primarios en el sustrato tales como la estructura de los ácidos grasos y formación de radicales libres intermedios, agotamiento de oxígeno y ganancia de peso; formación de productos primarios de la oxidación (hidroperóxidos) y formación de los productos secundarios de la oxidación (cambios secundarios) tales como producción de aldehídos (Shahidi, 1996 y Laguerre et al. 2007). Una de las estrategias más aplicadas en las medidas *in vitro* de la capacidad antioxidante total de un compuesto, mezcla o alimento consiste en determinar la actividad del antioxidante frente a sustancias cromógenas de naturaleza radical, donde la pérdida de color ocurre de forma proporcional con la concentración (Arena et al. 2001; Moyer et al. 2002). No obstante, las determinaciones de la capacidad antioxidante realizadas *in vitro* dan tan solo una idea aproximada de lo que ocurre en situaciones complejas *in vivo* (Kuskoski et al. 2005).

Los métodos para la medición *in vitro* de la actividad antioxidante se enfocan en 4 componentes principales: un sustrato oxidable, el medio, condiciones de la oxidación y antioxidantes (Antonolovich et al. 2001 y Laguerre et al. 2007).

■ Métodos de captación de radicales

Diversas estrategias han sido desarrolladas para medir la actividad o capacidad antioxidante como la habilidad de atrapar radicales libres generados en fases acuosas y lipofílicas. Generalmente algunos compuestos cromógenos, como ABTS y DPPH son utilizados para determinar la capacidad de los compuestos que contienen los alimentos para captar los radicales libres generados, operando en contra de los efectos perjudiciales de los procesos de oxidación, que implican a especies reactivas de oxígeno (EROS) (Kuskoski, et al. 2005; Antonolovich et al. 2001 y Sacchetti, 2008).

Estos métodos para determinar la actividad antioxidante se basan principalmente en cambios de color de los compuestos cromógenos luego de reaccionar con una sustancia antioxidante que puede ser medida espectrofotométricamente a una longitud de onda establecida para cada reactivo; luego, por diferencia de absorbancia del radical, se determina el porcentaje de captación o inhibición del radical (Ramos et al. 2008 y Antonolovich et al. 2001).

Los mecanismos de reacción de estos métodos se basan principalmente en dos categorías: los ensayos basados en las reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno (HAT)

y los ensayos basados en las reacciones de transferencia de un solo electrón (SET). Los ensayos basados en la transferencia de un solo electrón envuelven una reacción *redox* con el oxidante como un indicador del punto final de la reacción, y detectan la habilidad de un potencial antioxidante de transferir un electrón para reducir un compuesto, incluyendo metales, carbonilos y radicales; así, los ensayos basados en SET miden la capacidad de un antioxidante para la reducción de un oxidante, el cual cambia de color cuando es reducido, y el grado de cambio de color es correlacionado con la concentración de la muestra de antioxidante. La relativa reactividad de los métodos SET se basa principalmente en la desprotonación y potencial de ionización del grupo funcional reactivo, por lo que las reacciones SET son dependientes del pH. Por otro lado, los métodos basados en los mecanismos de transferencia de un hidrógeno miden la habilidad de un antioxidante para quelar radicales libres por donación de hidrógeno; estas reacciones son independientes del solvente y del pH y son usualmente rápidas, y completadas en pocos segundos. La mayoría de los ensayos basados en HAT aplican un esquema de reacción competitiva, en el cual el antioxidante y el sustrato compiten por radicales peróxilos generados a través de la descomposición de azocompuestos. Los mecanismos SET y HAT casi siempre ocurren juntos en todas las muestras con el balance indicado de la estructura del antioxidante y el pH (Huang et al. 2005; Prior et al. 2005; Roginsky y Lissi, 2005).

■ Métodos de valoración del estado oxidativo de un alimento

Se pueden aplicar varios métodos para valorar el estado de oxidación de un alimento. Para el caso de alimentos a base de componentes musculares, las técnicas empleadas incluyen los siguientes análisis: cambios en los ácidos grasos, presencia y tipo de radicales libres intermedios, dienos y trienos conjugados, determinación de agotamiento de oxígeno, compuestos carbonilos totales o individuales, valor peróxido (PV), ácido 2-tiobarbitúrico (TBA), valor de anisidina (AnV), además de test de fluorescencia y determinaciones cromatográficas (Laguerre et al. 2007; Shahidi, 1996). Algunos de estos métodos también pueden ser empleados en otros tipos de alimentos.

Los métodos anteriormente mencionados pueden medir uno de los siguientes parámetros: cambios de concentración de uno o más sustratos (agotamiento de oxígeno, ganancia de peso, análisis de ácidos grasos); medición de los productos primarios de la oxidación (el más utilizado es el valor peróxido); también abarca la medición ultravioleta de dienos conjugados; medición de los productos secundarios de la oxidación, para esto es comúnmente empleado el análisis del contenido de malonaldehído, test del ácido 2-tiobarbitúrico, medición de aldehídos por el test de anisidina y medición cromatográfica de los compuestos volátiles. Existen también métodos indirectos que incluyen mediciones de textura, propiedades funcionales y color. Una herramienta muy importante y que generalmente puede ser relacionada con otros métodos es el análisis sensorial, donde se detectan aromas inadecuados a través del gusto y el olfato (Laguerre et al. 2007;

Fernández et al. 1997; Ulu, 2004; Lee et al. 2006; Shahidi, 1996; Miliauskas et al. 2007; Parker et al. 2003].

Antioxidantes naturales

■ Origen y fuentes

El uso empírico de compuestos naturales como antioxidantes es muy antiguo. La popularidad del ahumado y la adición de especias, como métodos caseros para la preservación de la carne, el pescado y otros alimentos ricos en grasa puede deberse, al menos en parte, al conocimiento de que estos tratamientos poseen un efecto retardante sobre el enranciamiento [Pokorny et al. 2005]. Un gran número de plantas medicinales o especias aromáticas contienen compuestos químicos que exhiben propiedades antioxidantes [Javanmardi, 2003].

Actualmente los extractos crudos de frutas, hierbas, vegetales, cereales y otras plantas, ricas en compuestos fenólicos, están incrementando el interés en la industria de alimentos debido a que retardan la degradación oxidativa de los lípidos y, además, proveen calidad y valor nutricional al alimento [Kähkönen et al. 1999].

Las frutas en general, y en particular, las frutas pequeñas o bayas, contienen una amplia gama de flavonoides y ácidos fenólicos que muestran actividad antioxidante. Los principales subgrupos en bayas y frutas son los antocianos, proantocianidinas, flavonoles y catequinas. Los extractos fenólicos de bayas [moras, frambuesas, cerezas, arándanos, y frutillas] inhiben la oxidación de las lipoproteínas humanas de bajo peso

molecular y la oxidación de los liposomas [Kähkönen et al. 1999].

Hierbas aromáticas tales como salvia, tomillo, ginkgo biloba, menta, artemisia, aloe, valeriana, diente de león, lavanda, hinojo, orégano, perejil, romero, albahaca, laurel, sauco, perejil, azafrán, manzanilla, y tilo han sido estudiadas en cuanto a su poder antioxidante y composición polifenólica, y se ha encontrado una correlación lineal positiva entre el contenido fenólico y la capacidad antioxidante de las hierbas, y en consecuencia, estas son consideradas una buena fuente de antioxidantes naturales [Proestos et al. 2005].

■ Preparación de los antioxidantes naturales

La forma más fácil de conseguir la extracción de los antioxidantes naturales es eliminar el agua con un método de secado adecuado y posteriormente realizar la extracción de las sustancias activas, para lo cual se usan solventes tales como metanol, hexano, etanol, acetona, agua hirviendo, entre otros. A través de estos métodos han sido extraídos numerosos compuestos con propiedades antioxidantes de fuentes como lino, cebollas, girasol, cerezas, papas, trigo, flores de tilo [*Tilia argentea*], hojas de salvia [*Salvia triloba* L.], té negro [Velioglu et al. 1998]. Muchos de estos extractos son preparados por hidrodestilación para remover sabores intrínsecos del material de las plantas. Luego se usan solventes acuosos que previenen problemas de solubilidad y residuos de solventes orgánicos [Hinneburg et al. 2006].

■ Funcionalidad y estabilidad de los antioxidantes naturales durante el procesamiento de los alimentos

Una de las principales desventajas de los antioxidantes naturales es su escasa resistencia frente al oxígeno, especialmente cuando están expuestos a la acción de la luz, temperaturas elevadas o secado. Los antioxidantes presentes en los alimentos cambian durante el procesamiento de forma similar a como lo hacen el resto de los componentes del alimento. Las pérdidas más importantes en la actividad antioxidante se producen como consecuencia de cambios químicos de los antioxidantes presentes en el alimento (Pokorny et al. 2005).

■ Uso de antioxidantes naturales en derivados cárnicos

Se han reportado diversos estudios en carne y derivados cárnicos con adición de antioxidantes naturales que contribuyen a mantener la calidad de los mismos, ya sea el uso de estrategias nutricionales a animales en vivo o la adición directa a la carne durante el proceso de elaboración de derivados cárnicos. Entre las estrategias nutricionales, la suplementación de las dietas con vitamina E ha mostrado ser efectiva para reducir la oxidación lipídica, proveyendo color a la carne y la consecuente obtención de derivados cárnicos con vida útil más larga (Descalzo y Sancho, 2008; Liu et al. 1995).

Muchos de los antioxidantes naturales evaluados para derivados cárnicos han sido materiales alimentarios procedentes de plantas (Hygreeva et al. 2014), incluyendo

hierbas culinarias, frutas, vegetales, productos oleosos, entre otros. Extractos y sustancias con propiedades antioxidantes adicionadas en productos cárnicos durante su elaboración (proteínas hidrolizadas de papa, romero, salvia, té verde, café verde, piel de uvas, aloe vera, proteína de soya, entre otros) han presentado buenos efectos sobre las propiedades tecnológicas y de conservación de los mismos (McCarthy et al. 2001; Coronado et al. 2002; Nissen et al. 2004; Bozkurt, 2006). Ahn et al. (2002) investigaron la actividad antioxidante de un extracto de semilla de uva y un extracto de corteza de pino, los cuales contienen numerosos compuestos fenólicos, como los ácidos fenólicos, ácido cafeico, quercetina, proantocianidinas, catequina, epicatequina, y el resveratrol, como una alternativa de antioxidantes naturales en los productos cárnicos, medida por TBARS, hexanal, y análisis sensorial. En este estudio se encontró que al utilizar los extractos, los valores de TBARS y hexanal fueron más bajos que los obtenidos en el control (sin adición de antioxidantes), por lo cual se concluyó que ambos extractos proveían buena protección de los productos cárnicos frente a las reacciones oxidativas. McCarthy et al. (2001) encontraron que catequinas de té, romero y salvia presentaron buena actividad antioxidante en paté de cerdo, en el siguiente orden de efectividad: catequinas de té > romero > salvia; además, de este estudio se sugirieron dosis de adición de estos ingredientes de 0,25; 0,10; 0,05% para catequinas de té, romero y salvia, respectivamente, a este producto. Núñez et al. (2008) estudiaron las propiedades antioxidantes de concentrados de ciruela en carne asada precocida para reducir la oxidación de lípidos, donde se encontró que todos los concentrados de ciruela redujeron

los valores de TBARS y además había efectos mínimos sobre la terneza, características sensoriales, color y apariencia de la carne.

La adición de 2,5 % de proteína hidrolizada de papa (HPP) en emulsiones cárnicas presentó un efecto significativo en contrarrestar la oxidación lipídica de salchichas Frankfurt cocidas, aunque afectó un poco el color de las mismas, ya que se presentaron un poco más oscuras que el control; sin embargo, los resultados obtenidos sugieren que puede utilizarse proteína hidrolizada de papa como antioxidante y, además, como emulsificante en la elaboración de emulsiones cárnicas (Nieto et al. 2009).

Un extracto comercial de romero fue evaluado por su efectividad antioxidante (evaluada por medio de TBARS, análisis sensorial y análisis de color) en salchichas de cerdo precocidas congeladas, refrigeradas y frescas (Sebranek et al. 2005). En este estudio se encontró que para las salchichas refrigeradas, el extracto de romero a concentraciones de 2500 ppm presentó igual efectividad que el BHA/BHT. Similarmente, el extracto de romero fue igualmente efectivo que BHA/BHT en mantener bajos los valores de TBARS de las salchichas precocidas congeladas. Además, el extracto de Romero fue más efectivo que BHA/BHT para prevenir el incremento de los valores de TBARS en la salchicha cruda congelada.

La actividad antioxidante de los tejidos de cereza ha sido demostrada en paté de carne de res, donde Britt et al. (1998) encontraron que los valores de TBARS del producto adicionado con el antioxidante estuvieron

por debajo de los obtenidos para el control (sin adición de los tejidos de cereza), lo cual sugiere una potencial actividad antioxidante de la cereza para ser utilizada en productos cárnicos.

■ CONCLUSIONES

La autooxidación es el proceso más frecuente que provoca el deterioro oxidativo de los derivados cárnicos. Estas reacciones son inducidas por el oxígeno en presencia de iniciadores como calor, radicales libres, luz, pigmentos e iones metálicos, ocasionando problemas de calidad que se manifiestan por cambios adversos en el sabor, color, textura, valor nutritivo, y la posible producción de compuestos tóxicos en los productos en los que se llevan a cabo dichas reacciones.

Los antioxidantes son compuestos que pueden retardar o inhibir la oxidación de los lípidos por inhibición de las etapas de iniciación o propagación de las reacciones oxidativas. Extractos crudos de frutas, hierbas, vegetales, cereales y otras plantas, ricas en compuestos fenólicos retardan la degradación oxidativa de los lípidos y, además, proveen calidad y valor nutricional a los alimentos a los que son aplicados. Muchos de los antioxidantes naturales evaluados en derivados cárnicos han sido materiales alimentarios procedentes de plantas, incluyendo hierbas culinarias, frutas, vegetales, productos oleosos, entre otros, los cuales han presentado buenos efectos sobre las propiedades tecnológicas y de conservación de los mismos.

■ BIBLIOGRAFÍA

- Ahn, J., Grün, I. U., & Fernando, L. N. (2002). Antioxidant properties of natural plant extracts containing polyphenolic compounds in cooked ground beef. *Journal of Food Science*, 67(4), 1364-1369.
- Andersson, K., & Lingnert, H. (1999). Kinetic studies of oxygen dependence during initial lipid oxidation in rapeseed oil. *Journal of food science*, 64(2), 262-266.
- Antolovich, M., Prenzler, P. D., Patsalides, E., McDonald, S., & Robards, K. (2002). Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, 127(1), 183-198.
- Arena, E., Fallico, B., & Maccarone, E. (2001). Evaluation of antioxidant capacity of blood orange juices as influenced by constituents, concentration process and storage. *Food Chemistry*, 74(4), 423-427.
- Bosques, L. L. (2006). Efecto de diferentes concentraciones de vitamina c (ácido l-ascorbico) en el desarrollo de rancidez oxidativa en filetes de tilapia (*oreochromis niloticus*) congelados. Tesis de maestría. Universidad de puerto rico.
- Bozkurt, H. (2006). Utilization of natural antioxidants: Green tea extract and Thymbra spicata oil in Turkish dry-fermented sausage. *Meat Science*, 73(3), 442-450.
- Britt, C., Gomaa, E. A., Gray, J. I., & Booren, A. M. (1998). Influence of cherry tissue on lipid oxidation and heterocyclic aromatic amine formation in ground beef patties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12), 4891-4897.
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 5(4), 169-186.
- Coronado, S. A., Trout, G. R., Dunshea, F. R., & Shah, N. P. (2002). Antioxidant effects of rosemary extract and whey powder on the oxidative stability of wiener sausages during 10 months frozen storage. *Meat Science*, 62(2), 217-224.
- Descalzo, A. M., & Sancho, A. M. (2008). A review of natural antioxidants and their effects on oxidative status, odor and quality of fresh beef produced in Argentina. *Meat Science*, 79(3), 423-436.
- Djenane, D., Sánchez-Escalante, A., Beltrán, J. A., & Roncalés, P. (2002). Ability of α -tocopherol, taurine and rosemary, in combination with vitamin C, to increase the oxidative stability of beef steaks packaged in modified atmosphere. *Food Chemistry*, 76(4), 407-415.
- Estévez, M. (2005). Development of novel cooked products using livers, muscles and adipose tissues from Iberian pigs with natural antioxidants. *Ph thesis. University of Extremadura, Spain*.
- Estévez, M., Morcuende, D., & Cava, R. (2003). Oxidative and colour changes in meat from three lines of free-range reared Iberian pigs slaughtered at 90 kg live weight and from industrial pig during refrigerated storage. *Meat science*, 65(3), 1139-1146.
- Fernández, J., Pérez-Álvarez, J. A., & Fernández-López, J. A. (1997). Thiobarbituric acid test for monitoring lipid oxidation in meat. *Food Chemistry*, 59(3), 345-353.

- Gray, J. I., Gomaa, E. A., & Buckley, D. J. (1996). Oxidative quality and shelf life of meats. *Meat Science*, 43, 111-123.
- Guija, H., Troncoso, L., & Guija, E. (2005). Propiedades prooxidantes del camu camu [*Myrciaria dubia*]. In *Anales de la Facultad de Medicina*, 6 (4), 261-268.
- Han, J., & Rhee, K. S. (2005). Antioxidant properties of selected Oriental non-culinary/ nutraceutical herb extracts as evaluated in raw and cooked meat. *Meat science*, 70(1), 25-33.
- Hinneburg, I., Damien Dorman, H. J., & Hiltunen, R. (2006). Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. *Food chemistry*, 97(1), 122-129.
- Huang, D., Ou, B., & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(6), 1841-1856.
- Hussain, A. I., Anwar, F., Hussain Sherazi, S. T., & Przybylski, R. (2008). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. *Food Chemistry*, 108(3), 986-995.
- Hygreeva, D., Pandey, M. C., & Radhakrishna, K. (2014). Potential applications of plant based derivatives as fat replacers, antioxidants and antimicrobials in fresh and processed meat products. *Meat science*, 98(1), 47-57.
- Insani, E. M., Eyherabide, A., Grigioni, G., Sancho, A. M., Pensel, N. A., & Descalzo, A. M. (2008). Oxidative stability and its relationship with natural antioxidants during refrigerated retail display of beef produced in Argentina. *Meat Science*, 79(3), 444-452.
- Javanmardi, J., Stushnoff, C., Locke, E., & Vivanco, J. M. (2003). Antioxidant activity and total phenolic content of Iranian *Ocimum* accessions. *Food chemistry*, 83(4), 547-550.
- Jo, C., Lee, J. I., & Ahn, D. U. (1999). Lipid oxidation, color changes and volatiles production in irradiated pork sausage with different fat content and packaging during storage. *Meat Science*, 51(4), 355-361.
- Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., & Heinonen, M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(10), 3954-3962.
- Kuskoski, E. M., Asuero, A. G., Troncoso, A. M., Mancini-Filho, J., & Fett, R. (2005). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Food Science and Technology (Campinas)*, 25(4), 726-732.
- Laguerre, M., Lecomte, J., & Villeneuve, P. (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Progress in lipid research*, 46(5), 244-282.
- Lee, S., Faustman, C., Djordjevic, D., Faraji H., & Decker, E.A. (2006). Effect of antioxidants on stabilization of meat products fortified with n-3 fatty acids. *Meat Science*. 72(1), 18-24.
- Liu, Q., Lanari, M. C., & Schaefer, D. M. (1995). A review of dietary vitamin E supplementation

for improvement of beef quality. *Journal of Animal Science*, 73(10), 3131-3140.

Martin-Polvillo, M., Márquez-Ruiz, G., & Dobarganes, M. C. (2004). Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(6), 577-583.

McCarthy, T. L., Kerry, J. P., Kerry, J. F., Lynch, P. B., & Buckley, D. J. (2001). Assessment of the antioxidant potential of natural food and plant extracts in fresh and previously frozen pork patties. *Meat Science*, 57(2), 177-184.

Miliauskas, G., Mulder, E., Linssen, J. P. H., Houben, J. H., Van Beek, T. A., & Venskutonis, P. R. (2007). Evaluation of antioxidative properties of Geranium macrorrhizum and Potentilla fruticosa extracts in Dutch style fermented sausages. *Meat science*, 77(4), 703-708.

Morrissey, P. A., Sheehy, P. J. A., Galvin, K., Kerry, J. P., & Buckley, D. J. (1998). Lipid stability in meat and meat products. *Meat Science*, 49, 73-86.

Moyer, R. A., Hummer, K. E., Finn, C. E., Frei, B., & Wrolstad, R. E. (2002). Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: Vaccinium, Rubus, and Ribes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(3), 519-525.

Nieto, G., Castillo, M., Xiong, Y. L., Álvarez, D., Payne, F. A., & Garrido, M. D. (2009). Antioxidant and emulsifying properties of alcalase-hydrolyzed potato proteins in meat emulsions with different fat concentrations. *Meat science*, 83(1), 24-30.

Niki, E. (2010). Assessment of Antioxidant Capacity in vitro and in vivo. *Free Radical Biology and Medicine*, 49(4), 503-515.

Nissen, L. R., Byrne, D. V., Bertelsen, G., & Skibsted, L. H. (2004). The antioxidative activity of plant extracts in cooked pork patties as evaluated by descriptive sensory profiling and chemical analysis. *Meat Science*, 68(3), 485-495.

Núñez de González, M. T., Hafley, B. S., Boleman, R. M., Miller, R. K., Rhee, K. S., & Keeton, J. T. (2008). Antioxidant properties of plum concentrates and powder in precooked roast beef to reduce lipid oxidation. *Meat science*, 80(4), 997-1004.

Padayatty, S. J., Katz, A., Wang, Y., Eck, P., Kwon, O., Lee, J. H., & Levine, M. (2003). Vitamin C as an antioxidant: evaluation of its role in disease prevention. *Journal of the American College of Nutrition*, 22(1), 18-35.

Palomino, M. (2006). *Propiedades antioxidantes y pro-oxidantes de Psidium guajava L." Guayaba* (Tesis de Maestría. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú).

Parker, T. D., Adams, D. A., Zhou, K., Harris, M., & Yu, L. (2003). Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-pressed Edible Seed Oils. *Journal of food science*, 68(4), 1240-1243.

Pokorny, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M. (2005). Antioxidantes de los alimentos. *Zaragoza, Ed. Acribia SA*, 364p.

Politeo, O., Jukic, M., & Milos, M. (2007). Chemical composition and antioxidant capacity of free volatile aglycones from basil

[*Ocimum basilicum* L.] compared with its essential oil. *Food Chemistry*, 101(1), 379-385.

Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(10), 4290-4302.

Proestos, C., Chorianopoulos, N., Nychas, G. J., & Komaitis, M. (2005). RP-HPLC analysis of the phenolic compounds of plant extracts. Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 1190-1195.

Ramos, E., Castañeda, B., & Ibáñez, L. (2008). Evaluación de la capacidad antioxidante de plantas medicinales peruanas nativas e introducidas. *Rev Acad Perú Salud*, 15(1), 42-46.

Roginsky, V., & Lissi, E. A. (2005). Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food chemistry*, 92(2), 235-254.

Sacchetti, G., Di Mattia, C., Pittia, P., & Martino, G. (2008). Application of a radical scavenging activity test to measure the total antioxidant activity of poultry meat. *Meat science*, 80(4), 1081-1085.

Sampels, S. (2013). Oxidation and Antioxidants in Fish and Meat from Farm to Fork. I. Muzzalupo (Ed.), Food industry (pp. 114-144). Croatia: InTech Publishing.

Sánchez Molinero, F. (2004). Modificaciones tecnológicas para mejorar la seguridad y

calidad del jamón curado. Universitat de Girona.

Sasaki, K., Mitsumoto, M., & Kawabata, K. (2001). Relationship between lipid peroxidation and fat content in Japanese Black beef Longissimus muscle during storage. *Meat science*, 59(4), 407-410.

Sebranek, J. G., Sewalt, V. J. H., Robbins, K. L., & Houser, T. A. (2005). Comparison of a natural rosemary extract and BHA/BHT for relative antioxidant effectiveness in pork sausage. *Meat Science*, 69(2), 289-296.

Sebranek, J., & Bacus, J. (2007). Natural and organic cured meat products: regulatory, manufacturing, marketing, quality and safety issues. *American Meat Science Association White Paper Series*, 1, 1 - 16.

Shahidi, F. (1994). *Flavor of meat and meat products*. Blackie Academic & Professional.

Ulu, H. (2004). Evaluation of three 2-thiobarbituric acid methods for the measurement of lipid oxidation in various meats and meat products. *Meat science*, 67(4), 683-687.

Valencia, I., O'Grady, M. N., Ansorena, D., Astiasaran, I., & Kerry, J. P. (2008). Enhancement of the nutritional status and quality of fresh pork sausages following the addition of linseed oil, fish oil and natural antioxidants. *Meat Science*, 80(4), 1046-1054.

Velioglu, Y. S., Mazza, G., Gao, L., & Oomah, B. D. (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(10), 4113-4117.

Vestergaard, C. S., & Parolari, G. (1999). Lipid and cholesterol oxidation products in dry-cured ham. *Meat science*, 52(4), 397-401.