

# TRABAJOS ORIGINALES

## Substancias antioxidantes y su aplicación para preservar alimentos

HERMANN SCHMIDT HEBBEL

Catedrático de Bromatología y Toxicología de la Facultad de Química y Farmacia  
de la Universidad de Chile \*

Es un hecho conocido que la población del mundo está aumentando a mayor velocidad que los suministros de sus alimentos que representan, en gran parte, substancias perecibles es decir, de existencia limitada. De aquí la enorme *importancia económica y social* que representan todas aquellas medidas destinadas a prevenir su alteración o prolongar su período de conservación o almacenamiento. Es aquí donde interviene el técnico con la proposición de medidas adecuadas para proteger los alimentos contra influencias nocivas de carácter físico, químico o microbiológico.

En esta ocasión nos preocuparemos del caso particular de los aceites, grasas y otras substancias liposolubles que teniendo aplicación, ya sea como alimentos o medicamentos, sufren aquel fenómeno tan peculiar de esta clase de substancias que conocemos con el nombre de rancidez.

En efecto, reviste gran importancia el estudio de la debida conservación de los lípidos en el sentido de retardar el *enranciamiento*, que no sólo determina profundas modificaciones organolépticas, como olor y sabor desagradables o repugnantes (acre, añejo, amargo, picante, jabonoso, aceitoso, a quemado, a moho, a sebo, a pescado) y alteraciones en la estructura de la masa, sino también trastornos gastro-intestinales. Según Alcott y Mattil (1), la gran variedad de términos descriptivos para los caracteres de la rancidez ya pone en evidencia la complejidad del proceso.

\* Parte de este trabajo fué presentado en forma de una conferencia ante el IV Congreso Farmacéutico y Bioquímico Argentino, Buenos Aires, 7-12 octubre 1956.

A la vez, los peróxidos resultantes destruyen las vitaminas liposolubles A, D y E, y parte de los ácidos grasos esenciales y paralizan la biosíntesis de vitamina K.

Ya nuestros antiguos farmacéuticos de aquellos tiempos en que la manteca de cerdo era casi el único excipiente usado para la preparación de pomadas, idearon la manera de prolongar su conservación, benzoinándola.

Sin embargo, el mecanismo que determina la rancidez representa un fenómeno complejo.

Desde el punto de vista de los causantes de esta alteración, se pueden distinguir tres clases de enranciamiento, o sea:

1. *Rancidez hidrolítica*.—Lleva este nombre por ser su punto de partida una *hidrólisis* de los glicéridos. Se observa, por lo tanto, en las grasas hidratadas como la mantequilla y margarina y se debe a la acción de *microorganismos vivos*, como: *bacterias* (*B. prodigiosus*, *B. fluorescens*, *B. liquefaciens*); *hongos* (*Oidium*, *Penecillium*, *Mucor*); *levaduras* (*Torulas*) y los poderosos sistemas enzimáticos que éstos producen. Iniciado el desdoblamiento por lipasas en ácidos grasos y glicerina, éstos se oxidan por lipo-oxidasas a cuerpos de función aldehídica y cetónica.

2. *Rancidez oxidativa*.—Se trata principalmente de una oxidación de ácidos grasos no saturados, como el oleico, linólico y linoleico. Por eso se enrancian más rápidamente cuanto mayor es el contenido en ácidos grasos no saturados, aunque es aún más importante la presencia de sustancias y factores pro-oxidantes (calor, luz, metales) o antioxidantes (1).

Existen varias teorías para explicar la reacción de oxidación del ácido oleico. *Tschirch y Barber* (2) suponen que el ácido oleico, tomando una molécula de oxígeno en su doble enlace, forma 1) un *peróxido oleico*, el que reacciona con el agua produciendo agua oxigenada y ozono y quedando 2) el *ácido oxi-oleico*, con un sólo O. El ozono producido reacciona entonces con más ácido oleico, formando 3) un *ozónido*. Esta es inestable y por acción del agua rompe su cadena en el lugar en que estaba primitivamente el doble enlace y se forma 4) *aldehidos* (azelaínico y pelargónico), *nonilcetona* y *ácido azelaínico*. Estos aldehidos y cetonas habían sido encontrados en las grasas rancias como también el agua oxigenada, atribuyéndose a esta última la decoloración de las grasas ran-

cias. La formación simultánea de *O activo* y *ozono* provoca la descomposición de aquellos glicéridos que resistieron a la oxidación por el O molecular, de manera que el proceso adquiere el carácter de *autocatalítico*. Por esta razón, la adición de grasa rancia a material fresco acelera la oxidación de éste, de manera que no es posible aumentar la estabilidad de una grasa ya oxidada por dilución con grasa fresca.

Por otra parte, la descomposición de los peróxidos también conduce a *polimerizaciones oxidativas* por combinaciones intermoleculares (pinturas).

*Powick* dió otra teoría sobre este tipo de rancidez después que se comprobó la existencia en las grasas rancias del aldehído - epihidrina o *epihidrina*, siendo este cuerpo el causante de la reacción de *Kreis*. 1) El peróxido oleico, por acción del *O activo* y con separación de dos moléculas de agua, se transforma en 2) *ácido oxi-linolénico* que con más O forma un 3) *doble peróxido*. Como éste es inestable, forma por desdoblamiento 4) *aldehído heptílico*, aldehído del ácido pimélico y *óxido de butenedial*. Este último, por *nueva oxidación* o por separación de CO, genera el epihidrina.

3. *Rancidez cetónica*.—Se debe a la oxidación de ácidos grasos *saturados* de bajo peso molecular por acción de *hongos* y *bacterios* con formación de *beta-ceto-ácido* que se transforma por desprendimiento de CO<sub>2</sub> en una metilcetona de olor y sabor aromático, a frutas. En cambio, el olor y sabor a sebo ("tallowiness") se produce por la combinación de un peróxido con un doble enlace en forma de un anillo de dioxano (3).

Durante mucho tiempo se consideró que, según las ideas expuestas, la formación de peróxidos al nivel de los dobles enlaces era el *punto de partida* del proceso. Pero investigaciones posteriores han demostrado que el punto de ataque del oxígeno puede variar (4, 5). Así, en el "*mecanismo de los radicales libres*", según el esquema de *Farmer* (6), un grupo alfa-metilénico, activado por ser adyacente de un doble enlace, es el sitio de separación de un átomo de hidrógeno y el inmediato punto de partida de reacciones en cadena (7, 8). En efecto, la nueva activación que experimenta el grupo alfa-metilénico después de liberar un átomo de H le permite fijar una molécula de O, y el *radical libre* así formado, siendo in-

estable, se combina a un átomo de hidrógeno movible de otro grupo metilénico. De esta combinación resulta un *hidroperóxido* y un grupo metilénico no saturado, activo y, por lo tanto, susceptible de fijar a su vez una nueva molécula de oxígeno, asegurando así la continuación de las reacciones en cadena.

El *agente activo* que inicia el proceso de la rancidez es, en realidad, la *luz*, y la substancia con la cual reacciona el lípido es el *oxígeno* del aire (3). Basta una sola quanta de luz para activar el enlace doble y dejarlo así en condiciones de fijar una molécula de oxígeno. Por esta razón se protegen los lípidos, conservándolos en envase de metal o mejor aún de vidrio oscuro, o bien envolviéndolos en papeles especialmente tratados con *aminas policíclicas*, capaces de retener la porción ultravioleta de la luz.

Experiencias hechas en la cátedra (10) han tenido por objeto estudiar la influencia de la luz y de diversos gases sobre el fenómeno de la rancidez. Para este objeto se expusieron dos de los lípidos más usados en la alimentación, la manteca de leche y el aceite de olivas dentro de ampolletas a la acción de diversos *gases*, y también al *vacío*. Simultáneamente, algunas ampolletas fueron expuestas a la luz y otras a la oscuridad, comprobándose la acción catalizadora de la luz, la cual es mucho mayor en su porción ultravioleta. Se determinó el índice de peróxidos antes de efectuar estas experiencias y cuatro meses después. Entre los gases empleados, el anhídrido sulfuroso resultó el más efectivo en retardar el enranciamiento, pero ambos lípidos adquirieron olor y sabor picantes; en cambio, el vacío dió excelentes resultados, lo que comprueba una vez más la influencia del oxígeno del aire en la rancidez, ya que, además, el índice de peróxido más alto correspondió a las ampolletas con oxígeno. De los demás gases ensayados, el *anhídrido carbónico* tuvo una acción protectora mucho mayor que el nitrógeno, sin alterar ambos gases los caracteres orgánolépticos de los lípidos.

Así como es inconveniente la *regeneración* de un alimento que ya ha estado en condiciones no apropiadas para el consumo, es, en cambio, de sumo interés el estudio de técnicas que pueden impedir en forma preventiva la alteración de un alimento, como se consigue hoy día mediante el empleo de los llamados *antioxidantes* o *antioxígenos*.

Mientras que en los glúcidos y prótidos, sus alteraciones se deben a *procesos biológicos* provocados por microorganismos, ya hemos visto que la rancidez se debe en gran parte a procesos netamente químicos. Por esta razón no se pueden proteger los lípidos mediante los agentes corrientes de conservación capaces de destruir micro-organismos y fermentos. En cambio, para que un *antioxidante* merezca el nombre de tal debe reunir las siguientes características:

1) ser liposoluble, 2) carecer de acción tóxica como la presentan la dicianidamida y la tiourea, 3) no modificar los caracteres organolépticos de los productos sometidos a su acción, 4) actuar en muy pequeñas cantidades, generalmente entre 0,01 y 0,1%, y 5) conservar su acción protectora el mayor tiempo posible y aun al calor intenso ("carry through").

Según su manera de actuar pueden distinguirse los siguientes tipos de antioxidantes:

a) *Catalizadores negativos* que actúan ya sea desactivando las moléculas activadas por la luz o bien destruyendo los peróxidos formados. Es un hecho conocido que un lípido no se enrancia mientras permanece encerrado en las células del tejido adiposo animal o de las semillas vegetales. En cambio, el lípido es susceptible a contraer rancidez una vez extraído y filtrado, pues la extracción y en mayor grado la refinación destruyen los protectores naturales llamados antiguamente Inhibitales. Se llaman así ciertos componentes del residuo insaponificable de los aceites y grasas naturales que actúan prolongando aquel *período de inducción* que precede a la rancidez manifiesta, durante el cual se absorbe sólo poco O<sub>2</sub>, de manera que los leves cambios organolépticos pasan desapercibidos. A ellos pertenecen los *fosfatidos* como lecitina y cefalina, el gossypol, extraído por éter de la raíz del algodónero, y los *tocoferoles*. Como estos últimos son extraídos de la *hidroquinona*, antioxidante muy eficaz, también los aceites hidrogenados contienen inhibitales, por transformarse ciertos derivados quinónicos de su insaponificable en hidroquinónicos.

La harina de *avena* debe su acción antioxidante a su contenido en *fosfatidos* y en una *catalasa* que destruye los peróxidos y el agua oxigenada.

*Extractos* obtenidos ya sea por acción de solventes o por destilación molecular de diversos aceites contienen también inhibitales naturales.

b) La mayoría de los antioxidantes son sustancias que *consumen* oxígeno, atrayéndolo con mayor energía que el lípido, como verdaderos *aceptores de oxígeno*. La acción de los antioxidantes se explicaría entonces por la oxidación de sustancias muy fácilmente oxidables, como lo son los polifenoles y las aminas cíclicas secundarias. (Los fenoles se oxidan a fenoxilos y quinonas.) Con esto se establece una especie de competencia entre la oxidación del lípido y del antioxidante y la *cadena de la reacción se rompe* a expensas de la oxidación del inhibidor, el cual, como buen aceptador de radicales libres, es más fácilmente oxidable que la molécula de los ácidos grasos que entonces no absorbe oxígeno.

Puede citarse aquí la *resina de Guayaco* (de carácter fenólico), que se puede agregar directamente en polvo o solución alcohólica filtrada, evaporando después el disolvente (11). Gran ventaja presenta su uso para impregnar papeles o cartones destinados a envasar lípidos, cuyo superficie queda así en contacto directo con el antioxidante.

Acción semejante tiene la *resina de Jarilla*. Se obtuvo en la cátedra por extracción alcohólica del arbusto chileno, *Larrea nítida*, una *Zigofilácea* (igual que el Guayaco). Hemos podido comprobar su poder antioxidante sobre los aceites de oliva y yuyo y la manteca de cerdo (10). El estudio analítico de esta resina demostró la presencia de un 10% de: *ácido nordihidro-guayarético o N.D.G.A. o 2,3 dimetil 1,4 bis 4 (1,2 dihidroxibenceno) butano* (12) extraído con anterioridad de la resina de otra *Larrea*, la *divaricata* o *arbusto de la creosota*, llamado así por el olor del humo formado en la combustión de la capa de resina que cubre sus hojas y tallos.

El N.D.G.A. se disuelve en grasas sólo a 125-150°C., por lo cual suele incorporarse en solución alcohólica y evaporando luego el alcohol. Actúa ya en concentraciones de 0,002 a 0,005% y no aumenta su acción a más del 0,5%.

I. *Fenoles*.—Deben tener los grupos fenólicos libres y en posición orto o para (no meta). Como el N.D.G.A., muchos antioxidantes son orto-difenoles (pirocatequina) o para-difenoles (hidroquinona) (13), polifenoles, naftoles o bien sustancias con una configuración electrónica similar. Con los fenoles presentan cierto parentesco químico los derivados *cro-mánicos*, a los que pertenecen los tocoferoles y los *flavónicos* como la quercetina y la rutina, y efectivamente tienen también

acción antioxidante; la última suele aplicarse en la manteca y la mantequilla.

En la actualidad se usan también varias otras sustancias orgánicas como antioxidantes, siendo las más importantes las siguientes: 1) ésteres del ácido p-hidroxibenzoico (nipas); 2) ácido vainillínico o 3 metoxi-4 hidroxibenzoico y sus ésteres; 3) ésteres del ácido gálico o 3, 4, 5 trihidroxibenzoico (en harina de pescado y leche desecada: 10 a 50 mg. %); 4) butil-hidroxi-anisol, éter metil-fenílico (BHA), y 5) butil-hidroxitoluel (BHT).

Los galatos "altos" (de octilo y dodecilo) son más solubles en lípidos y protegen más en cantidades de 5-10 mg. %. En el B.H.A. el hidroxilo fenólico debe encontrarse en la posición 4, o sea "para" con el metoxilo, pues si está en posición 3 o adyacente al metoxilo, es ineficaz.

II. *Aminas cíclicas secundarias*.—Se usan, sobre todo, como antipolimerizantes en caucho, gasolina y plásticos: naftilamina, difenilamina.

En cambio, hay otros antioxidantes que sólo tienen el *carácter de sinergia* o colaboración con los compuestos fenólicos presentes en las grasas, potenciando su acción; de modo que por sí solos no tendrían tal acción antioxidante. El papel del sinergista consiste entonces en regenerar el antioxidante oxidado, integrando un sistema redox y catalizando su paso a su estado reducido original.

Los ácidos di- y polibásicos como el ácido cítrico, fosfórico y ascórbico actúan como excelentes sinergistas, siendo la acción del primero ligeramente más duradera y formando un "sistema antioxidante".

c) Mucho menos importancia práctica tienen los antioxidantes que actúan como *aceptores de hidrógeno*, al existir en el lípido indicios de un *donador de H* como pro-oxidante, por ejemplo en forma de clorofila, carotinoides, de hemoglobina o citocromo c, cuyo hidrógeno activo es retenido por el aceptor y puede captar el oxígeno. A este tipo pertenecen las quinonas y entre ellas la vitamina K y algunos nitroderivados.

d) Existen también algunos antioxidantes que son *alcoholes* polivalentes como la sorbita y *ácidos* polivalentes como el succínico, malónico, maleico, cítrico y gluco-urónico, que eliminan la acción pro-oxidante ejercida por indicios de me-

tales como Cu, Fe, Co, Zn, Mn, Vd, al combinarse con los iones en forma de complejos del tipo de los quelatos, especialmente a través de grupos hidroxílicos. También los grupos sulfhidrúlicos como se presentan en la cisteína, ésteres del ácido tiodipropiónico, tiourea y tiouracilo, les imprimen cierto carácter antioxidante, aunque de estas sustancias las dos últimas tienen una acción fisiológica perjudicial.

Los *antioxidantes biológicos* que previenen las oxidaciones no deseadas y permiten las útiles actuarían casi todos por anulación de pro-oxidantes, como inactivadores enzimáticos. De ello se deduce también el empleo de antioxidantes contra enfermedades como la tuberculosis, lepra e hipertiroidismo (19).

#### COMO SE PUEDE DETERMINAR EL PODER ANTI- OXIDANTE DE UNA SUBSTANCIA

Para este objeto se puede recurrir al índice de peróxidos que determinan por yodometría los peróxidos formados, existiendo diversas técnicas para practicarlo. Según Greenbank y Holm (14, 15), alrededor de 1 g. de lípido, pesado en vidrio de reloj, se disuelve en 20 cc. de mezcla de ácido acético glacial y cloroformo (2+1); se agrega 1 cc. de solución saturada y reciente de KI y se agita durante 3 minutos exactos. Después de diluir con 50 cc. de agua, se titula el yodo liberado con tiosulfato N/500, en presencia de almidón, agregado al final. Cada cc. de tiosulfato N/500 por gramo de líquido corresponde a 1 milimol de oxígeno peroxidico por kg. de grasa. Un índice de peróxidos de 3 puede considerarse como límite del período de inducción (hasta 5 en grasas animales). También suele determinarse este índice antes y después de mantener el lípido a 50-60°C. durante 48 horas en placa de Petri, ya que la velocidad de oxidación aumenta con la temperatura (2,5 veces por cada 10°C.) y con la relación: superficie es a volumen, llegando a su máximo en el caso de capas monomoleculares. (Cuanto mayor es la extensión, mayor es la rapidez de oxidación: en galletas, sopas deshidratadas, leche en polvo y papas secas en virutas.)

Para investigar si una sustancia es antioxidante, se calcula el *factor protector* que resulta de dividir los cc. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , N/500 gastados en 1 g. de lípido *no* tratado, por los

cc. gastados en 1 g. de lípido, adicionado de, por ej., 0,1% de la sustancia cuya acción antioxidante se examina. Si resulta superior a 1, la sustancia es antioxidante; si es inferior, es pro-oxidante, y si es igual a 1, es indiferente. Para determinar la duración del *período de inducción*, y con ello la estabilidad de un lípido, se han propuesto fuera del índice de peróxidos también otras técnicas analíticas destinadas a evidenciar la absorción de oxígeno.

En efecto, el índice de peróxidos, como su nombre lo indica, sólo permite apreciar los compuestos peroxidados lábiles que se forman en las *fases iniciales* de la rancidez, motivo por el cual sus valores suelen disminuir bruscamente si la rancidez ya se encuentra muy avanzada. Entre las numerosísimas técnicas de laboratorio que se han ideado para reconocer la rancidez, fuera del índice de peróxidos, nos han dado buenos resultados especialmente el *Método del Oxígeno - Activo según Swift y el Índice de Oxidabilidad según Issoglio*.

El primero se basa en medir el *tiempo* de viraje que necesita un indicador de pH, el verde de bromocresol (del color azul al amarillo) al hacerle llegar, por arrastre con una corriente de aire y a 100°C., los ácidos grasos volátiles que se forman por hidrólisis de los peróxidos de la grasa rancia (15, 16, 20). Cuanto más horas demora en virar el indicador, mayor será entonces la resistencia del lípido a la oxidación y a la rancidez; también se puede medir el aumento de los peróxidos por unidad de tiempo. En cambio, el índice de Issoglio (17) se basa en medir por permanganometría los aldehídos y cetonas separados del lípido rancio por una corriente de vapor de agua.

## APLICACION DE LOS ANTIOXIDANTES EN ALIMENTOS Y MEDICAMENTOS

Las numerosas experiencias realizadas en la cátedra (10, 12, 13, 16) han demostrado que la acción de los diferentes antioxidantes es específica para cada una de las materias grasas que se desea proteger.

Así, se realizó un estudio sistemático de muchas sustancias, con determinación de su factor protector, después de dejar el lípido adicionado de 0,1% del antioxidante durante

unos 10 días a 42°C. o durante un tiempo de 10 hasta 40 días a la temperatura ambiente.

Como conclusión de estos trabajos se llegó a establecer una serie de los mejores anti-oxidantes que, sin modificar los caracteres órganolépticos, llegan a proteger los principales lípidos comestibles y que reproducimos en la tabla adjunta.

#### *Antioxidantes recomendables:*

1.—Para los *aceites de oliva y de maravilla o girasol: Inhibidores naturales*: tocoferol, aceite de coco hidrogenado, lecitina y resinas de Guayaco y de Jarilla; *Antioxidantes sintéticos*, fuera de tanino y piramidón:

a) *galato de propilo*, 10 mg. % más 5 mg. % de ácidos cítrico y fosfórico (sinergistas);

b) 20 mg. % de *butilhidroxi-anisol* con 10 mg. % de *galato de propilo* y 5 mg. % de ácido cítrico o fosfórico;

c) 20 mg. de *Nipagina* (éster metílico del ácido p-oxibenzoico) más 5 mg. % de ácidos cítrico o fosfórico;

d) 10 mg. % N.D.G.A. más 20 mg. % de *Butilhidroxi-anisol* más 5 mg. % de ácido fosfórico o cítrico (15).

#### 2.—*Manteca o grasa de cerdo:*

Fuera de resinas de Guayaco y Jarilla, almizcle, tanino, hidroquinona, difenilamina; específicamente la asociación de 50 mg. % de N.D.G.A. con 5 mg. % de ácido cítrico (sinergista) y en menor grado el *galato de propilo* 10 mg. % con 5 mg. % de ácido fosfórico (16).

#### 3.—*Grasa comestible de vacuno:*

20 mg. % de *butilhidroxi-anisol* con 5 mg. % de ácidos cítrico o fosfórico; la acción aún es aumentada por adición de 10 mg. % de N.D.G.A. (15, 16).

#### 4.—*Mantequilla y margarina:*

La asociación de *Butilhidroxi-anisol* con *galato de propilo* o de N.D.G.A. con B.H.A. en proporciones anteriormente indicadas, fuera de las resinas de Guayaco y Jarilla, el almizcle y el tanino. La tiourea, como antioxidante hidrosoluble, protege estas emulsiones sólo en forma pasajera, fuera de no

considerarse su aplicación en la práctica por su posible acción fisiológica perjudicial (15).

5.—*Pimentón* (fruto del *Capsicum annum*, var, dulce): 0,2% de tiosulfato de sodio o 0,2% de hidroquinona o 0,1% de N.D.G.A. con 5 mg. % de ácidos fosfórico o cítrico (16, 18).

Entre los numerosos casos de sinergismo puede citarse también la asociación de 30 mg. % de *ácido ascórbico* con 50 mg. % de *pirofosfato de sodio* para la conservación de leche en polvo y huevo desecado; la metionina refuerza la acción antioxidante de la hidroquinona y de N.D.G.A. En general, bastarían 10 a 20 mg. % de galatos BHA y BHT para lípidos y leche en polvo y 40 mg. % para productos de panadería.

En lo que se refiere a las aplicaciones farmacéuticas, el butil-hidroxi-anisol (o sutane) ha resultado eficaz en la conservación de *esencias, ceras y vitamina A*; y mezclas diversas como el Tenox II (a base de butil-hidroxi-anisol 20 g., galato de propilo 6 g., ácido cítrico 4 g. y propilenglicol 70 g.) son muy recomendables para la conservación de grasas que, como la manteca de cacao, la manteca de cerdo y la lanolina, se utilizan como excipientes para *pomadas y supositorios*.

Para la conservación de los aceites de hígado de peces se utilizan 50 mg. % de N.D.G.A. y también los tocoferoles, asociados a la lecitina y al palmitato de isoascorbilo, derivado liposoluble de la vitamina C ó 30 mg. % de galato de octilo.

En ciertos preparados farmacéuticos, como las *emulsiones*, se aplican a veces antioxidantes solubles, como glicerina, monoglicéridos, sorbitol, manitol y otros alcoholes y la lecitina, quien es a su vez un poderoso emulsionante. También los galatos pueden orientarse a las dos fases en la superficie interfacial de una emulsión.

En *perfumería* tienen aplicación ciertas substancias que a la vez son antioxidantes y fijadores, como, por ejemplo: anisol, bencil-benzoato, citronellol, cumarina. También se aplican antioxidantes para retardar la oxidación de jabones, entre los cuales se encuentran sales tan simples como benzoato, citrato, silicato y tiosulfato de sodio.

Para finalizar esta vista panorámica que hemos tratado de suministrar sobre el fenómeno de la rancidez y la manera de combatirlo, podemos manifestar que la Reglamentación Chilena, a semejanza de algunas extranjeras, como la norteamer-

ricana, ha aceptado específicamente el empleo de algunos antioxidantes, como N.D.G.A., B.H.A., B.H.T. y galato de propilo, en la fabricación de margarina, y así se extenderá su uso también a otros alimentos grasos en los casos en que su debida protección así lo exige y siempre que tal adición se efectúe bajo control directo de las respectivas autoridades sanitarias.

Si bien de ninguna manera somos partidarios de la adición de toda clase de sustancias extrañas a nuestros alimentos, estimamos que la aplicación de un número restringido de antioxidantes, siempre que cumplan con las exigencias anteriormente señaladas, representa un manifiesto progreso técnico, ya que le permite al hombre conservar debidamente un grupo importante de sus alimentos y medicamentos.

### RESUMEN

Se discuten los mecanismos de la rancidez, las posibles reacciones química oxidativas, los métodos para inhibirlos, la valoración de los antioxidantes y su aplicación en alimentos y medicamentos.

### SUMMARY

The possible mechanism of rancidic decomposition of fats, the oxidative reactions involved, the methods used for their inhibition, methods for the determination of antioxidants, and the use of the latter for the preservation of foods and medicines, are discussed.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Diskussion vorgelegt über den Mechanismus der ranzigen Veränderungen in Fetten, die dabei auftretenden Oxidationsreaktionen, die Methoden, diese zu hemmen, Oxidationshemmer und ihre analytische Bewertung sowie ihre Anwendung zur Konservierung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) H. S. Olcott and H. A. Mattill. — Constituents of fats and oils affecting the development of rancidity. *Chemical Review* 29, 2 (1941).
- (2) Dellepiane. — Actas e Trabalhos Terceiro Congreso Sudamericano de Chimica. Río de Janeiro e Sao Paulo VI, 253 (1937).
- (3) H. Manneck. — Antioxydantien. Fachliteratur Ermittlungs-u. Berichtsdienst für Industrie u. Forschung, Garmisch - Partenkirchen (1950).
- (4) M. Bergel. — Autoxidación de lípidos y Quimioterapia de la Tuberculosis. Rosario, Argentina, *Revista Médica*, N° 1.954 y 55.
- (5) M. Bergel. — Patogénesis de la lepra. Buenos Aires, *Semana Médica*, tomo 109, Nos. 6 y 8 (1956).
- (6) Roy W. Rimenschneider. — Oxidative Rancidity and the use of Antioxidants. *Transactions American Assoc. of Cereal Chemists* V, 1 (1947).
- (7) H. A. Mattill. — Antioxidants. *Transactions of the First Conference Biological Antioxidants*, oct. 1946.
- (8) H. S. Taylor. — Physico-Chemical Aspects of Antioxidants. *Transactions of the First Conference Biological Antioxidants*, oct. 1946.
- (9) Nipa Laboratories, Research Dep. La rancidité des Corps Gras.
- (10) M. Rismondo P. — Substancias de acción antioxidante aplicadas a las grasas. Santiago, Tesis Cátedra de Bromatología (1946).
- (11) W. O. Lundberg. — A survey of present knowledge, researchs and practices in the U. S. concerning the stabilization of fats. The Hormel Institute of the University of Minnesota, Publication N° 20 (1947).
- (12) E. Apud L. — Extraction y valoración del N.D.G.A. en la Larrea nítida. Santiago, Tesis de Quím. Farmacéuticos Univ. de Chile, tomo II, pág. 17 (1950).
- (13) G. Ravera M. — Acción de substancias antioxidantes en el enranciamiento graso. Santiago, Tesis Cátedra Bromatología (1944).
- (14) R. Casares López. — Química de los Alimentos. Madrid, S.A.E.T.A. 153-165 (1942).
- (15) A. Yelpi P. — Substancias antioxidantes aplicadas a las grasas. Santiago, Tesis de Químicos Farmacéuticos, Univ. de Chile, tomo V, pág. 247 (1953).
- (16) S. Mendoza G. — Estudio de métodos para detectar rancidez. Acción antioxidante del ácido nor-dihidro-guayarético y del galato de propilo. Santiago, Tesis de Quím. Farmacéuticos, Univ. de Chile, tomo III, pág. 23 (1951).
- (17) E. Cruz C. — Rancidez de las grasas y su determinación. Santiago, Tesis Cátedra de Farmacia Industrial (1933).
- (18) Y. Rendic G. — Substancias antioxidantes aplicadas a las grasas. Santiago, Tesis Cátedra de Bromatología (1944).
- (19) M. Bergel. — Consideraciones respecto al empleo de antioxiógenos en Terapéutica. Buenos Aires, *La Semana Médica*, 13 dic. 1951.
- (20) H. Schmidt Hebbel. — Tratado de Bromatología. Santiago, Chile, "El Imparcial" (1952).