



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**REACCIONES QUÍMICAS EN LA CAMELIZACIÓN. PRODUCTOS
FORMADOS EN LOS DISTINTOS TIPOS DE CAMELO**

**TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

PRESENTA:

BEATRIZ MONTSERRAT CASTREJÓN ROLDÁN



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: María de los Ángeles Valdivia López

VOCAL: Profesor: Marcos Francisco Báez Fernández

SECRETARIO: Profesor: Hiram Fernando Ramírez Cahero

1er. SUPLENTE: Profesor: Marco Antonio León Félix

2° SUPLENTE: Profesor: Miguel Ángel Hidalgo Torres

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Hiram Fernando Ramírez Cahero

SUSTENTANTE:

Beatriz Montserrat Castrejón Roldán

Contenido

| | |
|--|----|
| ÍNDICE DE FIGURAS | 4 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 5 |
| ABREVIATURAS | 6 |
| 1. OBJETIVOS | 7 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 8 |
| 3. MARCO TEÓRICO | 9 |
| 3.1 Carbohidratos | 10 |
| 3.1.1 Sacarosa | 12 |
| 3.2 Pardeamiento no enzimático | 14 |
| 3.3 Reacciones de los carbohidratos en medio ácido | 15 |
| 3.4 Reacciones en medio alcalino | 18 |
| 3.5 Caramelización | 21 |
| 3.6 Productos de la caramelización | 24 |
| 3.7 Clases de caramelo | 27 |
| 3.8 Propiedades de los compuestos formados en la caramelización | 30 |
| 3.8.1 Propiedades sensoriales | 32 |
| 3.8.2 Propiedades funcionales | 36 |
| 3.8.3 Propiedades nutraceúticas | 38 |
| 3.8.4 Propiedades toxicológicas | 40 |
| 3.9 Aplicaciones | 46 |
| 3.10 Marco regulatorio | 48 |
| 4. DISCUSIÓN | 54 |
| 4.1 Mecanismos de reacción de productos representativos de la caramelización | 56 |
| 4.1.1 Reacciones generales en los cuatro tipos de caramelo | 56 |
| 4.1.2 Reacciones particulares en el caramelo III y IV: formación de productos nitrogenados | 69 |
| 4.2 Discusión de la normatividad | 82 |
| 5. CONCLUSIONES | 83 |
| REFERENCIAS | 84 |
| ANEXO A. PRODUCTOS FORMADOS EN LA CAMELIZACIÓN. | 92 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estructura de una piranosa y una furanosa. | 11 |
| Figura 2. Estructuras de carbohidratos reductores y no reductores. | 12 |
| Figura 3. Estructura de la sacarosa. | 13 |
| Figura 4. Algunos compuestos de la degradación ácida de carbohidratos. | 15 |
| Figura 5. Estructura de un compuesto α -dicarbonílico: la 3-desoxiglucosulosa ó 3-desoxiosona. | 16 |
| Figura 6. Formación del 5-hidroximetilfurfural a partir de la glucosa. | 16 |
| Figura 7. Estructura de los fenoles predominantes en la degradación ácida de las hexosas. | 17 |
| Figura 8. Equilibrio de Lobry de Bruyn-Alberda- van Ekenstein. | 18 |
| Figura 9. Formación de 1,2-, 2,3- y 3,4- enodios de la glucosa. | 19 |
| Figura 10. Formación de los ácidos metasacárfico e isosacárfico. | 20 |
| Figura 11. Hidrólisis o inversión de la sacarosa. | 23 |
| Figura 12. Estructuras de algunos azúcares-anhidro comunes. | 25 |
| Figura 13. Representación esquemática del mecanismo de descomposición térmica de la sacarosa. | 26 |
| Figura 14. Estructura de algunos compuestos responsables del "flavor". | 34 |
| Figura 15. Estructuras del maltol y de la 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona. | 35 |
| Figura 16. Estructura del solotón. | 35 |
| Figura 17. Productos principales de la caramelización. | 55 |
| Figura 18. Formación de azúcares-anhidro a partir de sacarosa. | 56 |
| Figura 19. Formación de 1,4: 3,6-dianhidro-D-glucopiranos. | 57 |
| Figura 20. Mecanismos de la Fragmentación cíclica de Grob y reordenamiento Tandem pinacol alcalino/ fragmentación retroaldólica. | 58 |
| Figura 21. Formación de piruvaldehído (metilglioxal) a partir de D-glucosa. | 59 |
| Figura 22. Formación de acroleína a partir de D-glucosa. | 60 |
| Figura 23. Ruta dominante de formación del furano. | 61 |
| Figura 24. Rutas predominantes de formación de Furfural y 5-hidroximetilfurfural. | 62 |
| Figura 25. Formación de 1,4-benzoquinona a partir del 1,2-enodiol. | 64 |
| Figura 26. Enolización y condensación de dos moléculas de piruvaldehído. | 64 |
| Figura 27. Formación de la 3-ciclopenten-1,2-diona. | 65 |
| Figura 28. Formación de 3(2H)-furanona y 4-hidroxi-tetrahidrofuran-3-ona. | 66 |
| Figura 29. Formación de acetilformoína. | 67 |
| Figura 30. Formación de la 3,5-dihidroxi-2-metil-5,6-dihidropiran-4-ona. | 68 |
| Figura 31. Formación de ácido acético a partir de D-glucosa. | 69 |
| Figura 32. Esquema de Hodge adaptado para ejemplificar la reacción de caramelización en presencia de amoníaco y/o sus sales. | 71 |
| Figura 33. Estructura polimérica originada por HMF propuesta por Niklov y Yaylayan. | 72 |
| Figura 34. Reacciones de polimerización tipo 1 y tipo 2, propuestas por Tressl et al. (1998). | 73 |
| Figura 35. Mecanismo de síntesis del imidazol de Debus-Radziszewski. | 75 |
| Figura 36. Formación de 2-acetil-4(5)-tetrahidroxibutilimidazol (THI). | 76 |
| Figura 37. Estructura del catión 1,4-dialquilpirazinio. | 78 |
| Figura 38. Mecanismo de formación de una pirazina. | 78 |
| Figura 39. Posibles precursores involucrados en la formación del pirrol y algunos de sus derivados. | 79 |
| Figura 40. Adición del ion bisulfito a compuestos insaturados. | 80 |
| Figura 41. Adición del ion sulfito al grupo carbonilo de un compuesto tipo furfural. | 80 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Temperatura inicial de caramelización de algunos carbohidratos..... | 23 |
| Tabla 2. Clasificación de los colorantes caramelo según Smolnik (1987)..... | 28 |
| Tabla 3. Clasificación comercial de las cuatro clases de caramelo..... | 29 |
| Tabla 4. Presencia de acrilamida en diversos alimentos..... | 46 |
| Tabla 5. Clases de colorantes caramelo de acuerdo con ITCA/EUTECA..... | 50 |
| Tabla 6. Contenido de los principales compuestos de interés en colorantes caramelo industriales..... | 50 |
| Tabla 7. Especificaciones de las diferentes clases de caramelo de acuerdo con la Directiva 2008/128/EC..... | 51 |
| Tabla 8. Dosis máximas permitidas en el uso de colorantes caramelos en alimentos..... | 53 |

Abreviaturas

| | |
|---------------|---|
| IDA | Ingesta diaria admisible |
| ADN | Ácido desoxirribonucleico |
| ANS | Panel Científico sobre Aditivos Alimentarios y Fuentes Nutrimientales Adicionales a los Alimentos |
| Aw | Actividad acuosa |
| BPF | Buenas prácticas de fabricación |
| E150 a | Caramelo clase I |
| E150 b | Caramelo clase II |
| E150 c | Caramelo clase III |
| E150 | Caramelo clase IV |
| EFSA | Autoridad Europea en Seguridad Alimentaria |
| EUTECA | Asociación Europea Técnica del Caramelo |
| HMF | 5-Hidroximetilfurfural |
| HMFA | Ácido 5-hidroximetil-2-furoico |
| HMFG | N-(5-Hidroximetil-2-furoil)-glicina |
| ITCA | Asociación Internacional Técnica del Caramelo |
| JECFA | Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios |
| 4-Mel | 4(5)-Metilimidazol |
| µg | Microgramos |
| NOAEL | Nivel de efecto adverso no observado |
| % p/v | Porcentaje peso/ volumen |
| pH | Potencial de hidrógeno |
| ppb | Partes por mil millones |
| ppm | Partes por millón |
| SCF | Comité Estadunidense Científico para Alimentos |
| SMF | 5-Sulfoximetilfurfural |
| THI | 2-Acetil-4(5)-(1,2,3,4-tetrahidroxibutil)-imidazol |
| W/O | Agua/ aceite |

1. Objetivos

Objetivo principal:

- Revisar y analizar los avances más recientes sobre las principales reacciones que ocurren durante la caramelización.

Objetivos particulares:

- Hacer una compilación sobre las principales reacciones químicas y productos de la caramelización.
- Investigar y comprender algunas rutas químicas que expliquen la formación de productos de la caramelización de importancia sensorial, antioxidante y toxicológica.
- Analizar la información y evaluar la existencia de las propiedades antioxidantes y toxicológicas en el caramelo y, si es el caso, identificar aquellas sustancias responsables de estos efectos.

2. Introducción

Uno de los métodos más antiguos para impartir color, sabor y aroma a los alimentos es el calentamiento de carbohidratos y de los alimentos que los contienen.

A la generación de colores pardos por calentamiento o almacenamiento prolongado de los alimentos se le conoce como pardeamiento u oscurecimiento no enzimático, que consiste en una mezcla compleja de reacciones químicas parcialmente conocidas que, además de ser responsables de algunos atributos sensoriales deseables, también lo son de la generación de sustancias con poder nutracéutico o incluso tóxicas.

Uno de los retos de la industria alimentaria, y de la Química de Alimentos, en relación con la caramelización y otras reacciones de pardeamiento, es conseguir determinadas características sensoriales sin afectar al valor nutritivo de los alimentos (Jeantet et al.,2010), disminuyendo simultáneamente su potencial toxicológico.

La caramelización es, después de las reacciones de Maillard, una de las transformaciones químicas más comunes e importantes que ocurren en los alimentos, la cual, paradójicamente, no goza de una amplia descripción en los textos básicos de Química de Alimentos.

Debido a la amplia utilización de aditivos como el caramelo en la industria alimentaria, cobra especial importancia un estudio detallado relativo a la química de la caramelización.

En la presente investigación se busca informar y describir las principales reacciones y mecanismos de transformación que ocurren en la caramelización, lo que permitirá al profesional del área de los alimentos contar con un esquema básico de la química del caramelo.

3. Marco teórico

La caramelización, una de las reacciones del llamado pardeamiento no enzimático de los alimentos, ha sido definida y estudiada por diversos autores (Braverman, 1980; Belitz, Grosch y Schieberle, 2004; Fennema, 1996), que la consideran un grupo complejo de reacciones que ocurren debido al calentamiento directo de carbohidratos, frecuentemente sacarosa. La caramelización, también conocida como pirolisis o termólisis de sacáridos, se presenta cuando dichos componentes se calientan por encima de su punto de fusión (Astiasarán y Martínez, 2002). De acuerdo con la incorporación de ciertos aditivos en su preparación, se distinguen varias clases de caramelo (Damodaran, Parkin y Fennema, 2007).

Antes de desarrollar el tema principal de este trabajo, las reacciones de caramelización, a continuación se revisarán los conceptos básicos de las reacciones de pardeamiento.

3.1 Carbohidratos

Los carbohidratos son moléculas de importancia biológica. Químicamente son compuestos polihidroxilados que contienen un grupo funcional aldehído o cetona, por lo que se conocen, de manera respectiva, como aldosas y cetosas; poseen al mismo tiempo al menos un centro quiral, por lo que son compuestos ópticamente activos. Así, aunque los enantiómeros D- y L- son posibles, la mayoría de los carbohidratos se encuentran en la naturaleza en la configuración D (Fennema, 1996), que es la nutricionalmente importante para el humano (Chopra y Panesar, 2010). También se les conoce como sacáridos y se agrega un prefijo para distinguir el número de constituyentes. (Tomasik, 2003)

Hay dos clases de carbohidratos: los simples y los complejos. Los carbohidratos simples son monosacáridos, es decir, moléculas que no pueden ser degradadas por hidrólisis, mientras que los complejos contienen dos o más monosacáridos unidos entre sí mediante enlaces glucosídicos, y reaccionan frente a la hidrólisis (Fennema, 1996). Los disacáridos cuentan con dos monosacáridos; los oligosacáridos tienen de tres a diez, y los polisacáridos más de diez (Bruice, 2008). Otras fuentes (Fennema, 1996; Belitz et al., 2004) consideran a los oligosacáridos como moléculas que contienen de 2 a 20 unidades de monosacárido.

Los grupos carbonilo de las aldosas, y de los aldehídos en general, son reactivos y pueden sufrir fácilmente una unión nucleofílica con el átomo de oxígeno de un grupo hidroxilo para producir un hemiacetal. El grupo de una cetosa reacciona de manera similar. La formación de hemiacetales puede darse dentro de la misma molécula de aldosa o cetosa, en donde la función carbonílica reacciona con uno de los grupos hidroxilo para dar un anillo monoxigenado de seis átomos denominado piranosa. Los carbohidratos se presentan también, aunque menos frecuentemente, en anillos de cinco átomos llamados furanosas. Los monosacáridos de seis carbonos (hexosas) y un grupo aldehído, llamadas aldohexosas, dan lugar a piranosas, mientras que los de cinco (pentosas) y las cetosas de seis carbonos, llamadas cetohehexosas, son

comunes en forma de piranosa (Fennema, 1996). Las estructuras de piranosa y furanosa se muestran en la Figura 1:

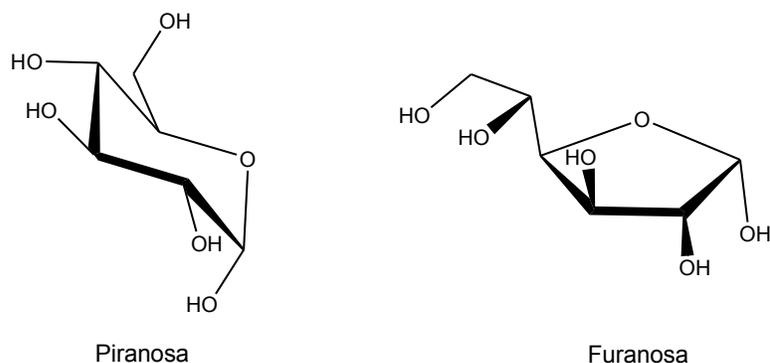


Figura 1. Estructura de una piranosa y una furanosa.

De acuerdo con su reactividad y propiedades de óxido-reducción, los carbohidratos pueden clasificarse en reductores y no reductores (Gaman y Sherrington, 1990), un ejemplo de la primer categoría es la glucosa y la fructosa, y de la segunda, la sacarosa. Estructuralmente, los carbohidratos reductores poseen grupos hidroxiglucosídicos libres, ya sea hemiacetálicos, si la formación del ciclo ocurre a partir de una aldosa, o hemicetálicos si se parte de una cetosa; mientras que los no reductores pueden presentar carbonos acetálicos si provienen de una aldosa, o cetálicos si lo hacen de una cetosa (Clayden et al., 2012). Las estructuras correspondientes se muestran en la Figura 2 (Mendoza y Calvo, 2010). La ausencia de estos grupos incrementa la estabilidad térmica del carbohidrato. También influye el tamaño del anillo, puesto que las furanosas son menos estables que las piranosas, así como el número de unidades constituyentes, ya que los disacáridos inician su descomposición a una temperatura 20°C mayor que los monosacáridos (Tomasik et al., 1989).

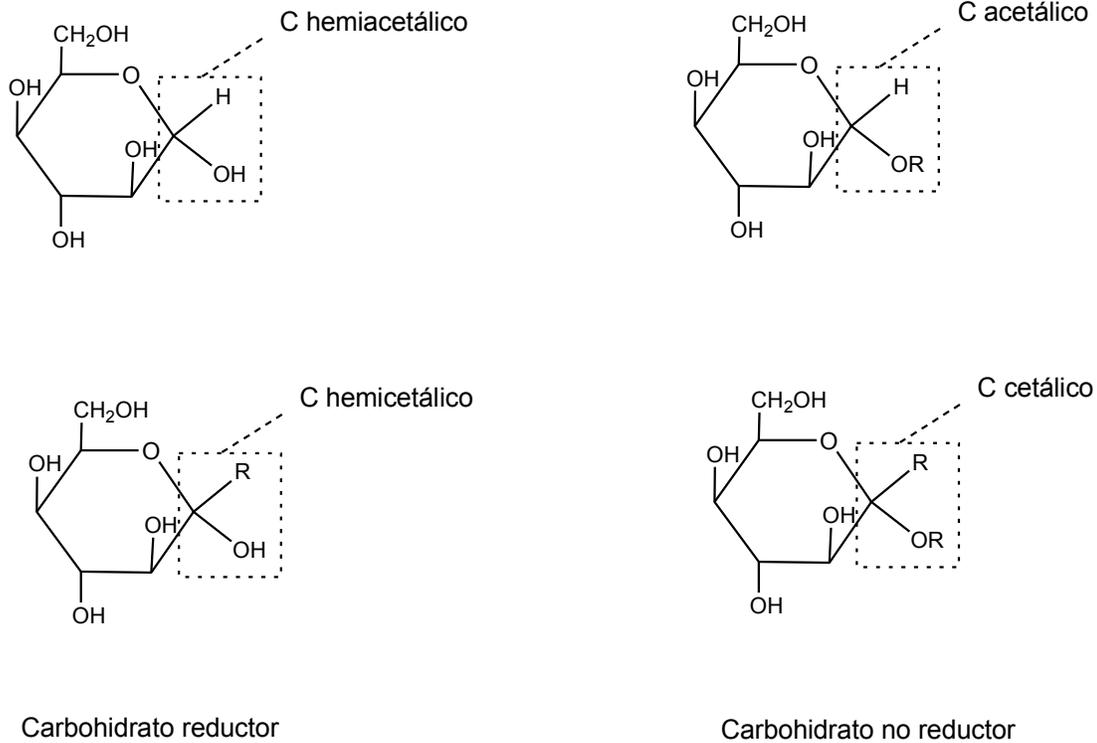


Figura 2. Estructuras de carbohidratos reductores y no reductores.

3.1.1 Sacarosa

La sacarosa o azúcar de mesa es el carbohidrato más comúnmente empleado en la elaboración doméstica e industrial de caramelo. Estructuralmente está formada por glucosa y fructosa (Figura 3). Su nombre químico es α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranósido. En virtud de que los grupos reductores de los monosacáridos están unidos mediante un enlace glucosídico, la sacarosa es un carbohidrato no reductor. (De Man, 1990; Fennema, 1996)

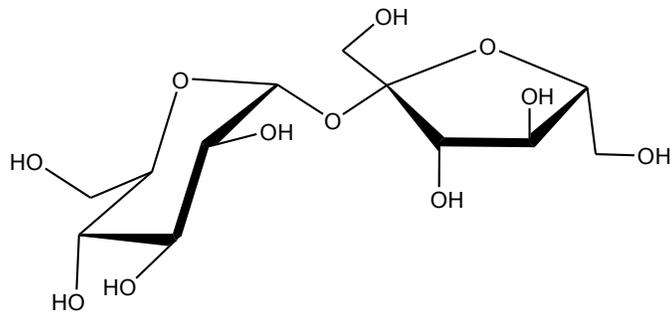


Figura 3. Estructura de la sacarosa.

La sacarosa es altamente soluble en agua en un amplio rango de temperaturas. Es muy lábil en medio ácido y se hidroliza más rápidamente que cualquier otro oligosacárido. Cuando se calienta hasta alcanzar los 210°C, ocurre su descomposición parcial y se empieza a formar caramelo. (De Man, 1990)

3.2 Pardeamiento no enzimático

El pardeamiento u oscurecimiento no enzimático comprende una serie de reacciones químicas que se presentan en la preparación o almacenamiento de los productos alimenticios. Es responsable de la formación de compuestos de color marrón, así como de sustancias volátiles y sápidas que condicionan la calidad sensorial. Se propicia en tratamientos como el tostado de los granos de café y cacao, en asados, en productos de panadería y pastelería, en la elaboración de cerveza, whiskey, vinagre balsámico. (Jeantet et al., 2010)

Los carbohidratos desarrollan e imparten colores pardos a los alimentos por dos vías no enzimáticas fundamentales: las reacciones de Maillard y la caramelización (Ajandouz y Puigserver, 1999). En el presente trabajo se toman en cuenta dichas reacciones para explicar los cambios químicos que ocurren en la elaboración de las diferentes clases de caramelo.

Las reacciones de Maillard consisten esencialmente en la condensación del grupo carbonilo de un carbohidrato reductor con el grupo amino de un aminoácido o proteína (Vaclavik, 2002). La reacción de Maillard es excepcionalmente amplia y ubicua; se verifica en los productos alimenticios, en particular durante el procesamiento a temperaturas elevadas (de tostado, hornear, extrusión) o en almacenamiento por períodos prolongados. Es importante en la fabricación de aromas de café y chocolate. (Nursten, 2005)

Cuando los carbohidratos se exponen a altas temperaturas en ausencia de otros compuestos, ocurren reacciones similares a las de Maillard, pero al no haber interacción con compuestos amino, no resultarán productos nitrogenados; a estas reacciones se les conoce como caramelización (Nursten, 1980). Sin embargo, la revisión de los modelos propuestos para las reacciones de Maillard resulta esencial para comprender y plantear las interacciones que presentan los carbohidratos al ser calentados en presencia de compuestos como el amoníaco y sus sales, que se emplean en la elaboración de algunas clases de caramelo. (Tomasik et al., 1989).

3.3 Reacciones de los carbohidratos en medio ácido

El calentamiento de monosacáridos bajo condiciones ácidas da lugar a un gran número de compuestos que contienen el heterociclo furano o pirano (Belitz, et al. 2004), que se forman a partir de la enolización, deshidratación y formación de ciclos, y cuyos intermediarios comunes son estructuras dicarbonílicas. Uno de los principales compuestos que se generan por la degradación ácida de hexosas es el 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Belitz et al., 2004; Coultate, 2007; Jeantet et al., 2010). Otros ejemplos son los presentados en la Figura 4:

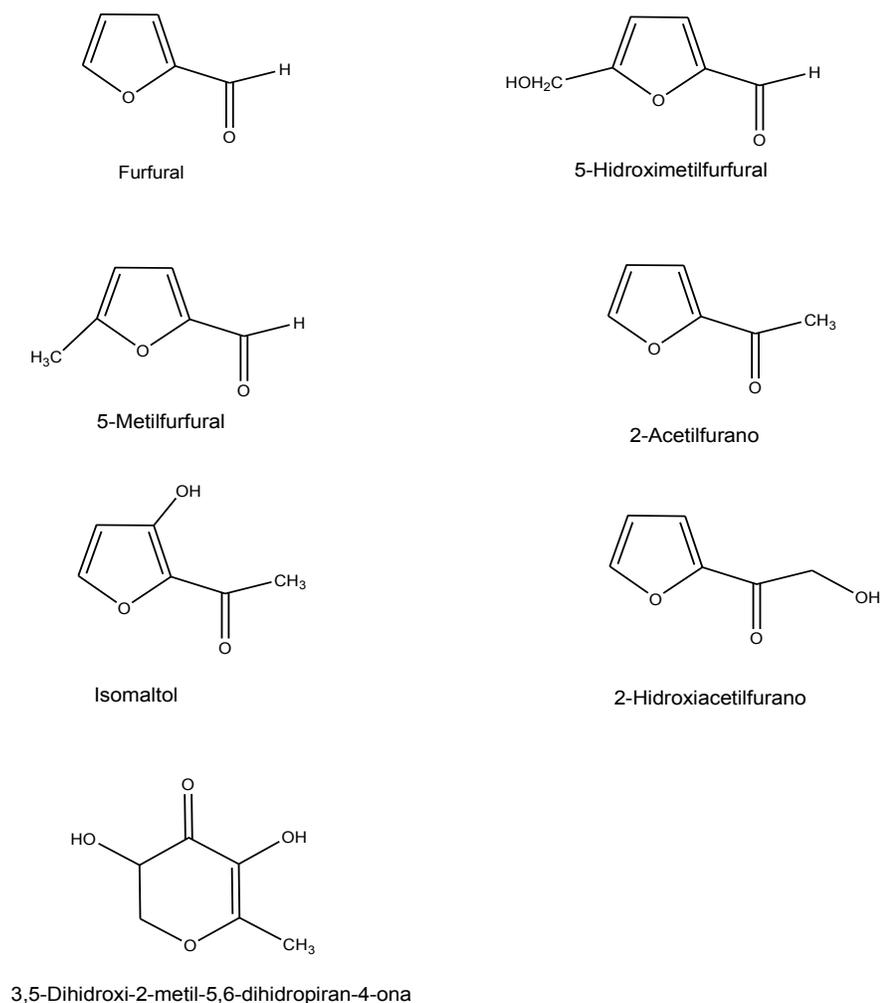


Figura 4. Algunos compuestos de la degradación ácida de carbohidratos.

El HMF y los furfuraldehídos no son de modo alguno los únicos productos de esta ruta. Un ejemplo de los intermediarios que les da origen es el dicarbonilo 3-desoxiglucosulosa, una 3-desoxiosona, que se muestra en la Figura 5. (Coultate, 2007)

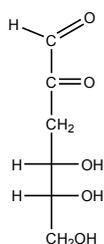


Figura 5. Estructura de un compuesto α -dicarbonílico: la 3-desoxiglucosulosa ó 3-desoxiosona.

La secuencia de reacciones que llevan a la formación de derivados del furfural se presenta en la Figura 6. (Wong, 1989)

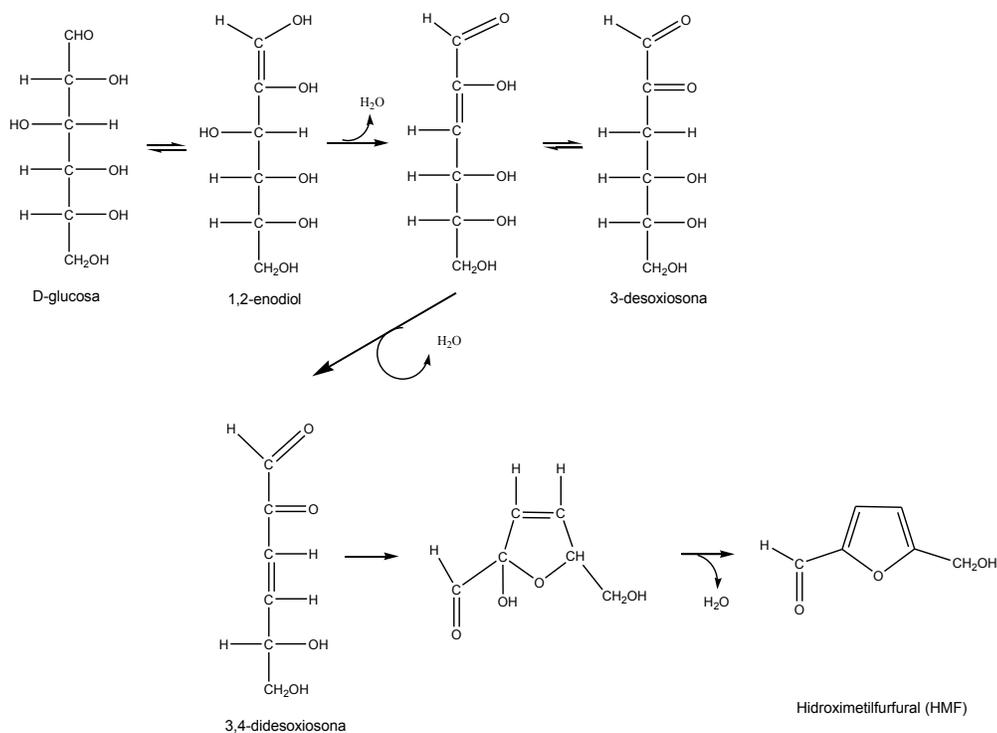


Figura 6. Formación del 5-hidroxitilfurfural a partir de la glucosa.

Asimismo, el 1,2-enodiol no es el único intermediario reactivo presente durante el calentamiento en medio ácido de carbohidratos como las aldosas y cetosas, debido a que para la formación de compuestos como el isomaltol y el 2-hidroxiacetilfurano, tendría que estar implicado el 2,3-enodiol. (Eskin, 1994)

El mecanismo de degradación de los carbohidratos está significativamente influenciado por la temperatura. El calentamiento en presencia de un bajo contenido de agua favorece la formación azúcares-anhidro y de compuestos como el HMF (Quintas et al., 2007). En particular, se ha informado que durante el tratamiento de soluciones acuosas de D-glucosa y D-fructosa a 160°C y en pH ácido, se produce mayoritariamente el HMF, y compuestos fenólicos como la isobenzofuranona y la alginetina (Figura 7), que pueden contribuir a la potencial actividad antioxidante del caramelo. (Eskin, 1994)

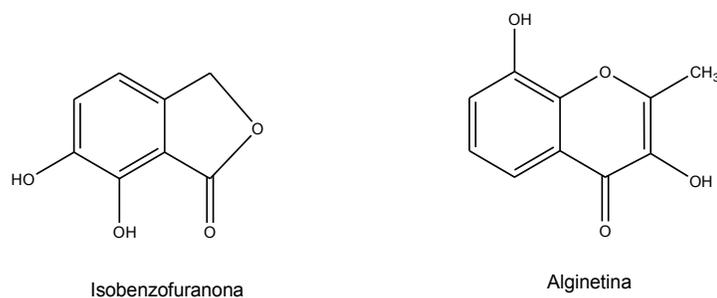


Figura 7. Estructura de los fenoles predominantes en la degradación ácida de las hexosas.

3.4 Reacciones en medio alcalino

En presencia de una base diluida, la D-glucosa enoliza para dar una mezcla de isómeros de D-glucosa, D-fructosa y D-manosa, siguiendo el equilibrio propuesto por Lobry de Bruyn Alberda-van Ekenstein (Belitz et al., 2009), que se muestra en la Figura 8, y que consiste en una tautomería ceto-enólica reversible entre aldosas y cetosas, vía sus formas de cadena abierta, pasando por un intermediario 1,2-*cis*-enediol (Chopra y Panesar, 2010). Es necesario precisar que la enolización ocurre tanto en condiciones ácidas como alcalinas, sin embargo, en las últimas procede a una mayor velocidad (Belitz et al., 2009).

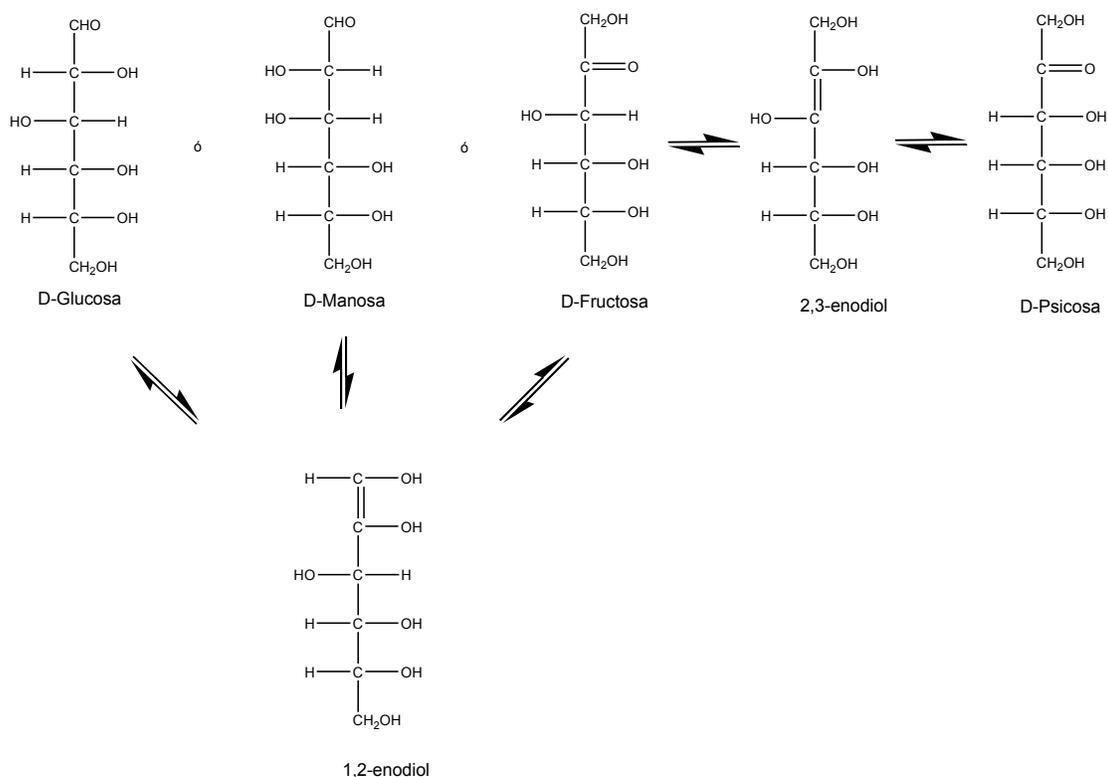


Figura 8. Equilibrio de Lobry de Bruyn-Alberda- van Ekenstein.

Cuando los carbohidratos son tratados con soluciones alcalinas concentradas, por ejemplo ≥ 0.5 N, la tautomería ceto-enol lleva también a la formación de los 1,2-; 2,3- y 3,4-enodiolos (Figura 9), que son muy inestables, ya que conforme aumenta la concentración de anión hidróxido pueden fragmentarse para rendir una mezcla compleja de diversos productos. (Chopra y Panesar, 2010)

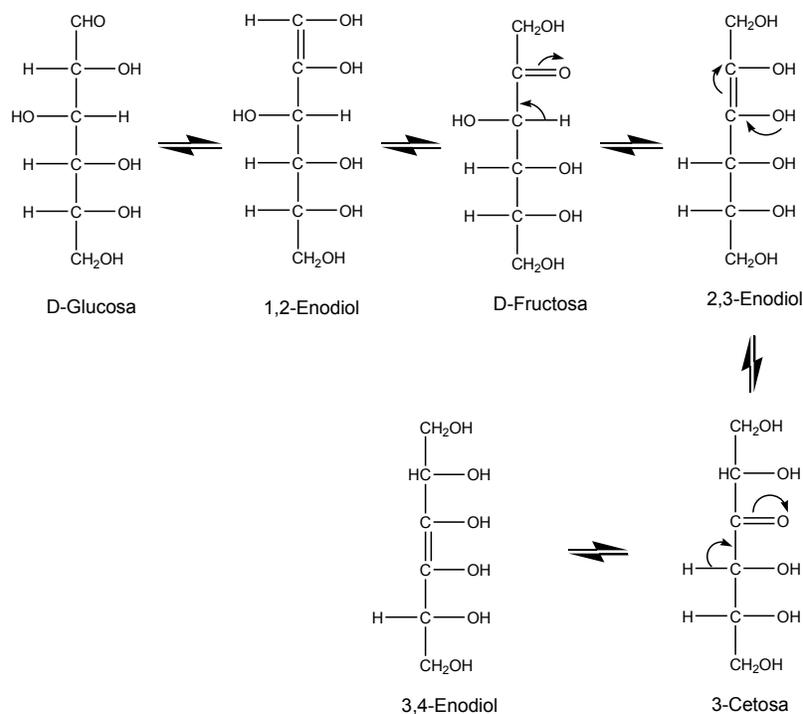


Figura 9. Formación de 1,2-, 2,3- y 3,4- enodiolos de la glucosa.

En solución fuertemente alcalina, el 1,2-enodiol experimenta deshidratación en el carbono 3 para dar el dicarbonilo 3-desoxiglucosulosa (Figura 5), que a su vez sufre una reorganización de tipo bencílico para dar la sal del ácido metasacarínico. El 2,3-enodiol, por su parte, conduce a las sales de los ácidos sacarínico e isosacarínico. Cuando la eliminación del grupo hidroxilo tiene lugar en el carbono 1, se favorece la producción del primero, y si ocurre en el carbono 4, rinde el segundo. En ambos casos también se presenta una reorganización de tipo bencílico. A título de ejemplo,

en la Figura 10 se muestran las reacciones que llevan a la formación de los ácidos metasacarínico e isosacarínico a partir de los enodiolos respectivos.

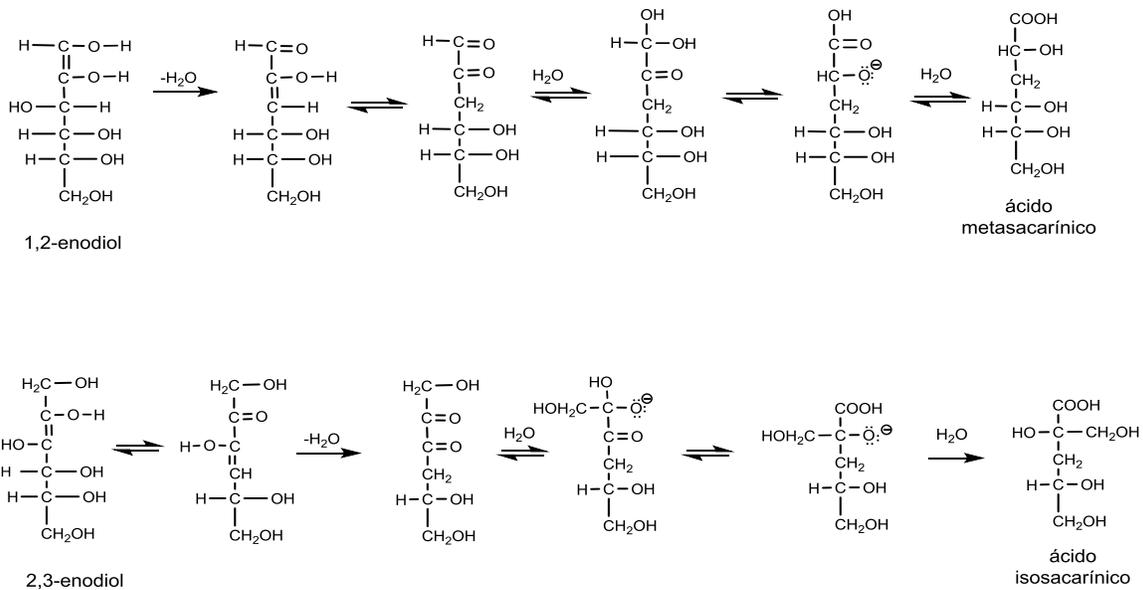


Figura 10. Formación de los ácidos metasacarínico e isosacarínico.

La ruptura entre el C3 y C4 del 1,2-enodiol del monosacárido, por una reacción retroaldólica da origen a dos triosas, que pueden deshidratarse, sufrir un ataque por el anión hidróxido y una reorganización bencílica para dar ácido láctico.

Los anteriores son sólo algunos ejemplos de los productos que pueden formarse en la degradación alcalina de carbohidratos, tanto a temperatura ambiente como en condiciones de calentamiento. (Belitz et al., 2009)

3.5 Caramelización

La mayoría de los compuestos responsables de los colores oscuros o dorados producidos en los alimentos que reciben tratamiento térmico son producidos por las reacciones de pardeamiento no enzimático, principalmente vía las reacciones de Maillard y la caramelización. (Purlis, 2010)

En particular, cuando los carbohidratos se calientan en ausencia de otros componentes a temperaturas $> 100^{\circ}\text{C}$, se produce una serie compleja de reacciones, conocidas como caramelización, en las que, además de los pigmentos pardos, se generan compuestos responsables de aromas y sabores específicos que son característicos del *flavor* de los alimentos procesados. (Coultate, 2007; Purlis, 2010; Yahyab y Linfortha, 2013)

Cabe mencionar que el "*flavor*" es la interacción de gusto, olor y sensación de textura que se percibe cuando se consume un alimento. (Belitz et al., 2009)

El producto comercial que se utiliza como colorante, mejor conocido como "caramelo", "colorante caramelo" o "color caramelo", se define como una mezcla compleja de compuestos, algunos de los cuales se encuentran como agregados coloidales. Otros nombres con los que se le conoce son "azúcar quemado" o "azúcar caramelizado". Puede presentarse también como líquido o sólido café oscuro o negro soluble en agua. Se fabrica calentando carbohidratos solos o en presencia de ácidos álcalis y/o sales de grado comestible. Los carbohidratos comúnmente usados para su elaboración son fructosa, glucosa, azúcar invertido, sacarosa, jarabe de malta, melazas e hidrolizados de almidón. Generalmente, el caramelo aromático se obtiene por calentamiento de sacarosa en presencia o no de catalizadores ácidos o básicos. Entre dichos compuestos destacan ácidos de grado alimentario como sulfúrico, sulfuroso, fosfórico, acético y cítrico; álcalis como el hidróxido de amonio, sodio, potasio o calcio; sales inorgánicas: carbonato, bicarbonato, fosfato, bisulfito, sulfato de amonio, sodio o potasio; y orgánicas, por ejemplo citratos, fumaratos,

malatos y tartratos. Como agentes antiespumantes se emplean ésteres de ácidos grasos de poliglicerol. (Codex Alimentarius, 2003)

A pesar de la importancia de esta reacción en la generación de aromas y color en los alimentos, queda mucho de la química detallada sin conocer, y las vías de formación de numerosos productos de pirólisis permanecen inciertas. (Paine, 2008). La reacción de caramelización, que es una pirólisis o descomposición térmica de carbohidratos, se presenta cuando dichos componentes, o los alimentos que los contienen, son calentados a temperaturas por arriba de su punto de fusión, en donde los monosacáridos forman enoles y enodios como paso inicial. A medida que se sigue calentando, se presentan reacciones de deshidratación: la forma cíclica del sacárido se abre, y es la estructura lineal la que se deshidrata; posteriormente se generan los compuestos pardos, y simultáneamente se desarrolla un sabor y aroma a caramelo conforme aumenta la temperatura (Vaclavik, 2002; Paine, 2008). La caramelización se favorece por la presencia de ácidos carboxílicos, metales y en pH alcalino (Astiasarán y Martínez, 2002; Phongkanpai, 2005; Chen, 2012)

En la Tabla 1 se muestra la temperatura de caramelización de algunos carbohidratos de uso común.

Tabla 1. Temperatura inicial de caramelización de algunos carbohidratos.

| Carbohidratos | Temperatura |
|------------------|-------------|
| Fructosa | 110° C |
| Galactosa | 160° C |
| Glucosa | 160° C |
| Maltosa | 180° C |
| Sacarosa | 160° C |

Fuente: Sitio Web Food-info de Wageningen University (última visita 25/06/ 2013).

Para que ocurran las reacciones de pardeamiento, es necesario que los grupos carbonilo reductores de los carbohidratos estén expuestos. La sacarosa, a pesar de no ser un carbohidrato reductor, es la materia prima más frecuente para la

elaboración de caramelo. Este disacárido, al igual que otros carbohidratos, tanto reductores como no reductores, puede ser degradado a altas temperaturas en ausencia de grupos amino y participar en la caramelización (Jeantet et al., 2010); sin embargo, primero debe hidrolizarse (Quintas et al., 2007), reacción conocida como inversión, que producirá una mezcla equimolar de los monosacáridos reductores que la constituyen, es decir, glucosa y fructosa (azúcar invertido). Esta reacción puede originarse por calentamiento con o sin la presencia de catalizadores ácidos (Gaman y Sherrington, 1990). A continuación, en la Figura 11, se presenta la hidrólisis de la sacarosa:

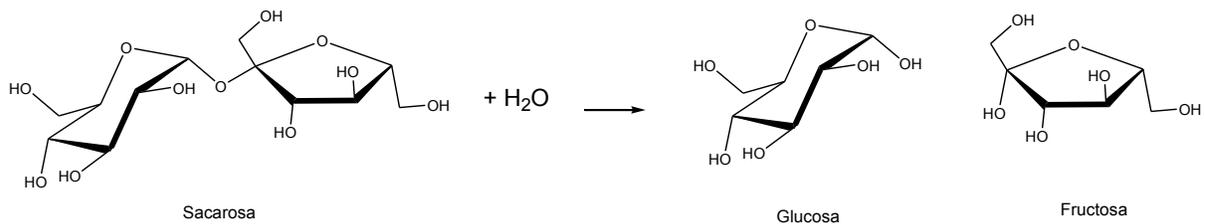


Figura 11. Hidrólisis o inversión de la sacarosa.

La sacarosa en presencia de agua o humedad se hidroliza en condiciones de alta temperatura. Simkovic, et al. (2003) observaron que en la degradación térmica a 185°C en ausencia catalizador, se llevan a cabo reacciones primarias que implican, la división del enlace glicosídico, deshidratación y cambios en la configuración, lo que puede resultar en la formación de estereoisómeros del disacárido.

3.6 Productos de la caramelización

Los monosacáridos en ausencia de compuestos amino son relativamente estables en el intervalo de pH 3-7. Fuera de estos límites, ocurren conversiones más o menos extensas, dependiendo de las condiciones particulares de reacción. Enolizaciones y eliminaciones subsecuentes de agua con retención de la cadena de carbono predominan en medio ácido, mientras que en condiciones básicas prevalecen las enolizaciones con fragmentaciones subsecuentes y reacciones secundarias de los fragmentos. (Belitz et al., 2004)

Tal como ocurre en medio ácido y medio básico, la primera etapa de degradación de los monosacáridos o carbohidratos reductores a temperaturas elevadas, es una isomerización reversible, la ya mencionada transformación de Lobry de Bruyn Alberda-van Ekenstein, que al ser una enolización o tautomería ceto-enólica, representa un equilibrio fundamental para el desarrollo de la caramelización, ya que da lugar a la formación de los intermediarios reactivos.

La estructura hemiacetálica de los carbohidratos es estable en medio ácido diluido; sin embargo, a $\text{pH} > 7$, la proporción de carbohidratos en conformación lineal y reactiva aumenta notablemente. Asimismo, a $\text{pH} < 3$, los carbohidratos generan intermediarios inestables que favorecen el aumento de la velocidad de reacción. Así, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, la caramelización se ve potenciada (Wong, 1989).

La explicación de los mecanismos de la caramelización en esta investigación tomará como punto de partida a la sacarosa e, indistintamente, a sus productos de hidrólisis: glucosa y fructosa.

En condiciones neutras, la inversión de la sacarosa produce D-glucosa y el ion oxocarbonio de la fructosa, que es un carbocatión intermediario que puede reaccionar con una molécula de agua y rendir fructosa o, bien, con otra molécula de carbohidrato, y rendir oligosacáridos. Este intermediario puede también seguir otras

reacciones y producir una amplia variedad de compuestos, tales como azúcares-anhidro, HMF y ácidos orgánicos. (Quintas et al., 2007)

La formación de azúcares-anhidro, es una de las primeras etapas de la caramelización (De Man, 1990). Éstos también pueden formarse en el procesado de algunos alimentos, particularmente con calentamiento en seco, sobre todo a partir de D-glucosa o sus polímeros (Fennema, 1993). Algunos productos comunes son la 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa; 1,6-anhidro- β -D-glucofuranosa; 1,4: 3,6-dianhidro-D-glucopiranososa; y la levoglucosenona. Sus estructuras se muestran en la Figura 12.

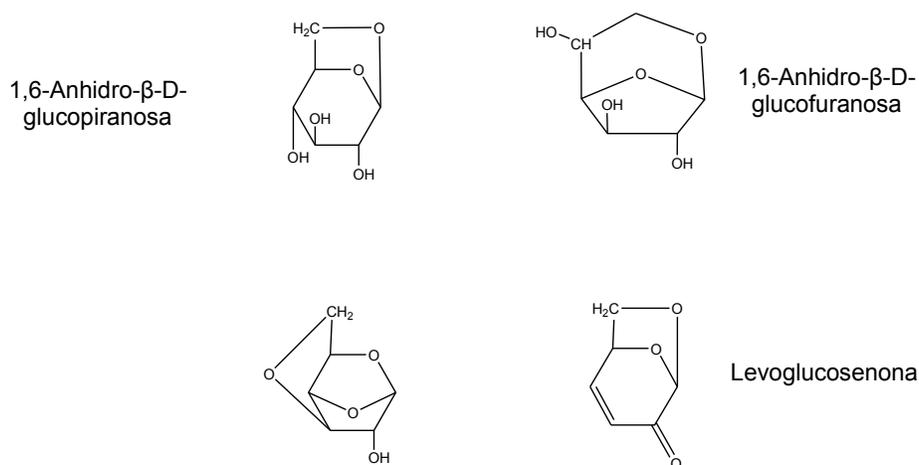


Figura 12. Estructuras de algunos azúcares-anhidro comunes.

La reacción global de caramelización de un carbohidrato como la sacarosa en condiciones de pH neutro y altas temperaturas puede ilustrarse, de manera general, en la Figura 13, que se tomó como base de algunos estudios (Quintas et al., 2007). Dicha reacción se ve potenciada por el efecto catalítico de los ácidos débiles que se van formando conforme transcurre la reacción.

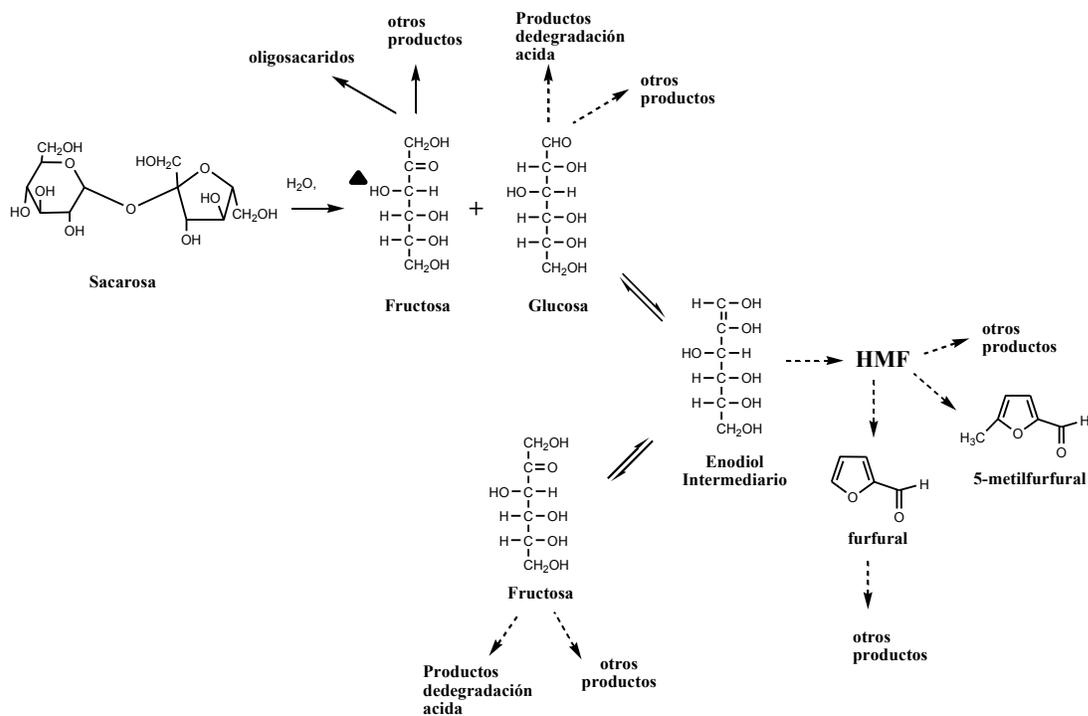
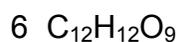


Figura 13. Representación esquemática del mecanismo de descomposición térmica de la sacarosa.

En la hidrólisis de sacarosa en condiciones de actividad acuosa (Aw) baja, el agua puede actuar simultáneamente como disolvente y reactivo, lo que hace muy complicado establecer un modelo único que defina el mecanismo de caramelización. Con respecto al HMF, su formación está cinéticamente más favorecida a partir de fructosa que de glucosa. Esta ruta preferencial ya ha sido descrita por varios autores cuando se discute la reactividad de los monosacáridos. (Quintas et al., 2007)

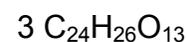
Además de los compuestos indicados, la fracción no volátil de alto peso molecular del caramelo producido en ausencia de catálisis, contiene tres componentes principales cuya estructura aún no ha sido elucidada: caramelano, carameleno y caramelino o caramelina. Actualmente la literatura sólo refiere sus fórmulas condensadas (Wong, 1989; Fennema, 1993; Miller, 2001):



Caramelano



Carameleno



Caramelino

3.7 Clases de caramelo

El caramelo se elabora comercialmente para aportar color y sabor a algunos alimentos, como es el caso de bebidas de cola, cerveza, café instantáneo, productos horneados, derivados cárnicos, lácteos, salsa de soya, y por supuesto productos de confitería y pastelería. (JECFA, 1995, última revisión en 2013)

El caramelo resulta del calentamiento controlado de carbohidratos, así como de jarabes elaborados a partir de almidón, por ejemplo el jarabe de maíz, con un contenido de 75% de glucosa (Wong, 1989). Originalmente los colorantes caramelo comerciales eran producidos por simple calentamiento de los carbohidratos en vasijas abiertas. Conforme su uso se extendió, se introdujeron modificaciones en su elaboración, a fin de obtener productos con las características funcionales requeridas para aplicaciones específicas (Myers y Howell, 1992).

Como ya se mencionó, los colorantes caramelo varían ampliamente en intensidad, pudiendo ir desde un café muy oscuro hasta negro; asimismo, pueden tener distinta consistencia, ser líquidos, jarabes espesos o polvos. Desde 1987 (Smolnik, 1987), se han clasificado en cuatro grupos distintivos (Tabla 2), basándose en las diferencias en propiedades funcionales como la intensidad de color, propiedades emulsificantes, así como en propiedades nutraceuticas, tales como su capacidad antioxidante (Eskin, 1994), los cuales equivalen a los cuatro tipos de caramelos comerciales o industriales empleados como aditivos (Tabla 3). Además, cada caramelo tiene un perfil químico característico (Myers y Howell, 1992).

Tabla 2. Clasificación de los colorantes caramelo.

| | Clasificación | Uso en alimentos |
|------|--------------------------------|-------------------------|
| I. | Caramelo simple | Spirits |
| II. | Caramelo sulfito cáustico | Spirits |
| III. | Caramelo de amonio | Cerveza |
| IV. | Caramelo con sulfito de amonio | Refrescos |

Fuente: Eskin, 1994. Clasificación según Smolnik (1987)

Los caramelos comerciales se fabrican por calentamiento de sacarosa con cantidades catalíticas de ácido o álcali (caramelo clase I), sulfito (clase II), amoníaco (clase III) o amoníaco más sulfito (clase IV). La adición de amoníaco o sus sales genera una carga positiva en el caramelo, lo que lo hace compatible en términos de solubilidad con productos no ácidos, mientras que la adición de sales de amonio y sulfito le proporciona una carga neta negativa, haciéndolo compatible con productos de pH bajo (Myers y Howell, 1992). En la Tabla 3 se resume la composición básica de las cuatro clases de caramelo.

Tabla 3. Clasificación comercial de las cuatro clases de caramelo.

| Caramelo | Composición | pH en medio acuoso |
|------------------|---|---------------------------|
| Clase I | Carbohidrato con o sin cantidades catalíticas de ácido o base | ---- |
| Clase II | Carbohidrato + sal de sulfito | 3 - 4 |
| Clase III | Carbohidrato + sal de amonio | 4.2 - 4.8 |
| Clase IV | Carbohidrato + sal de sulfito de amonio | 2 - 4.5 |

----: no informado. Fuente: Damodaran et al., 2007.

La inocuidad del caramelo se garantiza mediante pruebas biológicas y químicas apropiadas. Las cuatro clases presentan varias diferencias (Litch et al., 1992). El tipo de reactivos y su concentración son factores clave en su manufactura porque determinan su composición específica. Los caramelos I y II, preparados en ausencia de sales de amonio, generalmente requieren de una temperatura mayor de reacción que los de clase III y IV, que sí las contienen.

Los compuestos de amonio catalizan la deshidratación de los carbohidratos, por lo que la formación de color en los caramelos III y IV se da con mayor facilidad y rapidez que en los caramelos I y II. Así, el uso de compuestos de amonio permite la fabricación de productos con mayor intensidad de color.

Cuando se adicionan sulfitos como reactivos (caramelos II y IV), se forman enlaces C-S, que dan lugar a ácidos sulfónicos. Los sulfitos se adicionan tanto a los polímeros como a los compuestos de bajo peso molecular. En cambio, cuando se usan compuestos de amonio su incorporación ocurre en los constituyentes de alto peso molecular, confiriéndoles carga positiva, mientras que el reactivo nitrogenado remanente se incorpora a los compuestos N-heterocíclicos polares.

El caramelo en solución acuosa puede estar cargado positiva o negativamente, dependiendo del proceso de manufactura y del pH del medio. Un caramelo cargado positivamente puede interactuar con otras moléculas cargadas negativamente presentes en los sistemas alimentarios y eventualmente precipitar. El caramelo empleado en bebidas requiere de una carga fuertemente negativa. Para productos de pastelería, cerveza y salsas tipo *gravie* es necesario un caramelo con carga positiva (Wong, 1989). Los caramelos clase II y IV están cargados negativamente, el de clase III está cargado positivamente y el de clase I no tiene carga, es neutro. (Licht et al., 1992).

Además de los compuestos nitrogenados característicos de los caramelos III y IV, es decir, melanoidinas y compuestos heterocíclicos, también se producen azúcares-anhidro, diversos furanos, oligosacáridos y ácidos, que se forman tanto en presencia como en ausencia de compuestos nitrogenados o azufrados. (Belitz et al., 2009)

3.8 Propiedades de los compuestos formados en la caramelización

Las reacciones de caramelización involucran la deshidratación de carbohidratos dando como productos especies insaturadas muy reactivas que pueden polimerizarse y rendir productos coloridos finales de alto peso molecular; algunas reacciones llevan también a la formación de compuestos de bajo peso molecular, como el HMF (Chen et al., 2012; Niklov y Yaylayan, 2011), y en el caso de los colorantes preparados con sales de amonio se forman N-heterociclos como el 4(5)-metilimidazol (4-metilimidazol ó 4-Mel). (Hengel y Shibamoto, 2013; Schlee et al., 2012; Moretton et al., 2011)

En el caramelo industrial, se puede encontrar sacarosa que no reaccionó, mono- y oligosacáridos, principalmente glucosa y fructosa en una relación de fructosa: glucosa: sacarosa de 3:4:3, muchos compuestos de degradación, principalmente HMF, melibiosa y xilosa, así como algunas trazas de especies de alto peso molecular. Pons et al. (1991), identificaron treinta y tres compuestos de la extracción directa de la solución acuosa de caramelo aromático (que se obtuvo por calentamiento de sacarosa en presencia de catalizador ácido), otros veinte en el análisis del vapor, y otros veinte más con otra técnica. En diversos estudios (EFSA, 2011; Homoki-Farkas et al., 1997; Myers y Howell, 1992; Patey et al., 1987) se ha informado sobre la extracción por diversas técnicas de los productos más comunes del caramelo. Se ha registrado que la mayor parte de ellos coincide en las cuatro clases de caramelo, en tanto que otros son específicos según el caramelo en cuestión.

La composición química del caramelo es extremadamente compleja, y todavía poco conocida, no obstante, los caramelos producidos a partir de diferentes carbohidratos muestran una composición similar, por lo tanto, se puede suponer que la composición depende más bien de las condiciones de elaboración que del azúcar empleado. La extensa variedad de productos generados aporta diversas características al caramelo y a los alimentos en los que se presenta la

caramelización. Algunas de ellas son bastante deseables, como el sabor y olor a “caramelo”. Sin embargo, si la reacción no es cuidadosamente controlada, puede llevar a la producción de compuestos indeseables, responsables de sabores a “quemado” y amargo. (Eskin, 1994).

Después de identificar y caracterizar los compuestos responsables de propiedades sensoriales deseables, se han sintetizado algunos de ellos, por ejemplo, compuestos del furano (3-acetil-2,5-dimetilfurano), algunas furanonas (4-acetoxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona), pirazinas (acetilpirazina) y piridinas (3-etilpiridina) (Burdock, 2002); los más representativos son indicados en el Anexo A.

Por otro lado, se sabe que el caramelo tiene un “carácter polimérico”, que ha sido descrito como una dispersión coloidal. Dependiendo de su punto isoeléctrico, puede dividirse, *grosso modo*, en tres grupos: 1) positivo, 2) negativo, y 3) caramelos para bebidas, también llamados espirituosos. Los puntos isoeléctricos se encuentran entre 5.0-7.0 para los “caramelos positivos”; 4.0-6.0 para los negativos; y < 3.0 para los espirituosos. Aquellos que tienen carga positiva se preparan bajo condiciones ácidas en presencia de catalizadores inorgánicos, y orgánicos, mientras que para los negativos se usan condiciones alcalinas, empleando amoníaco o sus sales. El peso molecular promedio del “caramelo negativo” es mayor que para el positivo. (Tomasik et al., 1989)

El caramelo posee también propiedades funcionales (Boatella Riera, Codony Salcedo y López Alegret, 2004) y nutraceuticas que son explotadas en la industria alimentaria con fines mercadotécnicos. También se ha demostrado que algunos de los compuestos de la caramelización son tóxicos, lo que ha sido objeto de numerosos estudios (Capuano y Fogliano, 2011; Gaunt, Lloyd, Grasso, Gangolli y Butterworth, 1977; Yu, Chen, Ding, Cai y Li, 1984).

3.8.1 Propiedades sensoriales

Las reacciones de oscurecimiento son muy importantes en los alimentos, debido a que les imparten características sensoriales como sabor, aroma y textura (Astiasarán y Martínez, 2002). Según la concentración relativa de los diversos productos finales, pueden inducirse distintos sabores, yendo desde dulce a picante, o amargo. (Braverman, 1980)

El oscurecimiento en los productos horneados es el resultado de las reacciones de Maillard y de la caramelización, principalmente. Componentes de alimentos horneados como pan, pasteles y galletas, incluyen carbohidratos, proteínas y agua, que son los sustratos de estas reacciones, y que son catalizadas por condiciones de baja humedad y alta temperatura. (Purlis, 2010)

Los pigmentos pardos que caracterizan al caramelo proceden de un grupo escasamente definido de reacciones de polimerización en las que participan principalmente el HMF, sus precursores y moléculas similares derivadas de la reacciones de Maillard. Las moléculas que constituyen los pigmentos tienen una masa molecular elevada y, por ello, no parecen absorberse en el intestino. (Coultate, 2007)

Las reacciones de oscurecimiento se favorecen a partir del descenso del A_w , entre 0.4 y 07, y cuando la temperatura se encuentra entre 105-120°C. En esas condiciones, sólo la parte exterior de los alimentos puede mostrar cambios significativos de color durante el horneado, un ejemplo de ello es que en pan, el HMF es detectado exclusivamente en la superficie o costra. (Purlis, 2010)

El requerimiento de temperatura está relacionado con la energía necesaria para iniciar las reacciones químicas (energía de activación), mientras que un bajo A_w favorece la formación de compuestos de color (Purlis, 2010). El perfil de compuestos depende también de la temperatura alcanzada y de la concentración inicial de los

reactivos. De esta manera, el grado de formación de color es proporcional al tiempo de calentamiento. (Tomasik et al., 1989)

La concentración de HMF aumenta con el contenido de carbohidratos, aunque, dependiendo de las condiciones de calentamiento, la degradación procede por diferentes vías. A temperaturas de horneado, próximas e inferiores a 300°C, la sacarosa presenta estabilidad, en tanto que la fructosa y la glucosa producen mayor cantidad de HMF; sin embargo, para condiciones de horneado más drásticas, la sacarosa puede ser completamente hidrolizada. La fructosa puede generar mayor cantidad de HMF que la glucosa bajo cualquier condición de horneado. (Purlis, 2010)

Uno de los efectos secundarios más importantes del pardeamiento no enzimático es la formación de sustancias volátiles, mismas que imparten a los alimentos sabores característicos que pueden resultar deseables o, bien, lo contrario (Braverman, 1980). La caramelización genera compuestos específicos relacionados con el sabor y aroma a “caramelo”. Algunos compuestos característicos deseables en el ámbito sensorial y funcional son la 2-acetil-1-pirrolina, 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona, metilpropanal, 2,3-butanodiona, maltol e isomaltol. (Purlis, 2010)

La manufactura también influye en los atributos sensoriales, aquellos caramelos procesados en vasijas abiertas son más ligeros en sabor y aroma, que los preparados en vasijas bajo presión. El sabor del caramelo se puede agrupar en dos tipos, el derivado de la acidez y el que se atribuye a la naturaleza del producto. El primero depende de la clase de caramelo, y puede ser modificado, pero el que se debe a la naturaleza del caramelo es inalterable. (Tomasik et al., 1989)

El perfil aromático y la intensidad del color varían según el tiempo y la temperatura aplicada, debido a que el pardeamiento no enzimático se ve fuertemente estimulado por un incremento de temperatura y, por el contrario, se frena a baja temperatura, aunque sigue desarrollándose incluso por debajo de 0°C. (Coultate, 2007)

Los compuestos dicarbonílicos que se generan en las reacciones de pardeamiento, tales como la 3-desoxiglucosulosa (Figura 5), que proviene de la deshidratación de

los intermediarios enodiales en el caso de la caramelización y de las reacciones de degradación ácida (Figuras 5 y 6) o básica de carbohidratos (Figura 10), y de desaminaciones y deshidrataciones en el caso de las reacciones de Maillard (Fennema, 1993), son los sustratos responsables del desarrollo del “flavor” de algunos alimentos, vía la formación de sustancias tales como el diacetilo (butanodiona) y el acetol (hidroxipropanona), así como el piruvaldehído y glioxal (Coultate, 2007). Estos dos últimos son responsables del olor acre característico del azúcar quemado junto con la acroleína (propenal) y pequeñas cantidades de numerosas sustancias que se producen. Compuestos como la acetilformoína y la 4-hidroxi-2,5-dimetilfuran-3-ona (furaneol) otorgan el “flavor” a “caramelo”. En la Figura 14 se muestran las estructuras químicas de algunas sustancias responsables del “flavor”.

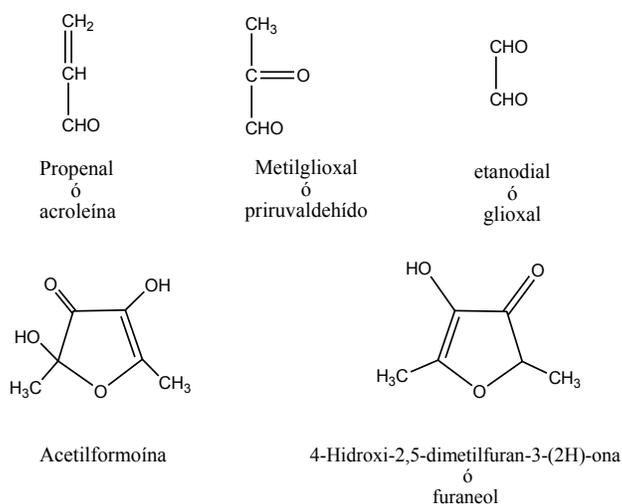


Figura 14. Estructura de algunos compuestos responsables del “flavor”.

Un grupo muy importante de constituyentes aromáticos y de sabor de los alimentos son las pirazinas, que son responsables de los aromas parecidos a caramelo, a canela, a tierra y a nuez, que se obtienen predominantemente en sistemas modelo de carbohidratos y compuestos amínicos calentados en medio alcalino. (Milić y Piletić, 1984; Müller y Rappert, 2010)

Los furanos, furanonas y piranonas se encuentran en casi todos los alimentos. Desprenden un “flavor” fuerte, azucarado y a “caramelo” (Jeantet et al., 2010). Entre los compuestos responsables del aroma característico de azúcar quemado, destacan el furfural y sus derivados, así como el maltol y la 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona (Braverman, 1980; Yahyab y Linfortha, 2013). Esta última se genera por tratamiento alcalino de la D-fructosa, produciendo un fuerte olor a “caramelo”, y se ha aislado junto con otros compuestos aromáticos del café tostado. (Eskin, 1994). En la Figura 15 se muestran algunos de ellos.

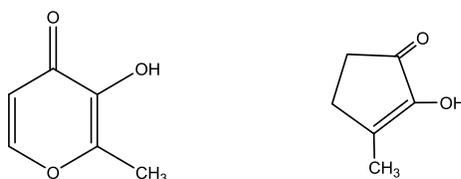


Figura 15 Estructuras del maltol y de la 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona.

En algunos casos, la formación de un tipo de moléculas aromáticas podrá participar favorablemente en el “flavor” de los alimentos, mientras que en otros, puede percibirse como un defecto (Jeantet et al., 2010). Un ejemplo son los pirroles, que poseen sabores y aromas potentes. Otro caso es el sotolón (Figura 16, que posee el aroma característico de la “caña de azúcar sin refinar”, y de “azúcar quemado”. Este último, aunque se detecta en concentraciones de ppb, se considera deseable en muchos alimentos, sobre todo en confitería, pero puede también ser responsable de la aparición de aromas anómalos en otros alimentos. (Coultate, 2007)

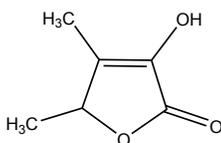


Figura 16. Estructura del sotolón.

3.8.2 Propiedades funcionales

En la elaboración de las diferentes clases de caramelo se busca la mayor estabilidad de acuerdo con el tipo de alimento, puesto que en algunos casos se desea evitar la precipitación o turbidez. Tales defectos son resultado de las interacciones de componentes macromoleculares con carga eléctrica presentes en el caramelo que interactúan con los demás sustratos del alimento. Por lo tanto, la carga iónica neta de las macromoléculas del caramelo y el pH del producto son determinantes en la compatibilidad entre el colorante y el alimento en el que se emplea. (Myers y Howell, 1992)

Las propiedades funcionales del caramelo, tales como la intensidad de color, estabilidad y emulsificación están determinadas por la composición, y ésta, a su vez, por los reactivos utilizados en su elaboración.

La solubilidad es una propiedad muy importante en los caramelos, y parece haber una relación entre ésta y la viscosidad: usualmente, los caramelos menos viscosos se disuelven con mayor facilidad, tienen mejor estabilidad de color y mayor vida de anaquel. Por ello, la disminución de la viscosidad es una de las tareas en las que la industria alimentaria pone especial atención.

La solubilidad también depende de la relación entre caramelano y carameleno. El caramelo producido a partir de sacarosa calentada a 170°-190°C por 8 horas, se disuelve fácilmente en una solución acuosa al 84% de etanol. Contiene principalmente caramelano. Después de 11 horas de termólisis, la solubilidad del caramelo en la misma solución disminuye, y aumenta en agua en condiciones de temperatura ambiente. El contenido de carameleno en este producto es mayor que de caramelano. El caramelino se disuelve únicamente en agua caliente. (Tomasik et al., 1989)

Además de la solubilidad, otra propiedad de suma importancia en la estabilidad de los productos alimenticios es la emulsificación. La adición de sulfito y amonio como

reactivos confiere buenas propiedades emulsificantes que son de gran utilidad en la fabricación de refresco, producto en el que es necesario que el caramelo interactúe con los demás ingredientes a pH bajo. (Tomasik et al., 1989)

Además de buscar estabilidad en un producto, la función más importante de un colorante es impartir color. En el caramelo, la intensidad de color está determinada por la cantidad de productos coloridos finales, que en su mayoría son los compuestos poliméricos formados en las últimas etapas de la reacción. Hay varios factores involucrados en esta transformación: la temperatura, el tiempo de reacción y los reactivos presentes. Además, como se mencionó en el apartado de clases de caramelo (3.7), en los caramelos III y IV se forman con mayor facilidad compuestos coloridos, debido al efecto catalítico de los compuestos de amonio, que catalizan la deshidratación los carbohidratos, crucial en la formación de color.

Otra de las propiedades de los caramelos relacionadas con el color es, *la fuerza de tinción*, uno de los parámetros más importantes, el cual se complementa con *el índice de tinción*, que se define como el logaritmo de la razón de las absorbancias medidas a 510 y 610 nm, respectivamente, multiplicado por 10. El valor que da como resultado indica la “rojez” o intensidad de color rojo del caramelo. (Tomasik et al., 1989)

Algunos productos de las reacciones de oscurecimiento han mostrado ser benéficos para la salud, debido a su efecto nutraceútico antioxidante. Las reductonas y melanoidinas son responsables de dicha actividad, gracias a su poder reductor y a la capacidad de complejar metales (Purlis, 2010). Esta propiedad se menciona con fines mercadotécnicos y podría tener un efecto en la demanda de productos que contiene caramelo. Por lo anterior, resulta fundamental el estudio y entendimiento de las moléculas involucradas en la caramelización.

3.8.3 Propiedades nutraceuticas

Recientemente se ha informado sobre los beneficios del oscurecimiento no enzimático en el crecimiento de bacterias del género *Bifidus*, al constituir los polímeros formados un factor prebiótico para estos microorganismos. También se ha hablado de un efecto antimicrobiano, antihipertensivo y anticancerígeno de dichos componentes, y en particular de las melanoidinas. Por otro lado, la inhibición de la oxidación en algunos alimentos procesados se atribuye a la capacidad antioxidante de ciertos compuestos generados en la caramelización, entre los que destacan los de carácter polimérico. (Langner y Rzeski, in press; Wang et al., 2011; Phongkanpai, Benjakul y Tanaka, 2006)

La capacidad antioxidante ha sido ensayada en diversos alimentos y bebidas. En primera instancia se atribuye al contenido de polifenoles, lo que no siempre es posible, ya que en el caso de diferentes brandies se encontró que una parte de ésta se debe a la presencia de caramelo, particularmente en bebidas comerciales (Schwarz et al., 2009). También, las bebidas tipo cola, que tienen bajo contenido polifenólico, presentan actividad antioxidante, la que se adjudica al caramelo añadido. (Brenna, Ceppi y Giovanelli, 2009)

En los alimentos procesados, la capacidad antioxidante se asocia generalmente con la formación de pigmentos pardos o marrón, es decir, aumenta conforme se desarrolla el pardeamiento. Sin embargo, algunos compuestos de bajo peso molecular también exhiben esta capacidad, particularmente heterociclos como pirroles y furanos (Yanagimoto, Lee, Ochi y Shibamoto, 2002).

Se han propuesto distintos mecanismos para explicar el poder antioxidante. Uno de ellos es que el alimento posee estructuras aromáticas que pueden transferir fácilmente átomos de H a los radicales libres que se forman durante el procesamiento de alimentos, y de esta manera pueden bloquear las reacciones de propagación, tales como la autoxidación de lípidos; siendo capaces también de

complejar metales pesados con actividad prooxidante, e incluso atrapar a las moléculas de oxígeno en estado de singulete. (Jeantet et al., 2010)

En algunos casos se ha informado sobre las propiedades de oxido-reducción del caramelo clase III, así como de algunas bebidas que lo contienen, en particular en la oxidación de S (IV) catalizada con Cu (II) (Wedzicha y Clayton, 1994). También se ha informado de la presencia de radicales libres en éste y en otras clases de caramelo (Tue et al., 2007; Tomasik et al., 1989), lo que no necesariamente resulta perjudicial, ya que algunos radicales estabilizados por resonancia podrían contribuir a la actividad antioxidante y participar en reacciones de terminación eliminando radicales más reactivos en un sistema alimentario.

En resumen, la actividad antioxidante del caramelo se adjudica principalmente a dos tipos de compuestos: las reductonas y las melanoidinas, siendo las últimas las más importantes, cuya formación ocurre en el caramelo clase III y IV (Wedzicha y Clayton, 1994). En algunos estudios (Guan et al., 2011), además de proponer la estructura y mecanismo de formación de dos melanoidinas en el caramelo clase IV, se menciona que la transferencia de electrones es el principal mecanismo que opera en el efecto antioxidante.

Las diferencias en los procesos de elaboración de las cuatro clases de caramelo se ven reflejadas en sus características. Los de clase III y IV son más oscuros que los de clase I y II, tienen niveles muy bajos de HMF y mayor actividad antioxidante, en especial el caramelo clase III (Brenna et al., 2009). En algunos estudios (Phongkanpai, 2006; Tsai et al., 2009), después de evaluar la capacidad antioxidante para distintas soluciones de caramelo, se observó que ésta depende más del pH que de la concentración de carbohidrato, llegando a la conclusión de que tanto una condición alcalina como una alta concentración de sacárido la mejoran. Finalmente, se observa que las variaciones de pH correlacionan con características del caramelo como color y con la misma capacidad antioxidante: aparentemente un color más oscuro resulta en una mayor capacidad, por lo que la intensidad del pardeamiento puede ser un buen indicador para monitorear y medir esta propiedad.

3.8.4 Propiedades toxicológicas

Las moléculas α -dicarbonilo tales como el glicoxal, piruvaldehído y diacetilo (Figura 14) son muy reactivas; han sido encontradas en cafés instantáneos comerciales. Tales compuestos poseen actividad mutagénica, aunque no se ha evidenciado ninguna correlación cancerígena (Jeantet et al., 2010). El piruvaldehído es soluble en agua y se polimeriza fácilmente, tiene efectos mutagénicos y citotóxicos. Además del caramelo, se encuentra en pan, papas cocidas, café, vino, aceites vegetales y en varios productos horneados. Entre los intermediarios más importantes en la caramelización y las reacciones de Maillard, que determinan la reactividad, se encuentran las osulosas, tal como la 3-desoxiosulosa (Figura 5), que se reconocen como intermediarios en la formación de productos como el piruvaldehído en ambos tipos de reacciones. (Coca et al., 2004; Homoki-Farkas et al., 1997)

3.8.4.1 Derivados del furano

El furano y algunos de sus derivados: 2-metilfurano, 2,5-dimetilfurano, furfural, alcohol furfurílico, 2-furilmetilcetona, 5-metilfurfural y HMF, muestran actividad clastogénica en células ováricas de hámster e inducen conversión mitótica en genes de *Saccharomyces cerevisiae* (Stich et al., 1981). Además, el furano es posiblemente una sustancia carcinogénica. Se encuentra en alimentos tratados térmicamente, especialmente en café tostado, así como en preparados para bebé elaborados con mezclas de zanahoria, papa y espinacas, en una concentración de 74-75 $\mu\text{g}/\text{kg}$. La formación del furano se puede explicar a partir de acetaldehído y glicolaldehído presentes en la degradación térmica de carbohidratos. También se puede producir en la termólisis del ácido ascórbico. (Belitz et al., 2009)

El HMF es un compuesto furánico que se produce como intermediario en las reacciones de Maillard o a partir de la deshidratación de carbohidratos bajo condiciones ácidas durante el tratamiento térmico de los alimentos. Las cuentas

detectadas de HMF están directamente relacionadas con la intensidad del calentamiento aplicado durante el procesado de alimentos ricos en carbohidratos. Las concentraciones en alimentos varían ampliamente, excediendo en ocasiones 1g/kg en ciertas frutas deshidratadas y en productos del caramelo. También puede ser encontrado en productos horneados, malta, jugos de fruta, café, miel, leche y vinagre. (Capuano y Fogliano, 2011)

El metabolismo del HMF en mamíferos sigue las mismas rutas involucradas en la biotransformación de los compuestos del furfural. La vía principal comprende su oxidación, transformándose en el ácido 5-hidroximetil-2-furoico (HMFA), con su subsecuente conjugación con la glicina para producir N-(5-hidroximetil-2-furoil)-glicina (HMFG); como la mayoría de los metabolitos, son excretados por la orina. Adicionalmente, el HMF es bioactivado *in vitro* cuando se transforma a 5-sulfoximetilfurfural (SMF), a través de la sulfonación del grupo funcional hidroxialílico, reacción catalizada por sulfotransferasas. Cuando el sulfato, que es un buen grupo saliente (Wade, 2004), es eliminado del SMF, se produce un intermediario altamente reactivo que puede condensarse con el ADN y otras macromoléculas, lo que resulta en efectos tóxicos y mutagénicos. (Capuano y Fogliano, 2011)

Actualmente no existen estrategias disponibles de mitigación dirigidas específicamente a reducir el contenido de HMF en alimentos, debido a que resulta imposible controlar su formación sin intervenir en la generación del resto de los compuestos deseados. El control de la temperatura y el tiempo de procesamiento parecen reducir las concentraciones finales del compuesto, pero al mismo tiempo, resulta una disminución en el desarrollo de color, lo que puede comprometer potencialmente la calidad y aceptación del producto final. (Capuano y Fogliano, 2011)

3.8.4.2 Compuestos nitrogenados

Desde el descubrimiento de que la alimentación con melazas tratadas con amonio ocasionaba deterioro neuronal en ganado, se realizaron diversos estudios de

toxicidad de los caramelos. Entre los resultados, se detectó que el caramelo clase III tiene un efecto mutagénico contra *Salmonella typhimurium*, mientras que, en otros ensayos, no hubo evidencia de genotoxicidad de los diferentes caramelos sobre el mismo microorganismo. La toxicidad se atribuye parcialmente a los productos nitrogenados. Investigaciones adicionales en ratones demostraron que el caramelo clase IV en una dosis de 10 g/kg de peso corporal no es tóxico ni carcinogénico. (Lee et al., 2012)

Los carbohidratos producen una gran cantidad de compuestos heterocíclicos cuando son calentados en presencia de compuestos aminados como amoníaco o aminoácidos (Lee et al., 2012). Por lo ello, el mejor modelo que describe las reacciones que se desarrollan en la elaboración del caramelo clase III y IV es la reacción de Maillard, y es éste el que se utiliza en esta tesis para explicar la formación de compuestos nitrogenados en estas clases de caramelo.

Entre los compuestos heterocíclicos generados en los sistemas de reacción de Maillard, el 4-metilimidazol (4-Mel) ha recibido especial atención por las agencias reguladoras, el Comité Mixto de expertos en Aditivos Alimentarios y la Autoridad Europea en Seguridad Alimentaria (JECFA y EFSA, por sus siglas en inglés), a partir de que el *National Toxicology Program* en 2007 lo identificó como cancerígeno. Lo anterior fomentó el desarrollo de un mayor número de investigaciones encaminadas a examinar las posibles fuentes de ingesta de este heterociclo, encontrándose que los caramelos de clase III y IV contienen de 20 a 500 ppm, y que está presente en cantidades significativas en bebidas suaves de cola y en salsa de soya. En particular, en un estudio se descubrió que la principal fuente de 4-Mel en la salsa de soya, fue el caramelo clase III empleado en su elaboración (Lee et al., 2012). Los estudios toxicológicos mostraron un efecto convulsivo que puede conducir a un estado de hiperexcitación en animales como ratones, conejos y gatos. Esta molécula también puede inhibir una enzima (citocromo P450) que puede oxidar algunas de las sustancias conocidas o sospechosas como carcinógenas. (Moretton et al., 2011)

El 4-Mel se puede encontrar tanto en el caramelo clase III como en de clase IV. En particular, en el último, la adición de sulfito juega un papel muy importante en la formación de productos durante la caramelización. Un ejemplo de ello es la alta proporción de 4-Mel y pirazinas conforme disminuye el nivel de sulfito (caramelo III), y lo contrario cuando aumenta (que es el caso del caramelo IV). Así, se ha registrado que la adición de cantidades apropiadas de sulfito reduce la formación de 4-Mel sin modificar significativamente el sabor o color del producto final. (Lee et al., 2012)

Aunque el 4-Mel puede eventualmente ser removido del caramelo por adsorción, extracción, centrifugación o ultrafiltración, otros componentes tóxicos o potencialmente tóxicos pueden permanecer; tal es el caso del 2-acetil-4(5)-(1,2,3,4-tetrahidroxibutil)-imidazol (THI), otro de los heterociclos presentes en el caramelo clase III, que también se forma en las reacciones de Maillard y que es responsable de la inmunotoxicidad observada en los caramelos elaborados con sales de amonio (Elsinghorst et al., 2013; Lee et al., 2012), siendo capaz de inducir linfopenia (Elsinghorst et al., 2013; EFSA, 2011).

La toxicidad del caramelo clase III ha sido atribuida principalmente al THI. Con el fin de emplear una cantidad de caramelo que resulte inocua para el consumidor, además de evaluar la gravedad sus efectos, se han investigado las dosis que producen el daño toxicológico. En otros estudios (Mackenzie, et al., 1992) se informa que el efecto hematológico del THI en ratas se limita a los linfocitos, lo que indicó una acción citotóxica específica, y no general, particularmente en ratas con una dieta deficiente en vitamina B₆ (Houben et al., 1992b). Este efecto tóxico no se observó en humanos con dietas marginalmente deficientes en este nutrimento (Houben et al., 1992a). El THI no se ha encontrado en el caramelo IV, por la posible inhibición en presencia de sulfito (EFSA, 2011).

Por otro lado, en los ensayos realizados con células ováricas de hámster Chino (Stich et al., 1981), se observó que cada uno de los diferentes caramelos ensayados, que se prepararon a partir de diversos monosacáridos: a) sacarosa, b) glucosa, c) manosa, d) arabinosa, e) maltosa, y f) fructosa, así como g) un caramelo

amónico en polvo, inducían la ruptura cromosómica o clastogenia, así como intercambios cromosómicos en un corto periodo de exposición; por lo que no fue difícil suponer que los colorantes caramelo disponibles comercialmente, así como los productos que los contienen, también generan este efecto.

En estudios realizados en cultivos celulares, las pirazinas han mostrado tener propiedades mutagénicas y cancerígenas. En ensayos con *Salmonella typhimurium*, *Saccharomyces cerevisiae* y células ováricas de hámster Chino (Stich, Stich, Rosin y Powrie, 1980), se observó que la pirazina y cuatro de sus derivados: 2-metilpirazina, 2-etilpirazina, 2,5-dimetilpirazina, y 2,6-dimetilpirazina, inducen rupturas e intercambios cromosómicos significativos, de tal manera que su capacidad de daño genético es comparable con el que produce una solución 10^{-5} M de N-metil-N-nitrosoguanidina, un conocido mutágeno y carcinógeno. Las pruebas con la levadura mostraron un incremento en el desarrollo de colonias aberrantes en aquellas placas tratadas con pirazina y sus derivados. En contraste, las pruebas de mutagenicidad en *S. typhimurium* resultaron negativas.

Por otro lado, la acrilamida, compuesto tóxico formado térmicamente vía las reacciones de Maillard en presencia del aminoácido asparagina (Amrein et al., 2010; Belitz, et al., 2009; Capuano y Fogliano, 2011; EFSA, 2011), es otra sustancia que se piensa que puede formarse durante la caramelización en presencia de fuentes de nitrógeno. Se ha estudiado especialmente por razones de salud, concluyéndose que en una exposición crónica se condensa con la hemoglobina y, por otro lado, que se metaboliza a un epóxido de glicidamida muy reactivo, que es carcinogénico. Por lo anterior, la acrilamida ha sido catalogada como carcinogénica. Cabe señalar que aun cuando su presencia ha sido reconocida por años en el humo de tabaco, no fue sino hasta 2002 que se documentó como constituyente de varios alimentos tratados térmicamente, particularmente en productos procesados de papa, aunque también el pan y pasteles presentan cantidades relativamente elevadas (Belitz, et al., 2009).

Tabla 4. Presencia de acrilamida en diversos alimentos.

| Alimento | Concentración (µg/kg) |
|----------------------|------------------------------|
| Pan de jengibre | 80-7800 |
| Papas fritas (chips) | 100-3700 |
| Pan crujiente | 25-2800 |
| Nueces tostadas | 10-2000 |
| Café molido | 500 |
| Carne rostizada | 50 |
| Pan | 40 |

Fuente: Belitz, et al., 2009.

Además de la naturaleza de las materias primas, el tipo de procesamiento térmico influye en la formación de acrilamida, la cual se genera durante el freído, rostizado y horneado, pero no se ha encontrado en alimentos hervidos o cocinados en microondas. Los mayores niveles están presentes en papas fritas, pan, café y en alimentos horneados; también en oleaginosas tostadas: avellanas, almendras, aceitunas, así como en frutas deshidratadas. (Belitz et al., 2009)

La presencia de acrilamida en papa cocinada se modifica en función de la variedad, debido a la distinta concentración de carbohidratos y asparagina. En el caso del pan de jengibre, la adición de NH_4HCO_3 como polvo para hornear, favorece su formación. (Belitz et al., 2009)

Tanto la acrilamida como el HMF son probables o potenciales carcinógenos en humanos. Ambos compuestos son probablemente los más importantes contaminantes inducidos térmicamente en los alimentos. (Capuano y Fogliano, 2011)

3.9 Aplicaciones

El caramelo de amonio (III), el de sulfito de amonio (IV), y el caramelo sulfito cáustico (clase II) son los aditivos más ampliamente utilizados como colorantes en un amplio rango de alimentos y bebidas. Las cuatro clases de caramelo difieren ligeramente en sus propiedades y aplicaciones, por ejemplo, los de la clase I y II se utilizan en bebidas alcohólicas como el whiskey, el de clase III en cerveza, y el IV en bebidas de cola no alcohólicas. (Coultrate, 2007)

Como ya se ha discutido, el uso particular de un colorante depende de la compatibilidad que existe entre los componentes del caramelo y los alimentos, lo que incluye la carga neta del caramelo: aquellos que se preparan en ausencia de amonio (I y II) tienen carga negativa y son compatibles con bebidas de alto grado alcohólico, por ello, su principal aplicación se encuentra en licores y en whiskey. (Myers y Howell, 1992)

Se ha observado también que la concentración de HMF en soluciones de colorantes caramelo aumenta conforme progresa la caramelización. Así, esta reacción puede ser estudiada cinéticamente, tal como sucede con otros productos alimentarios. (Kroh, 1994)

El caramelo es extensamente empleado como colorante en salsa de soya, en bebidas, cerveza y productos cárnicos (Yu et al., 1984). Su aplicación debe tomar en cuenta las propiedades específicas de cada clase, a fin de conseguir el resultado deseado. Dos propiedades son relevantes además del "flavor": el punto isoeléctrico y la fuerza de tinción. Específicamente, el caramelo clase III debe ser estable a bajas temperaturas y no causar turbidez en la cerveza. Su pH asegura que el sabor de la bebida se mantendrá inalterable (Tomasik, et al., 1989). A ese respecto, un buen caramelo debe contener partículas coloidales que no precipiten durante el almacenamiento. Por ello, el proceso de elaboración debe estar estrictamente controlado, ya que de otra manera, las partículas en suspensión pueden perder su carácter micelar, y eventualmente precipitar. Con la finalidad de fabricar un buen

caramelo, el punto isoeléctrico se debe ajustar desde el inicio del proceso. (Tomasik et al., 1989)

Además de los conocidos usos en alimentos, como colorante o saborizante, el caramelo se usa en la industria farmacéutica para estabilizar la pigmentación y conferir resistencia al calor a composiciones de gelatina para recubrimientos de cápsulas y grageas, así como para incrementar la velocidad de disolución de éstos en el agua y la saliva. (Tomasik et al., 1989)

Adicionalmente, el caramelo es usado como colorante permanente en varios tipos de cosméticos, siempre y cuando se confirme que no es perjudicial para la salud, y como componente en las trampas atrayentes para eliminar la mosca doméstica, pues tiene un efecto sinérgico con el 9-*cis*-tricosano, agente comúnmente utilizado como repelente de este insecto. (Tomasik et al., 1989)

Finalmente, el amplio rango de tonalidades que proporciona el caramelo ha despertado el interés de industrias de recubrimientos y artículos con apariencia similar al corcho, cuyas resinas termoplásticas se pigmentan con este producto. (Tomasik et al., 1989)

3.10 Marco regulatorio

El caramelo es un aditivo de uso común. Aunque se produce comercialmente en Estados Unidos desde 1963, el estudio de su toxicidad ha sido más bien lento (Lee et al., 2012). Actualmente, se cuenta con diversas investigaciones en torno a la seguridad alimentaria realizadas por varias instituciones (Chappel y Howell, 1992). Una de las principales autoridades regulatorias de aditivos a nivel internacional es el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA por sus siglas en inglés), que en su trabajo monográfico número 11 (2011) define el caramelo como: “una mezcla compleja de compuestos, algunos de los cuales se encuentran en forma de agregados coloidales, manufacturada por calentamiento de carbohidratos solos o en presencia de ácidos, bases o sales de grado alimentario”, y los clasifica de acuerdo con los reactivos usados en su manufactura:

- Clase I: Preparado por calentamiento de carbohidratos con o sin ácidos o álcalis; no son empleados compuestos de amonio ni de azufre.
- Clase II: Preparado por calentamiento con o sin ácidos o álcalis en presencia de compuestos de azufre; no son empleados compuestos de amonio.
- Clase III: Preparado por calentamiento con o sin ácidos o álcalis en presencia de compuestos de amonio; no son empleados compuestos de azufre.
- Clase IV: Preparado por calentamiento con o sin ácidos o álcalis en presencia de compuestos de amonio y compuestos de azufre.

Desde 1979, la Asociación Europea Técnica del Caramelo (EUTECA) y la Asociación Internacional Técnica de Caramelo (ITCA) han publicado y estandarizado las propiedades de las cuatro clases de caramelo (Tomasik et al., 1989). La Tabla 5 muestra especificaciones sobre algunas características físicas y contenido residual de algunos elementos presentes, publicados recientemente por estas organizaciones (EFSA, 2011). En ella figuran las cantidades permitidas, en mg o μg , por Kg de peso corporal por día, es decir, la Ingesta Diaria Admisible (IDA) de 4-Mel y THI:

Tabla 5. Clases de colorantes caramelo de acuerdo con ITCA/EUTECA.

| Clase | Nombre | INS* | Contenido de sólidos (%) | Intensidad de color** | Nitrógeno total (%) | Azufre total (%) | Dióxido de azufre (%) | Nitrógeno amoniacal (%) | 4-metilimidazol | 2-acetil-4-tetrahidroxi-4-butimidazol |
|-------|------------------------------|------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| I | Caramelo puro | 150 ^a | 62-77 | 0.01-0.12 | Máx 0.1 | Máx 0.3 | - | - | - | - |
| II | Caramelo de sulfito | 150 ^b | 65-72 | 0.06-0.10 | Máx 0.2 | 1.3-2.5 | Máx 0.2 | - | - | - |
| III | Caramelo de amonio | 150 ^c | 53-83 | 0.08-0.36 | 1.3-6.8 | Máx 0.3 | - | Máx 0.4 | Máx 300 mg/kg | Máx 40 mg/kg |
| IV | Caramelo de sulfito y amonio | 150 ^d | 40-75 | 0.1-0.6 | 0.5-7.5 | 1.4-10 | Máx 0.5 | Máx 2.8 | Máx 1000 mg/kg | - |

*INS: Sistema Internacional de Numeración establecido por el CODEX Alimentario para clasificar aditivos. **La intensidad de color está definida como la absorbancia de una solución de sólidos de colorante caramelo en agua al 0.1% (w/v), en una celda de 1 cm a 610 nm.

Además de los resultados anteriores, también la industria ha aportado información sobre los productos detectados en la caramelización. En la mencionada revisión de la EFSA, se agrupan datos recabados por la industria sobre los colorantes caramelo. En el periodo de 2008 a 2010 se midieron los niveles de algunos de los compuestos tóxicos de importancia en las diversas clases de caramelo, como se muestra en la Tabla 6, donde también se indican los datos de IDA.

Tabla 6. Contenido de los principales compuestos de interés en colorantes caramelo industriales.

| Compuesto | Clase I | Clase II | Clase III | Clase IV |
|-----------|-------------------|---------------------|---|---|
| HMF | 700-27,300 mg/ kg | 3,300-33,700 mg/ kg | 10-3,900 mg/ kg | 4,900-21,400 mg/ kg |
| Furano | 151 µg/ kg | 52 µg/ kg | 177 µg/ kg | Máx. 59 µg/ kg |
| THI | - | - | 2.4-10 mg/ kg | - |
| 4-Mel | - | - | 5-140 mg/ kg | 48-183 mg/ kg |
| Acilamida | - | - | No detectado (límite de detección 100 µg/ kg) | No detectado (límite de detección 1 µg/ kg) |

Fuente: EFSA, 2011.

Además, la Autoridad Europea en Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés) publicó su propia reevaluación de los colorantes caramelo como aditivos alimentarios, en la que, además de considerar aspectos relativos a la seguridad alimentaria, y de establecer la IDA, menciona las especificaciones de las clases de caramelo de acuerdo con la Comisión Directiva 2008/128/EC (publicación oficial de la Autoridad Europea), que se muestran resumidos en la Tabla 7:

Tabla 7. Especificaciones de las diferentes clases de caramelo de acuerdo con la Directiva 2008/128/EC.

| Características | Colorantes de caramelo | | | |
|------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | Clase I | Clase II | Clase III | Clase IV |
| Intensidad de color* | 0.01-0.12 | 0.05-0.13 | 0.08-0.36 | 0.1-0.6 |
| Nitrógeno total | ≤0.1% | ≤0.3% | 0.7-3.3 % | 0.3-1.7% |
| Azufre total | ≤0.2% | 0.3-3.5% | ≤0.2% | 0.8-2.5% |
| Dióxido de azufre | - | ≤0.2% | - | ≤0.2% |
| Nitrógeno amoniacal | - | - | ≤0.3% | ≤0.6% |
| 4-Mel | - | - | ≤250 mg/kg | ≤250 mg/kg |
| THI | - | - | ≤10 mg/kg | - |

*La intensidad de color está definida como la absorbancia de una solución de sólidos de colorante caramelo en agua al 0.1% (p/v), en una celda de 1 cm a 610 nm.

La estandarización del caramelo con amonio representa un reto especial, pues en la formación de caramelos III y IV se forman compuestos como el 4-Mel, que es neurotóxico, de ahí que las autoridades de diferentes países pongan especial atención en regular su aplicación. Por ejemplo, en 2011, El Panel Evaluador de Aditivos Alimentarios y Fuentes Nutritivas para Alimentos de la EFSA (ANS, por sus siglas en inglés), después de revisar diversos estudios sobre la toxicidad de los colorantes caramelo, consideró que, debido a la consistencia en diversos estudios toxicológicos, a las cuatro clases se les puede considerar como un solo grupo en términos de seguridad, no obstante la falta de una caracterización química completa en cada caso. Por otra parte, en vista de la preocupación por la inmunotoxicidad del

THI, presente en el caramelo clase III, el panel decidió definir una IDA individual únicamente para este caso.

A partir de los datos del nivel de efecto adverso no observado (NOAEL, por sus siglas en inglés), obtenidos en diversos estudios realizados previamente por la JECFA y el Comité Estadunidense Científico para Alimentos (SCF, por sus siglas en inglés), el ANS de la EFSA definió los IDA respectivos usando el NOAEL más elevado, de 30 g/kg y, después de aplicar un factor de incertidumbre de 100%, se estableció una IDA de 300 mg/kg. Con relación al caramelo clase III, en virtud de la información disponible sobre la inmunotoxicidad del THI, se estableció una IDA de 100 mg/kg.

Por su parte, el Codex Alimentario (2003) desarrolló una lista de los posibles usos y de IDA únicamente para los caramelos III y IV en diversos tipos de alimento (Tabla 8):

Tabla 8. Dosis máximas permitidas en el uso de colorantes caramelos en alimentos.

| Categoría de alimento | Caramelo III | Caramelo IV |
|--|------------------------|--------------------|
| | IDA | IDA |
| Bebidas lácteas aromatizadas y/o fermentadas (salvo en leche chocolatada) | 2000 | 2000 |
| Queso no madurado (sólo para uso en productos aromatizados) | 15000 | 50000 |
| Cuajada | No se usa | *BPF |
| Postres lácteos | 2000 | 2000 |
| Emulsiones grasas | 20000 | No se usa |
| Frutas en vinagre, aceite o salmuera | 200 | 7500 |
| Frutas en conserva | 200 | 7500 |
| Hortalizas (sólo para uso en papas) | 50000 | No se especifica |
| Hortalizas (excepto para salsas de jitomate) | 500 | 50000 |
| Mezclas de cacao | 50000 | 50000 |
| Dulces | 50000 | 50000 |
| Bebidas a base de soya | 1500 | No se usa |
| Productos de la panadería ordinaria y “crackers” | 50000 | 50000 |
| Carne y productos cárnicos (tratamiento superficial, para decoración, sellado o marcado al fuego) | *BPF | *BPF |
| Pescado y productos pesqueros frescos (para decoración, sellado o marcado al fuego; para uso en glaseado y rebozado) | 30000 | 30000 |
| Huevos frescos (para decoración, sellado o marcado al fuego) | 20000 | 20000 |
| Aderezos y condimentos | 50000 | No se usa |
| Salsa de soya fermentada | 20000 | 60000 |
| Vinagres | 1000 (para encurtidos) | 50000 (balsámicos) |
| Edulcorantes de mesa (sólo productos líquidos de gran intensidad) | No se usa | 1200 |
| Hierbas aromáticas, especias | No se usa | 10000 |
| Café (sólo para sucedáneos y para productos listos para tomar) | 10000 | 10000 |
| Cerveza y bebidas a base de malta | 50000 | 50000 |
| Licores | 50000 | 50000 |
| Bebidas alcohólicas aromatizadas | 50000 | 50000 |

IDA: Ingesta Diaria Admisible. Expresada en mg/kg.

*Nota: BFP = Buenas Prácticas de Fabricación.

En cuanto a la legislación mexicana, a continuación se enlistan las Normas Oficiales que hacen referencia al uso de colorantes caramelos:

- NOM-147-SSA1-1996. Bienes y servicios. Cereales y sus productos. Harinas de cereales, sémolas o semolinas. Alimentos a base de cereales, de semillas comestibles, harinas, sémolas o semolinas o sus mezclas. Productos de panificación. Disposiciones y Especificaciones Sanitarias y Nutrimientales.
- NOM-185-SSA1-2002. Productos y servicios. Mantequilla, cremas, producto lácteo condensado, dulces de leche. Especificaciones sanitarias.
- NOM-159-SCFI-2004. Bebidas alcohólicas -Sotol-. Especificaciones y métodos de prueba.
- NOM-006-SCFI-2005. Bebidas alcohólicas Tequila-especificaciones.
- NOM-242-SSA1-2009. Productos y servicios. Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados. Especificaciones sanitarias y métodos de prueba.
- NOM-243-SSA1-2010. Productos y servicios. Leche, fórmula láctea, producto lácteo combinado y derivados lácteos. Disposiciones y especificaciones sanitarias. Métodos de prueba.
- NOM-218-SSA1-2011. Productos y servicios. Bebidas saborizadas no alcohólicas, sus congelados, productos concentrados para prepararlas y bebidas adicionadas con cafeína. Especificaciones y disposiciones sanitarias.

4 Discusión

A partir de la revisión de diversas fuentes bibliográficas, es posible advertir que existe información limitada sobre mecanismos de reacción detallados para la mayoría de los productos de la caramelización. En diversos textos de Química de Alimentos se pueden encontrar mecanismos generales y propuestas para la formación de algunos de los compuestos más comunes ya identificados en todas las clases de caramelo, empero la información y descripción de los productos resulta claramente insuficiente. Por lo anterior, en la presente investigación se llevó a cabo la tarea de abundar sobre el particular empleando fuentes hemerográficas recientes, lo que permitió contrastar la información y encontrar explicaciones sobre las rutas y reactividad propias de la reacción y sus etapas.

Debido a la diversidad de compuestos que se pueden generar en la caramelización al variar la composición y condiciones de reacción de la materia prima, resulta fundamental la comprensión de los principales mecanismos y productos involucrados, sobre todo de aquellos que representan algún interés particular dada su toxicidad o efecto benéfico. Lo anterior permitirá conocer y controlar las condiciones del proceso que puedan, según la conveniencia, reducir o inducir su formación, modificando finalmente las propiedades físicas y químicas del caramelo.

Con la intención de resumir la naturaleza de los productos de la caramelización, se elaboró el esquema mostrado en la Figura 17, que indica, de manera general, los principales grupos de sustancias. Posteriormente se muestran las rutas y mecanismos de reacción de algunos productos representativos de todas las clases de caramelo; tal es el caso de anhidro-azúcares, furano y algunos de sus derivados, diversos productos de fragmentación y condensación: aldehídos y quinonas, así como ciclopentenonas, furanonas, piranonas y productos ácidos. En cuanto a los caramelos III y IV, se ejemplifica la formación de melanoidinas, pirroles, imidazoles, pirazinas y piridinas, así como de la reacción de sulfito con algunos intermediarios y compuestos.

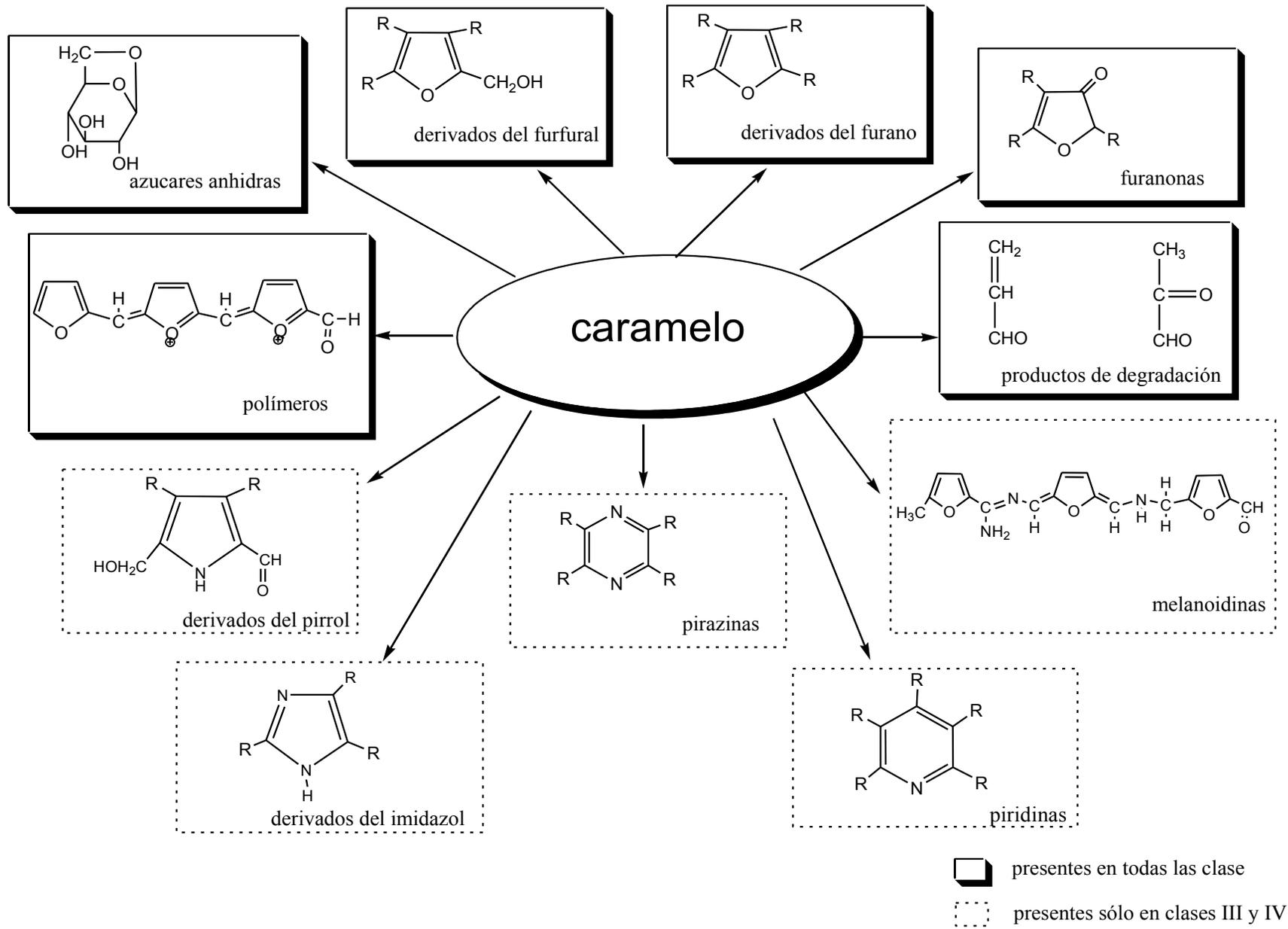


Figura 17. Productos principales de la caramelización.

4.1 Mecanismos de reacción de productos representativos de la caramelización

4.1.1 Reacciones generales en los cuatro tipos de caramelo

Los primeros compuestos que se forman cuando inicia el calentamiento de los carbohidratos son los azúcares-anhidro. Simkovic et al., (2003) observaron que en las primeras etapas de la degradación de la sacarosa a 185 °C se producen, entre otros productos, dos isómeros de la glucopiranososa, y como resultado del rompimiento del enlace glucosídico, isómeros del levoglucosano, así como estereoisómeros de la sacarosa. Los autores concluyeron que las reacciones primarias que se llevan a cabo en la degradación térmica de sacarosa son la hidrólisis del enlace glucosídico, la deshidratación y cambios en la configuración de la molécula de sacarosa. La reacción general de degradación de la sacarosa y sus principales productos se esquematiza a continuación (Figura 18):

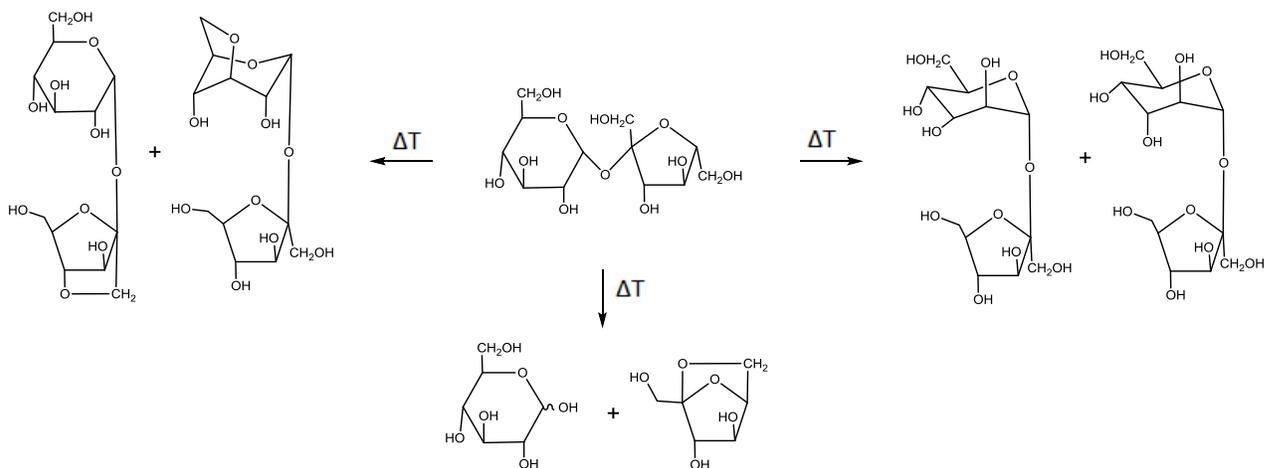


Figura 18. Formación de azúcares-anhidro a partir de sacarosa.

También es posible la formación de azúcares-anhidro a partir de monosacáridos, como se esquematiza en la Figura 19, en la que tiene lugar la 1,4: 3,6-dianhidro-D-glucopiranososa a partir de glucosa.

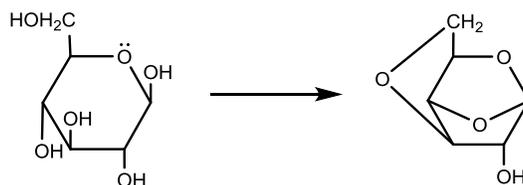


Figura 19. Formación de 1,4: 3,6-dianhidro-D-glucopiranososa.

Una parte importante de los productos encontrados en el caramelo tiene su origen en la termólisis de las moléculas de carbohidrato. (Belitz et al., 2009; Paine III et al., 2008a). A partir del estudio de la pirólisis de la glucosa marcada isotópicamente con ^{13}C , Paine III et al., (2008a) analizaron sus posibles rutas de fragmentación, aplicando los mecanismos de la fragmentación cíclica de Grob y el Reordenamiento Tandem pinacol/ fragmentación retroaldólica (Figura 20), descubiertos en estudios anteriores realizados con glicina (Paine III et al., 2007).

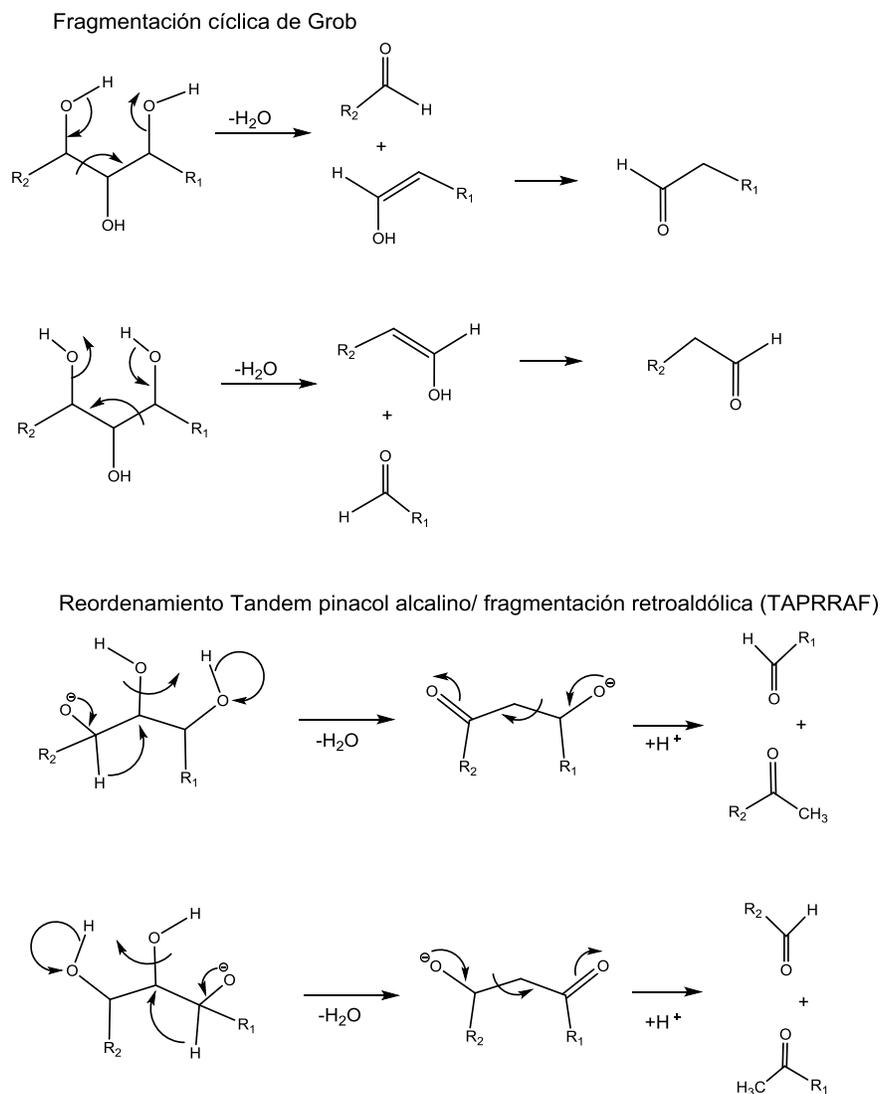


Figura 20. Mecanismos de la Fragmentación cíclica de Grob y reordenamiento Tandem pinacol alcalino/ fragmentación retroaldólica.

En la fragmentación cíclica de Grob se rompe un sistema 1,2,3-triol asimétrico de dos maneras distintas a través de una reacción electrocíclica, lo que dependerá de la orientación del esquema de enlaces de hidrógeno dentro del 1,3-diol, que se intercambia de manera similar a un limpiaparabrisas. Los productos obtenidos de dicha fragmentación son dos pares de aldehídos, uno de ellos se forma directamente y el otro, un aldehído metilénico, se genera originalmente como enol. (Paine III et al., 2008a)

Entre los diversos productos de fragmentación se encuentran piruvaldehído, formaldehído, acetaldehído, ácido fórmico, ácido acético, cetonas de cadena corta, acroleína, entre otros (Belitz et al., 2009; Paine III et al, 2008a; Nursten, 2005). En algunos casos se mostrará el mecanismo de formación.

Con base en los resultados del marcaje de la glucosa en pirólisis, Paine III et al. (2008a) proponen dos mecanismos dominantes para la formación de piruvaldehído (Figura 21), que implican la conversión de los últimos tres carbonos de la D-glucosa en gliceraldehído.

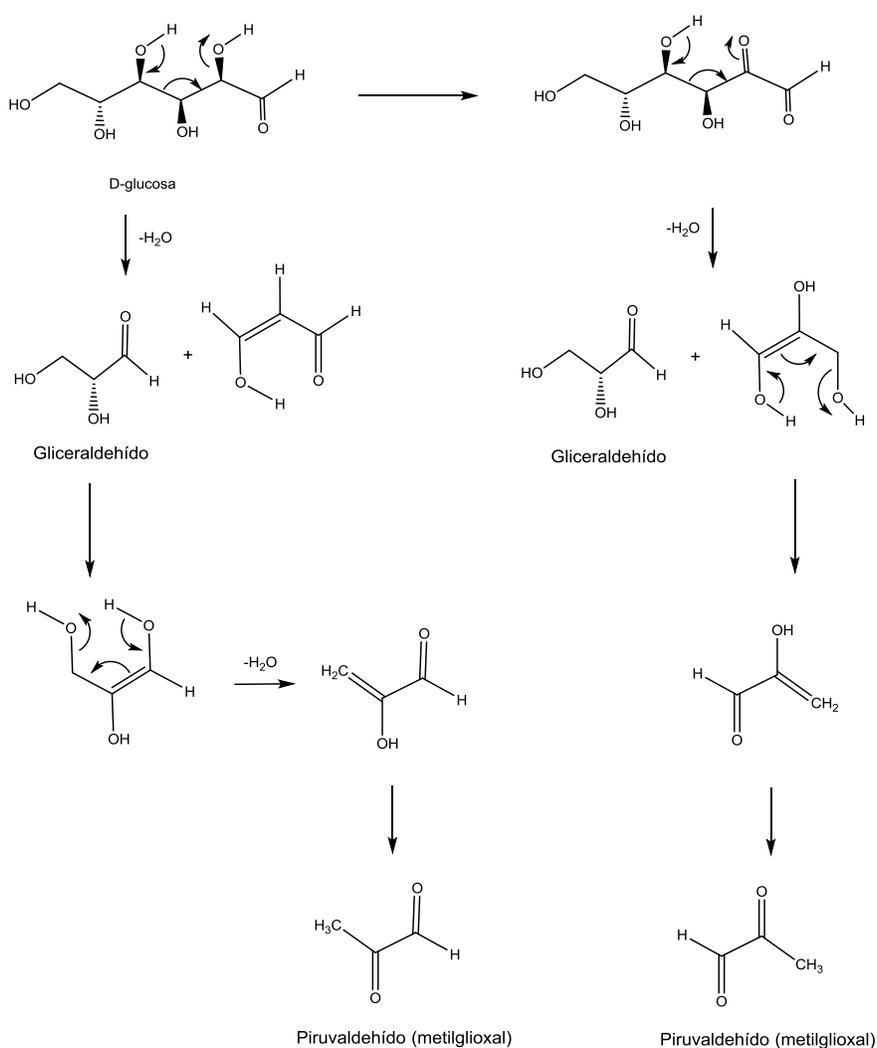


Figura 21. Formación de piruvaldehído (metilglioxal) a partir de D-glucosa.

Otro compuesto derivado de la fragmentación de los azúcares durante la pirólisis es la acroleína (Paine III et al., 2008a; Belitz et al., 2009). El mecanismo particular ha sido informado por Paine III et al. (2008).

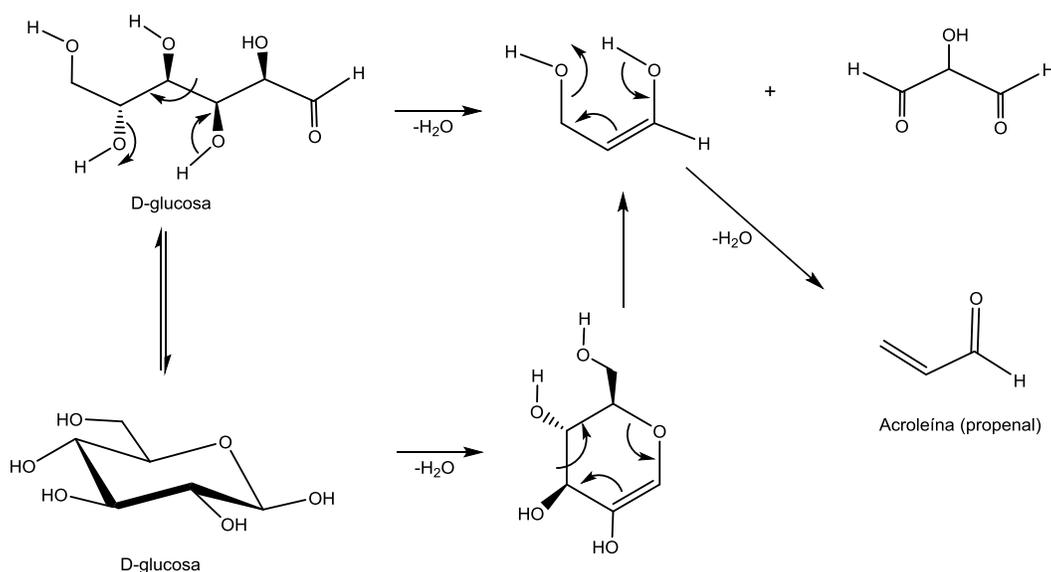


Figura 22. Formación de acroleína a partir de D-glucosa.

La formación de la acroleína, como se observa en la Figura 22, sigue una ruta de dos etapas, una fragmentación de Grob que implica que la funcionalidad en C-5 y C-3, la pérdida del oxígeno 5 como agua, y la ruptura del enlace C-3/C-4 para proporcionar el enol de 3-hidroxiopropionaldehído, el 1,3-propenodiol. Es posible que el enlace de hidrógeno interno entre el grupo hidróxi en C-4 y C-6 de la glucosa promuevan la formación de este enol en la configuración Z. Si es así, éste experimentará inmediatamente una deshidratación electrocíclica, para generar directamente acroleína. (Paine III et al., 2008a).

Muchos de los productos encontrados en el color caramelo son heterociclos oxigenados de tipo furano. Precisamente, esta sustancia ha sido encontrada en las cuatro clases, y es uno de los productos ampliamente estudiados, del que

existen mecanismos detallados de formación. Por ejemplo, Paine III et al. (2008c), propone la siguiente ruta (Figura 23):

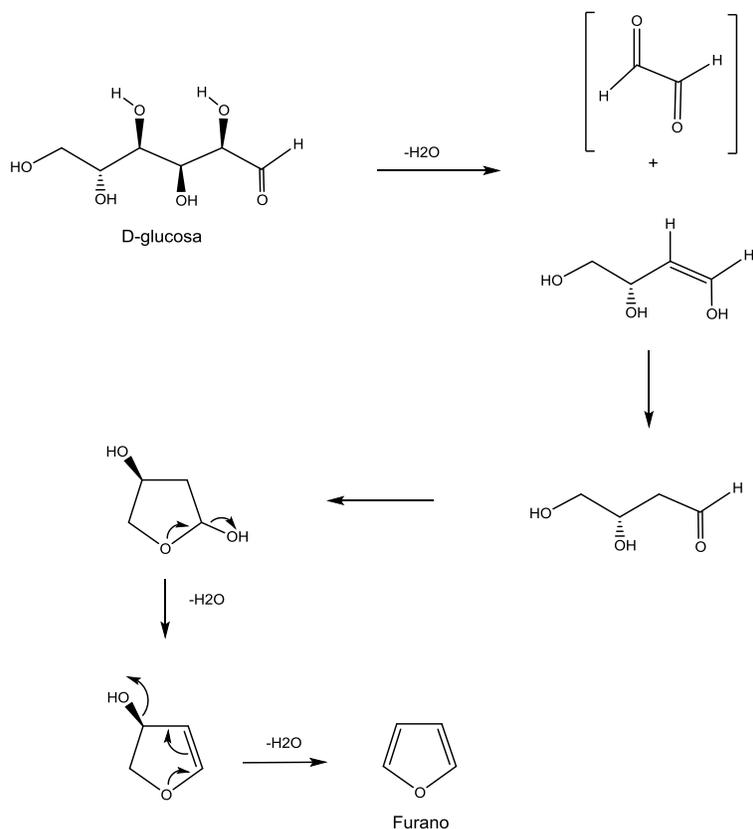


Figura 23. Ruta dominante de formación del furano.

El caramelo contiene una gran cantidad de derivados del furano, tales como el HMF y el furfural. El HMF, por ejemplo, es también uno de los productos encontrados en todas las clases. De éste y del furfural ya se han propuesto rutas de formación (Pain III et al, 2008c; Belitz et al., 2004; Fennema, 1993; Wong, 1989). En el siguiente esquema, propuesto por Prain III et al. (2008c), se detalla el mecanismo para los dos compuestos (Figura 24).

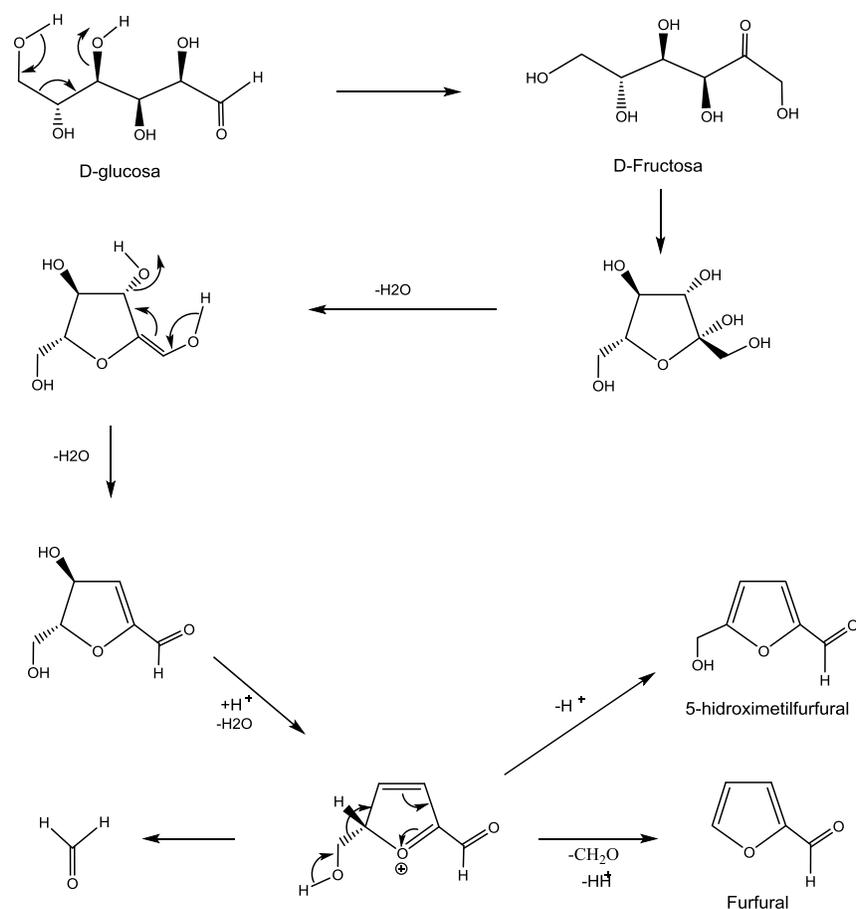


Figura 24. Rutas predominantes de formación de Furfural y 5-hidroximetilfurfural.

La primera etapa de formación HMF y furfural, así como de compuestos estructuralmente relacionados, como el 5-metilfurfural (Figura 13), consiste, según se puede observar en la Figura 24, en la migración del carbonilo funcional para formar D-fructosa, que posteriormente como fructofuranosa será capaz de someterse a una fragmentación cíclica de Grob en el C-6 para resultar en formaldehído, lo anterior está yuxtapuesto con una etapa de deshidratación, que implica la pérdida del grupo 3-hidroxilo de la glucosa y la formación de furfural. El ion oxonio intermediario resultante puede perder un protón en C- 5 para producir el sistema de furano aromático, así como HMF. (Paine III, 2008c).

Como se muestra en la Tabla 6 (apartado 3.10), el furano y el HMF están presentes en todas las clases de caramelo, siendo mayor la presencia del primero en el de clase III y menor la del segundo. Lo anterior puede explicarse por el efecto de las sales de amonio: mientras que por un lado catalizan la ruptura de derivados de las hexosas, incluyendo al HMF; por el otro, el amoniaco puede condensarse con HMF, contribuyendo a su polimerización, lo que finalmente reduce su concentración y aumenta la de polímeros coloridos nitrogenados (melanoidinas), un hallazgo que se refleja en la intensidad de color de este caramelo.

Como se mencionó previamente, los compuestos de la fragmentación son parte importante de las reacciones de caramelización, no sólo por aportar características específicas al caramelo, sino porque fungen a su vez como intermediarios en la formación de otros compuestos. Por ejemplo, el piruvaldehído puede transformarse en ácido láctico o participar en muchas otras reacciones de condensación, tales como la formación de 1,4-benzoquinona, de acuerdo con las reacciones descritas por Tomasik, et al. (1989), y Nursten (2005) (Figura 25).

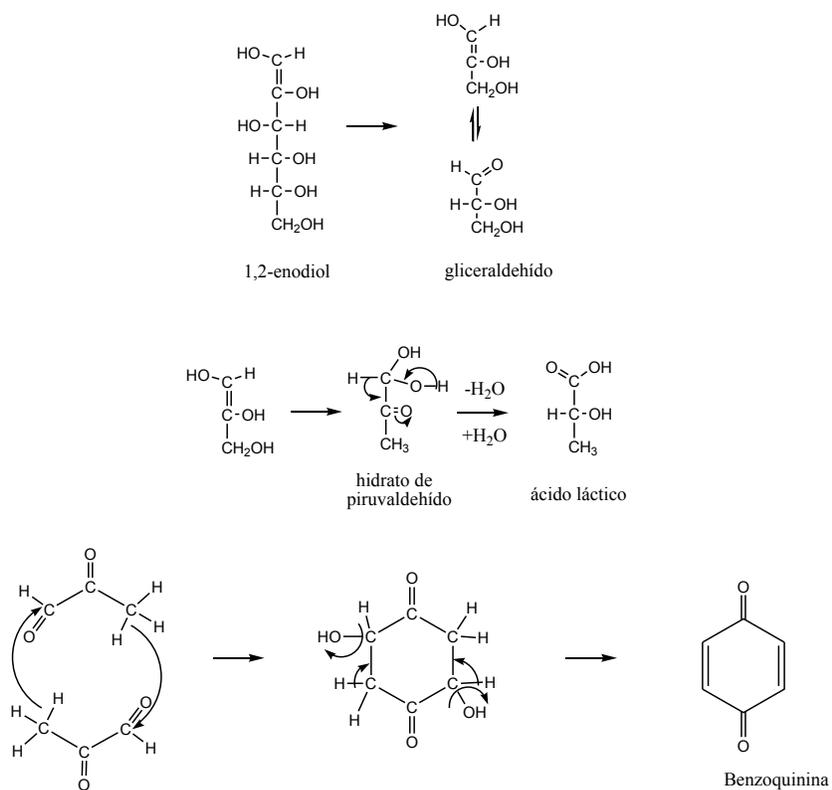


Figura 25. Formación de 1,4-benzoquinona a partir del 1,2-enodiol.

La importancia de las benzoquinonas radica en su capacidad antioxidante. En el mecanismo de la Figura 25 se resume la condensación de dos moléculas de piruvaldehído, obviando su enolización, no obstante en la Figura 26 se especifica.

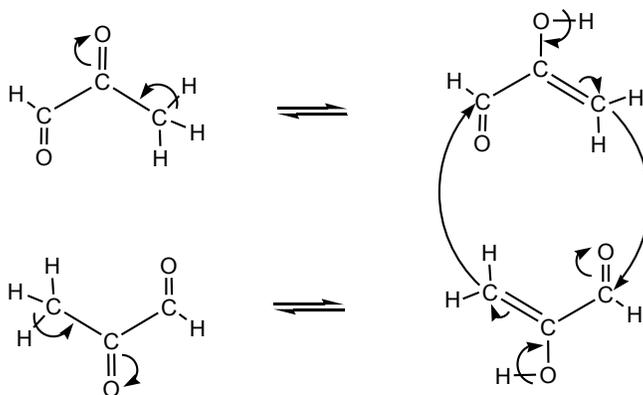


Figura 26. Enolización y condensación de dos moléculas de piruvaldehído.

En el caramelo se forman también las ciclopentenonas, características por su aroma a “caramelo” (Belitz et al., 2009) y “flavor” dulce (Ver Anexo A de la presente tesis). Un ejemplo lo constituye la 3-ciclopenten-1,2-diona, para la que Paine III et al. (2008b) proponen el siguiente mecanismo (Figura 27):

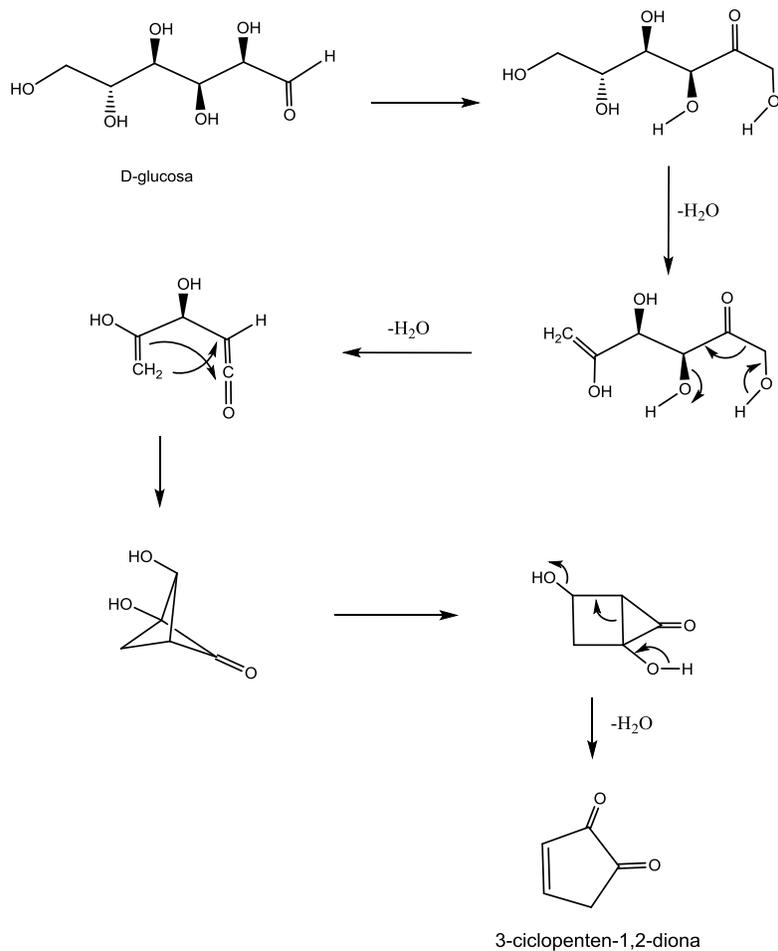


Figura 27. Formación de la 3-ciclopenten-1,2-diona.

Las furanonas son otros productos comunes presentes en todas las clases de caramelo, son responsables de aromas a “caramelo” y a “dulce” desarrollados

durante la caramelización (Anexo A). Como pertenecen al grupo de las reductonas, también poseen actividad antioxidante. Su formación ha sido parcialmente propuesta por Belitz et al. (2009) y Tomasik (2003). No obstante, en los estudios de Paine III et al. (2008) se proponen pasos intermedios que detallan su formación. En la Figura 28 se esquematizan las rutas que sigue la glucosa para producir 3(2H)-furanona y la 4-hidroxi-tetrahidrofuran-3-ona:

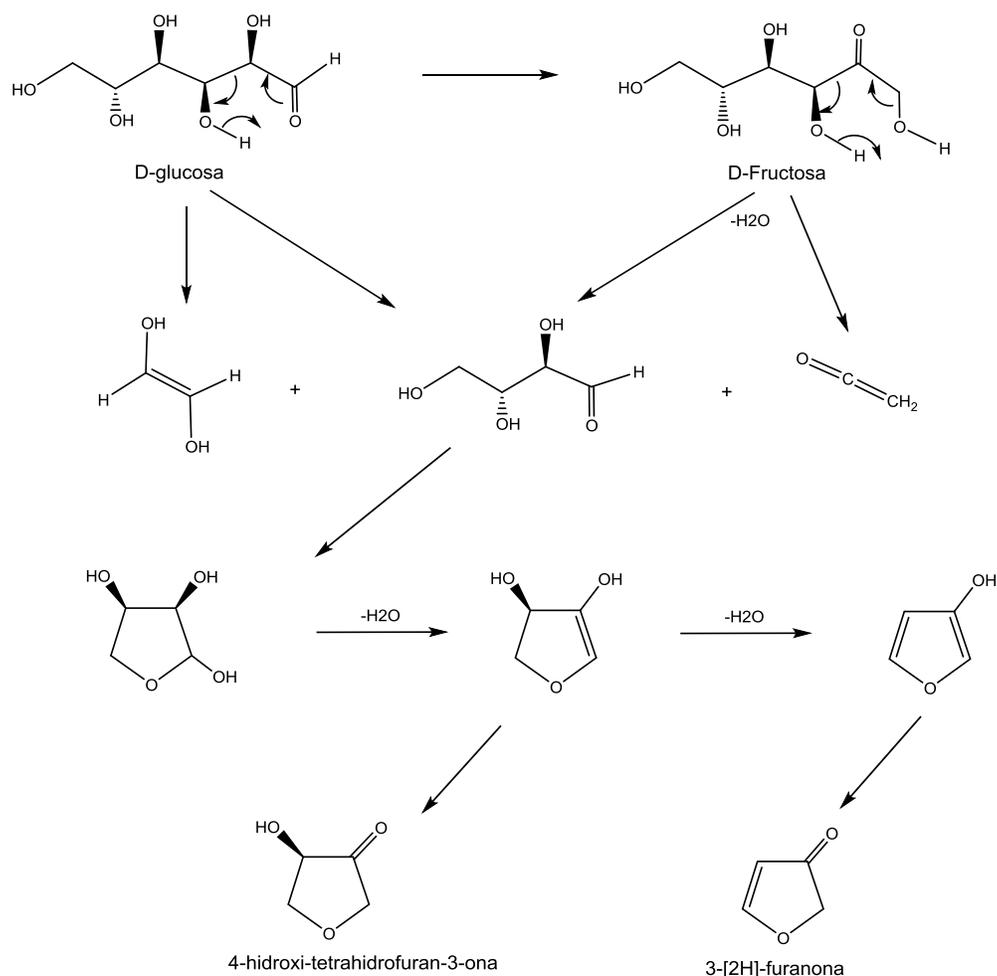


Figura 28. Formación de 3(2H)-furanona y 4-hidroxi-tetrahidrofuran-3-ona.

Otro producto que se forma en la caramelización es la acetilformoína, compuesto inestable que también pertenece al grupo de reductonas y furanonas, y que posee

un fuerte aroma a caramelo. Para explicar su formación Belitz et al. (2004) propone el siguiente mecanismo (Figura 29):

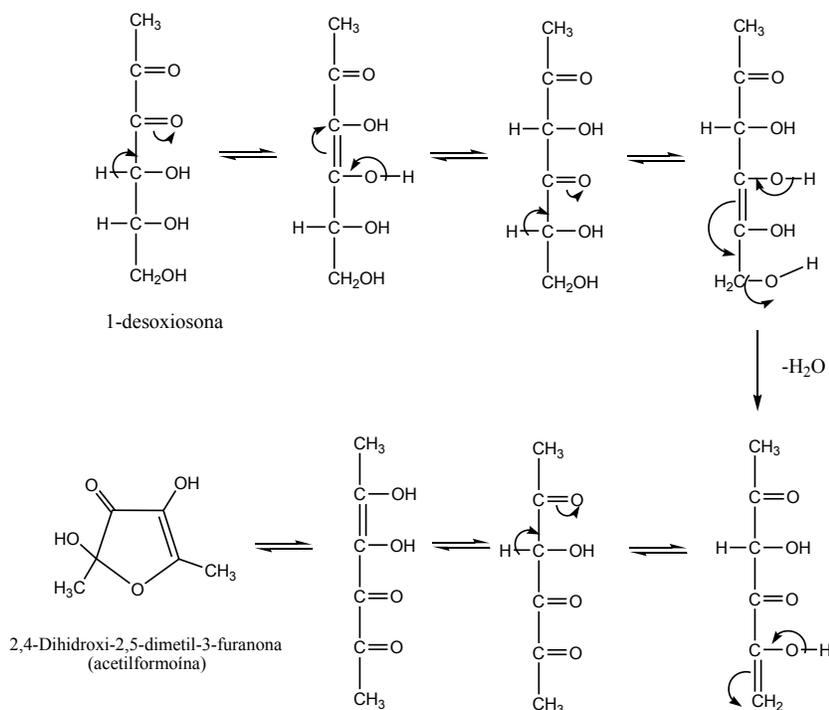


Figura 29. Formación de acetilformoína.

En todas las clases de caramelo es común la presencia de piranonas. Como ejemplo, la 3,5-dihidroxi-2-metil-5,6-dihidropiran-4-ona ha sido identificada en muestras de las cuatro clases, en tanto que su cuantificación se ha utilizado como un indicador de la intensidad del tratamiento térmico (Belitz et al., 2004), y por tanto de la degradación de carbohidratos. En la Figura 30 se muestra el mecanismo de formación a partir del compuesto dicarbonílico 1-desoxiosona, que proviene de la degradación de cualquier hexosa, ya sea aldosa o cetosa.

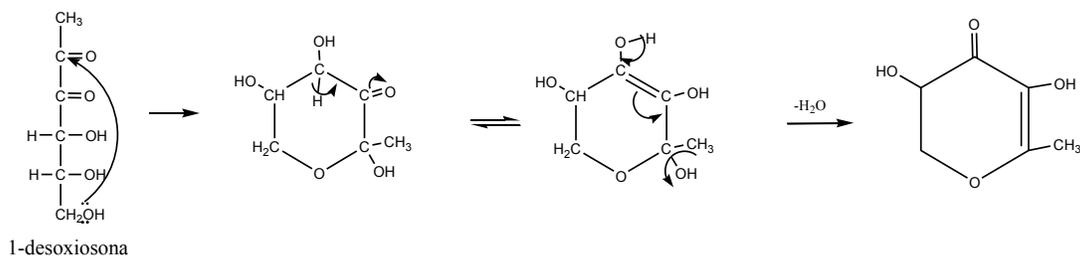


Figura 30. Formación de la 3,5-dihidroxi-2-metil-5,6-dihidropiran-4-ona.

Además de los compuestos de fragmentación, es bien conocida la formación de ácidos en la caramelización (Tomasik et al., 1989), algunos ejemplos son el ácido acético, fórmico y levulínico (Durham et al., 1982). Recientemente, Paine III et al. (2008) observaron que la mayor parte del ácido fórmico proviene del C1 de la D-glucosa, lo que implica su formación a partir de la interacción del 1,3-diol de la D-glucosa en su completa conformación axial de alta energía. La apropiada interacción 1,3-diol entre el hidroxilo axial del C1 con el grupo hidroxilo *syn*-axial del C3, permite la pérdida del hidroxilo del C3 en forma de agua, en combinación con la protonación del grupo hidroxilo del C1 y la fragmentación cíclica de Grob que propone la ruptura del enlace entre C1 y C2, generando como intermediario un éster fórmico que fácilmente dará el ácido fórmico. Por otro lado, los autores también describieron el mecanismo de formación del ácido acético a partir de la degradación térmica de la D-glucosa (Figura 31).

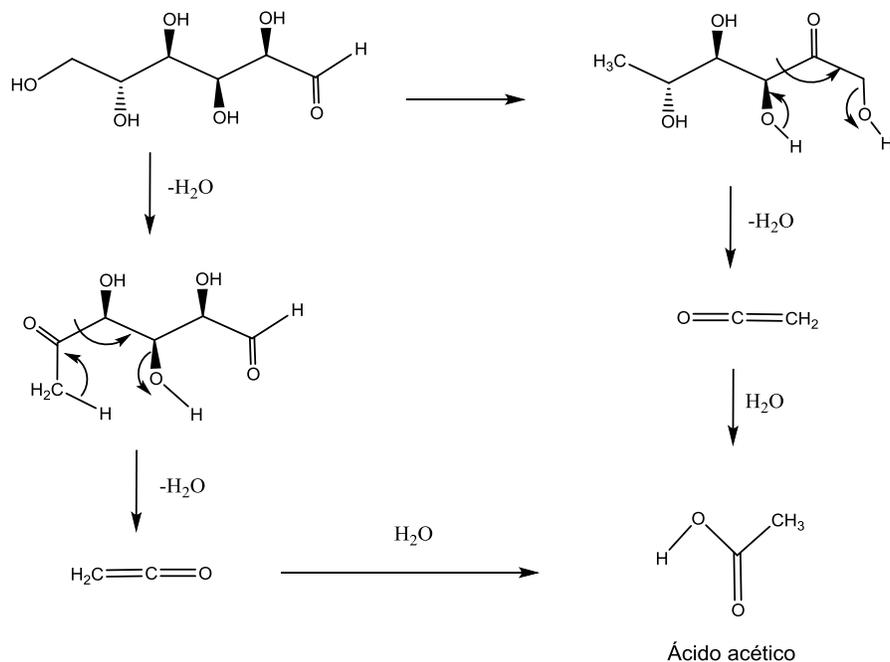


Figura 31. Formación de ácido acético a partir de glucosa.

4.1.2 Reacciones particulares en el caramelo III y IV: formación de productos nitrogenados

El tratamiento con amoníaco o sus sales produce un caramelo que contiene compuestos nitrogenados heterocíclicos, que se caracteriza por ser rico en aromas y sabor. Además de compuestos como el 4-metilimidazol, también se forman furanos, pirroles, piridinas y pirazinas. (Tomasik et al., 1989)

En presencia de amonio y a pH 9.0 se favorece la fragmentación de carbohidratos, misma que lleva a la formación de pirazinas, pero no de pirroles, que se forman preferentemente en medios débilmente ácidos o neutros. (Milić y Piletić, 1984)

Basándose en el esquema de Hodge (1954), que ilustra las principales etapas de las reacciones de Maillard (Eskin, 1994), así como en la literatura que argumenta que éstas también ocurren en los caramelos nitrogenados (Belitz et al., 2009; Damodaran et al., 2007; Jeleń, 2012; Tomasik et al., 1989), se realizó una

adaptación de dicho esquema (Figura 32) para ilustrar las rutas posibles que sigue la degradación de azúcares en presencia de sales de amonio. En particular, en esta versión se omite la degradación de Strecker, que requiere de aminoácidos como sustrato, mismos que no se utilizan en los caramelos comunes; y se cambia la fuente de nitrógeno por amoníaco, que proviene de la disociación de las sales de amonio empleadas en la fabricación del caramelo III y IV.

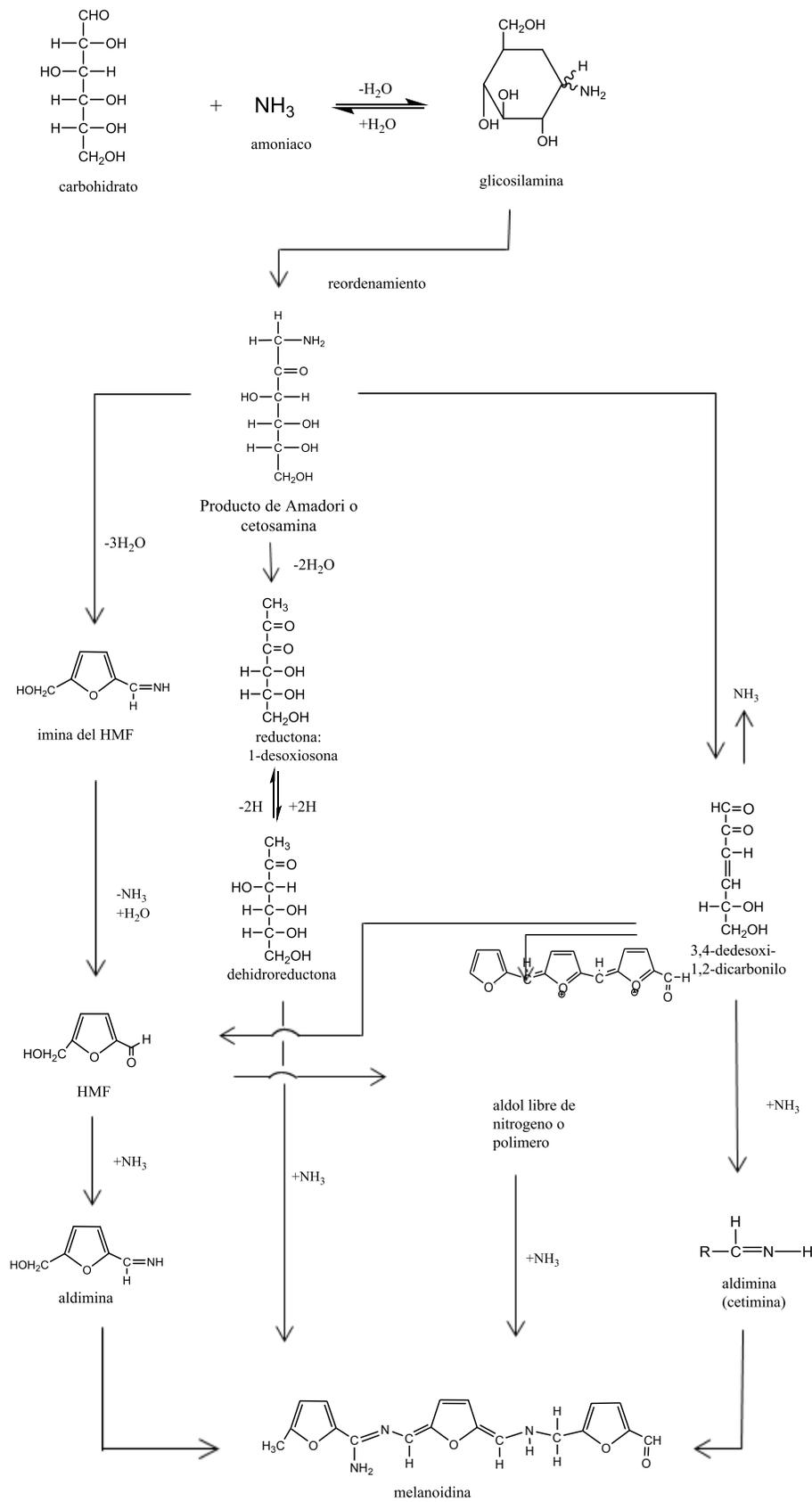


Figura 32. Esquema de Hodge adaptado para ejemplificar la reacción de caramelización en presencia de amoníaco y/o sus sales.

En virtud de la importancia del color en el caramelo, es necesario comprender la química de los pigmentos responsables: las melanoidinas que, además de ser los principales responsables de proporcionar el color al caramelo, son antagonistas de algunos mutágenos y carcinógenos debido a sus propiedades antioxidantes. Lo anterior permite sugerir que el efecto nocivo de algunos compuestos tóxicos puede ser parcialmente contrarrestado con la fracción de alto peso molecular, rica en melanoidinas. En los caramelos III y IV, la generación de estos compuestos, de estructura molecular muy heterogénea, se puede explicar por medio de las reacciones de Maillard (Tomasik et al., 1989); el piruvaldehído y el HMF se han aceptado como algunos de sus precursores.

Considerando el esquema propuesto por Hodge para la descomposición de azúcares (Figura 32), el HMF ha sido confirmado como el principal factor para la formación de polímeros coloridos (Nikolov y Yaylayan, 2011; Tressl et al., 1998), los cuales pueden contener nitrógeno (melanoidinas), como es en el caso de los caramelos III y IV, o no, y sólo formarse a partir de condensaciones entre los productos de las primeras etapas de la reacción. Para este último caso, Niklov y Yaylayan (2011) sugieren que una adición vinil-aldólica puede ser considerada como posible mecanismo de la generación de estructuras diméricas, basada en la condensación aldólica de dos moléculas de HMF. La Figura 33 esquematiza la estructura polimérica propuesta por dichos autores.

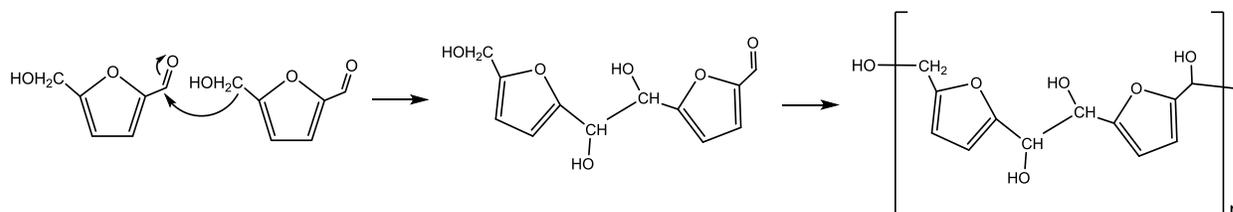


Figura 33. Estructura polimérica originada por HMF propuesta por Niklov y Yaylayan.

Por otro lado, Tressl et al., (1998) proponen que los diferentes derivados del furfural, como el HMF, pueden servir como bloques de construcción de estructuras poliméricas. Para explicar lo anterior esquematizaron los dos tipos de polimerización (Figura 34):

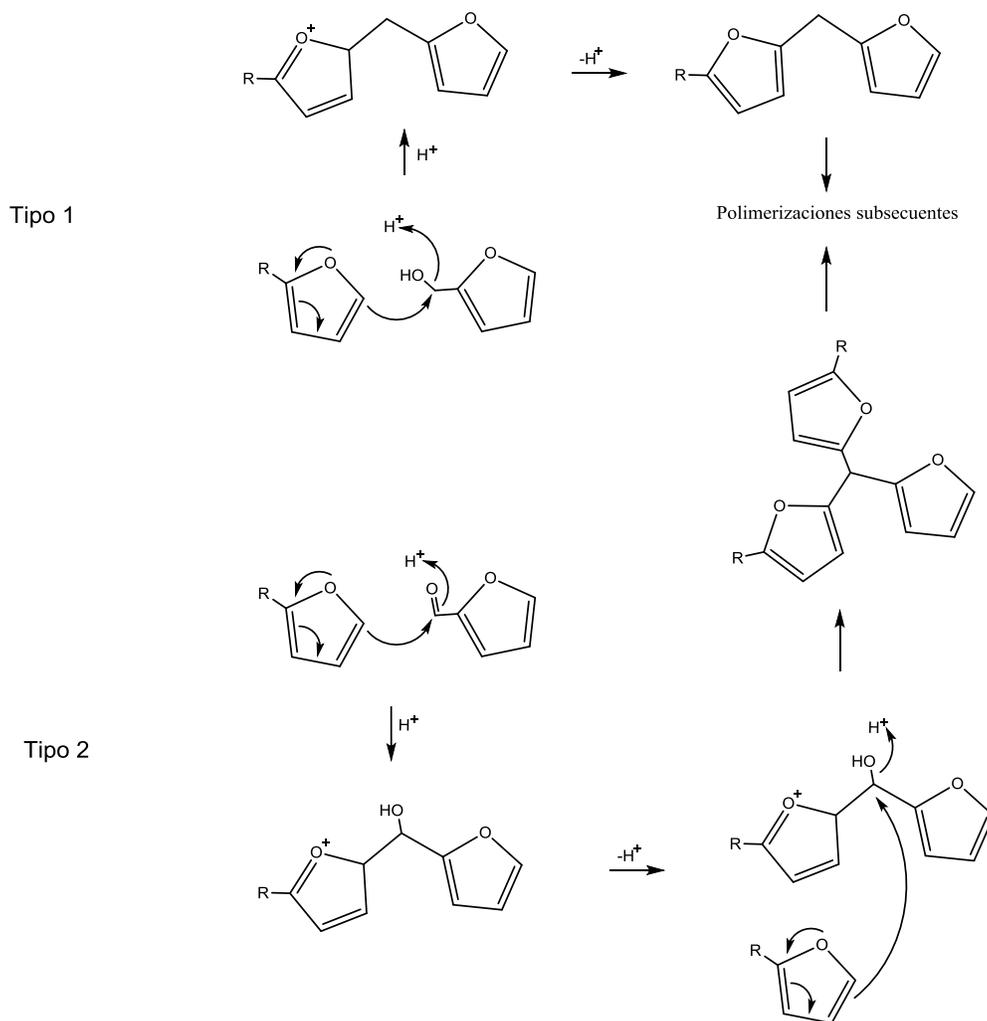


Figura 34. Reacciones de polimerización tipo 1 y tipo 2, propuestas por Tressl et al. (1998).

Debido a la complejidad de los polímeros resultantes, la elucidación estructural frecuentemente se basa en la identificación de las subunidades liberadas durante la degradación de los polímeros aislados y en la identificación de la estructura de

los “bloques de construcción” más pequeños, tales como dímeros u oligómeros que tienen el potencial de polimerización. Los derivados del furano o del pirrol que poseen un grupo hidroximetilo como cadena lateral puede sufrir una polimerización de tipo 1 (Figura 34), a través de una sustitución aromática electrofílica para generar un polímero lineal; por otra parte, si poseen grupos carbonilo como cadenas laterales, puede ocurrir una polimerización a través de reacciones de adición electrofílica aromática y generar un polímero ramificado. (Niklov y Yaylayan, 2011).

Dentro de otros compuestos nitrogenados descubiertos en muestras de colorantes caramelo clase III y IV, se encuentran pirazinas, piridinas, derivados del pirrol y del imidazol, entre los que destacan el 4-Mel y el THI, este último presente sólo en el de clase III. Ambos compuestos, así como también el furano y el HMF, se han considerado indicadores de la inocuidad del caramelo, dada su comprobada toxicidad. En tanto que la acrilamida no ha sido detectada en ninguna clase (Tabla 6). De esta manera, se puede comprender que el conocimiento sobre los mecanismos de formación de éstos y otros productos resulta esencial para determinar los parámetros que se deben controlar en el proceso de elaboración del caramelo, incluyendo los factores que resulten en la posible inhibición de los tóxicos formados.

La formación de 4-Mel se ha sugerido a partir de la reacción de amoníaco con compuestos α -dicarbonílicos como el piruvaldehído, que provienen de la degradación de carbohidratos (Jang, Jiang, Hengel y Shibamoto, In press; Moon y Shibamoto, 2011). La síntesis de Debus-Radziszewski sigue siendo válida cuando se explica la formación de alquilimidazoles, en cuyo mecanismo se parte de un compuesto α -dicarbonílico que reacciona con dos moléculas de amoníaco, y se produce un intermediario reactivo que reacciona con un aldehído para formar el alquilimidazol (Hengel y shibamoto, 2013). La ruta general de formación de imidazoles se presenta en la Figura 35:

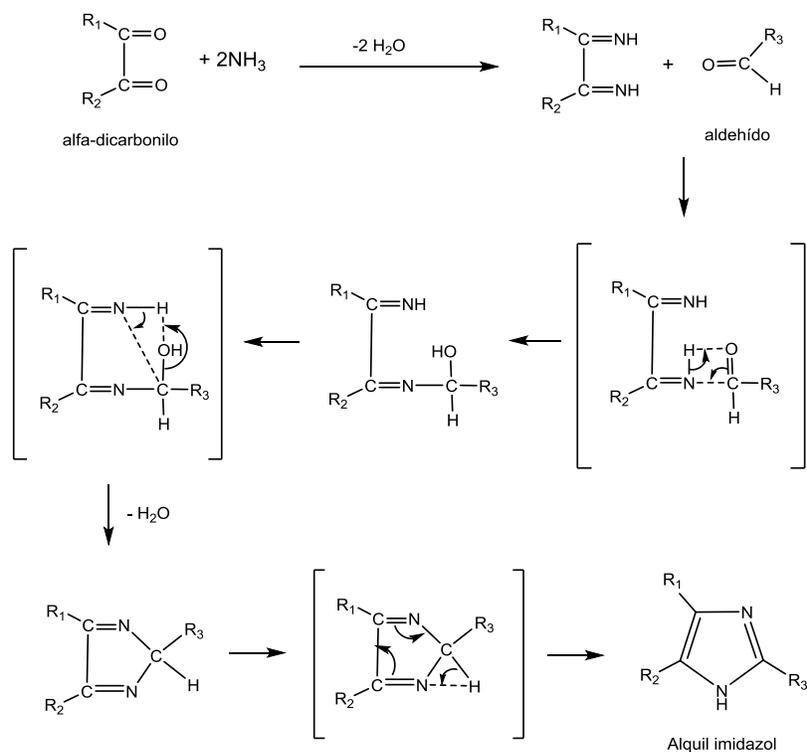


Figura 35. Mecanismo de síntesis del imidazol de Debus-Radziszewski.

Tomando en cuenta lo ilustrado en la Figura 35, cuando el metilglioxal ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$ y $\text{R}_2 = \text{H}$) reacciona con formaldehído ($\text{R}_3 = \text{H}$), ambos compuestos formados en la caramelización, se produce el 4-Mel. Este mecanismo sugiere que los azúcares son los precursores ideales para la formación de imidazoles, dada su facilidad de formar intermediarios dicarbonílicos. (Hengel y shibamoto, 2013).

Considerando el mecanismo de Debus-Radziszewski, es posible sugerir que, para el caso del THI, el mecanismo de reacción involucra el α -dicarbonilo de la glucosa, piruvaldehído y dos moléculas de amoniaco. El mecanismo se detalla a continuación: (Figura 36)

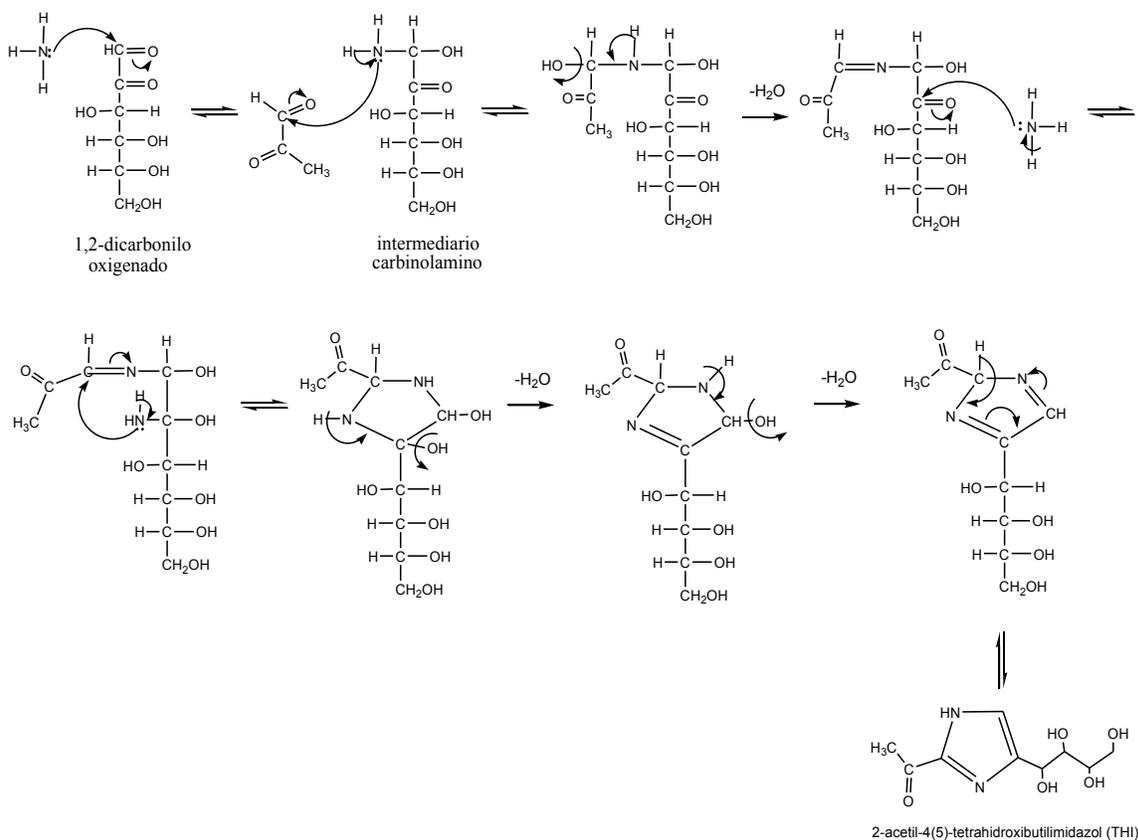


Figura 36. Formación de 2-acetil-4(5)-tetrahidroxibutilimidazol (THI).

La Figura 36 muestra el mecanismo en el que se parte de un 1,2-dicarbonilo oxigenado en la posición 3, proveniente de una hexosa, mismo que reacciona con amoniaco para producir un intermediario carbinol-amina que reacciona a su vez con piruvaldehído, se deshidrata y forma una base de Schiff, que ahora sufre el ataque nucleofílico de otra molécula de amoniaco. El intermediario resultante tiene un nitrógeno nucleofílico muy afín a los grupos C=N (imina), por lo que experimenta un ataque favorable que lo lleva a una ciclodeshidratación, con la pérdida de dos moléculas de agua. Finalmente se llega a la formación del THI.

El 1,2-dicarbonilo oxigenado puede producirse por condensación aldólica entre el 3-hidroxiactaldehído y el gliceraldehído provenientes de la fragmentación de

carbohidratos, un tipo de intermediarios y reacciones propuestas por Weenen (1998) y Belitz et al. (2009).

Los anteriores no son en absoluto los únicos productos nitrogenados descubiertos en el caramelo III y IV. Milić y Piletić (1984) identificaron siete pirroles, veinte pirazinas y una piridina, la 2-metil-5-hidroxi-6-propilpiridina, que se extrajeron con diclorometano de la mezcla de reacción de D-glucosa e isómeros del ácido aminobutírico. Las pirazinas, que estaban presentes en mayor concentración, son los heterociclos responsables de las propiedades aromáticas del caramelo. También Patey et al. (1987) separaron por cromatografía de gases los compuestos solubles en la mezcla cloroformo-etanol de quince distintos colorantes caramelo, de los que se identificaron diez compuestos, entre los que se encontraron la 3-hidroxipiridina, 2-hidroximetilpiridina, 2-hidroximetilpirazina y la 2-hidroximetil-5-metilpirazina. Otras pirazinas con sustituyentes polihidroxilados, precursoras potenciales de alquilpirazinas, han sido identificadas por otros autores (Tsuchida, Morinaka, Fujii, Kōmoto y Mizuno, 1986).

Así, además de producirse en los caramelos III y IV, las pirazinas se generan en las reacciones de Maillard, y son importantes desde el punto de vista sensorial y toxicológico (apartados 3.8.1 y 3.8.4). Se producen durante el tostado de café o en alimentos fritos, como papas y cacahuates, contribuyendo a los aromas característicos (Astiasarán y Martínez, 2002). Su formación en los caramelos III y IV implica el ataque nucleofílico del amoníaco en el grupo carbonilo de la aldosa, o cetosa, con la producción de un compuesto amino-carbónico, pero sin pasar por la degradación de Strecker debido a la ausencia de aminoácidos. Con respecto a los detalles de su mecanismo, se ha concluido que los radicales del catión 1,4-dialquilpirazinio (Figura 37) están implicados (Milić y Piletić, 1984). El mecanismo (Figura 38) inicia con el producto de Amadori que se muestra en la Figura 31, mismo que se forma por reacción entre la glucosa y amoníaco (Damodaran et al., 2007; Jeleń, 2012), que proviene de la disociación de las sales de amonio.

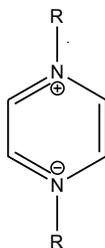
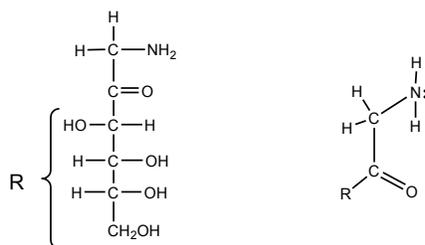


Figura 37. Estructura del catión 1,4-dialquilpirazinio.



Producto de Amadori

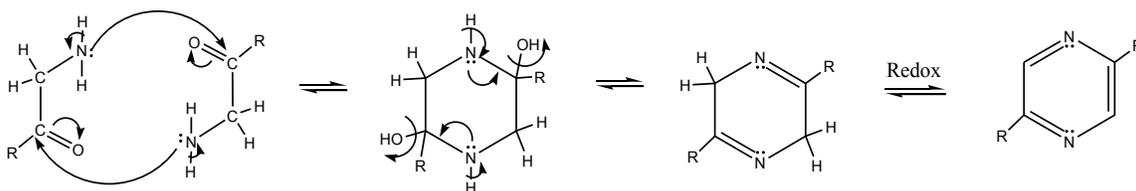


Figura 38. Mecanismo de formación de una pirazina.

Las piridinas son, por otro lado, productos de las reacciones de Maillard que también se generan en la elaboración de caramelos nitrogenados (Milić y Piletić, 1984; Tomasik et al., 1989), para los que hay información limitada respecto a su formación.

La producción de pirroles tampoco está muy clara, sin embargo, se han realizado estudios en los que se ha podido confirmar que los compuestos α -aminocarbonílicos son intermediarios provenientes de la reacción entre compuestos α -hidroxicarbonílicos y amoníaco con posterior arreglo de Amadori

(Yaylayan et al., 2000). En este sentido, es bien conocida la presencia de los compuestos α -hidroxicarbonílicos en las reacciones de caramelización, por lo que es posible suponer que en las condiciones de los caramelos III y IV, en presencia de sales de amonio, estos compuestos sigan rutas similares a la reacción de Maillard rindiendo derivados del pirrol.

Yaylayan y Keyhani (2001), también proponen la condensación aldólica del amino-etanal con acetaldehído seguido de la formación de un ciclo y la pérdida de agua como mecanismo de formación de pirroles sustituidos. Algunos de los precursores planteados se muestran a continuación (Figura 40):

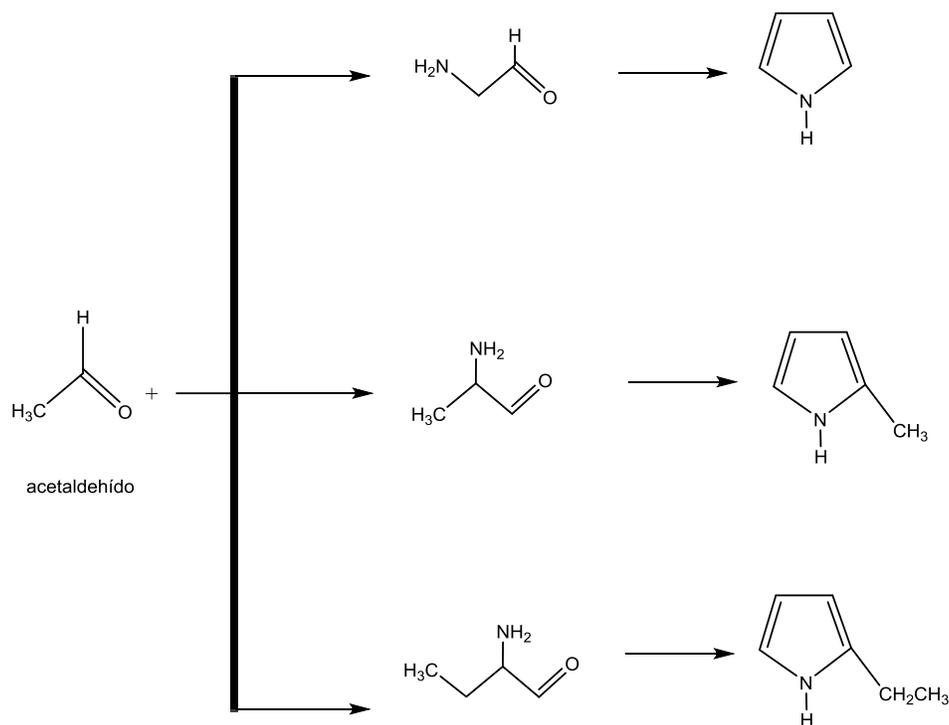


Figura 39. Posibles precursores involucrados en la formación del pirrol y algunos de sus derivados.

La presencia de acetaldehído en el caramelo ha sido confirmada por diversos autores (Belitz et al., 2009; Praise III et al., 2008; Nurstein, 2005), mientras que la de los otros precursores α -aminocarbonilo de la Figura 39 puede ser explicada si se considera la interacción de los compuestos de fragmentación y el amonio.

Por otro lado, el calentamiento de jarabe de glucosa con ácido sulfúrico grado comestible en presencia de amoníaco, genera polímeros intensamente coloridos cuya estabilidad y solubilidad mejora por la adición del anión bisulfito a las dobles ligaduras (Belitz et al., 2009), tal como se presenta en las Figuras 40-43. Por su naturaleza química, tanto esta especie como el sulfito presentan afinidad por grupos funcionales electrofílicos como los carbonilos, y más aún por los dicarbonilos. Los sulfitos presentan tanto equilibrios redox como ácido-base. La reactividad nucleofílica aparente del S (IV) del sulfito y bisulfito es dependiente del pH, y aumenta con el ascenso del pH (Birch y Linley, 1986; Guan et al., 2011).

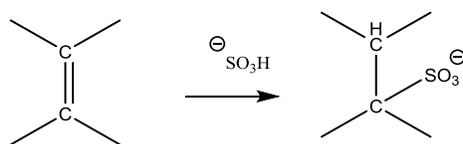


Figura 40. Adición del ion bisulfito a compuestos insaturados.

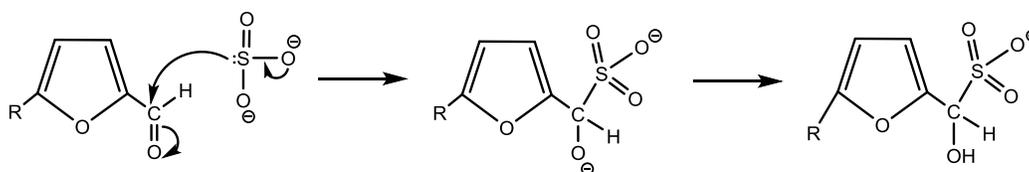


Figura 41. Adición del ion sulfito al grupo carbonilo de un compuesto tipo furfural.

El bisulfito y sulfito que se muestran, de manera respectiva, en las figuras 40 y 41. Pueden reaccionar nucleofílicamente con compuestos carbonílicos saturados e insaturados, dando lugar a ácidos sulfónicos. Si la reacción se da entre el sulfito y el grupo aldehído del HMF, se inhibe la polimerización. Otro ejemplo de la reacción lo constituye la adición de sulfito al C2 de un anillo de pirimidina (Figura 42), que se favorece por la protonación de uno de los nitrógenos, lo que aumenta la electrofilicidad del C adyacente, mientras que la forma desprotonada es menos reactiva (Guan et al., 2011; Birch y Linley, 1986).

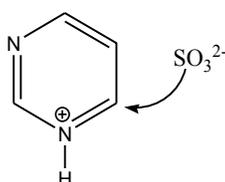


Figura 42. Ataque del ion sulfito al anillo de pirimidina.

Es necesario precisar que cuando las reacciones de Maillard no son deseables, se pueden inhibir controlando las condiciones de procesamiento de los alimentos, tales como el pH y la temperatura, o con la adición de sulfito (Belitz et al., 2009). Lo anterior permite entender por qué el caramelo II tiene un color menos intenso que el caramelo III, y porque en el caramelo IV, que contiene aditivos nitrogenados y de sulfito, se suprimen algunos compuestos carbonílicos precursores de las moléculas pigmentantes. Así, el hecho de que el THI no se forme en el caramelo IV, puede indicar la reacción del sulfito con reductonas intermediarias del tipo de la 3-desoxiglucosulosa (Figura 5), con su consecuente inhibición.

4.2 Discusión de la normatividad

En la Tabla 7 (apartado 3.10) se puede observar que, en general, los caramelos III y IV, prácticamente se usan en las mismas cantidades y productos. Sin embargo, hay algunos alimentos en los que sólo se emplea el caramelo III, tal es el caso de aderezos y condimentos, bebidas a base de soya y emulsiones agua/ aceite (W/O), debido a la intensidad de color que puede proporcionar a los alimentos. Asimismo, existen algunas diferencias en los límites permitidos para algunos productos, por ejemplo, en vinagres se autoriza una IDA mayor en el uso del caramelo IV en comparación con lo permitido para el caramelo III, y lo mismo sucede con las hortalizas y frutas, lo que sin duda obedece a su toxicidad.

En lo que se refiere a México, son escasas las referencias al caramelo, y en la mayoría de los casos se indica el uso de Buenas Prácticas de Fabricación, a excepción de algunos casos, como la NOM-185-SSA1 y la NOM-218-SSA1-2011, en las que se hacen especificaciones adicionales. En particular, en la NOM-185-SSA1 se dice que el caramelo podrá usarse como aditivo en productos lácteos condensados azucarados como sigue: para el caramelo clase I se indican las BPF como límite; para los caramelos clase II, III y IV se establece un límite de 150 mg/kg. En cuanto a la NOM-218-SSA1-2011, se establece que para los caramelos clase I y II deberán emplearse BPF, mientras que para el de clase III y el IV los límites en bebidas congeladas son, de manera respectiva, de 5,000 mg/L y de 50,000 mg/L.

La revisión y análisis de la regulación nacional permite concluir que, a pesar del amplio uso de este aditivo en la industria alimentaria en México, así como de su potencial aplicación en un mayor número de productos, no se ha desarrollado suficiente investigación en cuanto al uso seguro de los colorantes caramelo. Por lo anterior, resulta importante la implementación de nuevos instrumentos que establezcan límites claros para este aditivo, con el fin de garantizar la salud de los consumidores.

5 Conclusiones

- En el presente documento se agrupa información actualizada de los últimos cinco años relativa a las reacciones de caramelización y sus productos. Se resumen de manera concisa las principales propiedades del caramelo y sus componentes.
- Se investigó, recopiló y amplió información sobre los mecanismos de reacción de algunos de los principales productos de la caramelización que son representativos en el aspecto sensorial, funcional, toxicológico y nutraceútico.
- En las cuatro clases de caramelo están presentes sustancias con propiedades nutraceúticas: antioxidantes, prebióticas; así como aquellas con propiedades toxicológicas.
- Los caramelos de mayor importancia toxicológica son los de clase III y IV. En particular, el que presenta mayor evidencia toxicológica es de clase III.
- Tanto a nivel nacional como internacional hace falta un mayor número de estudios sobre la totalidad de sustancias con potencial toxicológico producidas en el caramelo. Respecto al ámbito nacional, es necesario establecer límites de Ingesta Diaria Admisible para una amplia variedad de productos alimentarios.

Referencias

1. ACHESON, R. (1981). *Química heterocíclica*. México: Publicaciones Cultural.
2. AJANDOUZ, H., & PUIGSERVER, A. (1999). Nonenzymatic Browning Reaction of Essential Amino Acids: Effect of pH on Caramelization and Maillard Reaction Kinetics. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47(5), 1786-1793.
3. AMREIN, T. M., BACHMANN, S., NOTI, A., BIEDERMANN, M., BARBOSA, M. F., BIEDERMANN-BREM, S., GROB, K., KEISER, A., REALINI, P., ESCHER, F. & AMADO, R. (2003). Potential of acrylamide formation, sugars, and free asparagine in potatoes: a comparison of cultivars and farming systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51(18), 5556-5560.
4. ASTIASARÁN A., I., & MARTÍNEZ H., A. (2003). *Alimentos: Composición y Propiedades*. España: McGraw-Hill.
5. BALTES, W. (1982). *Chemical changes in food by Maillard reaction*. *Food Chemistry*, 9 (1-2), 59-73.
6. BELITZ, H.-D., GROSCH, W. & SCHIEBERLE, P. (2004). *Food Chemistry (3rd ed)*. Germany: Springer.
7. BELITZ, H.-D., GROSCH, W. & SCHIEBERLE, P. (2009). *Food Chemistry (4th ed)*. Germany: Springer.
8. BELLO G., J. (2000). *Ciencia Bromatológica. Principios generales de los alimentos*. España: Díaz de Santos.
9. BIRCH , G., & LINDLEY, M. (1986). *Interactions of food components*. UK: Elsevier Applied Science.
10. BOATELLA, J., CODONY SALCEDO, R. & LÓPEZ ALEGRET, P. (Eds.). (2004). *Química y bioquímica de los alimentos II*. España: Publicacions Edicions.
11. BRAVERMAN, J. (1980). *Introducción a la bioquímica de los alimentos*. México: El Manual Moderno.
12. BRENNAN, O. V., CEPPI, E. L. M., & GIOVANELLI, G. (2009). Antioxidant capacity of some caramel-containing soft drinks. *Food Chemistry*, 115(1), 119-123.
13. BRUICE, P. Y. (2008). *Química Orgánica (5ta ed.)*. México: Pearson Education.
14. BURDOCK, G. A. (Ed.). (2002). *Handbook of flavor ingredients (4th ed.)*. USA: CRC Press.

15. CAPUANO, E., & FOGLIANO, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism. *LWT- Food Science and Technology*, 44 (4), 793-810.
16. CHAPPEL, C. I. & HOWELL, J. C. (1992). Caramel colours-A historical introduction. *Food and Chemical Toxicology*, 30(5), 351-357.
17. CHOPRA, H., & PANESAR, P. (2010). *Food Chemistry*. UK: Alpha Science International LTD.
18. CLAYDEN, J., GREEVES, N. & WARREN, S. (2012). *Organic Chemistry* (2nd ed.). UK: Oxford Press University.
19. COCA, M.; GARCÍA, M. T.; GONZÁLEZ, G.; PEÑA, M. & GARCÍA J. A. (2004). Study of coloured components formed in sugar beet processing. *Food Chemistry*, 86, 421-433.
20. CODEX ALIMENTARIUS. (2003). *Food chemicals Codex*. USA: The National Academies Press.
21. COULTATE, T. (2007). *Manual de Química y Bioquímica de los Alimentos (3ra ed)*. Zaragoza España: Acribia.
22. DAMODARAN, S., PARKIN, K. L. & FENNEMA, O. R. (2007). *Fennema's Food Chemistry (4th ed.)*. USA: CRC Press.
23. DE MAN, J. M. (1990). *Principles of Food Chemistry*. USA: Van Nostrand Reinhold.
24. EFSA. (2011). Scientific opinion on the re-evaluation of caramel colours (E 150 a,b,c,d) as food additive. *EFSA Journal*, 9(3), 2004.
25. ELSINGHORST, P. W.; RATERS, M.; DINGEL, A.; FISCHER, J. & MATISSEK, R. (2013). Synthesis and Application of ¹³C-Labeled 2-Acetyl-4-((1R,2S,3R)-1,2,3,4-tetrahydroxybutyl)imidazole (THI), an Immunosuppressant Observed in Caramel Food Colorings. *J. Agric. Food Chem.*, 61 (31), 7494–7499
26. ESKIN, N. A. M. (1994). *Biochemistry of Food*. USA: Academic Press.
27. FENNEMA, O. (1993). *Química de los Alimentos (2da ed.)*. España: Acribia.
28. FENNEMA, O. (1996). *Química de los Alimentos (3ra ed.)*. España: Acribia.
29. GAMAN, P., & SHERRINGTON, K. (1990). *The Science of Food (3rd ed)*. UK: Pergamon Press PLC.
30. GAUNT, I. F. A., LLOYD, A. G., GRASSO, P., GANGOLLI, S. D. & BUTTERWORTH, K. R. (1977). Short-term study in the rat on two caramels produced by variations of the Ammonia process. *Food and Cosmetics Toxicology*, 15(6), 509-521.

31. GOLON, A. & KUHNERT N. (2012). Unraveling the Chemical Composition of Caramel. *J. Agric. Food Chem.*, 60 (12), 3266–3274
32. GUAN, Y.-G., WU, X.-L., YU, S.-J. & XU, X.-B. (2011a). Proposed formation mechanism, antioxidant activity and MDA-MB-231 cells survival analysis of two glucose-ammonium sulfite caramel colour melanoidin fractions. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 948-955.
33. GUAN, Y. G.; YU, P.; YU, S. J.; XU, X. B.; SHI, W.H. & SUN, W. W. (2011b). Effects of pressure on the glucose–ammonium sulphite caramel solutions. *Food Chemistry*, 127, 596-601.
34. GUAN Y.G.; ZHU, S.M.; YU, S.J.; XU, X. B. & SHI, W. H. (2011c). SO₃²⁻ effects the 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde content in ammonium sulphite–glucose solutions. *Journal of Food Science & Technology*, 46, 1007-1013.
35. GUAN, Y. G.; CHEN M.; YU, S.; TANG, Q. & YAN, H. (2013a). Developing an effective means to reduce 5-hydroxymethyl-2-furfural from caramel colour. *Food Chemistry*, 143, 60-65.
36. GUAN, Y. G.; ZHU, S. M; YU, S. J.; XU, X. B & ZHU, L. C. (2013b). Short communication: possible mechanism for inhibiting the formation of polymers originated from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by sulfite groups in the dairy thermal process. *J. Dairy Sci.*, 96, 2826–2831.
37. HENGEL, M & SHIBAMOTO, T (2013). Carcinogenic 4(5)-Methylimidazole Found in Beverages, Sauces, and Caramel Colors: Chemical Properties, Analysis, and Biological Activities. *J. Agric. Food Chem.*, 61 (4), 780–789.
38. HOMOKI-FARKAS, P., ÖRSI, F., & KROH, L. W. (1997). Methylglyoxal determination from different carbohydrates during heat processing. *Food Chemistry*, 59(1), 157-163.
39. HOUBEN, G. F., ABMA, P. M., VAN DEN BERG, H., VAN DOKKUM, W., VAN LOVEREN, H., PENNINKS, A. H., SEINEN, W., SPANHAAK, S., VOS, J. G. & OCKHUIZEN, T. (1992a). Effects of the colour additive caramel colour III on the immune system: a study with human volunteers. *Food and Chemistry Toxicology*, 30(9), 749-57.
40. HOUBEN, G. F., VAN DEN BERG, H., KUIJPERS, M. H. M., LAM, B. W., VAN LOVEREN, H., SEINEN, W. & PENNINKS, A. H. (1992b). Effects of the color additive caramel color III and 2-acetyl-4(5)-tetrahydroxybutylimidazole (THI) on the immune system of rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 13(1), 43-54.
41. JANG, H. M., JIANG, Y., HENGEL, M. & SHIBAMOTO, T. (in press). Formation of 4(5)-Methylimidazole and Its Precursors, α -Dicarbonyl Compounds in Maillard Model Systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*.

42. JEANTET, R., CROGUENNEC, T., SCHUCK, P. & BRULÉ, G. (2010). *Ciencia de los Alimentos Vol. 2. Tecnología de los productos alimentarios*. España: Acribia.
43. JECFA. (2011). *Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO)*. Recuperado el 30 de enero de 2013, de <http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-additives/es/>
44. JECFA. (1995, última revisión en 2012). CODEX STAN 192-1995. *Norma General del CODEX para los Aditivos Alimentarios*.
45. JELEŃ, H. (Ed.). (2011). *Food Flavors. Chemical Sensory and Technological Properties*. USA: CRC Press.
46. KROH, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51(4), 373-379.
47. LANGNER, E. & RZESKI, W. (in press). Biological Properties of Melanoidins: A review. *International Journal of Food Properties*.
48. LEE, K.-G., JANG, H. & SHIBAMOTO, T. (2012). Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in caramel model systems: A role of sulphite. *Food Chemistry*, 136(3-4), 1165-1168.
49. LICHT B. H., SHAW, K., SMITH, C., MENDOZA, M., ORR, J. & MYERS, D. V. (1992). Development of specifications for Caramel Colours. *Food and Chemistry Toxicology*, 30, 383-387.
50. MACKENZIE, K. M., BOYSEN, B. G., FIELD, W. E., PETSSEL, S. R., CHAPPEL, C. I., EMERSON, J. L. & STANLEY, J. (1992). Toxicity studies of Caramel Colour III and 2-acetyl-4(5)-tetrahydroxybutylimidazole in F344 rats. *Food and Chemistry Toxicology*, 30(5), 417-425.
51. MENDOZA, E., & CALVO, M. (2010). *Bromatología: composición y propiedades de los alimentos*. México: McGraw Hill.
52. MILIĆ, B., & PILETIĆ, M. (1984). The mechanism of Pyrrole, Pyrazine and Pyridine Formation in Non-Enzymic Browning Reaction. *Food Chemistry*, 13, 165-180.
53. MILLER, D. (2001). *Química de Alimentos*. México: Limusa-Wiley.
54. MOON, J. K. & SHIBAMOTO, T. (2011). Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in Maillard reaction systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(2), 615-8.
55. MORETTON, C., CRÉTIER, G., NIGAY, H. & ROCCA, J.L. (2011). Quantification of 4-Methylimidazole in Class III and IV Caramel Colors: Validation of a New Method Based on Heart-Cutting Two-Dimensional Liquid Chromatography (LC-LC) *J. Agric. Food Chem.*, 59 (8), 3544–3550.

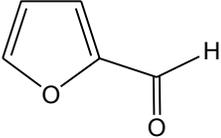
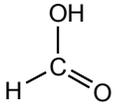
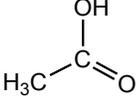
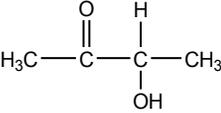
56. MÜLLER, R. & RAPPERT, S. (2010). Pyrazines: occurrence, formation and biodegradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 85, 1315-1320.
57. MYERS, D. V., & HOWELL, J. C. (1992). Characterization and specifications of caramel colours: An overview. *Food and Chemistry Toxicology*, 30(5), 359-363.
58. NIKOLOV, P. Y. & YAYLAYAN, V.A. (2011). Thermal Decomposition of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and Its Further Transformations in the Presence of Glycine. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 59, 10104-10113.
59. NØDDEKÆR, T. V. & ANDERSEN, M. L. (2007). Effects of Maillard and Caramelization Products on Oxidative Reactions in Lager Beer. *The Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 65(1), 15-20.
60. NOM-006-SCFI-2005. Bebidas alcohólicas -Tequila- Especificaciones. *Diario Oficial de la Federación*. México.
61. NOM-147-SSA1-1996. Bienes y servicios. Cereales y sus productos. Harinas de cereales, sémolas o semolinas. Alimentos a base de cereales, de semillas comestibles, harinas, sémolas o semolinas o sus mezclas. Productos de panificación. Disposiciones y Especificaciones Sanitarias Nutrimientales. *Diario Oficial de la Federación*. México.
62. NOM-159-SCFI-2004. Bebida alcohólicas -Sotol-. Especificaciones y métodos de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. México.
63. NOM-185-SSA1-2002. Productos y servicios. Mantequilla, cremas, producto lácteo condensado azucarado, productos lácteos fermentados y acidificados, dulces a base de leche. Especificaciones sanitarias. *Diario Oficial de la Federación*. México.
64. NOM-218-SSA1-2011. Productos y servicios. Bebidas saborizadas no alcohólicas, sus congelados, productos concentrados para prepararlas y bebidas adicionadas con cafeína. Especificaciones y disposiciones sanitarias. Métodos de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. México.
65. NOM-242-SSA1-2009. Productos y servicios. Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados. Especificaciones sanitarias y métodos de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. México.
66. NOM-243-SSA1-2010. Productos y servicios. Leche, fórmula láctea, producto lácteo combinado y derivados lácteos. Disposiciones y especificaciones sanitarias. Métodos de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. México.
67. NURSTEN, H. E. (1980-1981). Recent developments in studies of the Maillard Reaction. *Food Chemistry*, 6(3), 263-277.

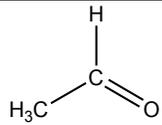
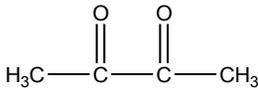
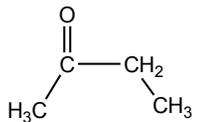
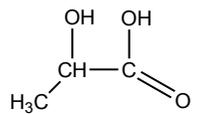
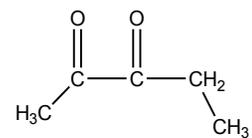
68. NURSTEN, H. (2005). *The Maillard Reaction. Chemistry, Biochemistry and Implications*. UK: The Royal Society of Chemistry.
69. PAINE III, J.B.; PITHAWALLA, Y. B. & NAWORAL, J. D. (2008a). Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling Part 2. The pyrolysis of D-glucose: General disconnection analysis and the formation of C1 and C2 carbonyl compounds by electrocyclic fragmentation mechanisms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 10-41.
70. PAINE III, J.B.; PITHAWALLA, Y. B. & NAWORAL, J. D. (2008b). Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling Part 3. The pyrolysis of D-glucose: Formation of C3 and C4 carbonyl Compounds and a cyclopentenedione isomer by electrocyclic fragmentation mechanisms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 42-69.
71. PAINE III, J.B.; PITHAWALLA, Y.B. & NAWORAL, J. D. (2008c). Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling Part 4. The pyrolysis of D-glucose: The formation of furans. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 37-63.
72. PATEY, A. L., STARTIN, J. R., ROWBOTTOM, P. M. & SHEARER, G. (1987). Identification of substituted hydroxypyridines and hydroxypyrazines in caramel food colourings. *Food Additives and Contaminants*, 4(1), 9-15.
73. PHONGKANPAI, V., BENJAKUL, S. & MUNEHIKO, T. (2006). Effect of pH on antioxidative activity and other characteristics of caramelization products. *Journal of Food Biochemistry*, 30(2), 174-186.
74. PONS, I., GARRAULT, C., JAUBERT, J. N., MOREL, J. & FENYO, J.-C. (1991). Analysis of Aromatic Caramel. *Food Chemistry*, 39, 311-320.
75. PURLIS, E. (2010). Browning development in bakery products- A review. *Journal of Food Engineering*, 99, 239-249.
76. QUESADA GRANADOS, J., VILLALÓN, MIR, M., LÓPEZ GA SERRANA, H. & LÓPEZ MARTÍNEZ, M. C. (1996). The influence of added caramel on furanic aldehyde content of matured brandies. *Food Chemistry*, 56(4), 415-419.
77. QUINTAS, M., GUIMARAES, C., BAYLINA, J., BRANDÃO, T. R. S. & SILVA, C. L. M. (2007a). Multiresponse modelling of the caramelisation reaction. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8(2), 306-315.
78. QUINTAS, M.; BRANDAO, T. & SILVA, C. (2007b) Modelling colour changes during the caramelisation reaction. *Journal of Food Engineering*, 83, 483-491.
79. SCHLEE, C.; MARKOVA, M.; SCHRANK, J.; FANETTE LAPLAGNE, F.; SCHNEIDER, R. & LACHENMEIER, D. W. (2012). Determination of 2-methylimidazole, 4-methylimidazole and 2-acetyl-4-(1,2,3,4-tetrahydroxybutyl)imidazole

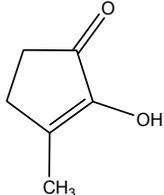
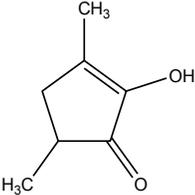
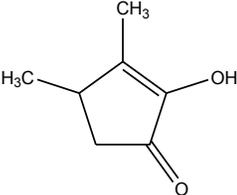
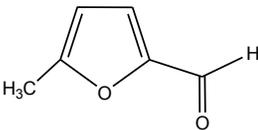
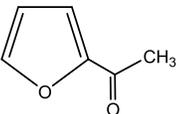
- in caramel colours and cola using LC/MS/MS. *Journal of Chromatography B*, 927, 223-226.
80. SCHWARZ, M., RODRÍGUEZ, M. C., MARTÍNEZ, C., BOSQUET, V. GUILLÉN, D. & GARCÍA BAROSO, C. (2009). Antioxidant activity of Brandy de Jerez and other aged distillates, and correlation with their polyphenolic content. *Food Chemistry*, 116(1): 29-33.
 81. SIMKOVIC, I.; SURINA, I. & VRICAN, M. (2003). Primary reactions of sucrose thermal degradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 493-504.
 82. STICH, H., F., STICH, W., ROSIN, M. P. & POWRIE, W. D. (1980). Mutagenic activity of pyrazine derivatives: A comparative study with *Salmonella typhimurium*, *Saccharomyces cerevisiae* and *Chinese hamster ovary* cells. *Food and Cosmetics Toxicology*, 18(6), 581-584.
 83. STICH, H., F., STICH, W., ROSIN, M. P. & POWRIE, W. D. (1981). Clastogenic activity of caramel and caramelized sugars. *Mutation Research*, 91(2), 129-136.
 84. TOMASIK, P. (Ed.). (2003). *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides. Chemical and Functional Properties of Food Components Series*. USA: CRC Press.
 85. TOMASIK, P., PALASIŃSKI, M. & WIEJAK, S. (1989). The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part I. The Decomposition of Mono-, Di-, and Oligo-saccharides. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 47, 203-278.
 86. TSAI, P.-J., YU, T.-Y., CHEN, S.-H., LIU, C.-C. & SUN, Y.-F. (2009). Interactive role of color and antioxidant capacity in caramels. *Food Research International*, 42(3), 380-386.
 87. TSUCHIDA, H., MORINAKA, K., FUJII, S., KŌMOTO, M. & MIZUNO, S. (1986). Identification of novel non-volatile pyrazines in commercial caramel colors. *Developments in Food Science*, 13, 85-94.
 88. VACLAVIK, V. A. (2002). *Fundamentos de Ciencia de los Alimentos*. España: Acribia.
 89. WADE, L. C., Jr. (2004). *Química Orgánica* (5ta ed.). España: Pearson Prentice Hall.
 90. Wageningen University . (13 de mayo de 2013). *Caramelization*. Recuperado el 25 de junio de 2013, de sitio web Food-info.net: <http://www.food-info.net/uk/colour/caramel.htm>
 91. WANG, H.-Y., QIAN, H. & YAO, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard Reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128, 573-584.
 92. WANG, Y., JULIANI, H. R., SIMON, J. E. & HO, C.-T. (2009). Amino acid-dependent formation pathways of 2-acetylfuran and 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3[2H]-furanone in the Maillard reaction. *Food Chemistry*, 115(1), 233-237.

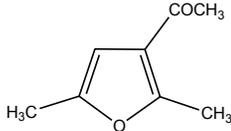
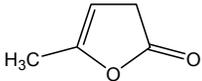
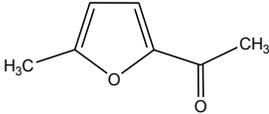
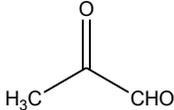
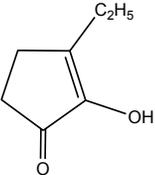
93. WEDZICHA, B. L., & CLAYTON, A. L. (1994). Oxidation of sulphite in a caramel-containing system. *Food Chemistry*, 51(4), 395-397.
94. WEENEN, H. (1998). Reactive intermediates and carbohydrate fragmentation in Maillard chemistry. *Food Chemistry*, 62(4), 393-401.
95. WONG, D. W. S. (1989). *Mechanism and Theory in Food Chemistry*. USA: Van Nostrand Reinhold.
96. YAHYAB, H.; & LINFORTHA, R.S.T (2013). Flavour generation during commercial barley and malt roasting operations: A time course study. *Food Chemistry* 01 (145), 378-387.
97. YALAYAN, V. A. & KEYHANI, A. (2001) Elucidation of the mechanism of pyrrole formation during thermal degradation of ¹³C-labeled L-seines. *Food Chemistry*, 74, 1-9.
98. YANAGIMOTO, K., LEE, K.-G., OCHI, H. & SHIBAMOTO, T. (2002). Antioxidative Activity of Heterocyclic Compounds Found in Coffee Volatiles Produced by Maillard Reaction. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50 (19), 5480–5484.
99. YU, Y. N., CHEN, X. R., DING, C., CAI, Z. N. & LI, Q. G. (1984). Genotoxic activity of caramel on Salmonella and cultured mammalian cells. *Mutation Research*, 139(4), 161-165.
100. ZABETAKIS, I., GRAMSHAW, J. W., ROBINSON, D. S. (1999). 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-one and its derivatives: analysis, synthesis and biosynthesis-a review. *Food Chemistry*, 65, 139-151.

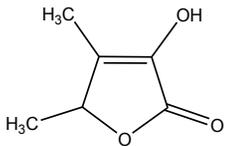
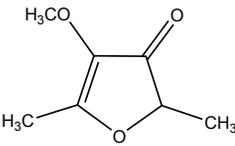
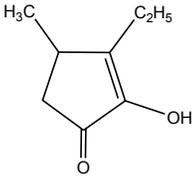
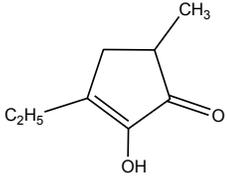
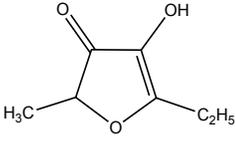
Anexo A. Productos formados en la caramelización.

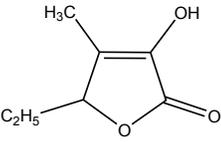
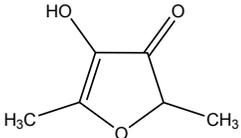
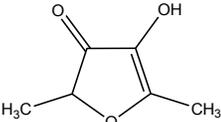
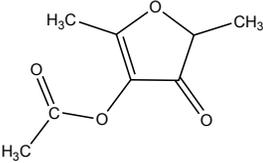
| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|---------------|--|---|--|--|
| Furfural |  | Solubilidad: soluble en etanol, éter, acetona y cloroformo, en agua su solubilidad es de 8.3 g/100 mL pH: 3.5-4.5 | Color: de café pálido a muy oscuro, y de rojo pálido a rojo Aroma: pungente, almendrado | S/I |
| Ácido fórmico |  | Solubilidad: soluble en agua, alcohol, glicerina, éter | Color: incoloro Aroma: pungente y penetrante | S/I |
| Ácido acético |  | Solubilidad: miscible en agua, glicerina y alcohol | Color: incoloro Aroma: fuerte y pungente a vinagre | Se encuentra naturalmente en la mayoría de los tejidos animales y vegetales. Se usa como acidulante en mantequilla, queso, frutos. También se emplea en aderezos y como saborizante, vinagre. Está presente en diversos alimentos. |
| Acetoína |  | Solubilidad: miscible en agua, propilenglicol y alcohol; insoluble en aceites vegetales | Apariencia: líquido amarillento Aroma: suave, leñoso y a yogurt Sabor: cremoso similar a la mantequilla | Se ha encontrado naturalmente en manzanas frescas, mantequilla, café tostado, quesos. Se usa como ingrediente que aporta sabor a mantequilla, leche, yogurt. |

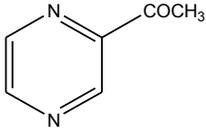
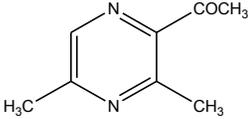
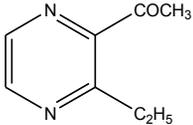
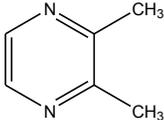
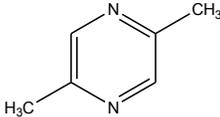
| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|------------------|--|---|--|--|
| Acetaldehído |  | Solubilidad: miscible en agua, alcohol y solventes orgánicos | Color: incoloro Aroma: pungente y penetrante | Se usa como aditivo en jugo de naranja para ayudar a crear "naturalidad". |
| Diacetilo |  | Solubilidad: miscible 1:4 en agua, soluble en alcohol | Color: incoloro Aroma: fuerte y similar a mantequilla | Se ha encontrado en aceites de lavanda y pino, en guayabas, fresas, tomate, yogurt, leche y pollo. Se usa como aditivo en productos lácteos, cárnicos y horneados, principalmente. |
| 2-Butanona |  | Solubilidad: miscible en alcohol, éter, 1mL/4 mL de agua | Aroma: suave parecido a chabacano Sabor: ligeramente a frutas verdes | Se ha encontrado como impureza de productos destilados de madera, en el aceite de té negro, café. Se usa como aditivo en quesos, bebidas alcohólicas y no alcohólicas. |
| Ácido láctico |  | Solubilidad: completamente soluble en agua y etanol | Aroma y sabor: ligeramente agrio | Presente naturalmente en vino y leche agria. Se usa como aditivo en quesos, productos cárnicos, bebidas alcohólicas y no alcohólicas. |
| 2,3-Pentanodiona |  | Solubilidad: miscible en alcohol, propilenglicol, insoluble en agua | Aroma: tiene un nota ligera similar a quinona Sabor: penetrante a mantequilla | Se usa como aditivo en cereales para el desayuno, productos cárnicos, caramelos duros. |

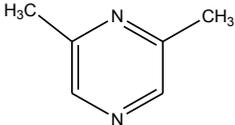
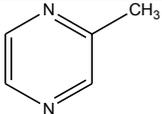
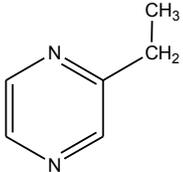
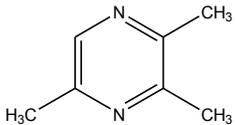
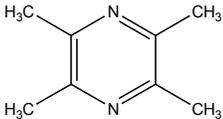
| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|---|---|--|--|---|
| 2-Hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona |  | Solubilidad: miscible en alcohol y propilenglicol, soluble 1g/72 ml de agua | Aroma: a nuez y maple Sabor: tiene un sabor dulce similar a regaliz | Se usa principalmente como aditivo en productos cárnicos, horneados y en bebidas. |
| 3,5-Dimetil-1,2-ciclopentadiona forma enólica |  | Solubilidad: insoluble en agua | Apariencia: polvo de color amarillento a marrón | Constituyente volátil en el aroma a café y cerdo cocinado. Se usa como aditivo en productos horneados y derivados de vegetales. |
| 3,4-Dimetil-1,2-ciclopentanodiona forma enólica |  | Solubilidad: insoluble en agua | Apariencia: polvo amarillo pálido Sabor: dulce, a maple y caramelo | Constituyente natural del café. Se usa como aditivo en vegetales reconstituidos, productos de nuez, horneados y en bebidas. |
| 5-Metilfurfural |  | Solubilidad: ligeramente soluble en agua, soluble en aceite y miscible en etanol | Color: marrón oscuro Aroma: dulce picante con una ligera nota a caramelo Sabor: dulce, a caramelo, similar al maple | Se ha encontrado de forma natural en muchos productos, en cerezas, manzanas, jugo de naranja, guayabas, uvas, espárragos, licores de malta. Se usa como aditivo en productos cárnicos, <i>gravies</i> y bebidas no alcohólicas. |
| 2-Acetilfurano |  | Solubilidad: insoluble en agua, soluble en alcohol, éter y propilenglicol | Color: amarillo claro Aroma: balsámico, dulce | S/I |

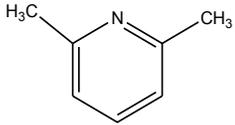
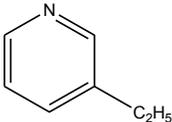
| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|---|---|---|---|--|
| 3-Acetil-2,5-dimetilfurano |  | Solubilidad: soluble en alcohol, propilenglicol, ligeramente soluble en agua | Apariencia: líquido amarillo Sabor: dulce, ligeramente rostizado, similar a la nuez | Se usa como aditivo en productos horneados. |
| α -Angélica lactona |  | Solubilidad: Ligeramente soluble en agua, soluble en alcohol, éter y en disulfuro de carbono | Aroma: dulce, herbáceo, reminiscente a tabaco | S/I |
| 2-Acetil-5-metilfurano |  | Solubilidad: en agua, soluble en aceite de maíz | Color: amarillo claro Aroma: fuerte a nuez | S/I |
| Aldehído pirúvico o piruvaldehído |  | Solubilidad: Soluble en alcohol, éter, benceno y alcohol | Apariencia: líquido incoloro Aroma: agradable sabor agrio con una suave nota a quemado. | Se encuentra naturalmente en cebolla, crema, leche, quesos, cocoa y vino. Se usa como aditivo en lácteos, derivados cárnicos y productos horneados. |
| 3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopent-2-en-1-ona |  | Solubilidad: soluble en etanol, glicerol, alcohol bencílico y agua | Sabor: se emplea para dar el sabor a caramelo o impartir notas a coco en alimentos. También es potenciador de sabor. | Se usa como aditivo en bebidas alcohólicas y no alcohólicas, caramelos suaves y gelatinas. |

| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|--|--|---|--|---|
| 4,5-Dimetil-3-hidroxi-2,5-dihidrofuran-2-ona |  | Solubilidad: soluble en agua | Color: amarillo claro | Presente en caldo de carne, cerveza, café, té. Se usa como aditivo en alimentos horneados, grasas, <i>gravies</i> , productos cárnicos, sopas. |
| 2,5-Dimetil-4-metoxi-3(2H)-furanona |  | Solubilidad: soluble en agua, grasa y la mayoría de los solventes orgánicos | Aroma: tiene un olor a azúcar quemado | De forma natural se encuentra en mango, piña, frambuesa, fresa y moras. Se usa como aditivo en bebidas alcohólicas y no alcohólicas, productos horneados, derivados lácteos y en dulces. |
| 3-Etil-2-hidroxi-4-metilciclopent-2-en-1-ona |  | Solubilidad: es soluble en grasas, ligeramente insoluble en agua, soluble en etanol | S/I | Se ha informado su presencia natural en café. Se usa como aditivo en productos horneados, gelatinas y postres, bebidas no alcohólicas y productos lácteos. |
| 5-Etil-2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona |  | Solubilidad: ligeramente soluble en agua, soluble en etanol, grasa y propilenglicol | S/I | Se ha informado su presencia natural en café. Se usa como aditivo en productos horneados, gelatinas y postres, bebidas no alcohólicas y productos lácteos. |
| 2-Etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona |  | Solubilidad: soluble en agua, insoluble en grasas | Aroma: dulce, afrutado, a caramelo | De forma natural se ha encontrado en salsa de soya, queso suizo y melón. Se usa como aditivo en productos horneados, lácteos y cárnicos, en bebidas no alcohólicas y en caramelos duros. |

| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|---|--|---|--|--|
| 5-Etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona |  | Solubilidad: soluble en agua | Color: amarillo Aroma: dulce a caramelo y maple, detectable a 7.5 ppb Sabor: característico a 50 ppm, dulce, afrutado con nota de maple | <p>Se ha reportado su presencia natural en café. Se usa como aditivo en productos horneados y cárnicos, en bebidas alcohólicas y no alcohólicas, en caramelos suaves.</p> |
| 4-Hidroxi-2,5-dimetilfuran-3(2H)-ona (furaneol) |  | Solubilidad: 1g/mL de alcohol al 95% | Color: amarillo pálido Aroma: Tiene un aroma dulce, afrutado, a fresa, azúcar caliente, caramelo afrutado o a "piña quemada" | <p>De forma natural se ha encontrado en guayaba, uvas, piñas, fresas. Se usa como aditivo en productos horneados, en bebidas alcohólicas y no alcohólicas, caramelos suaves, mermeladas.</p> |
| 4-Hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona |  | Solubilidad: soluble en agua; ligeramente soluble en grasas | S/I | S/I |
| 4-Acetoxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona |  | S/I | Apariencia: líquido amarillento Aroma: característico a caramelo | <p>Se ha encontrado en fresas. Se usa como aditivo en saborizantes comerciales de carne, en sopas y botanas.</p> |

| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| Acetilpirazina |  | S/I | Sabor: similar a nuez con un matiz a palomita de maíz | Se ha encontrado en guayaba, pan, en carne de res rostizada. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, productos horneados y bebidas. |
| 2-Acetil-3,(5 ó 6)-dimetilpirazina |  | S/I | Aroma: avellana rostizada y caramelo | Se ha informado su presencia natural en café. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, productos horneados, <i>gravies</i> y sopas. |
| 2-Acetil-3-etilpirazina |  | S/I | Sabor: a nuez y carne | Se ha encontrado naturalmente en cocoa y en hígado de cerdo. Se usa como aditivo en productos cárnicos y horneados, <i>gravies</i> y botanas. |
| 2,3-Dimetilpirazina |  | Solubilidad: soluble en agua, etanol y éter | Aroma: similar a cocoa y nuez | Se ha encontrado naturalmente en productos horneados, productos de cocoa, café, ron y wiskhey. Se usa como aditivo en productos cárnicos y horneados, <i>gravies</i> y caramelos suaves. |
| 2,5-Dimetilpirazina |  | Solubilidad: soluble en agua, etanol y éter | Apariencia: líquido incoloro Aroma: a nueces rostizadas y chocolate | Se ha encontrado en productos horneados, derivados de cocoa, café, ron y wiskhey. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, lácteos y productos horneados, <i>gravies</i> y bebidas. |

| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|---------------------|--|---|--|--|
| 2,6-Dimetilpirazina |  | Solubilidad: soluble en agua, etanol y éter | Apariencia: líquido incoloro Aroma: a nueces rostizadas y chocolate, similar a papas fritas | En productos horneados; derivados de cocoa, tortillas de maíz, quesos. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, lácteos y productos horneados, <i>gravies</i> y bebidas. |
| 2-Metilpirazina |  | Solubilidad: miscible en agua, alcohol y acetona | Apariencia: líquido de incoloro a amarillo pálido | Se usa como aditivo en derivados cárnicos, lácteos y productos horneados, cereales para el desayuno. |
| 2-Etilpirazina |  | S/I | Aroma: a mantequilla de cacahuete y nuez | Se ha encontrado en cocoa, café, carne, cacahuates, tortillas de maíz. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, lácteos y en productos horneados, cereales para el desayuno. |
| Trimetilpirazina |  | Solubilidad: soluble en agua y solventes orgánicos | Aroma: a papa horneada y cacahuete rostizado Sabor: a nuez y papa | Se ha encontrado en cocoa, café, carne, productos de papa, ron. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, productos horneados y bebidas. |
| Tetrametilpirazina |  | S/I | S/I | Se ha encontrado en papas a la francesa, pan, queso suizo, carne de res frita. Se usa como aditivo en derivados cárnicos, productos horneados y bebidas |

| Nombre | Estructura | Propiedades Físicas | Propiedades Sensoriales | Presencia en alimentos |
|---------------------|--|--|---|---|
| 2,6-Dimetilpiridina |  | Solubilidad: soluble en agua, ligeramente soluble en grasas. | Apariencia: líquido incoloro Aroma: a nueces doradas, chocolate y similar a papas fritas Sabor: similar a nuez y café. | Se ha encontrado en pan, quesos, carnes como pollo y res. Se usa como aditivo en café instantáneo, productos cárnicos y horneados. |
| 3-Etilpiridina |  | Solubilidad: ligeramente soluble en agua, alcohol y éter | Aroma y sabor: similar a tabaco | Se ha encontrado en café, cerveza, wiskhey, pollo rostizado, camarones. Se usa como aditivo en productos cárnicos y en bebidas no alcohólicas. |

S/I: Sin información.

Fuente: (BURDOCK, 2002)