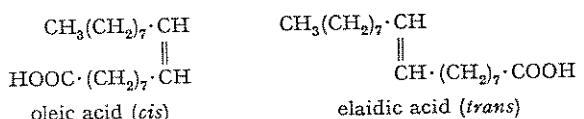


(c) the third type of isomerization which can occur in unsaturated fatty acids is *cis-trans* geometrical configurations, such as in the C<sub>18</sub> fatty acid:



In nature, most unsaturated fatty acids occur mainly in the *cis*-form, while only traces of *trans*-forms have been detected in natural lipids. However, these forms have been found in relatively large amounts in the body fats of ruminants as well as in natural lipids which have been subjected to hydrogenation.

Recently, it has been established that certain unsaturated fatty acids mainly linoleic acid with two double bonds, cannot be synthesized by the animal body fast enough. These have now been termed "*essential fatty acids*".

Lately, there has been some speculation in medical circles on whether or not the *essential fatty acids* are able to prevent the accumulation of excessive cholesterol in the human blood. Closely related to such findings, it has been shown that certain groups of the population who have never used hydrogenated fats (such as margarine, containing mostly saturated fatty acids) in their diet but only liquid, unsaturated oils, have a very low incidence of atherosclerosis. These findings will have to be substantiated by further research, but if found true, they may have an important influence on the present methods of processing oils and their hydrogenation and refining.

#### *Properties*

Some of the oils have the property of forming a hard, solid film on drying in the air. Such oils are called "*drying oils*" and are used in the manufacture of paints and varnishes. These oils, *i.e.* linseed oil, contain a large number of unsaturated fatty acids. Other oils, "*non-drying oils*", do not dry on standing and do not form hard films, an example of these being olive oil. The industry has also distinguished a third group, the "*semi-drying oils*", such as cottonseed oil, which form films very slowly.

As in the case of some proteins, fatty acids can also form thin films on the surface of water. Such films behave as monomolecular layers the thickness of which corresponds to the length of a single fatty acid chain. At interfaces between water and some organic solvent the polar carboxyl group of the fatty acid will be attracted by water, while the long, non-polar hydrocarbon moiety will dissolve in the organic solvent. In pure water, however, a drop of fatty acid placed on the surface will tend to spread until it attains the

*References p. 251*

**FACTORS QUE CONDICIONEN LA SELECCIÓ DE LA MICROFLORA**

**PRESENT INICIALMENT EN UN ALIMENT I QUE DETERMINEN LA**

**SEVA ACTIVITAT I REPRODUCCIÓ EN ELL**

**FACTORS INTRINSECS** responen a les qualitats físiques, químiques i biològiques pròpies del aliment com son aw, pH, potencial Red-ox, composició en nutrients .

**FACTORS EXTRINSECS** responen a les condicions ambientals en les quals es troba l'aliment com son temperatures, tensions d'Oxigen, energies radiants (llum), Humitats Relatives

**FACTORS TECNOLÒGICS** responen a accions de tipus físiques, químiques o biològiques que la tecnologia alimentaria aplica per aconseguir l'estabilitat dels aliments o la seva transformació adequada pel consum humà . Exemples poden ser els tractaments tèrmics (esterilització, pasteurització), deshidratacions, químics ( banys desinfectants , conservants) o biològics (iniciadors de fermentacions, bacteriocines)

**FACTORS IMPLICITS** responen a les interaccions entre les poblacions de microorganismes presents en l'aliment com sinergismes i antagonismes entre aquelles poblacions inicials i que venen condicionades en bona part per la complexitat i intensitat de les influencies dels anteriors factors que defineixen la qualitat del medi ecològic alimentari

## FACTORS QUE DETERMINEN EL CREIXEMENT, SUPERVIVÈNCIA I MORT DELS BACTERIS EN ELS ALIMENTS.

El microbioleg especialista en aliments ha de tenir coneixement i entendre bé les bases dels principis biofísics de la microbiologia. Igualment ha de tenir un coneixement clar i profund dels sistemes alimentaris sobre els quals treballa i en els quals estan presents els microorganismes.

La bona integració d'ambdós coneixements d'aquests camps científics permetran al tècnic el resoldre els problemes complexos qu'es donen en la preparació, conservació i distribució comercial dels aliments.

Els aliments s'han de contemplar com uns ecosistemes en els quals es donen uns factors de caràcter intrínsec o extrínsec, que controlen o determinen la possibilitat de creixement dels bacteris en ells. La ecologia alimentaria ens defineix que les interaccions entre aquells factors determinen quins microorganismes poden o no poden créixer en el seu àmbit.

La manipulació combinada dels valors d'aquests factors ( exemples: pH, activitat d'aigua, concentracions de sals, temperatura, tensió d'Oxigen, etc) son eines que permeten inhibir o estimular l'activitat dels bacteris i estan en les bases de la producció i conservació dels aliments.

En front dels canvis en els valors d'aquells factors presents en l'ecosistema alimentari, la cel.lula bacteriana ha de mantenir una homeostasis (tendència a mantenir l'equilibri i estabilitat internes en els sistemes biològics d'un microorganisme o d'un ecosistema) en una sèrie de funcions vitals com poden ser el pH de la massa cel·lular o la permeabilitat / fluïdesa de les seves membranes citoplasmàtiques.

L' habilitat de una cel.lula de mantenir la seva homeostasis en front dels canvis en aquells factors del ecosistema alimentari, determinen en últim terme la seva permanencia o mort en l'aliment.

Per a mantenir aquella homeostasis que li permeti la vida i la seva reproducció, els microorganismes han de mantenir un catabolisme o un metabolisme que li aportin energia i elements químics de construcció de les seves estructures cel·lulars. Els mecanismes del metabolisme bacterià depenen bàsicament de paràmetres genètics i/o ambientals. Així els bacteris poden utilitzar diferents mecanismes bioquímics per generar les quantitats de ATP necessàries per a mantenir la homeostasis sota diverses o adverses condicions del ecosistema alimentari.

Com exemple la "bomba" que fa moure els protons del citoplasma a fi de tenir un pH que permeti mantenir aquella homeostasis es accionada per l' ATP.

Anaerobis facultatius com l' *Staphylococcus aureus* generen mes ATP en la respiració aeròbica que en la fermentació anaeròbia. Per tant l' *St. aureus* pot créixer a pH més baixos (mitjans mes àcids) i mes baixes activitats d'aigua en condicions d'aerobiosis que en condicions d'anaerobiosis. La generació i ús de l'energia es un aspecte crucial per els microorganismes.

### ELS ALIMENTS COM A ECOSISTEMES

Els aliments som ecosistemes complexos. Estan integrats per un entorn i els organismes que viuen en ell. L'entorn alimentari té uns factors intrínsecos a la seva naturalesa com son el pH, activitat de l'aigua, nutrients i uns d' extrínsecos exteriors a ell com temperatura, gasos ambientals, envàs, radiacions, pressions, presència d'altres bacteris.

En la microbiologia alimentaria, l' ecologia pot definir-se com “ l'estudi de les interaccions entre els factors químics, físics i estructurals d'un entorn i els components de les poblacions bacterianes presents en ell”.

Es important tenir present que els aliments soLEN ser en la majoria dels casos de naturalesa heterogènia a nivell micromètric. Això comporta en general situacions de gradients interns en el seu àmbit de pH, oxigen, activitats d'aigua, nutrients, que donen origen a micro-entorns diferenciats. En aquests micro-entorns les interaccions d'aquells factors amb els microorganismes presents, comporten dramàtiques variacions en els seu metabolisme i en els esforços per mantenir la homeostasi quel's permeti la seva viabilitat.

### FACTORS INTRÍNSECS

Els factors intrínsecos de l' entorn d' un aliment son l'expressió de les seves propietats físiques i composició química.

Entre les propietats físiques son protagonistes: activitat d' aigua (  $a_w$  ), pH o grau d' acidesa del aliment i la seva capacitat tamponant, potencial REDOX.

L' activitat d' aigua d' un aliment es defineix com el quotient entre la pressió de vapor en el seu entorn i la pressió de vapor de l' aigua pura a la mateixa temperatura.

$$a_w = \frac{P_w}{P^o_w}$$

Per convenció l'activitat d'aigua de l'aigua pura li donem el valor 1 i per tant la d'un aliment serà sempre inferior a 1. Aquesta menor *mobilitat* de l'aigua en l' aliment es deguda a la seva capacitat de coordinar-se o lligar-se als seus constituents químics que l'immobilitzen amb diferents intensitats disminuint la seva capacitat de passar a l'estat de vapor i de reactivitat química.

En l' estat d' equilibri termodinàmic en l' entorn ecològic d'un aliment, queda establerta una igualtat entre la seva activitat d' aigua i la pressió parcial relativa del vapor d' aigua present en l' ambient atmosfèric en contacte amb aquell aliment.

Arribats a un estat d' equilibri termodinàmic, l' activitat d' aigua,  $a_w$ , i la Humitat Relativa d' Equilibri, HRE, son dos valors directament proporcionals lligades per l' equació

$$a_w = \frac{\text{Humitat Relativa d' Equilibri}}{100}$$

En resum en l' equilibri entre l' aliment i l' ambient que l' envolta ,els valors d' activitat d' aigua i Humitat Relativa son equivalents.

Si un aliment es congelat, l' activitat d' aigua de la seva fase líquida residual depend únicament de la temperatura (i no de la seva concentració en compostos solubles inicial). Això es així perquè al començar la congelació es formen cristalls de gel pràcticament pur, mentre que els solubles presents queden en la fase acuosa encara lliure, a on van augmentant la seva concentració.

A una pressió exterior a l' aliment constant, la pressió del vapor del gel depend únicament de la temperatura.

En la taula I es donen les presions de vapor del gel i de l' aigua pura líquida a temperatures inferiors a 0° C. (segons W.J. Scott-Academic Press. 1957)

Temperatura °C	Presió vapor aigua pura líquida	Presió vapor gel	$a_w$ del gel (Presió gel/Presió aigua líquida)
0	4,579 torr	4,579 torr	1
-5	3,163 "	3,013 "	0,953
-10	2,149 "	1,950 "	0,907
-15	1,436 "	1,241 "	0,864
-20	0,943 "	0,776 "	0,823
-25	0,607 "	0,476 "	0,784

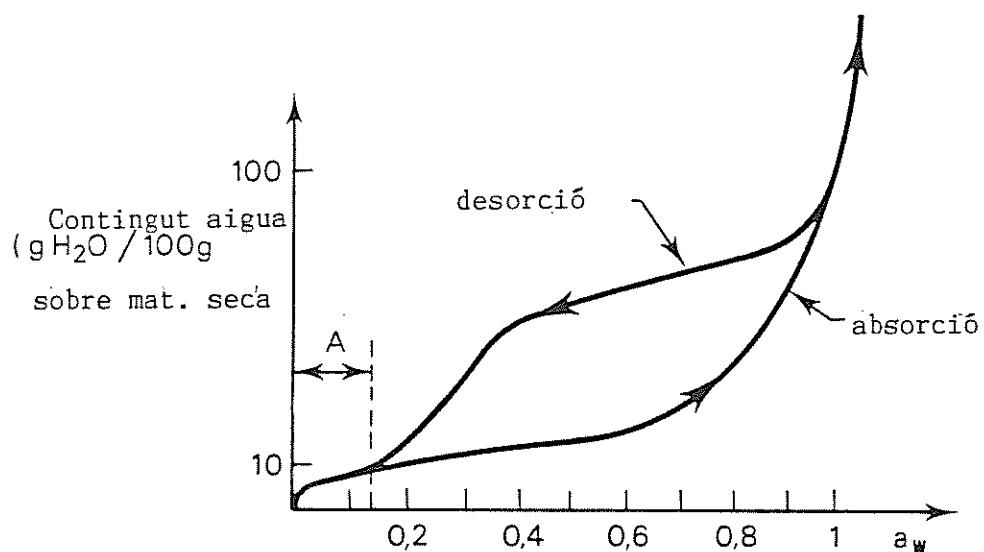
En l' equilibri termodinàmic del aliment congelat, la pressió de vapor d' aigua de la solució residual ha d' ésser igual al del gel a qualsevol temperatura. Si la temperatura del gel baixa, la presió de vapor del aigua lliure residual també i com a conseqüència la concentració de substàncies solubles en ella augmentarà. Aquesta concentració es fa en base a formar mes cristalls d' aigua pura o sigui gel.

Si el descens de temperatura de congelació continua, arribem al punt eutectic en el qual la concentració de solubles es superior a la seva solubilitat i inicia la seva precipitació al mateix temps que l' aigua formant una mescla de gel i soluble sòlid de composició constant, dita mescla eutèctica.

En la tecnologia alimentaria es molt útil el poder definir la relació entre l' activitat d'aigua i els valors de contingut real en aigua (W) del aliment. Per aconseguir-ho es necessari el definir les isotermes de sorció.

Una isoterna de sorció es una gràfica que indica, en estat d'equilibri i a una temperatura determinada, la quantitat d'aigua retinguda per un aliment en funció de la Humitat Relativa (HR) del ambient o atmosfera que l' envolta. També pot significar la pressió parcial del vapor d'aigua originada per l'aigua que conté l' aliment sobre l'espai que l' envolta.

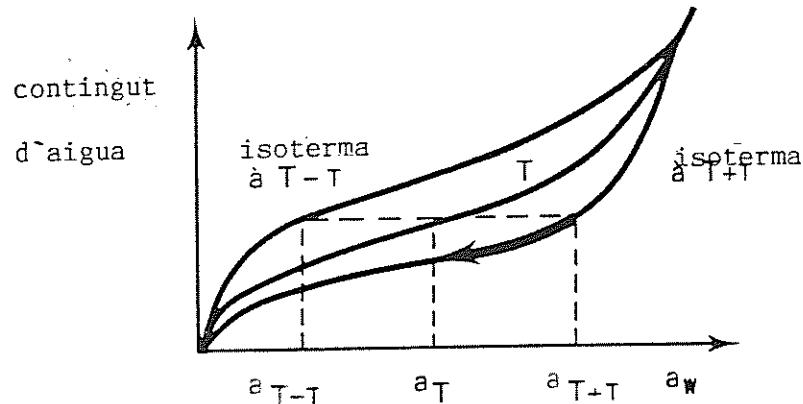
En la fig. 1 es representa un diagrama d'isotermes de sorció d' un aliment



En ordenades es donen el contingut d'aigua del aliment per cada 100 grams de producte sec i en abscisses les activitats d'aigua en l' aliment o lo que es el mateix l'Humitat Relativa d'Equilibri en el seu entorn superficial extern. Totes les dades referides a una temperatura determinada.

Les isotermes de sorció permeten preveure l' influència de les variacions de l'Humitat Relativa ambiental sobre els continguts d'aigua en els aliments que no van envasats hermèticament, o sigui son un indicador de la seva higroscòpicitat.

Permeten preveure la influència dels canvis en les temperatures sobre l'activitat d'aigua d'un aliment disposat en un envàs hermètic dintre del qual el seu contingut en aigua serà constant. Aquesta influència es notable en el cas d'aliments amb activitats d'aigua inferiors a 0,5 (excepte en els aliments en que aquesta  $a_w$  s'ha aconseguit amb un nivell molt alt de sucres).



TAULA I Valors mínims de a w que fan possible la multiplicació de microorganismes

a w	bacteris	llevats	fongs
0.98	Clostridium, Pseudomonas	—	—
0.97	Clostridium	—	—
0.96	{ Flavobacterium, Klebsiella, Lactobacillus, Proteus, Pseudomonas, Shigella	—	—
0.95	{ Alcaligenes, Bacillus, Citrobacter, Clostridium, Enterobacter, Escherichia, Proteus, Pseudomonas, Salmonella, Serratia, Vibrio	—	—
0.94	{ Lactobacillus Microbacterium, Pediococcus, Streptococcus, Vibrio	—	—
0.93	Lactobacillus, Streptococcus	—	Rhizopus, Mucor
0.92	—	{ Rhodotorula, Pichia	—
0.91	{ Corynebacterium, Straphylococcus, Streptococcus	—	—
0.90	{ Lactobacillus, Micrococcus, Pediococcus, Vibrio	{ Hensenula Seccharomyces	—
0.88	—	{ Candida, Debaryomyces, Hanseniaspora, Torulopsis	Cladosporium
0.87	—	Debaryomyces	—
0.86	Staphylococcus	—	Paecilomyces
0.80	—	Seccharomyces	{ Aspergillus, Penicillium
0.75	Halophilic bacteria	—	Aspergillus
0.70	—	—	Eurotium
0.62	—	Seccharomyces	Eurotium

### L'acidesa - pH- i capacitat tampó

El pH establert en el si d'un aliment es determinant, com a factor intrínsec, de l'activitat dels microorganismes. Bàsicament per ser determinant del estat iònic del aigua present en l'aliment i condicionar l'activitat enzimática al afectar la solubilitat de les proteïnes.

El producte iònic de l'aigua ( $K_w$ ) es el producte de la concentració del ió Hidrogen ( $H^+$ ) i del ió Hidroxil ( $OH^-$ ). A  $25^\circ C$ ,  $K_w$  es un valor constant i igual a  $1,0 \cdot 10^{-14}$

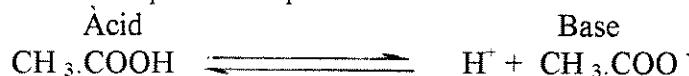
$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Si les concentracions de  $[H^+]$  i  $[OH^-]$  son iguals, la solució aquosa es neutra i les concentracions d'ambdós són iguals a  $10^{-7} M$ . En un medi àcid la concentració de ió Hidrogen  $[H^+]$  es mes elevada i en medi alcalí ho es la de  $[OH^-]$

El producte iònic del aigua es la base del escalat de pH, que de mode pràctic dona una mida de les concentracions dels ions fins a valors de 1,0M.

El pH d'un medi aquós es defineix com el log  $(1/[H^+])$ . Una solució aquosa neutra a  $25^\circ C$  tindrà un  $pH = \log(1/10^{-7}) = \log 1 + 7 \log 10 = 0 + 7 = 7$

En els aliments, medis biològics, hi han presents àcids i bases débils, ionitzades parcialment i segons el pH del medi. Els àcids es defineixen com a donadors de ions hidrogen  $[H^+]$  i les bases acceptores d'aquests ions.



$$K_a = [H^+] \cdot [A^-] / [HA] \quad pK_a = \log 1 / K_a$$

La constant de dissociació  $pK_a$  d'un àcid o d'una base, es aquell valor del pH del medi en el qual la concentració de les seves formes no dissociades i dissociades es la mateixa. Per a un àcid fort com el HCl té una constant de dissociació baixa  $< 1,0$  mentre que un àcid débil com l'acètic té un  $pK_a = 4,75$  i l'àcid lòtic  $pK_a = 3,10$

A mida que el pH del medi acuos disminueix, la concentració de les formes no dissociades dels àcids débils augmenta. Així en aliments amb pH entre 2,5 i 6,5, el 90% dels àcids orgànics presents estan majoritàriament en forma mes o menys no dissociada en funció del valor del pH.

Com exemple si en un medi alimentari amb presència d'aigua, afegim lactat sòdic, en ell s'establiran els equilibris iònics següents:

$$K_{LactNa} = [Lact^-] [Na^+] / [LactNa]$$

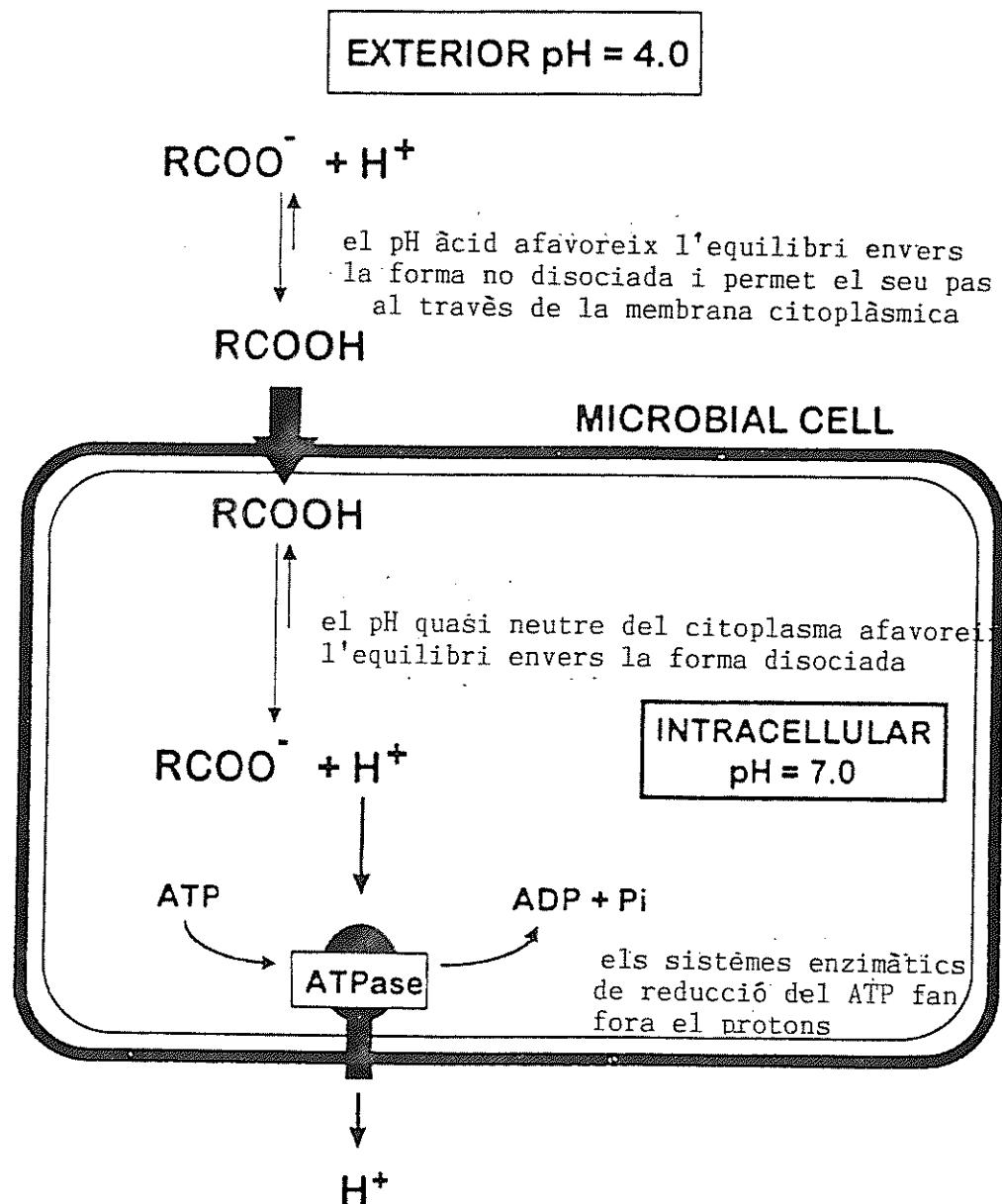
$$K_{Na} = [Na^+] [OH^-] / [NaOH]$$

$$K_{Lact} = [Lact^-] [H^+] / [LactH]$$

L' $NaOH$  es un àcali fort molt dissociat, més que comparativament l'Àcid Lòtic i per tant el medi alimentari augmentarà en el seu valor de pH i es farà mes alcalí.

La massa citoplasmàtica cel·lular bacteriana per a mantenir la seva homeostasis es veu obligada a regular el seu pH a valors superiors a 6,0 al voltant de la neutralitat de pH 7. Si aquest valor arriba a ser inferior les proteïnes intracel·lulars es desnaturalitzen i la cel·lula bacteriana mor.

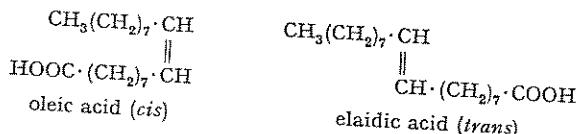
El bacteri *Salmonella typhimurium* té tres mecanismes progressius d'estabilització del pH citoplasmic. Un primer mecanisme general homeostàtic con el donat en l'esquema següent, el de resposta a una tolerància més àcida del pH citoplasmic i finalment la síntesi de proteïnes específiques per a regular el "shock" àcid. En tots aquests mecanismes son fonamentals les actuacions dels sistemes proteics cel·lulars tan de la membrana citoplasmàtica com del mateix citoplasma. I aquestes actuacions proteïques venen condicionades, com a substàncies anfòteres que són, pel pH del àmbit alimentari en el qual es troben.



## PROPERTIES

237

(c) the third type of isomerization which can occur in unsaturated fatty acids is *cis-trans* geometrical configurations, such as in the C<sub>18</sub> fatty acid:



In nature, most unsaturated fatty acids occur mainly in the *cis*-form, while only traces of *trans*-forms have been detected in natural lipids. However, these forms have been found in relatively large amounts in the body fats of ruminants as well as in natural lipids which have been subjected to hydrogenation.

Recently, it has been established that certain unsaturated fatty acids mainly linoleic acid with two double bonds, cannot be synthesized by the animal body fast enough. These have now been termed "essential fatty acids".

Lately, there has been some speculation in medical circles on whether or not the essential fatty acids are able to prevent the accumulation of excessive cholesterol in the human blood. Closely related to such findings, it has been shown that certain groups of the population who have never used hydrogenated fats (such as margarine, containing mostly saturated fatty acids) in their diet but only liquid, unsaturated oils, have a very low incidence of atherosclerosis. These findings will have to be substantiated by further research, but if found true, they may have an important influence on the present methods of processing oils and their hydrogenation and refining.

*Properties*

Some of the oils have the property of forming a hard, solid film on drying in the air. Such oils are called "drying oils" and are used in the manufacture of paints and varnishes. These oils, *i.e.* linseed oil, contain a large number of unsaturated fatty acids. Other oils, "non-drying oils", do not dry on standing and do not form hard films, an example of these being olive oil. The industry has also distinguished a third group, the "semi-drying oils", such as cottonseed oil, which form films very slowly.

As in the case of some proteins, fatty acids can also form thin films on the surface of water. Such films behave as monomolecular layers the thickness of which corresponds to the length of a single fatty acid chain. At interfaces between water and some organic solvent the polar carboxyl group of the fatty acid will be attracted by water, while the long, non-polar hydrocarbon moiety will dissolve in the organic solvent. In pure water, however, a drop of fatty acid placed on the surface will tend to spread until it attains the

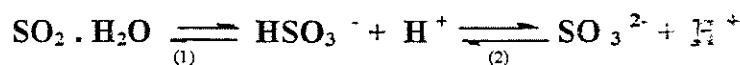
References p. 251

## SULFITOS

La estructura del átomo de azufre, permite que este elemento de halle en un estado de "hipervalencia" debido a que los orbitales del nivel *d* pueden dar opción a la formación de seis enlaces covalentes. Como ejemplo si el azufre se une con el oxígeno, cualquier orbital *d* del azufre puede aceptar electrones de los orbitales *p* completos del oxígeno pudiendo dar diversos niveles de oxoaniones entre ambos elementos. Esto implica la posibilidad de una gran variedad de diferentes sales resultantes de aquellos niveles de asociación atómica.

Los oxoaniones simples del azufre en su tetravalencia, son las sales del ácido sulfuroso  $H_2SO_3$ , el cual se forma teóricamente en la disolución acuosa del dióxido de azufre,  $SO_2$ .

El factor mas importante que afecta la actividad antimicrobiana de los sulfitos es el pH del medio en que se hallan disueltos. El dióxido de azufre y sus sales existen en un equilibrio dependiente del pH del medio en el que se hallen disueltos en agua



La disociación (1) tiene un  $pK$  alrededor de 1,9, de forma que en alimentos ácidos hay una mezcla de  $SO_2 \cdot H_2O$  y  $HSO_3^-$ . La segunda disociación (2) tiene un  $pK$  de cerca de 7,2 lo cual impone una mezcla estable de  $HSO_3^-$  y  $SO_3^{2-}$  en alimentos neutros o ligeramente alcalinos. Recordemos siempre que el medio intracelular de los microorganismos es casi neutro, aún que se hallen presentes en alimentos ácidos. Por tanto en el medio intracelular las formas presentes serán siempre bisulfito y sulfito ( $HSO_3^-$  y  $SO_3^{2-}$ ) aunque la especie química que entra en la célula es el  $SO_2$ .

La formas descritas de disociación de los sulfitos es la presente en medios acuosos diluidos. A mas altas concentraciones el anión bisulfito puede condensarse y deshidratarse dando el anión metabisulfito



Esta reacción es importante dado que en la industria alimentaria, la principal sal usada como fuente de  $SO_2$  son las sales sodicas o potásicas del metabisulfito ( $Na_2S_2O_5$ ). Las sales de los aniones sulfito o bisulfito son menos usadas. A temperatura ambiente la solubilidad en agua de estas sales es la siguiente :



En función del pH del medio, al disolverse el metabisulfito en agua se establece el equilibrio siguiente

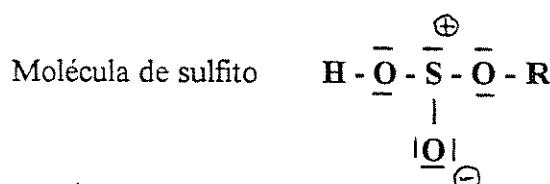


### Reacciones mas importantes del sulfito en alimentos

La reaccionabilidad del sulfito y otros oxoaniones tetravalentes del azufre se deriva de su capacidad de actuar como agentes reductores o en reacciones de caracter nucleofílico.

Ambos aniones sulfito y bisulfito pueden oxidarse dando aniones sulfatos o ditionatos.

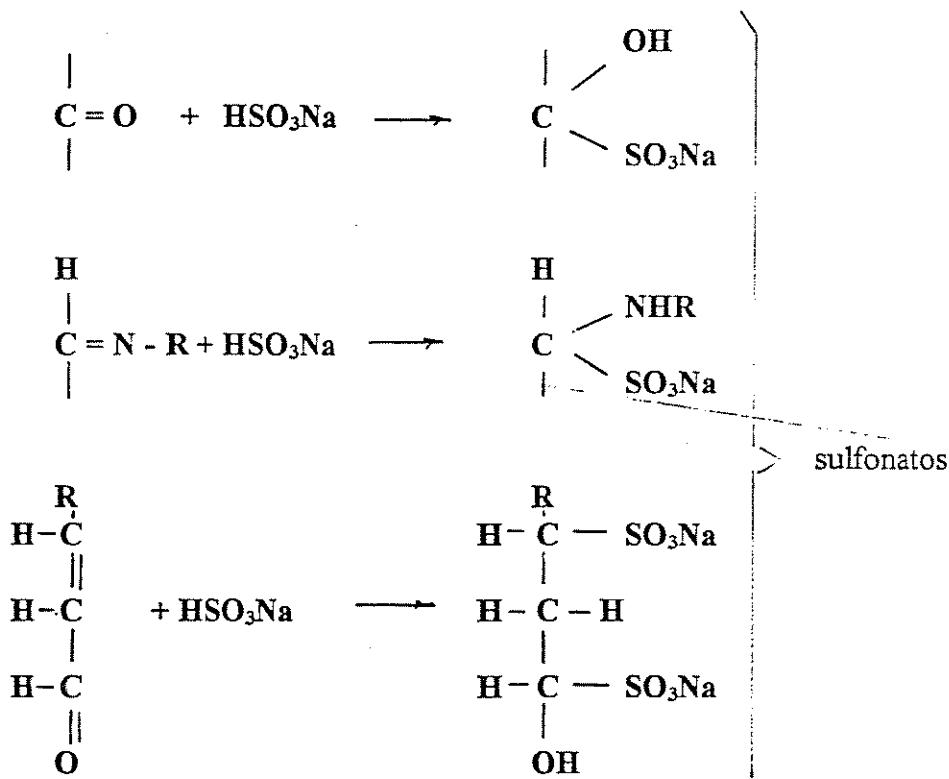
El anión sulfito posee un par de electrones no compartidos, lo cual le permite actuar como una base de Lewis, pero también puede aceptar de electrones en su órbita 3d y en consecuencia puede actuar como un ácido de Lewis. Así esta versatilidad del anión sulfito le permite producir un gran número de productos reactivos intermedios en combinación con un gran número variable de grupos funcionales.



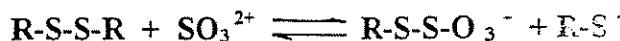
En la tabla siguiente se dan algunas de las reacciones orgánicas muy importantes del sulfito en ámbito biológico

<u>Grupo reactivo</u>	<u>componentes que aportan el grupo</u>
carbonilo	aldehidos, cetonas
enlaces disulfuro	proteínas, peptidos, glutation
bases de Schiff ( $\text{R}_2\text{CH.CH=N.R}$ )	enzimas, cofactores
Piridinas	$\text{NAD}^+$ , $\text{NADP}^+$
Pirimidinas	DNA, RNA
Quinonas	portadores de electrones
dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$	ácidos grasos, enzimas, vitaminas

carbonilo	aldehidos, cetonas
enlaces disulfuro	proteínas, peptidos, glutation
bases de Schiff ( $\text{R}_2\text{CH.CH=N.R}$ )	enzimas, cofactores
Piridinas	$\text{NAD}^+$ , $\text{NADP}^+$
Pirimidinas	DNA, RNA
Quinonas	portadores de electrones
dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$	ácidos grasos, enzimas, vitaminas



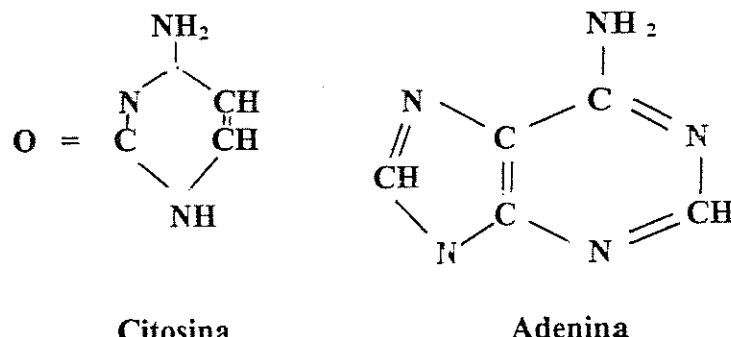
Los grupos carbonilo  $R_2 - C = O$ , que son comunes a todos los aldehidos y cetonas, se encuentran incluidos en hidratos de carbono, proteínas y cofactores enzimáticos. Las proteínas contienen uniones disulfuro entre moléculas de cisteína las cuales estabilizan las estructuras terciarias de polipeptidos que se destruyen al reaccionar con los sulfitos y dar tiosulfonatos



Por ejemplo el tripeptido *glutation* ( $\gamma$ -glutamil-cisteínil-glicina) compuesto celular de las células bacterianas, el cual actúa como agente regulador de su potencial redox, mantiene la estructura reducida de los tióles en las proteínas o captura radicales libres o reduce peróxidos protegiendo a los lípidos de la membrana celular de ataques oxidativos. El glutation está en equilibrio entre su forma reducida (GSH) y la oxidada (GSSG), ésta unida por los residuos cisteínicos de su molécula. Esta forma difiere de con el puente disulfuro es susceptible de oxidación por los sulfitos lo mismo que los tióles proteicos. La reacción de los sulfitos sobre enzimas puede causar su inactivación. Tal es el caso de las transaminasas, cuya acción específica transcurre a través de formación de bases de Schiff, las cuales son susceptibles al ataque de los sulfitos.



Los enzimas deshidrogenasas quedan inactivadas debido a su dependencia del cofactor  $NAD^+$  o  $NADP^+$  coenzimas en reacciones redox (dinucleótidos de adenina y nicotinamida) que a su vez se inactivan al combinarse con sulfitos. Bases pirimidínicas como la citosina o purínicas como la adenina forman compuestos de adición con el sulfito. Estas bases se hallan integradas en nucleótidos tan importantes en la actividad biológica como DNA, RNA, ATP, ADP etc.



Los dobles enlaces de los ácidos grasos no saturados son sensibles al ataque de los sulfitos, acelerando o catalizando su autooxidación. Los lípidos de las membranas celulares de hongos y levaduras son especialmente sensibles a la acción autoxidativa de los sulfitos.

Quinonas como menaquinonas y ubiquinonas son portadores de electrones en el ciclo respiratorio de las células que por tener dobles enlaces en su composición (Vitamina K<sub>2</sub>) son frágiles a la acción de los sulfitos.

Así existe un riesgo potencial de ataque de los sulfitos sobre las células bacterianas al reaccionar con proteínas, enzimas, cofactores enzimáticos así como ácidos nucleicos y lípidos de su citoplasma o de su membrana celular.

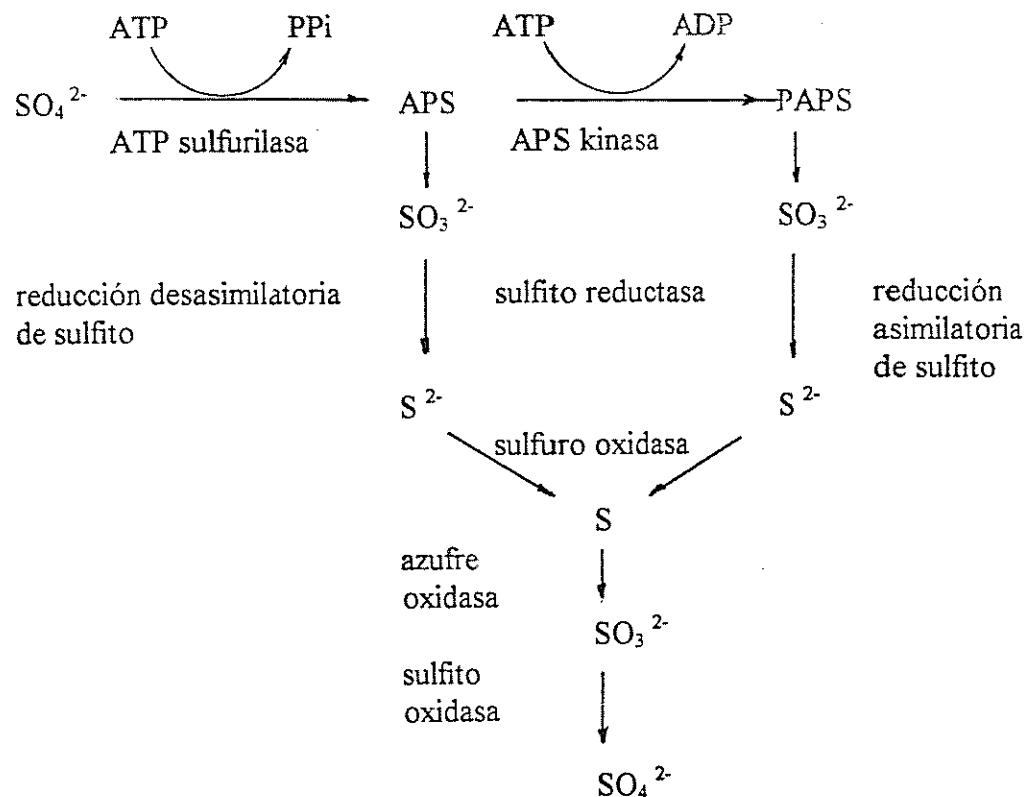
La acción antimicrobiana del sulfito se debe a la difusión del  $\text{SO}_2$  a través de la membrana plasmática al interior de las células. Por lo tanto esta acción es pH-dependiente, aumentando su intensidad al disminuir este valor en el medio circundante a la célula bacteriana. El pH intracelular de las bacterias está en general entre 6,5 y 7,0, con lo cual el  $\text{SO}_2$  difundido en su interior se transformará en  $\text{HSO}_3^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ .

No se conoce aún exactamente el porqué ciertos grupos de bacterias son sensibles a la acción de los sulfitos mientras que otros no lo son. Probablemente la causa más plausible de resistencia al sulfito sea el poseer un equipo enzimático capaz de inactivarlo, dado que se conocen un buen número de enzimas que lo metabolizan.

En el ciclo del azufre en la naturaleza, intervienen activamente las bacterias. Los mecanismos de interconversión de sulfatos  $\text{SO}_4^{2-}$  (+VI) y sulfuro  $\text{S}^{2-}$  (-II) discurren a través de sulfitos  $\text{SO}_3^{2-}$  (+IV). En la reducción desasimilatoria de sulfatos estos son convertidos anaerobicamente a sulfuros para generar energía. Los sulfuros son oxidados aerobio o anaerobicamente a azufre para luego serlo a sulfatos. Todas estas reacciones las llevan a cabo una variedad muy amplia de microorganismos.

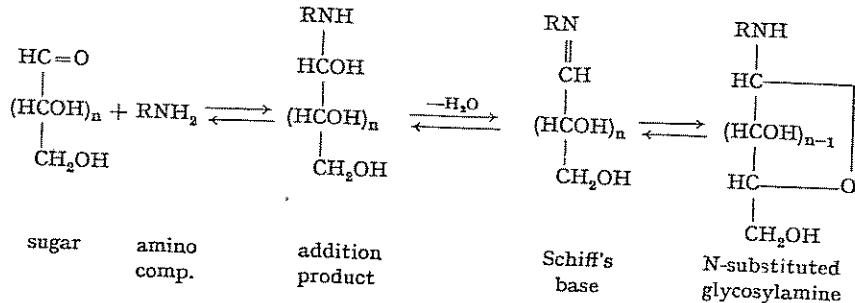
La importancia de este ciclo del Azufre dentro de la actuación de las bacterias que alteran a los alimentos es de que todas las fases asimilatoria o desasimilatoria del sulfato pasan a través del sulfito como molécula intermedia. En consecuencia, enzimas capaces de reducir u oxidar a los sulfitos existen dentro de muchas familias de microorganismos.

En el esquema siguiente se da el ciclo del metabolismo microbiano de los sulfitos.

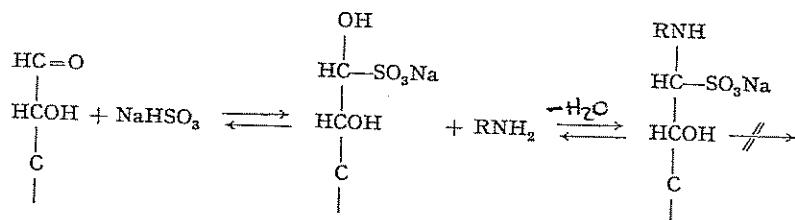


## THE Maillard REACTION

303

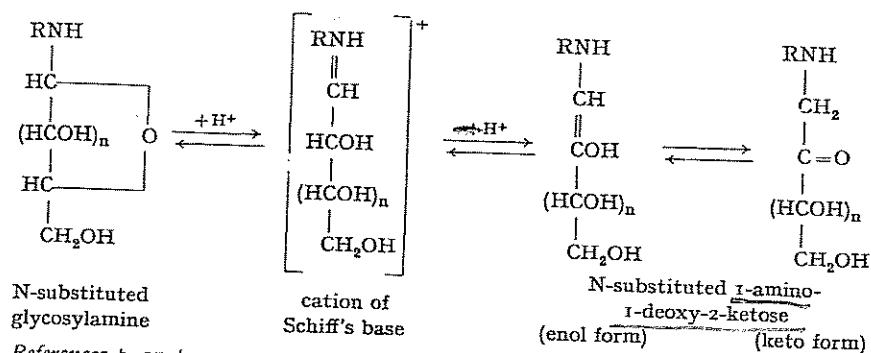


blocked will not combine with the amino compound. This is the reason why sulfites usually inhibit this type of browning; in fact, as can be seen from the following reaction formulae, there is a free position for the aldol condensation to take place but further formation of the Schiff's base is hindered:



Pure fructose does not condense with amino compounds, as has been shown by KATCHALSKY. Similarly, it does not combine with sulfites, as has been shown by BRAVERMAN<sup>3</sup>, the reason most probably being the abnormal behavior of fructose during mutarotation.

The second step is the so-called AMADORI rearrangement, which consists of the isomerization of the N-substituted aldosylamines into N-substituted  $\alpha$ -amino- $\alpha$ -deoxy- $\beta$ -ketose:



References p. 312/313