

# DETERMINACIÓN DE RANCIDEZ EN CARNE

Octavio Venegas\* y Dany Pérez

Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia

Carretera al Guatao, km 3 1/2, CP 19600, La Habana, Cuba

E-mail: venegas@iia.edu.cu

## RESUMEN

Uno de los principales factores que afectan la calidad y la aceptación de la carne y los productos cárnicos, así como de otros alimentos, es la oxidación de sus lípidos, conocida comúnmente como enranciamiento, que se produce por las reacciones de estos con el oxígeno atmosférico. Este proceso conduce al surgimiento de sabores y olores desagradables, así como al desarrollo de decoloraciones, pérdidas nutricionales y a la producción de compuestos potencialmente tóxicos. La oxidación lipídica puede medirse por métodos químicos y físicos. El conjunto de pruebas analíticas que se utiliza es diverso, comprende desde sencillas evaluaciones sensoriales a métodos complejos de determinación de compuestos volátiles relacionados con el aroma rancio. No se cuenta con un método de aplicación general para la determinación del grado de oxidación de los lípidos, de manera que pueda medirse con exactitud en cualquiera de sus estadios y permita predecir con medidas objetivas el momento en que el producto cárnico se hace sensorialmente inaceptable. A pesar de sus limitaciones, la prueba del TBA es útil para evaluar comparativamente la oxidación de una muestra de carne o producto derivado en diferentes etapas. Los valores de TBA deben correlacionarse bien con los resultados del análisis sensorial de un producto para ser empleados como indicadores de oxidación. Actualmente parece promisoría la aplicación de la nariz electrónica para determinar sencilla y rápidamente tanto el aroma global de la muestra como compuestos volátiles específicos, lo cual le da un gran potencial para su uso en la evaluación de la oxidación de los lípidos y en varios aspectos del control de calidad de la carne y los productos cárnicos.

**Palabras clave:** oxidación, lípidos, TBA, peróxidos, rancidez.

## ABSTRACT

### Determination of rancidity in meat

One of the main factors that affect the quality and the acceptance of meat and meat products and other foods is the oxidation of lipids, known commonly as rancidity, that takes place by reactions of these with atmospheric oxygen. This process leads to the appearance of disagreeable flavors and odors and also to decoloration, nutritional losses and production of potentially toxic compounds. The lipid oxidation can be measured by chemical and physical methods. Diverse analytical tests are used, from simple sensorial evaluation to complex methods to determine volatile compounds related to the rancid aroma. There is no generally applicable method for measuring the degree of lipid oxidation, so that it can accurately measured in all oxidation stages and allows prediction with objective measurements of the moment at which the meat or meat product is made sensorially unacceptable. In spite of its limitations, the TBA test is useful to follow the oxidation of a sample of meat or meat product in different stages. The TBA values must correlate well with the results of the sensorial analysis of a product to be used as oxidation indicators. At the moment, the application of electronic noses seems promissory to determine, easily and quickly, both the global aroma and the specific volatile compounds of the sample, which grants it a great potential for its use in the evaluation of lipid oxidation and in several aspects of the quality control of the meat and meat products.

**Key words:** oxidation, lipids, TBA, peroxides, rancidity.

\*Octavio Venegas Fornías: Licenciado en Alimentos (UH, 1973). Master en Ciencia y Tecnología de Alimentos (UH, 1998). Investigador Auxiliar. Campos de interés: química y bioquímica de la carne y los productos cárnicos, composición y valor nutritivo de los alimentos, evaluación de la calidad de la carne, aprovechamiento de subproductos comestibles.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los principales factores que afectan la calidad y la aceptación de la carne y los productos cárnicos y de otros alimentos, es la oxidación de sus lípidos, conocida comúnmente como enranciamiento, que se produce por las reacciones de estos con el oxígeno atmosférico. Este proceso conduce al surgimiento de sabores y olores desagradables y también al desarrollo de decoloraciones y pérdidas nutricionales, así como a la producción de compuestos potencialmente tóxicos (1-13).

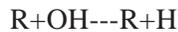
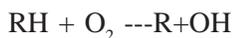
Actualmente el control de la oxidación lipídica en la carne y sus derivados es para la industria cárnica un punto importante debido al continuo incremento de la producción, que implica un almacenamiento prolongado de dichos productos antes de su distribución y consumo, cuando pueden desarrollarse en ellos los cambios que originan la rancidez limitando su durabilidad. Esta oxidación puede medirse por métodos químicos y físicos. El conjunto de pruebas analíticas que se utilizan es diverso, comprende desde sencillas evaluaciones sensoriales a métodos complejos de determinación de compuestos volátiles relacionados con el aroma rancio (14-20).

En este trabajo se revisan los métodos químicos de determinación de rancidez en la carne y los productos cárnicos.

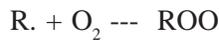
### Oxidación de los lípidos

Es un proceso espontáneo y complejo, en el cual los ácidos grasos insaturados de los triglicéridos o de cualquier otra molécula lipídica reaccionan con el oxígeno molecular a través de una cadena de reacciones de radicales libres, donde estos son iniciadores y promotores de más oxidación (1, 7, 15, 16, 21-33). El mecanismo clásico de la autooxidación comprende tres etapas:

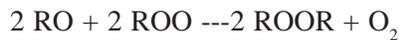
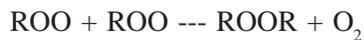
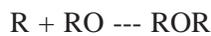
1-Iniciación (también llamada periodo de inducción): formación de radicales libres



2-Propagación: cadena de reacciones de los radicales libres



3-Terminación: formación de productos no radicales.



Donde:

RH: ácido graso insaturado; OH: radical hidróxilo; R: radical alquilo; ROOH: hidroperóxido; RO: radical alcoxilo; ROO: radical hidroperóxido.

En la etapa inicial se produce la formación de radicales alquilo a partir de lípidos insaturados (en la carne principalmente de los ácidos grasos poliinsaturados esterificados con los fosfolípidos), que pierden un hidrógeno lábil adyacente al doble enlace por la influencia de factores como el calor, la luz o iones metálicos. Este proceso se desarrolla lentamente, pero cuando la concentración de radicales alcanza un valor crítico, comienza un acelerado mecanismo de auto-propagación, que lleva a una rápida producción de los compuestos primarios de la oxidación: los hidroperóxidos, insípidos e inodoros, formados por la reacción de los radicales con el oxígeno molecular. A continuación, los hidroperóxidos, que son muy lábiles, se descomponen para producir los radicales ROO y RO, los que a su vez originan una compleja mezcla de los llamados productos secundarios de la oxidación,

constituidos por compuestos volátiles y no volátiles de bajo peso molecular: hidrocarburos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, etc., varios de los cuales causan el aroma y sabor típicos de la rancidez.

### Métodos para medir la oxidación

Hay numerosos métodos físicos y químicos para medir la oxidación de los lípidos en los alimentos, pero no se tiene uno de aplicación universal que se correlacione bien con los cambios organolépticos de los lípidos a través de todo el proceso autoxidativo. Los métodos conocidos se centran en facetas parciales y diferentes del complejo proceso químico de la oxidación y es muy difícil seleccionar un método de aplicación general. Cada método da información acerca de estados particulares de dicho proceso y algunos son más aplicables a ciertos alimentos que a otros, de modo que la información que se obtenga dependerá mucho del método escogido (1, 13, 17, 18, 34, 35). Para seleccionar un método para evaluar la oxidación de los lípidos en la carne y los productos cárnicos se ha recomendado considerar (22):

- historia del producto: manipulación, procesamiento y almacenamiento
- la composición de ácidos grasos
- qué propiedad mide el método y si es específico para esta
- si la propiedad medida también se origina en algún otro proceso aparte de la oxidación
- si la propiedad representa adecuadamente en qué cuantía ha ocurrido la oxidación
- si el método se correlaciona bien con el análisis sensorial

Se tiende a agrupar los métodos en función de la determinación de los compuestos que se producen en las diferentes etapas de la oxidación: aquellos que miden los productos primarios formados al inicio y los que miden los productos secundarios formados en la etapa final (1, 16, 24).

### Índice de peróxidos

Entre los que miden los productos primarios está la determinación de la concentración total de los hidroperóxidos (tradicionalmente llamados peróxidos) a un tiempo determinado, cuyo valor es llamado índice de peróxidos o *peroxide value* (PV). El contenido de peróxidos usualmente se expresa en alguna de las siguientes unidades: miliequivalentes de oxígeno o de yodo o de peróxidos por kilogramo de grasa. Es una medición sensible y útil sólo para estadios tempranos de la oxidación. Aunque los peróxidos son inodoros e insípidos y no pueden relacionarse a una evaluación sensorial de la carne, su temprana presencia es una indicación cierta de un futuro deterioro organoléptico, ya que son inestables e inevitablemente se descomponen a temperatura ambiente para producir las pequeñas moléculas productoras del sabor y aroma desagradables (15). Este enfoque está limitado por dicha inestabilidad (17), pues después que su concentración alcanza un valor máximo comienza a disminuir en función de la temperatura del producto, de la presencia de otros componentes, etc.; o sea, que el valor de los peróxidos puede ser bajo porque disminuyó o porque ha ocurrido poca oxidación. Así, cuando en la grasa hay peróxidos ha ocurrido una oxidación, pero no puede decirse con precisión hasta qué grado ha transcurrido ésta: un bajo valor, durante un cierto punto del almacenamiento, puede indicar tanto una fase temprana de autoxidación como una fase tardía, cuando en un producto severamente oxidado la mayoría de los peróxidos se han degradado.

Hay una extensa información sobre la cuantificación total de los peróxidos así como de peróxidos específicos (36-39). Los métodos más ampliamente empleados son los yodométricos, que se basan en la capacidad de los peróxidos para oxidar el yoduro de potasio a yodo. La medición volumétrica con tiosulfato de sodio del yodo liberado del yoduro a temperatura ambiente en un medio de ácido acético y cloroformo o isoctano, constituye los estándares de la American Official Association of Chemists (AOAC) (40), American Oil Chemists' Society (AOCS) (41) e International Standard Organization (ISO) (42). También se han aplicado variantes colorimétricas de los métodos yodométricos en las cuales el yodo liberado es medido directamente por medio de la absorbancia en el UV del ion triyoduro (43) o del complejo azul de almidón-yodo en la región visible (44).

Se han propuesto otros métodos basados en la formación de complejos férricos para mejorar la sensibilidad de los yodométricos. Uno de ellos propone la oxidación de los iones ferrosos en un medio ácido y la determinación colorimétrica de los iones férricos como tiocianato férrico, un complejo rojo-violeta que absorbe fuertemente entre 500 y 510 nm (45) y otro se basa en la oxidación de iones ferrosos también en un medio ácido, pero con el colorante xilenol naranja, que forma con los iones férricos un complejo azul-púrpura con una absorbancia máxima entre 550 y 600 nm (46). Ambos métodos tienen mayor sensibilidad que los yodométricos.

La determinación yodométrica de peróxidos es muy empírica y su exactitud no es alta. Es sensible en cuanto a variaciones de técnica, reactivos y de las condiciones del ensayo. Una de las principales fuentes de error es la oxidación del yodo por el oxígeno atmosférico, que produce resultados elevados. Junto a cambios de condiciones de la reacción como temperatura y tiempo, otras posibles causas de error incluyen variaciones en el peso de la muestra, el tipo y grado de pureza de los reactivos y la naturaleza de la muestra (47, 48).

Los peróxidos se miden en los lípidos extraídos de la muestra de carne o producto cárnico con la finalidad de evitar posibles interferencias del agua u otros materiales con la reacción (48). Se ha señalado que la relación entre sabor rancio y valor de peróxido varía con el tipo de carne y la manera en que se haya procesado y que no es muy útil como una medición de la oxidación lipídica en la carne durante un almacenamiento prolongado, sobre todo si está molida (se aceleran los procesos oxidativos) (22).

Aunque no se ha empleado mucho en el estudio del sabor rancio en la carne (21), algunos autores lo han utilizado para estimar la oxidación en carnes congeladas de cerdo (49, 50), bovino (51), aves de corral (52) y en la carne de carnero (53).

Sobre el valor de peróxido indicativo de oxidación, el Codex Alimentario acepta como valor umbral de detección 10 miliequivalentes de peróxido por kg de grasas o aceites con propósitos comestibles (17). Se ha informado que valores de peróxidos por encima de 10 miliequivalentes posiblemente se correlacionen bien con cambios oxidativos del sabor (52).

Durante la formación de hidroperóxidos de los ácidos grasos poliinsaturados también ocurre que sus dobles enlaces se reordenan, produciéndose los dienos conjugados que absorben fuertemente la luz ultravioleta entre 230 y 235 nm. Esta propiedad se ha utilizado para medir la oxidación de una manera directa, rápida y sencilla, que no requiere reactivos químicos y emplea pequeñas cantidades de muestra, pero tiene como desventaja que el valor obtenido depende en gran medida de la composición de ácidos grasos de la muestra analizada así como de la presencia de otros dienos conjugados no hidroperóxidos (39, 54).

### **Método del ácido tiobarbitúrico**

Otro enfoque para medir la cuantía de la oxidación se refiere a la medición de productos secundarios originados de la degradación de los peróxidos en la fase de terminación, que son los que realmente contribuyen a la rancidez y son indicativos de la historia de la autooxidación. Se ha señalado que la aplicación de este enfoque requiere un conocimiento detallado de la química implicada en los procesos y de la estabilidad de los compuestos determinados (17).

Entre los métodos utilizados, el del ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) es probablemente el más ampliamente empleado para una estimación semi-cuantitativa de la oxidación de los lípidos en la carne y productos cárnicos (1, 22, 24, 55-57). Es un método simple y rápido que se basa en la medición espectrofotométrica entre 532 y 537 nm de un cromóforo rojo formado por la reacción del TBA con productos aldehídicos secundarios provenientes de la oxidación de los ácidos grasos insaturados y utilizando el malonaldehído (MDA) como un estándar para la calibración (56). O sea, el método mide no sólo MDA, un dialdehído producto de la descomposición de hidroperóxidos de ácidos grasos poliinsaturados, sino un conjunto de sustancias que reaccionan con el TBA (TBARS). Los resultados se expresan como el número TBA, que representa micromoles o miligramos de MDA presentes en 1 g de grasa (66) o mg de MDA por kg de muestra o también como unidades de absorbancia por unidad de masa (58), si bien actualmente se generaliza la tendencia a expresar el resultado como valor de TBARS, que incluye todos los compuestos capaces de reaccionar con el TBA.

La prueba del TBA ha sido estudiada extensamente en sus múltiples aspectos y hay excelentes revisiones bibliográficas sobre el tema que tratan sobre los métodos tradicionales, sus modificaciones, alternativas, ventajas y desventajas, etc. (5, 55, 57-63).

En la prueba del TBA se han aplicado varios procedimientos de determinación espectrofotométrica (5, 55, 59-61) que se dividen en cuatro tipos principales:

1) Ensayo directo en la muestra. El reactivo de TBA en un ácido fuerte se adiciona a la muestra, se calienta toda la mezcla en un baño de agua hasta que se desarrolla un máximo de color y se extrae el complejo coloreado con un solvente orgánico y se mide espectrofotométricamente (64, 65).

2) Ensayo del destilado por vapor de la muestra. Se destila la muestra acidificada para separar las TBARS y una porción del destilado se mezcla con el reactivo de TBA. Esta mezcla se calienta y el complejo coloreado resultante se mide directamente en un espectrofotómetro (64, 70-80).

3) Ensayo en un extracto acuoso ácido de la muestra. Se extrae el MDA de la muestra con un extracto acuoso ácido y se hace reaccionar con la solución de TBA para formar el complejo coloreado que se mide espectrofotométricamente (56, 72, 74, 76, 77, 80-87).

4) Ensayo en los lípidos extraídos de la muestra. Una porción de esos lípidos se hace reaccionar inmediatamente con el reactivo de TBA para formar el complejo coloreado y medirlo (76, 86, 88).

Es una condición importante que el método empleado para medir la rancidez de un producto debe correlacionarse bien con los resultados de la evaluación sensorial (1). En el caso de la prueba del TBA hay criterios contradictorios. Algunos autores han informado que existe buena correlación con los resultados del análisis sensorial (55), en carne de res (67) y de pollo (68), mientras que en nuggets de pollo con valores de TBA mayores de 3,5 no hubo correlación con el análisis sensorial (69). Se ha informado que no hay un valor de TBA general en relación con la detección sensorial de la rancidez y por lo regular los valores obtenidos en estudios de durabilidad del producto tienen baja correlación con los resultados de los jueces del análisis sensorial (57). El valor del TBA está condicionado por

diversos factores, varía en la medida que varía la composición de ácidos grasos de la matriz analizada, pues la formación del MDA depende del grado de insaturación del ácido graso: las muestras con alto grado de insaturación desarrollan más color que las menos insaturadas y también hay varias sustancias interferentes en la prueba que no contribuyen a la rancidez, pero sí al valor de TBA estimado. Estos autores no recomiendan guiarse por índices de TBA descritos en la literatura, a no ser que provengan de trabajos en los que estén definidos la matriz lipídica analizada y el método utilizado, que sustenten la comparación que se haga.

Los resultados de los procedimientos del TBA son empíricos, dependientes del método seguido y del analista (16, 56). De manera similar al valor de peróxidos, el de TBA no es un indicador absoluto de la oxidación de un lípido. Los aldehídos que reaccionan con el TBA pueden estar en una etapa de formación o son aquellos volátiles que pueden haberse perdido durante el procesamiento del producto o durante un almacenamiento prolongado. Un aspecto que también dificulta la medición cuantitativa del MDA, es que éste y otros compuestos de cadena carbonada corta no son estables por un largo periodo de tiempo y su oxidación posterior produce alcoholes y ácidos que no se determinan por la prueba del TBA, lo cual puede ser causa de disminución de los valores de TBA con el tiempo (59). Además, se ha encontrado que mientras más prolongado es el almacenamiento congelado de la carne más bajo es el valor de TBA lo cual fue relacionado con reacciones del MDA con las proteínas durante el almacenamiento (89).

Los compuestos interferentes que reaccionan con el TBA son diversos según el alimento donde se encuentren los lípidos (57). Materiales no lipídicos así como productos derivados de la peroxidación que no son MDA son TBA positivos y pueden originar un producto con el TBA que es espectrofotométricamente, cromatográficamente y estructuralmente indistinguible del genuino producto del TBA. De acuerdo con las TBARS que estén presentes y en dependencia de las condiciones de la reacción se pueden producir diferentes compuestos coloreados: amarillo (455 nm), naranja (495 nm) y rosado (532 nm) (83,90). La inespecificidad de la prueba del TBA no sólo se debe a otros productos de la oxidación que también reaccionan con el TBA, sino también hay otros

componentes de la carne y los productos cárnicos que pueden producir interferencias (17). Las principales interferencias se deben a:

(1) Una gran diversidad de aldehídos, aparte del MDA, que están presentes en los lípidos oxidados, alcanales, alcaenales y alcadienales, forman con el TBA cromóforos, varios de los cuales tiene un máximo de absorbancia a 530 nm (90, 91).

(2) Azúcares propios de la carne o adicionados a los productos cárnicos y aminoácidos forman con el TBA un compuesto coloreado con una absorción máxima en el entorno del complejo MDA-TBA. Se han propuesto modificaciones del procedimiento de extracción ácido-acuosa para eliminar azúcares en productos crudos y cocidos (84, 85).

(3) Proteínas cárnicas ligadas al MDA forman compuestos estables de los cuales es difícil liberar todo el MDA sin emplear calor y ácidos fuertes, lo que afecta la estabilidad del complejo TBA-MDA (74)

(4) El nitrito presente en los productos curados, cuyo efecto interferente puede atribuirse a la nitrosación del MDA durante la destilación (57,59). Se ha observado que las calificaciones sensoriales y los números de TBA de carnes curadas no presentan una correlación alta como la encontrada en productos cárnicos no curados (92). Se recomienda la adición de sulfanilamida antes de la destilación para eliminar la interferencia (83, 93, 94).

(5) En el caso de extracción de los lípidos necesarios para la ejecución del ensayo se pueden introducir errores (92).

(6) Los fenoles del humo o de sus extractos interfieren en la prueba.

Otra fuente de variación en la determinación del MDA en la carne y los productos cárnicos es que tanto la formación como la degradación del MDA están influenciadas por el tiempo y la temperatura de cocción, el tipo de transferencia de calor y la composición del alimento (57, 74, 95).

La prueba del TBA proporciona información útil respecto a la oxidación de los lípidos en productos cárnicos y pescados, pero no para las carnes de cerdo y res y que no hay consenso respecto a las carnes de

aves de corral. Señalaron que es fundamental conocer la composición del producto que se analiza para evaluar las posibles interferencias y escoger la metodología más apropiada (57). A pesar de sus limitaciones, consideran que tiene gran valor para la comparación de un mismo material en diferentes estadios de oxidación, o sea, si se determinan los valores de TBA por un mismo método y en iguales condiciones las diferencias halladas indicarán variaciones del grado de oxidación del producto. Si embargo, para usarlo como un índice de rancidez debe establecerse una correlación positiva confiable entre el valor de TBA y el análisis sensorial del producto en cuestión (59).

Como los métodos basados en la medición espectrofotométrica del TBA son poco sensibles y no específicos para el MDA, se han buscado otras opciones para cuantificarlo y minimizar los problemas provenientes de los propios procedimientos, así como de las diversas reacciones paralelas que ocurren (57). Se ha desarrollado un método por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, sigla inglesa) para cuantificar el MDA en un destilado acuoso de muestras de pollo liofilizado, que comparado con el estándar fue más rápido y menos afectado por reacciones colaterales (96). Otros autores (97) extrajeron el MDA de hígados de pollo para hacerlo reaccionar con el TBA y obtener el complejo MDA-TBA, que se analizó por HPLC de fase inversa separándolo de otras TBARS, e informaron que es un método rápido, reproducible y sensible hasta el orden de  $10^{-9}$  g. Se ha informado el uso de la cromatografía de fase gaseosa para determinar el MDA (98), mientras que se ha cuantificado el MDA basándose en la absorción ultravioleta de este compuesto en función del pH (99).

También para eliminar o reducir interferencias se ha usado la técnica de la espectrofotometría derivada, que permite cuantificar un compuesto individual en solución, particularmente en la presencia de otras especies moleculares absorbentes en el mismo intervalo de longitudes de onda y también suprimir interferencia de fondo no deseada (100, 101). En esencia, consiste en la derivación matemática de la función de una curva de datos espectrales de varios compuestos que se superponen en un intervalo de absorción dado. Esta derivación de espectros posibilita una determinación más

exacta de las longitudes de onda de un pico máximo ancho, así como el aislamiento de pequeños picos de una gran absorción de fondo interferente.

La estabilidad oxidativa de la carne de cerdo se ha evaluado mediante espectrofotometría convencional y derivativa y con el modo derivado se eliminaron en gran medida la interferencia de diversos compuestos, obteniendo una representación más exacta del grado de oxidación lipídica en el músculo de cerdo (102). Otros autores obtuvieron una mejora similar de los resultados, aumentando con ello la sensibilidad del análisis del TBA que aplicaron en el estudio de la estabilidad oxidativa de músculos de pollo (103). Se ha comparado el uso de ambos métodos espectrofotométricos en la medición de la cuantía de la oxidación lipídica en músculos de res y encontraron cantidades considerables de TBARS con el método convencional y un contenido mucho más bajo del complejo MDA-TBA con el derivado, aunque el patrón completo de la oxidación lipídica fue similar por ambos métodos (104).

Una interesante alternativa a la prueba del TBA son los kits de análisis rápido que existen en el mercado, los cuales son específicos para el MDA, no son costosos ni requieren equipamiento sofisticado, pero aún no hay estudios concluyentes de la correlación de las concentraciones de MDA que se obtiene y los valores de TBA obtenidos por los métodos tradicionales (57).

### **Determinación de compuestos volátiles**

Debido a las limitaciones de las pruebas del índice de peróxidos y TBA se ha desarrollado la medición de los principales compuestos volátiles relacionados con el aroma rancio como indicadores de la oxidación lipídica (20). Se han usado varios métodos analíticos para el muestreo de numerosos volátiles y su posterior separación, identificación y cuantificación por cromatografía gaseosa, directa o generalmente combinada con la espectroscopia de masas. Agrupándolos según el procedimiento de muestreo que se utiliza para pre-concentrar los volátiles liberados de la matriz cárnica (20) se tiene:

- (1) destilación y extracción con disolvente (8,105-109).
- (2) extracción en el espacio de cabeza (interfase sobre la superficie de la muestra) con metodologías estática o dinámica (108, 110-119).

(3) micro-extracción en fase sólida. Es una técnica muy útil para confinar los análisis a los componentes aromáticos en el espacio de cabeza eluidos por la cromatografía gaseosa; no usa disolventes, combina las etapas de extracción y concentración simultáneamente y permite concentrar los compuestos del espacio de cabeza sin depurar la muestra (120-129).

Los aldehídos son los más destacados compuestos volátiles que se producen durante la oxidación lipídica, incluyendo al nonanal, octanal, hexanal y pentanal, entre los cuales se considera al hexanal como el indicador más efectivo de la oxidación de los lípidos de la carne (108, 122, 129).

Los métodos cromatográficos son costosos y consumen bastante tiempo y para caracterizar el olor de los alimentos, la industria requiere técnicas rápidas, objetivas y automatizables, que a la vez sean no destructivas de la muestra. Con tal finalidad en los últimos años se ha desarrollado una técnica prometedora, aún en sus etapas iniciales, llamada nariz electrónica o artificial (olfatometría con red neuronal) que se basa en la tecnología de sensores químicos de gases con una amplia selectividad para medir el conjunto de compuestos volátiles en el espacio de cabeza de una muestra, estos sensores se combinan con sistemas computarizados de análisis para evaluar, mediante un algoritmo, las señales obtenidas. Así, los sensores equivalen a las neuronas primarias y por interacciones químicas entre ellos y los compuestos odoríferos, se altera su estado químico generando señales eléctricas que son registradas por un instrumento análogo a las neuronas secundarias. De esta manera, las señales representan un patrón único de la mezcla de gases analizada, que es interpretado por un sistema de análisis multivariado como una red neuronal artificial, que es el cerebro del instrumento. Los resultados dan una información cualitativa y cuantitativa de la composición de la mezcla de gases del espacio de cabeza de la muestra (130).

Un punto importante de la nariz electrónica es su capacidad para relacionarse con la evaluación de un panel sensorial y que sus resultados son objetivos, no están sujetos a la variabilidad humana, además permite analizar un gran número de muestras sin tener el problema de la fatiga que afecta el análisis sensorial humano (131). No obstante esta capacidad de la nariz

electrónica para describir y predecir el aroma y calidad de la carne, el resultado del análisis sensorial siempre será, como respecto a los otros métodos revisados, una respuesta definitiva para caracterizar el aroma del producto. Por esto debe procurarse calibrar el instrumento contra un análisis sensorial, y con unas adecuadas exactitud y reproducibilidad puede aplicarse para remplazar un panel sensorial del aroma en el control de calidad de la industria.

También tiene como ventajas en relación con los métodos tradicionales que su potencial de automatización, rápida velocidad de respuesta, fácil manejo, gran capacidad de almacenamiento de los datos y su gran accesibilidad para ser utilizado por personal no especializado una vez que haya sido entrenado (130,132). La aplicación de la nariz electrónica para determinar el grado de oxidación de la carne y sus derivados aún no está muy extendida. Algunos autores determinaron cambios oxidativos de los lípidos en la carne de res molida y señalaron que la NE es capaz de detectar los volátiles productores de rancidez y tiene un prometedor potencial para la detección rápida de la frescura de la carne (133). Otros autores la han aplicado y comparado con la determinación sensorial, la prueba del TBA y métodos cromatográficos acoplados a la espectrometría de masas (134-138). Como una alternativa o complemento se puede usar la espectrometría de masas combinada con los sensores de olfatometría usados en la nariz electrónica (139).

## REFERENCIAS

1. Gray, J. *JAOCs* 55: 539-546, 1978.
2. Addis, P. *Food Chem. Toxicol.* 24 (10/11) 1021-1030, 1986.
3. Enser, M. *Food Sci. Technol. Today* 1: 151-153, 1987.
4. Asghar, A.; Gray, J.; Buckley, D.; Pearson, A. y Booren, A. *Food Technol.* 42 (6) 102-108, 1988.
5. Ladikos, D. y Lougovois, V. *Food Chem.* 35: 295-314, 1990.
6. Kubow, S. *Trends Food Sci. & Technol.* 1 (3) 67-70, 1990.
7. Frankel, J. *Sci. Fd. Agric.* 54: 495-511, 1991.
8. Ajuyah, A.; Fenton, T.; Hardin, R. y Sim, J. *J. Food Sci.* 58: 270-273, 277, 1993.
9. Esterbauer, H. *Am. J. Clin. Nutr.* 57: 779S-786S, 1993.
10. Fitch-Haumann, B. *INFORM* 5 (3) 242-243, 245-249, 251-252, 1994.
11. Kanner, J. *Meat Sci.* 36: 169-189, 1994.
12. Gray, J.; Goma, E.; Buckley, D. *Meat-Science* 43 (Suppl.): S111-S123, 1996.
13. Márquez-Ruiz, G. y Dobarganes, M. *Análisis of lipid oxidation products by combination of chromatographic techniques.* Chap. 10. pp.216-233. En: *Techniques and applications in lipid analysis.* RE McDonald y MM Mossoba, Eds. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.
14. Yoon, S.; Kim, S.; Shin, M. y Kim, K.. *JAOCs* 62: 1487-1489, 1985.

## CONCLUSIONES

No se cuenta con un método de aplicación general para la determinación del grado de oxidación de los lípidos, de manera que pueda medirse con exactitud en cualquiera de sus estadios y permita predecir con medidas físicas o químicas el momento en que el producto cárnico se hace sensorialmente inaceptable.

A pesar de sus limitaciones, la prueba del TBA es útil para evaluar comparativamente la oxidación de una muestra de carne o producto derivado en diferentes etapas. Para ser empleados como indicadores de oxidación, los valores de TBA deben correlacionarse bien con los resultados del análisis sensorial de un producto.

Actualmente parece promisoría la aplicación de la nariz electrónica para determinar sencilla y rápidamente tanto el aroma global de la muestra como compuestos volátiles específicos, lo cual le da un gran potencial para su aplicación en la evaluación de la oxidación lipídica y en varios aspectos del control de calidad de la carne y los productos cárnicos.

15. Rosell, J. Measurement of rancidity. Chap.2. En: Rancidity in Foods, 2a ed. Eds.: JC Allen y JR Hamilton, Elsevier Science Publishers Ltd, London, pp. 23-52, 1989.
16. Gray, J. y Monahan, F. Trends Food Sci. & Technol. 3 (12) 315-319, 1992.
17. Kanner, J. y Rosenthal, I. Pure and Appl. Chem. 64 (12) 1959-1964, 1992.
18. Frankel, E. Trends Food Sci. & Technol. 4 (7) 220-225, 1993.
- 19) Sanchez-Moreno, C. y Larrauri, J. Food Sci. Technol. Int. 4 (6) 391-399, 1998.
20. Ross, C. y Smith, D. Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety 5 (1) 18-25, 2006.
21. Pearson, A.; Love, J. y Shorland F. Adv. Food Res. 23: 1-74, 1977.
22. Melton, S. Food Technol. 37 (7) 105-111, 1983.
23. Frankel, E. JAOCS 61 (12) 1908-1917, 1984.
- 24) Coxon, D. Fd. Sci. Technol. Today 1: 164-166, 1987.
25. Padda, G.; Sharma, B. y Sharma, N. Indian Food Packer 41 (6) 31-45, 1987.
26. Hamilton, R. The chemistry of rancidity in foods. Chap.1. 1, En: "Rancidity in foods", 2a ed. JC Allen y JR Hamilton Eds., Elsevier Science Publishers Ltd, London, 1989, pp.1-21.
27. Shahidi, F. Assessment of lipid oxidation and off-flavour development in meat and meat products. En: "Flavor of meat and meat products". F. Shahidi ed., Chapman & Hall, London, 1994, pp. 247-266.
28. Frankel. Lipid Technol. 7 (4) 77-80, 1995.
29. Fernández-López, J.; Sayas Barberá, M.; Rosmini, M. y Pérez Álvarez, J. Eurocarne 58: 1-5, 1997.
30. Frankel, Free radical oxidation. Chap. 1. En: "Lipid oxidation". The Oily Press Ltd, UK, 1998, 303 pp.
31. Morissey, P.; Sheehy, P.; Galvin, K.; Kerry, J. y Buckley, D. Meat Sci. 49 (Suppl.1): S73-S76, 1998.
32. Monahan, F. Eurocarne 109: 1-7, 2002.
33. Haila Katri. Effects of Carotenoids and Carotenoid-Tocopherol Interaction on Lipid Oxidation In Vitro. 1) Scavenging of Free Radicals. 2) Formation and Decomposition of Hydroperoxides (Diss.). EKT-series 1165. Department of Applied Chemistry and Microbiology, University of Helsinki, 81 pp. Suppl. [en línea]. Consultado el 15 de mayo del 2006 en: <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/maa/skemi/vk/haila/2.html>,
34. Halliwell, B. y Chirico, S. Am. J. Clin. Nutr. 57: 715S-725S, 1993.
35. NPAL. Measuring Rancidity in Fats and Oils. NP Analytical Laboratories [en línea]. Consultado el 15 de mayo del 2006 en: <http://www.ralstonanalytical.com/%5CFileUploads%5CInformation%5CQuality%20of%20Fats%20and%20Oils%2002.pdf>
36. Slater, T. Methods Enzymol. 105: 283-293, 1984.
37. Pryor, W.; y Castle, L. Methods Enzymol. 105: 293-299, 1984.
38. Moore, K. y Roberts, L. Free Radic. Res. 29: 859-871, 1998.
39. Dobarganes, M. y Velasco, J. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 104: 420-428, 2002.
40. AOAC Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 17th ed. Official Method 965.53. AOAC International, Gaithersburg, MD, 2000.
41. AOCS Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. Fifth Edition. Official Methods Cd 8-53 y Cd 8b-90, 2001.
42. ISO Animal and vegetable fats and oils - Determination of peroxide value. ISO 3960.
43. Hicks, M. y Gebicki, J. (1979). Anal. Biochem. 99 (2) 249-253, 2001.
44. Asakawa, T. y Matsushita, S. JAOCS 55: 619-620, 1978.
45. Shantha, N. y Decker, E. JAOAC Int. 77 (2) 421-424, 1994.
46. Grau, A.; Codony, R.; Rafecas, M.; Barroeta, A. y Guardiola, F. Agric. Food Chem. 48: 4136-4143, 2000.
47. Lezerovich, A. JAOCS 62: 1495-1500, 1985.
48. Mehlenbacher, V. Estabilidad. Capítulo IV, pp.205-254. En: Análisis de grasas y aceites. Enciclopedia de la Química Industrial-Tomo 6. Ediciones Urmo, Bilbao, 1970.
49. Bailey, C.; Cutting, C.; Enser, M. y Rhodes, D. J. Sci. Food Agr. 24: 1299-1304, 1973.
50. Jeremiah, J. J. Food Sci. 45: 187-196, 1980.
51. Awad, A.; Powrie, W. y Fennema, O. Food Sci. 33: 227-235, 1968.
52. Palmer, H.; Michener, H.; Bayne, H.; Hudson, C.; Mecchi, E. y Ijichi, K. Poultry Sci. 54: 119-125, 1975.
53. Li, C.; Wick, M. y Min, D. J. Muscle Foods 12: 237-243, 2002.
54. Grau, A.; Guardiola, F.; Boatella, J.; Baucells, M. y Codony, R. J. Agric. Food Chem. 48: 4128-4135, 2002.
55. Raharjo, S. y Sofos, J. Meat Sci. 35: 145-169, 1993.

56. Sorensen, G y Jorgensen, S. *Z. Lebensm. Unters Forsch* 202: 205-210, 1996.
57. Osawa, C.; de Felício, P. y Guaraldo L. *Quim. Nova* 28, (4) 655-663, 2005.
58. St. Angelo, A. *J Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 36: 175-224, 1996.
59. Hoyland, D. y Taylor, A. *J. Food Chem.* 40: 271-291, 1991.
60. Fernández-López, J.; Sayas-Barbera, M.; Rosmini, M. y Pérez-Alvarez, J. *Eurocarne* 7: 49-53, 101, 1997.
62. Fernández, J.; Pérez, J.; Fernández-López, J. *Food Chem.* 59: 345-353, 1997.
63. Guillén-Sans, R. y Guzmán-Chozas, M. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 38 (4) 315-330, 1998.
64. Williams, J.; Field, R.; Miller, G y Welke, R. *J. Food Sci.* 48: 1776-1778, 1782, 1983.
65. Pokorný, J.; Valentova, H. y Davidek, J. *Nahrung* 29 (1) 31-38, 1985.
66. Huss, H. Quality and quality changes in fresh fish. 8.2 Métodos bioquímicos y químicos. *FAO Fisheries Technical Paper* - 348. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma. Consultado el 15 de mayo del 2006 (en línea): <http://www.fao.org/docrep/v7180e/v7180e09.htm>
67. Stapelfeldt, H.; Bjorn, H.; Skovgaard, I.; Skibsted, L. y Bertelsen, G. *Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung und Forschung* 195 (3) 203-208, 1992.
68. Lyon, B.; Lyon, C.; Ang, C.; y Toung, L. *Poultry Science* 67: 510-512, 1988.
69. Lai, S.; Gray, J.; Smith, D.; Booren, A.; Crackel, R. y Buckley, D. *J. Food Sci.* 53: 616-620, 1991.
70. Tarladgis, B.; Watts, B.; Younathan, M. y Dugan, L. *JAOCs* 37: 44-48, 1960.
- 71) Tarladgis, B.; Pearson, A. y Dugan, L. *J. Sci. Food Agric.* 15: 602-607, 1964.
72. Crackel, R.; Gray, J.; Pearson, A.; Booren, A. y Buckley, D. *Food Chem.* 28: 187-196, 1988.
73. Ke, P.; Cervantes, E. y Robles-Martinez, C. *J. Sci. Food Agr.* 35: 1248-1254, 1984.
74. Siu, G y Draper, H. *J. Food Sci.* 43: 1147-1149, 1978.
75. Shahidi, F.; Rubin, L.; Diosady, L. y Wood, D. *J. Food Sci.* 50: 274-275, 1985.
76. Pikul, J.; Leszczynski, D. y Kummerow, F. *J. Agr. Food Chem.* 37: 1309-1313, 1989.
77. Witte, V.; Krause, G. y Bailey, M. *J. Food Sci.* 35: 582-85, 1970.
78. Rhee, K.S. *J. Food Sci.* 43: 1776-1778, 1781, 1978.
79. Hoyland, D. y Taylor, A. *Int. J. Food Sci. & Technol.* 24 (2) 153-161, 1989.
80. Piette, G.; Raymond, Y. *Fleischwirtschaft* 79: 69-73, 1999.
81. Salih, A.; Smith, D.; Price, J. y Dawson, L. *Poultry Sci.* 66: 1483-1488, 1987.
82. Poste, L.; Willemot, C.; Butler, G. y Patterson, C. *J. Food Sci.* 51: 886-888, 1986.
83. Kosugi, H. y Kikugawa, K. *J. Food Sci.* 50: 1181-1182, 1192, 1985.
84. Raharjo, S.; Sofos, J. y Schmidt, G. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 25 (6) 548-551, 1992.
85. Wang, B.; Pace, R.; Dessai, A.; Bovell-Benjamin, A. y Phillips B. *J. Food Sci.* 67: 2833-2836, 2002.
86. Pikul, J.; Leszczynski, D. y Kummerow, F. *J. Agr. Food Chem.* 31: 1338-1342, 1983.
87. Rosmini, M.; Perlo, F.; Pérez, J.; Pagan-Moreno, M.; Gago-Gago, A.; Lopez-Santovenia, F. y Aranda-Catala, V. *Meat Sci.* 42: 103-110, 1996.
88. Younathan, M. y Watts, B. *Food Res.* 25: 538-543, 1960.
89. Igene, J.; Pearson, A.; Merkel, R. y Coleman, T. *J. Anim. Sci.* 49: 701-707, 1979.
90. Kosugi, H., Kato T. y Kikugawa K. *JAOCs* 50: 387-391, 1987.
92. Zipser, M. y Watts, B. *Food Technol.* 16: 102-104, 1962.
93. Shahidi, F.; Rubin, L.; Diosady, L. y Wood, D. *J. Food Sci.* 50: 274-275, 1985.
94. Shahidi, F. y Hong, C. *J. Food Biochem.* 15 (2) 97-105, 1991.
95. Newburg, D. y Concon, J.M. *J. Food Sc.* 45: 1681-1683, 1687, 1980.
96. Kakuda, Y.; Stanley, D. y Voort, F. *JAOCs* 58: 773-775, 1981.
97. Squires, E. *Poultry Sci.* 69: 1371-1376, 1990.
98. Tomita, M.; Okuyama, T.; Hatta, H. y Yawai, S. *J. Chromatography* 526: 174, 1990.
99. Kwon, R.-W. y Watts, B. *J. Food Sci.* 28: 627, 1963.
100. Hargis, L.; Howell, J. y Sutton, R. *Anal. Chem.* 68, 169R-183R, 1996.
101. Botsoglou, N.; Fletouris, D.; Papageorgiou, G.; Vassilopoulos, V.; Mantis, A. y Trakatellis, A. *J. Agric. Food Chem.* 42: 1931-1937, 1994.
102. Wen, J.; Morrissey, P.; Buckley, D. y Sheehy, P. *Meat Sci.* 47: 301-310, 1997.

103. O'Neill, L.; Galvin, K.; Morrissey, P. y Buckley, D. *Meat Sci.* 50: 479-488, 1998.
104. Lawlor, J.; Sheehy, P.; Kerry, J.; Buckley, D. y Morrissey, P. *J. Food Sci.* 65: 1138-1141, 2000.
105. Ansorena, D.; Astiasaran, I. y Bello, J. *Food Sci. Technol. Int. /Ciencia y Tecnol. Alim. Int.* 6 (6) 439-447, 2000.
106. Ansorena, D.; Gimeno, O.; Astiasaran, y Bello, J. *Food Res. Int.* 34 (1) 67-75, 2001.
107. Liu, T.; Yang, T.; y Wu, C. *J. Sci. Food Agric.* 81: 1547-52, 2001.
108. Dupuy, H., Bailey, M. E., St. Angelo, A. J., Vercellotti, J. R. y Legendre, M. G. Instrumental analysis of volatiles related to warmed-over flavor of cooked meats, 1987. pp. 165-191. En: *Warmed-over flavor of meat.* StAngelo, AJ y Bailey, ME (Eds.). Academic-Press. Orlando, Florida. 294 pp.
109. Serot, T.; Regost, C.; Prost, C.; Robin, J. y Arzel, J. *J. Sci. Food Agric.* 81:1339-46, 2001.
110. Ang, C. y Young, L. *J. Off Anal. Chem.* 72: 277-81, 1985.
111. Wu, Y.; Hamouz, F. y Schnepf, M. *J. Agr. Food Chem.* 46: 3677-3682, 1998.
112. Wampler, T. Analysis of food volatiles using headspace-gas chromatographic techniques, pp. 25-54. En: *Flavor, fragrance, and odor analysis.* Marsili R, ed. Marcel Dekker, New York, 2004.
113. Shahidi, F.; Yun, J.; Rubin, L. y Wood, DF. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 20 (2) 104-106, 1987.
114. StAngelo, A.; Crippen, K.; Dupuy, H. y James, C. Jr. *J. Food Sci.* 55: 1501-1505, 1539, 1990.
115. Ahn, D.; Olson, D.; Jo, C.; Chen, X.; Wu, C. y Lee, J. *Meat Sci.* 49: 27-39, 1998.
116. Ahn, D.; Jo, C. y Olson, D. *Meat Sci.* 54: 209-215, 2000.
117. Nam, K.; Ahn, D.; Du, M. y Jo, C. *J. Food Sci.* 66: 1225-1229, 2001.
118. Nam, K.; Cordray, J.; Ahn, D. *J. Agric Food Chem* 52: 1735-1741, 2004.
119. Ang, C.; Feng, L. y Tung, Sun. *J. Agr. Food Chem.* 42: 2493-2498, 1994.
120. Pino, J. y Roncal, E. Caracterización de rones mediante microextracción en fase sólida combinada con cromatografía de gases-espectrometría de masas, en (CDROM) *Memorias del XIV Seminario Latinoamericano y del Caribe Sobre Ciencia y Tecnología de los Alimentos.* Comisión de Evaluación de Alimentos. La Habana, Cuba, 2006.
121. Pillonel, L.; Bosset, J. y Tabacchi, R. A review. *Lebensm Wiss Technol.* 35: 1-14, 2002.
122. Brunton, N.; Cronin, D.; Monahan, F. y Durcan, R. *Food Chem.* 68: 339-345, 2000.
- 123) Brunton, N.; Cronin, D. y Monahan, F. *J. Flav. Frag. J.* 16: 294-302, 2001.
124. Brunton, N.; Cronin, D. y Monahan, F. *J. Flav. Frag. J.* 17: 327-334, 2002.
125. Im, S.; Hayakawa, F. y Kurata, T. *J. Agric Food Chem* 52: 300-305, 2004.
126. Nielsen, J.; Sorensen, B.; Skibsted, L. y Bertelsen, G. *Meat. Sci.* 46: 191-197, 1997.
127. Arnold, J. y Senter, S. *J. Sci. Food Agric.* 78: 343-348, 1998.
128. Nakai, S.; Skura, Zhi-Hai-Whang; Nakamura, S.; Ogawa, M.; Dou, J.; Ogihara, H.; Horimoto, Y.; Nakai, E. y Skura, B. *Leaterhead Food RA Food Industry J.* 2 (4) 310-323, 1999.
129. Brunton, N.; Cronin, D.; Monahan, F. y Durcan, R. *Food Chem.* 68: 339-345, 2000.
130. M. Hortós; Díaz, I. y García Regueiro, A. *Eurocarne* 60, 1-6, 1997.
131. Harper, W.; Proc. 46th Int. Cong. of Meat Sci. and Technol. Session 5. *Meat Quality: consumer demands*, 2000, pp. 582-589.
- 132). Haugen, J. y Kvaa, K. (1998). *Meat Sci.* 49 (Suppl. 1): S273-S286, 1998.
133. McElyea, K.; Pohlman F.; Meullenet, JF y Suwansri, S. Evaluation of the electronic nose for rapid determination of meat freshness. AAES Research Series 509. Arkansas Animal Science Department Report. Consultado el 15 de julio del 2006 (en línea): <http://www.uark.edu/depts/agripub/Publications/researchseries/509-7.pdf>, 2003.
134. Boothe, D. y Arnold, J. *J. Sci. Food Agric.* 82: 315-322, 2002.
135. Mueller, K.; Formaian, S.; Carnahan, H.; Forman, J.; Shilton, N.; Mallikarjunan; K.; Vaughan, D. y van Deventer, D. Detection and discrimination of warmed-over flavor in pre-cooked turkey meat using electronic nose systems. Paper number 026095, 2002 ASAE Annual Meeting. Consultado el 15 de julio del 2006 (en línea): <http://asae.frymulti.com/abstract.asp?aid=9184&t=2>, 2002.
136. Olsen, E.; Vogt, G.; Veberg, A.; Ekeberg, D. y Nilsson, A. *J. Agric Food Chem.* 53: 7448-7457, 2005.
137. Olsen, E.; Vogt, G.; Ekeberg, D.; Sandbakk, M.; Pettersen, J. y Nilsson, A. *J. Agric. Food Chem.* 53: 338-348, 2005.
138. Olsen, E.; Veberg, A.; Vogt, G.; Tomic, O.; Kirkhus, B.; Ekeberg, D. y Nilsson, A. *J. Food Sci.* 71: S284-S292, 2006.
139. Marsili, R. *J. Agric. Food Chem.* 47: 648-654, 1999.