

PLAN

de COORDINACIÓN de
INVESTIGACIÓN en
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
de la CAPV

JARDUNALDIA
ON LINE
J O R N A D A

EAEko
ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA

2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

NEIKER

MEMBER OF
BASQUE RESEARCH
& TECHNOLOGY ALLIANCE



elika

Fundación Vasca para la
Seguridad Agroalimentaria
Nekazaritzako Elikagaien
Segurtasunarako
Euskal Fundazioa



EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

Riesgos o beneficios de **alimentos** enriquecidos en antioxidantes y de **suplementos** de este tipo de compuestos

Grupo de Investigación **PROCAYSEAL** (Procesado, Calidad y Seguridad de Alimentos)
Investigadora Principal: **M^a Dolores Guillén**

Ponente: **María José Manzanos**

Área de Tecnología de Alimentos – Facultad de Farmacia UPV/EHU



1. CONTEXTO

- ❑ Preocupación por unos **hábitos alimentarios saludables**
- ❑ Interés por las **propiedades beneficiosas** de compuestos a los que se atribuye **capacidad antioxidante**

¿ **aumentar la ingesta de Compuestos** **“con Potencial Capacidad Antioxidante (CPCAs)”** ?

bajo determinadas condiciones algunos compuestos a los que se atribuye actividad **ANTI-oxidante** pueden actuar como **PRO-oxidantes**

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1. Estudiar el **efecto** del **enriquecimiento** de ciertos **alimentos lipídicos** con **Compuestos con Potencial Capacidad Antioxidante (CPCAs)** sobre los **procesos de oxidación** que estos alimentos pueden sufrir durante su **procesado culinario y/o almacenaje**
2. Estudiar si el **enriquecimiento** con tales **CPCAs** **inhibe o favorece** los procesos de **oxidación** que pueden ocurrir durante la **digestión gastrointestinal *in vitro*** del alimento
3. Evaluar si la **ingesta** de **suplementos dietéticos** de **CPCAs** junto con matrices lipídicas puede ejercer una acción **ANTI-oxidante** o **PRO-oxidante** sobre estas últimas durante el proceso de **digestión gastrointestinal *in vitro***

3. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO

ACEITES ricos en grupos poliinsaturados

1 aceite comercial de
GIRASOL

→ “sin enriquecer”



3 aceites de GIRASOL
enriquecidos
en el laboratorio

→ “enriquecidos” con **alfa-tocoferol (vitamina E)**

0,02%

→ diferencia observada entre niveles de vitamina E en aceites de girasol comerciales

0,2%

→ niveles de enriquecimiento permitidos según

2%

→ legislación vigente

3. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO

ACEITES ricos en grupos monoinsaturados

7 aceites comerciales
de Oliva Virgen Extra
(AOVE)

4 “enriquecidos” con CPCAs

- licopeno (carotenoide) → 0,03%
- limoneno (terpeno)
- hidroxitirosol (compuesto fenólico)

concentración NO
especificada por
fabricante

3 “sin enriquecer”

4 aceites AOVE enriquecidos en el
laboratorio con el mismo CPCA que los
comerciales

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

3. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO

SUPLEMENTOS DIETÉTICOS DE **CPCAs** y SUS MEZCLAS CON ACEITES POLIINSATURADOS

27
suplementos
dietéticos
comercializados
en la CAPV

- gran parte con 1 único tipo de **CPCA**
- diferentes concentraciones
- formatos: cápsula, perla, líquido, microcristales, tabletas
- algunos soportados en aceites vegetales

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

3. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO

Vitamina E (n=7)

→ tocoferol y mezclas de tocoferoles, succinato de alfa-tocoferilo

Vitamina C (n=7)

→ ácido ascórbico, ascorbato sódico, palmitato de ascorbilo

Carotenoides (n=7)

→ β -caroteno, astaxantina, licopeno, mezcla de carotenoides
mezcla de carotenoides + vitamina C + vitamina E

Otros tipos de CPCAs o mezclas (n=6)

→ fitosteroles, escualeno, L-lisina,
mezclas de diferentes tipos de CPCAs,
extracto de cardo mariano

Mezclas de suplementos de CPCAs con aceites poliinsaturados (lino / girasol)

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

4. PROCESOS OBJETO DE ESTUDIO Y METODOLOGÍAS PARA SU SEGUIMIENTO

EVOLUCIÓN DEL ACEITE

A temperatura de
fritura/horneado
(190 °C)

EVOLUCIÓN DEL ACEITE

Bajo condiciones de
almacenamiento acelerado
(70 °C)

DIGESTIÓN GASTROINTESTINAL *IN VITRO* DEL ACEITE, DE LOS SUPLEMENTOS y DE SUS MEZCLAS

↓
3 fases: oral, gástrica, duodenal

Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN de ^1H)

estándar / multisupresión

- composición en grupos acilo (%) de los aceites
- compuestos de oxidación 1^{arios} y 2^{arios}
- componentes minoritarios

Microextracción en Fase Sólida - Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (MEFS-CG/EM)

espacio de cabeza / inmersión

- compuestos de oxidación 2^{arios}
- componentes minoritarios

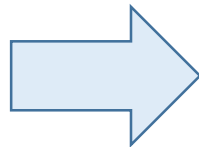
5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 1

Obj. 1 Estudio del efecto del enriquecimiento con **CPCAs** en aceites sometidos a procesos térmicos

A temperatura de fritura/horneado (190°C)

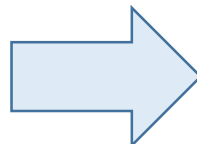
- Efecto del enriquecimiento con **alfa-tocoferol** en el comportamiento del aceite de **GIRASOL**

0,02% y 0,2%
alfa-tocoferol



NO efecto “observable” ni ANTI- ni PRO-oxidante

2%
alfa-tocoferol



variación en proporciones relativas de algunos tipos de aldehídos procedentes de la oxidación

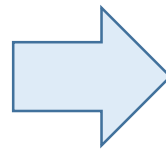
5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 1

A temperatura de fritura/horneado (190°C)

- Efecto del enriquecimiento con **CPCAs** en el comportamiento del aceite **AOVE**

enriquecimiento de **AOVE**
con **licopeno (0,03%)**

enriquecimiento de **AOVE**
con **limoneno (≈ 0,25%)**



NO efecto “observable”

5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 1

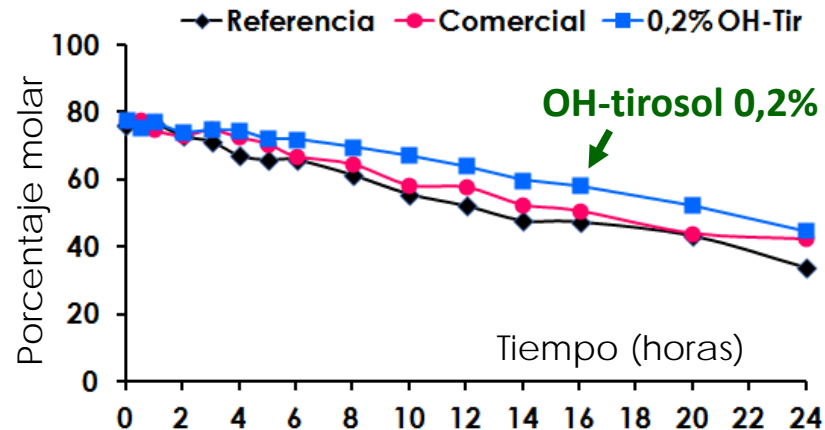
A temperatura de fritura/horneado (190°C)

- Efecto del enriquecimiento con **CPCAs** en el comportamiento del aceite **AOVE**

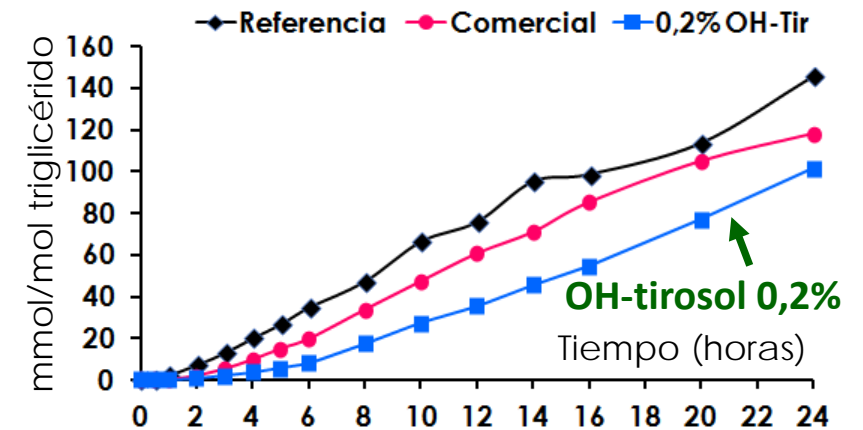
enriquecimiento de
AOVE con
hidroxi-tirosol
(≈ 0,04%)

efecto ANTI-oxidante

Degradación de grupos oleico (C18:1)



Generación de (*E*)-epoxiestearatos

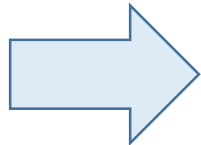


5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 1

Condiciones de almacenaje acelerado (70°C)

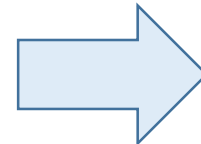
- Efecto del enriquecimiento con **alfa-tocoferol** en el comportamiento del aceite de **GIRASOL**

0,02%
alfa-tocoferol



NO efecto “observable”

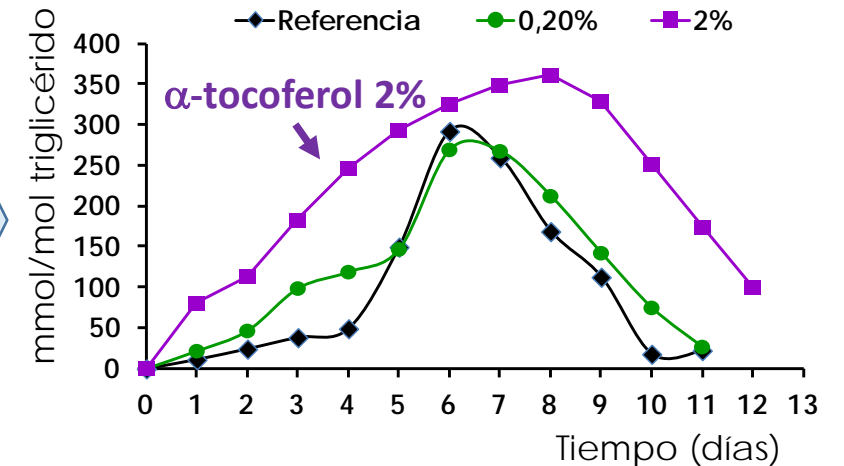
0,2 y 2%
alfa-tocoferol



aceleración en la
degradación del aceite

efecto PRO-oxidante

Generación de hidroperóxidos

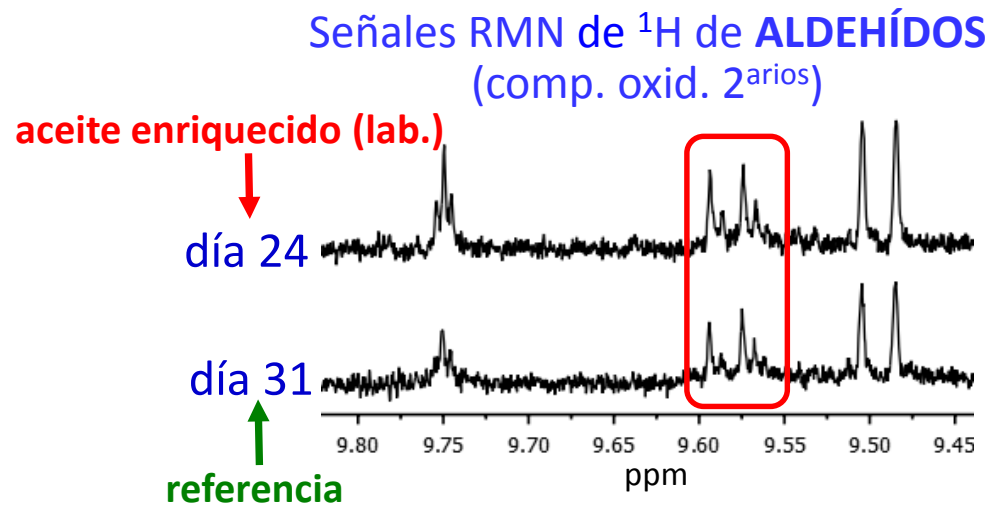
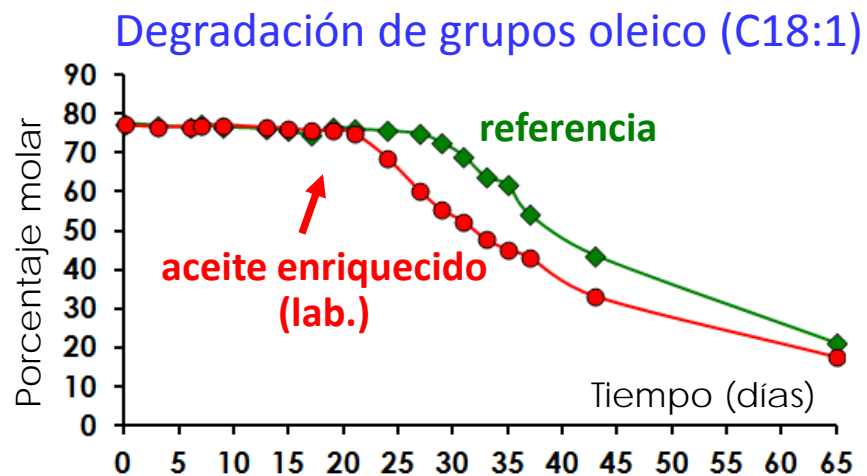


5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 1

Condiciones de almacenaje acelerado (70°C)

- Efecto del enriquecimiento con **licopeno (0,03%)** en el comportamiento del aceite **AOVE**

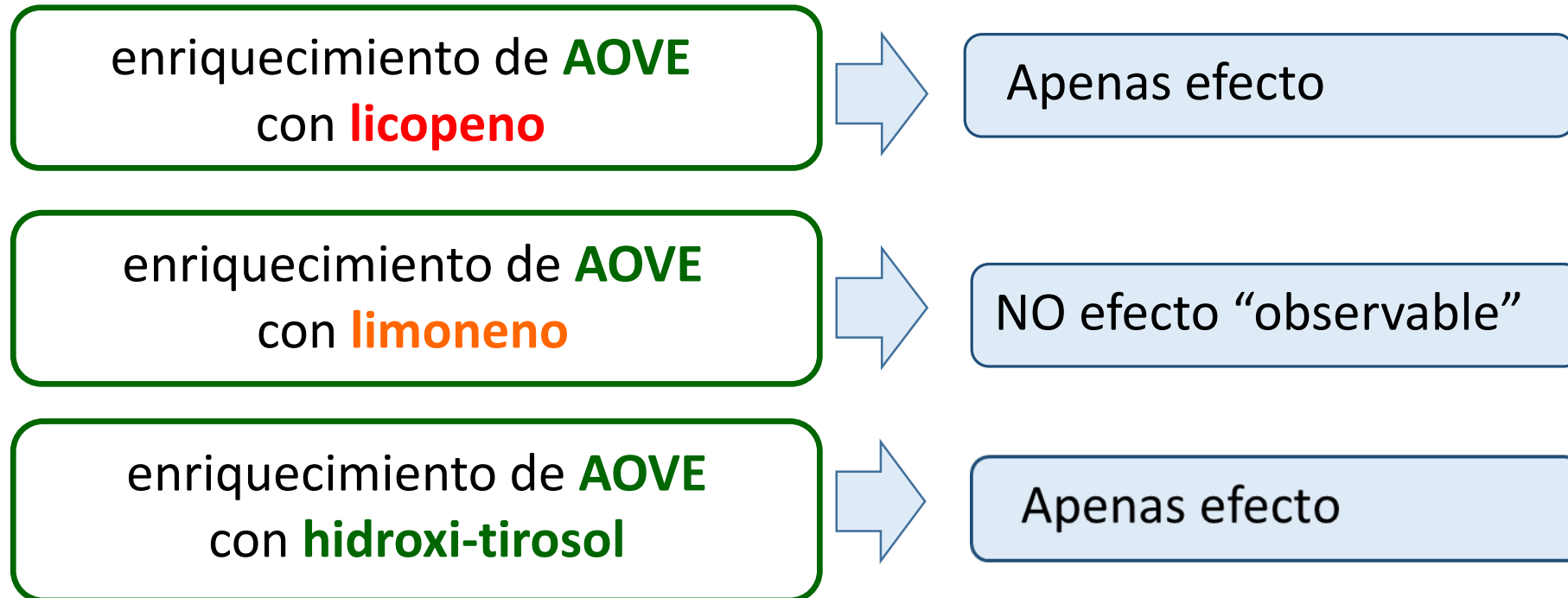
efecto PRO-oxidante



generación más temprana de aldehídos oxigenados α,β -insaturados tóxicos en el aceite enriquecido

5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 2

Obj. 2 Estudio de aceites enriquecidos con **CPCAs** sometidos a dig. gastrointestinal (*in vitro*)



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 2

Obj. 2 Estudio de aceites enriquecidos con **CPCAs** sometidos a dig. gastrointestinal (*in vitro*)

enriquecimiento del aceite de **GIRASOL** con **alfa-tocoferol**



efecto PRO-oxidante

Compuestos de oxidación detectados en los digestatos de aceite de girasol

	referencia (G)	G + 0,02% α -toc	G + 0,2% α -toc	G + 2% α -toc
compuestos con dienos conjugados ($\mu\text{mol/mol GA+AG}$)(*)	3.200	4.200	4.500	5.800
aldehídos totales ($\mu\text{mol/mol GA+AG}$)	86	134	180	301

(*) GA+AG: grupos acilo + ácidos grasos

presencia de aldehídos oxigenados α,β -insaturados

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Obj. 3 Estudio suplementos dietéticos de **CPCAs** sometidos a dig. gastrointestinal *(in vitro)*

Suplementos vehiculizados en aceites poliinsaturados

oxidación **DURANTE**
la digestión

4,5-Epoxi-alquenes

2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

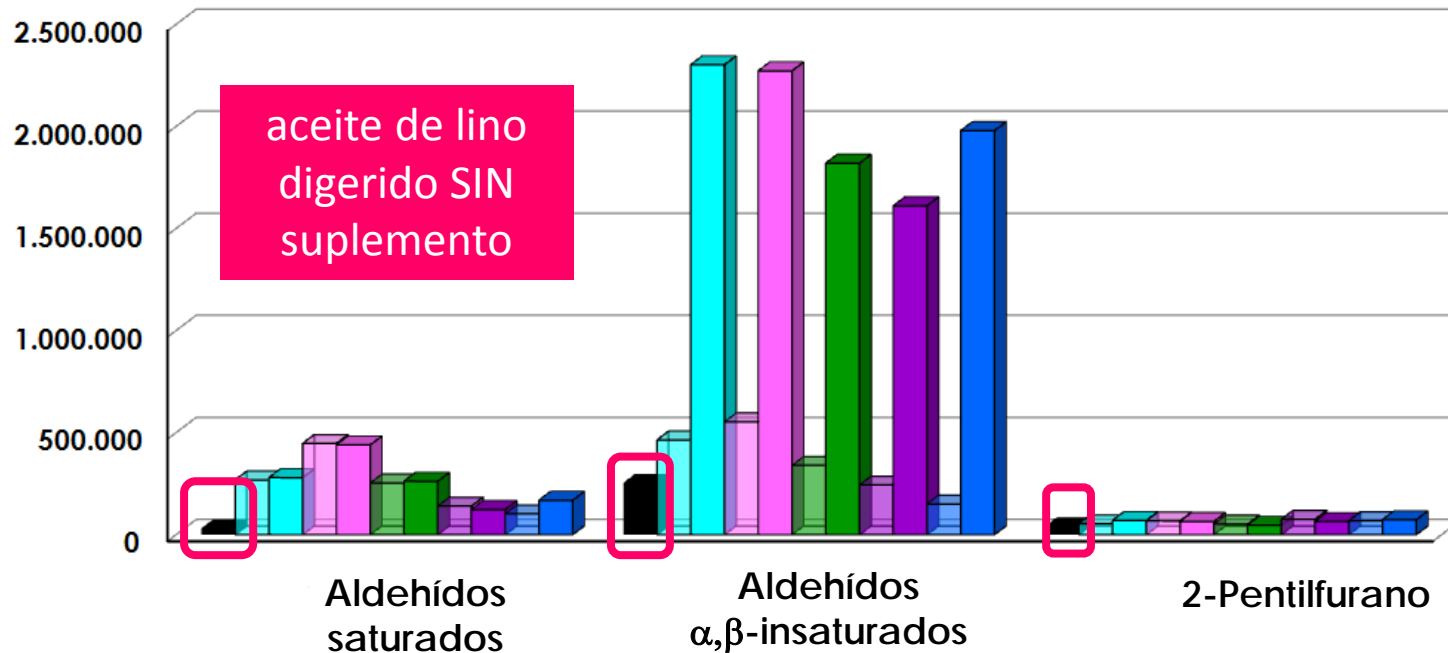
Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

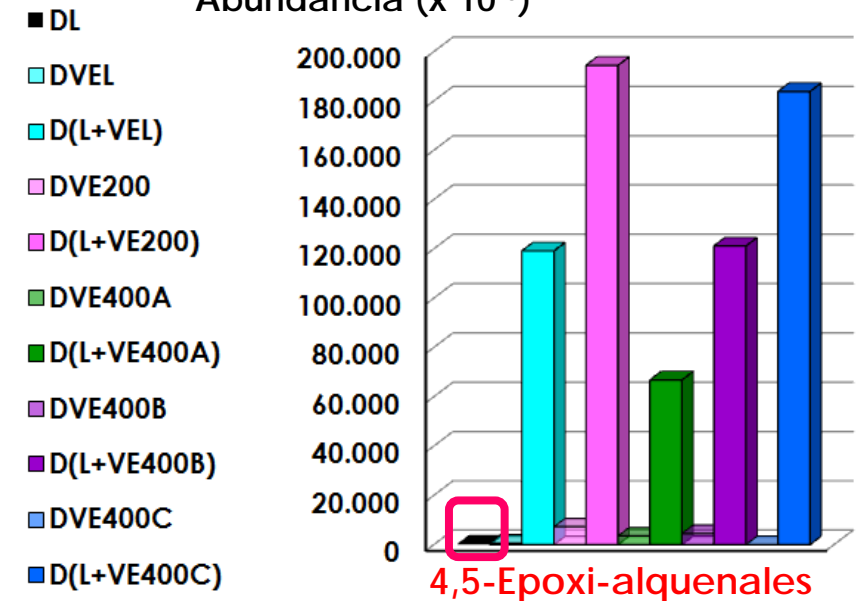
Efecto de los suplementos de **CPCAs** sobre la evolución de los aceites poliinsaturados durante el proceso de digestión *in vitro*

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina E (tocoferol o sus mezclas) + **aceite de lino**

Abundancia (x 10⁻³)



Abundancia (x 10⁻³)

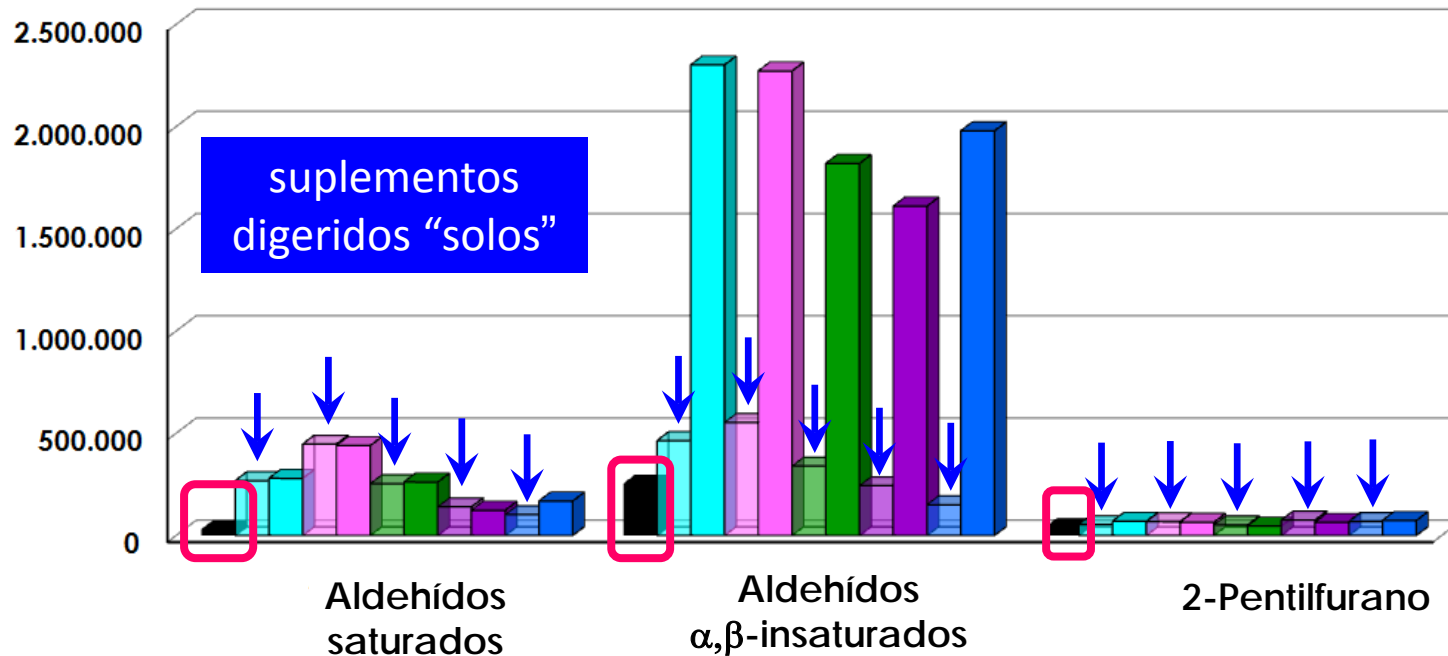


5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

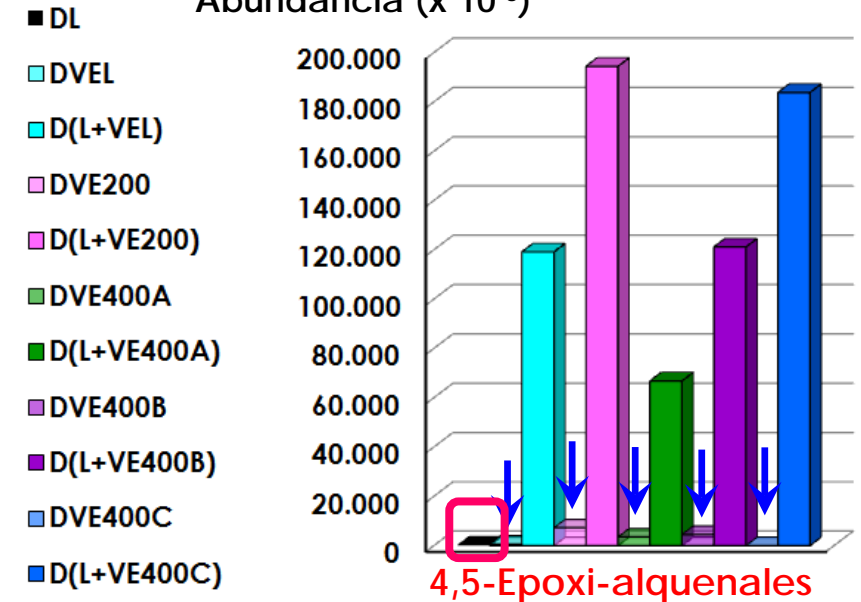
Efecto de los suplementos de **CPCAs** sobre la evolución de los aceites poliinsaturados durante el proceso de digestión *in vitro*

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina E (tocoferol o sus mezclas) + **aceite de lino**

Abundancia (x 10⁻³)



Abundancia (x 10⁻³)



4,5-Epoxi-alquenes

2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

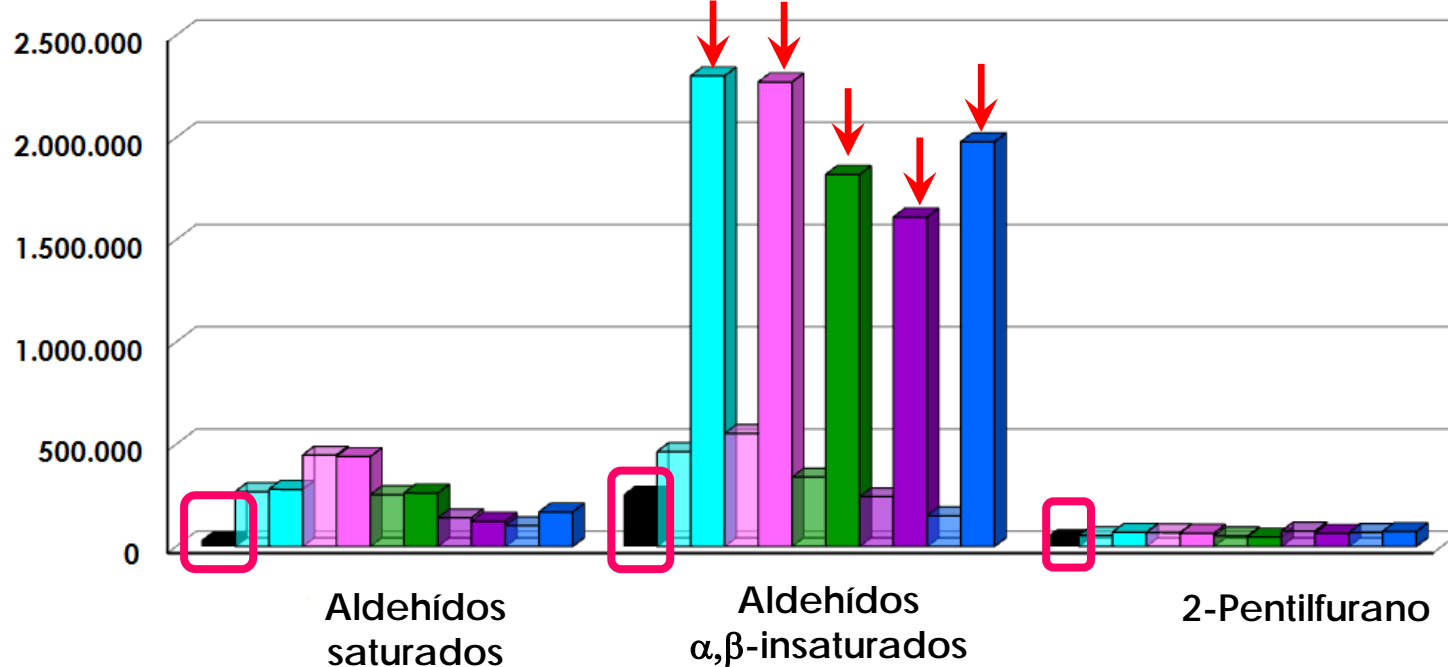
5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

efecto “PRO-oxidante” EN EL ACEITE POLIINSATURADO DIGERIDO

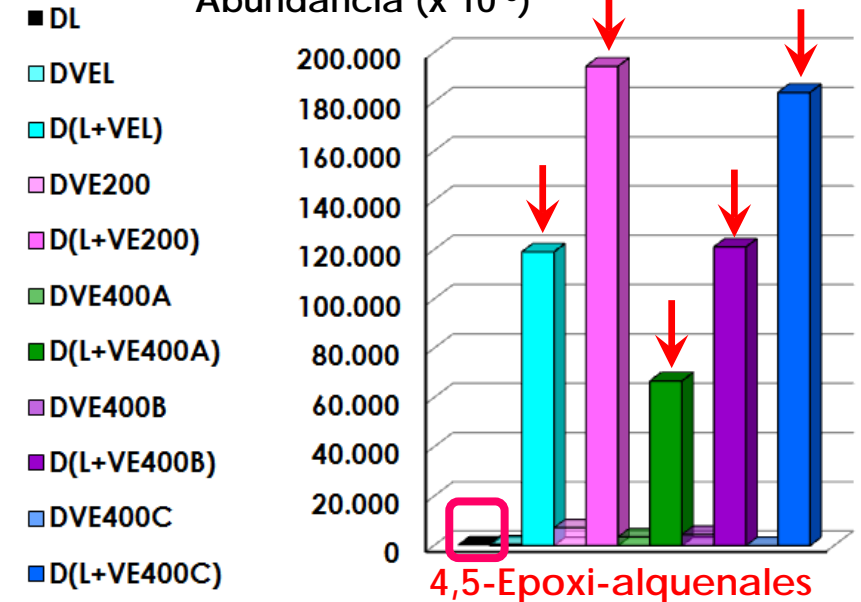
Estudio de **CPCAs** sobre la evolución de los aceites
durante el proceso de digestión *in vitro*

Compuestos detectados en digestatos de suplementos de vitamina E
(tocoferol o sus mezclas) + **aceite de lino**

Abundancia (x 10⁻³)



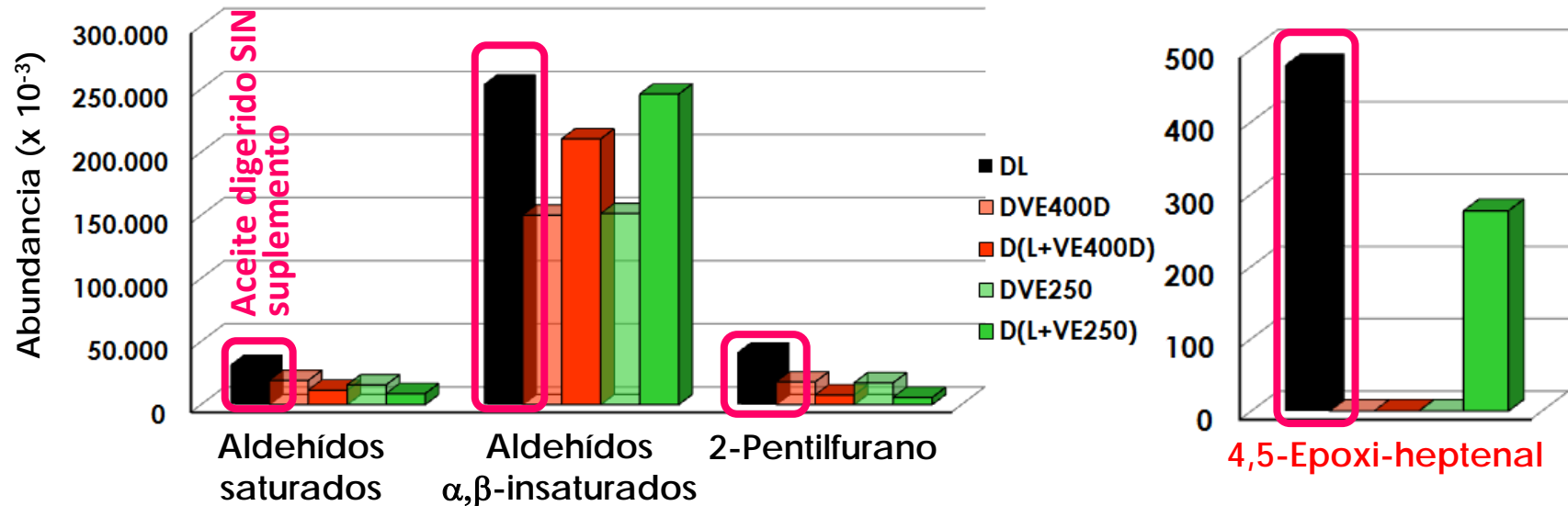
Abundancia (x 10⁻³)



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Efecto de los suplementos de **CPCAs** sobre la evolución de los aceites poliinsaturados durante el proceso de digestión *in vitro*

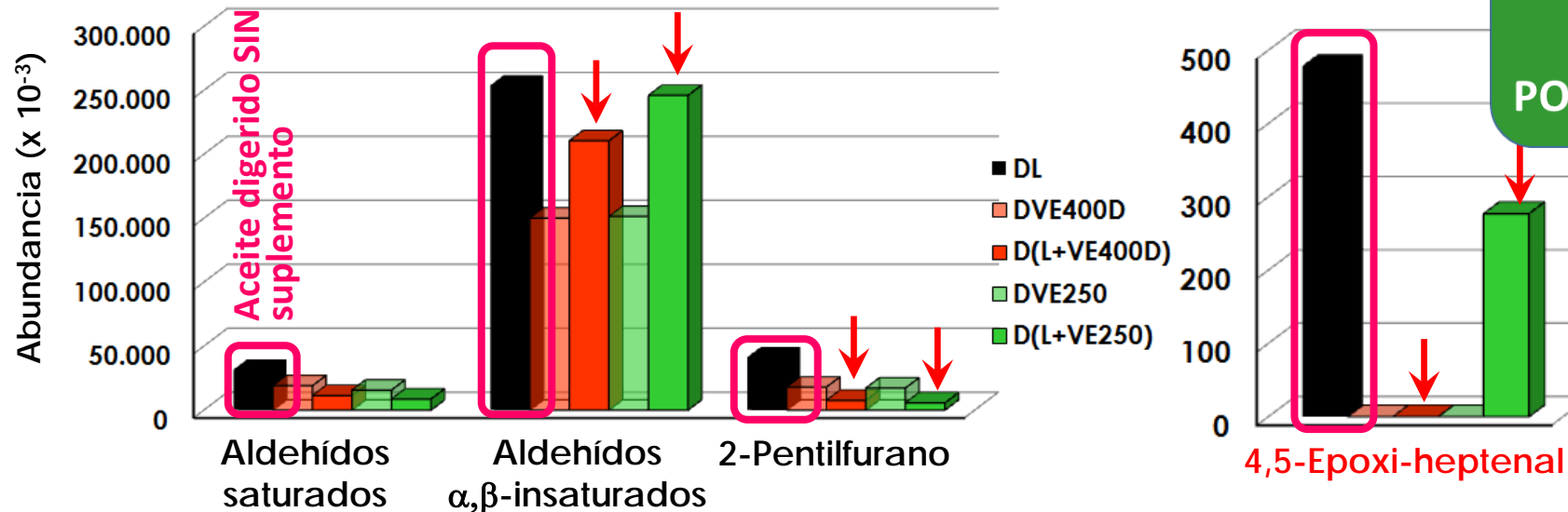
Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina E (succinato de alfa-tocoferilo) + **aceite de lino**



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Efecto de los suplementos de **CPCAs** sobre la evolución de los aceites poliinsaturados durante el proceso de digestión *in vitro*

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina E (succinato de alfa-tocoferilo) + **aceite de lino**



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

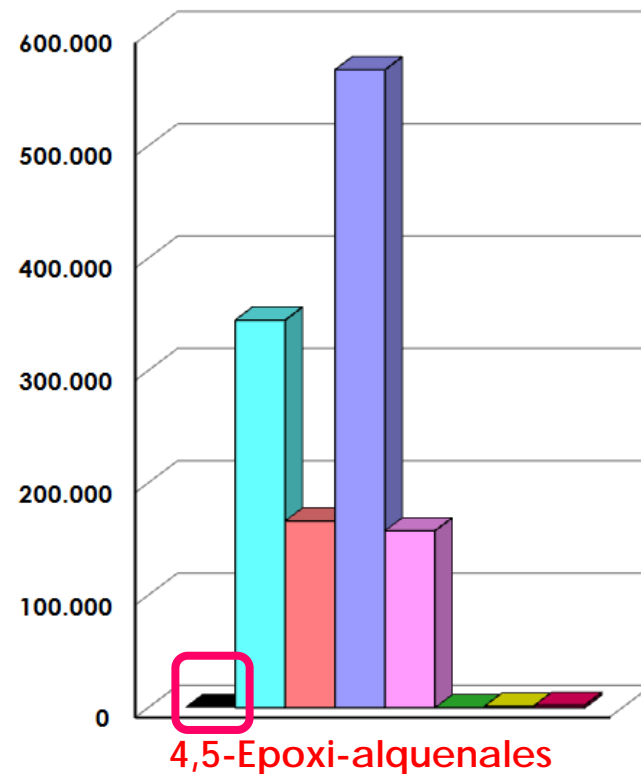
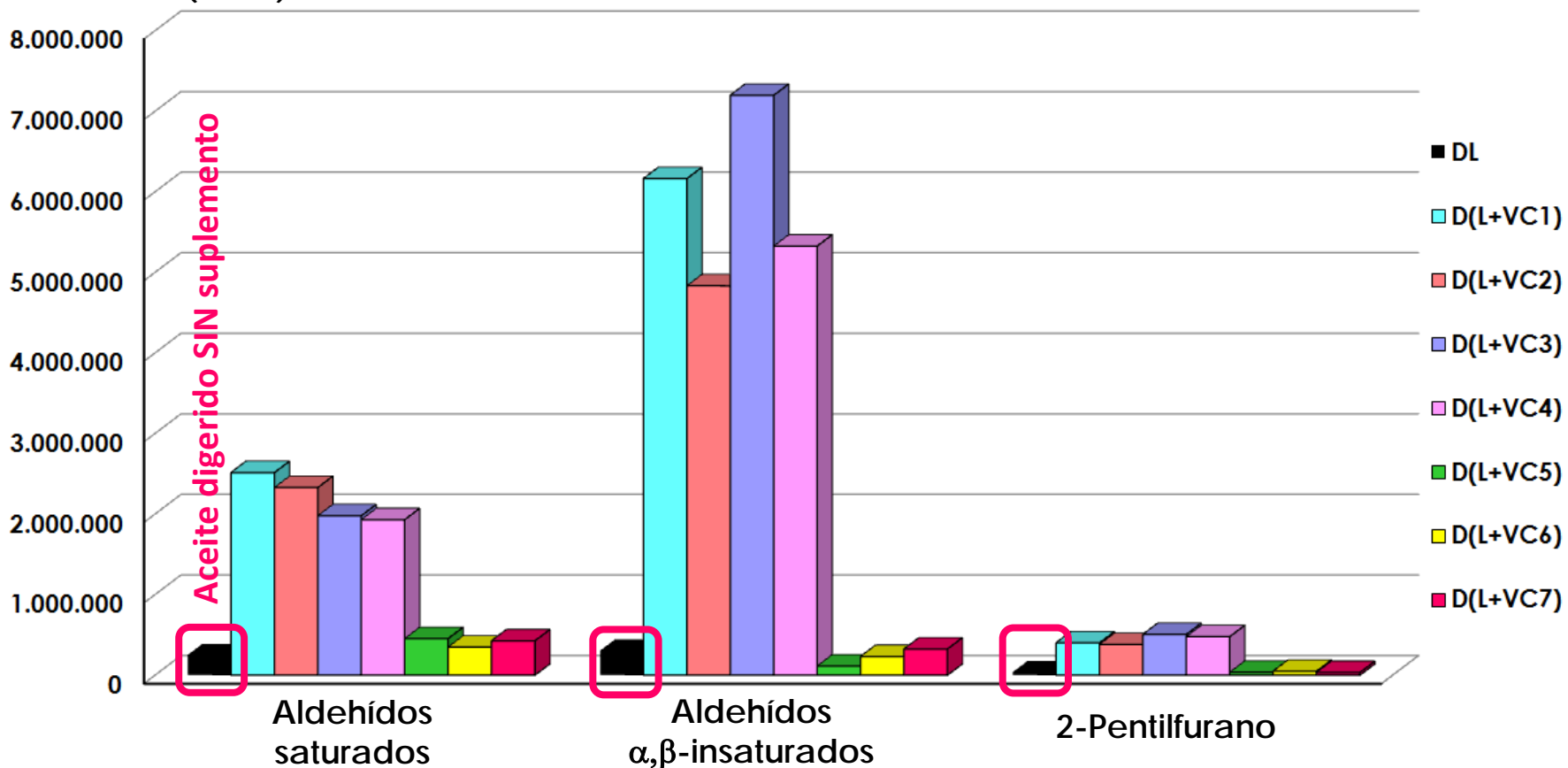
2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina C + aceite de lino

Abundancia (x 10⁻³)



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

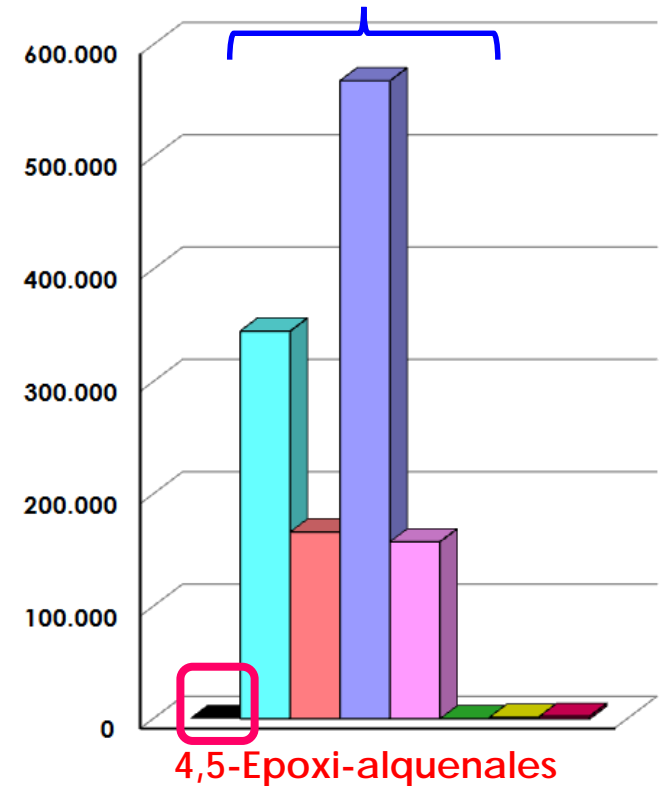
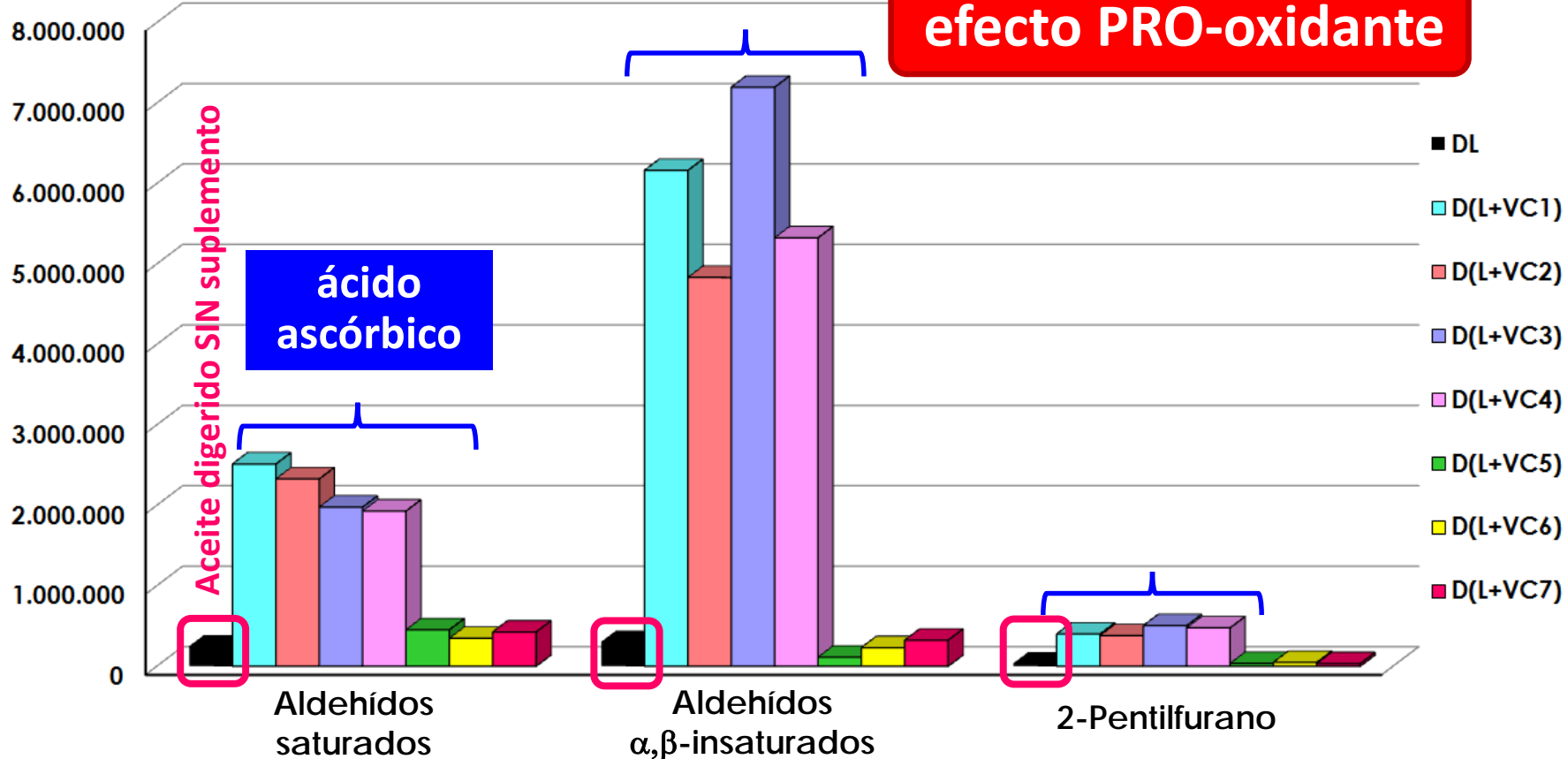
2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina C + aceite de lino

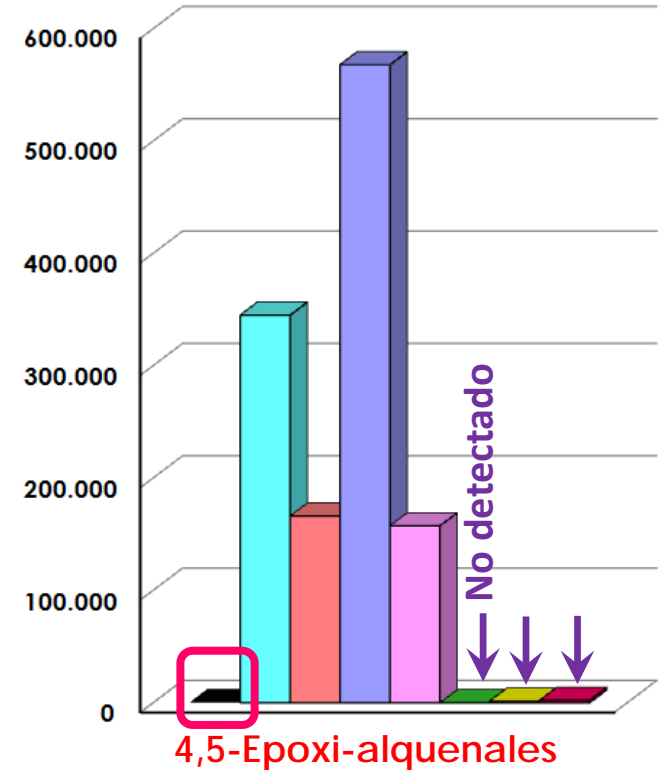
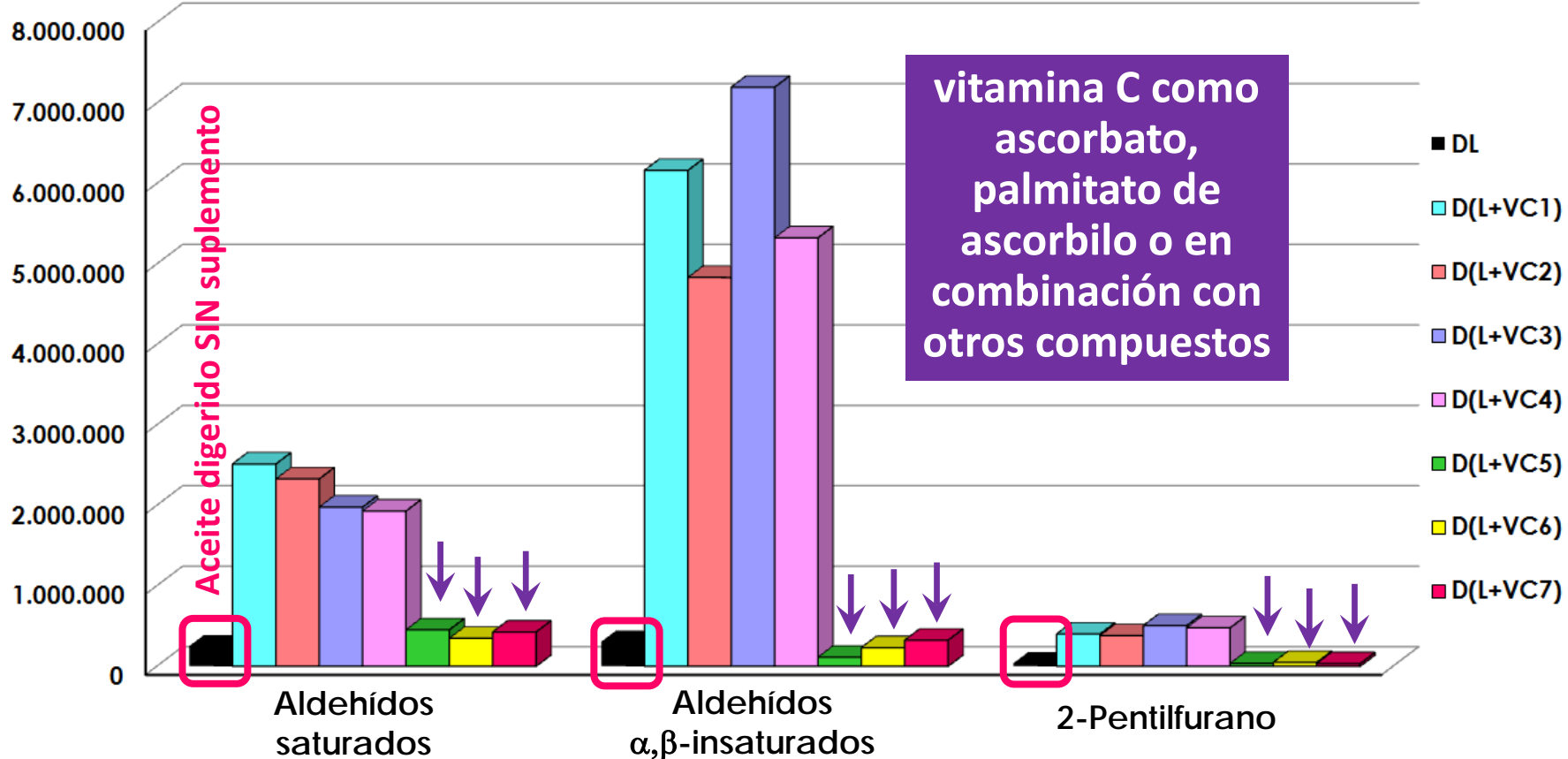
Abundancia (x 10⁻³)



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de vitamina C + aceite de lino

Abundancia (x 10⁻³)



Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Ciertos suplementos de **vitamina E** y de **vitamina C**



Generación de diferentes tipos de aldehídos oxigenados α,β -insaturados, incluidos (E)-2-hidroxi-alquenales, durante la digestión del aceite de lino



Análisis mediante RMN de ^1H

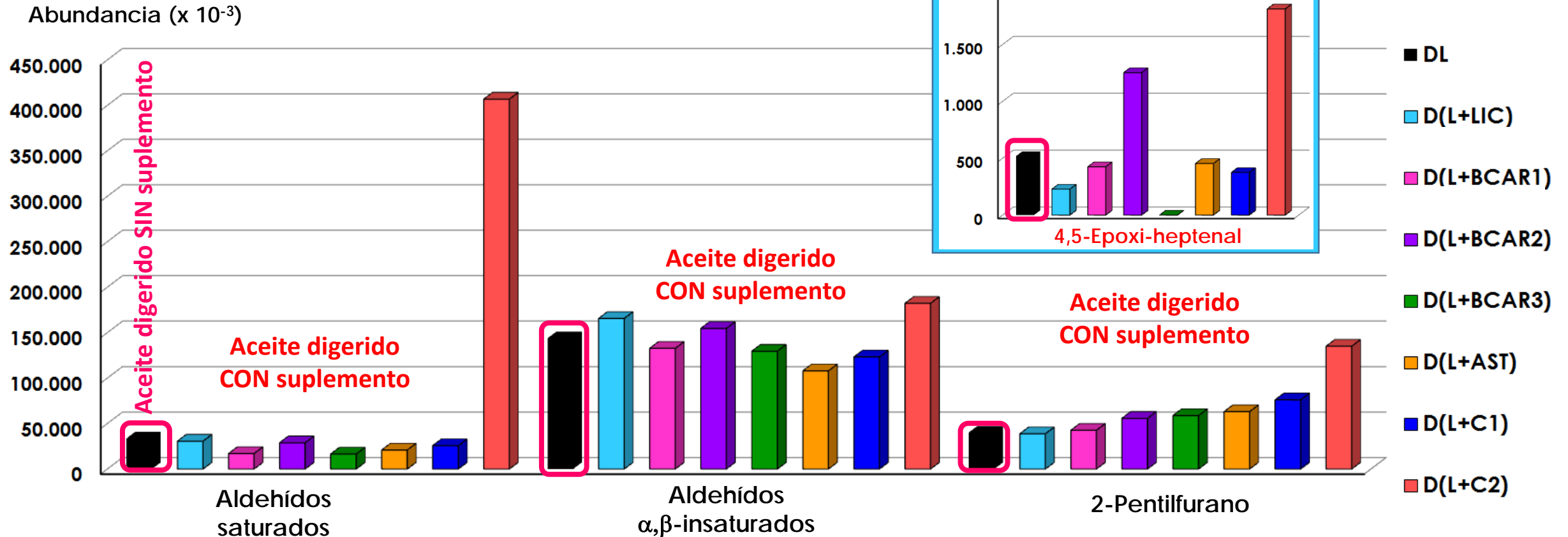
2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

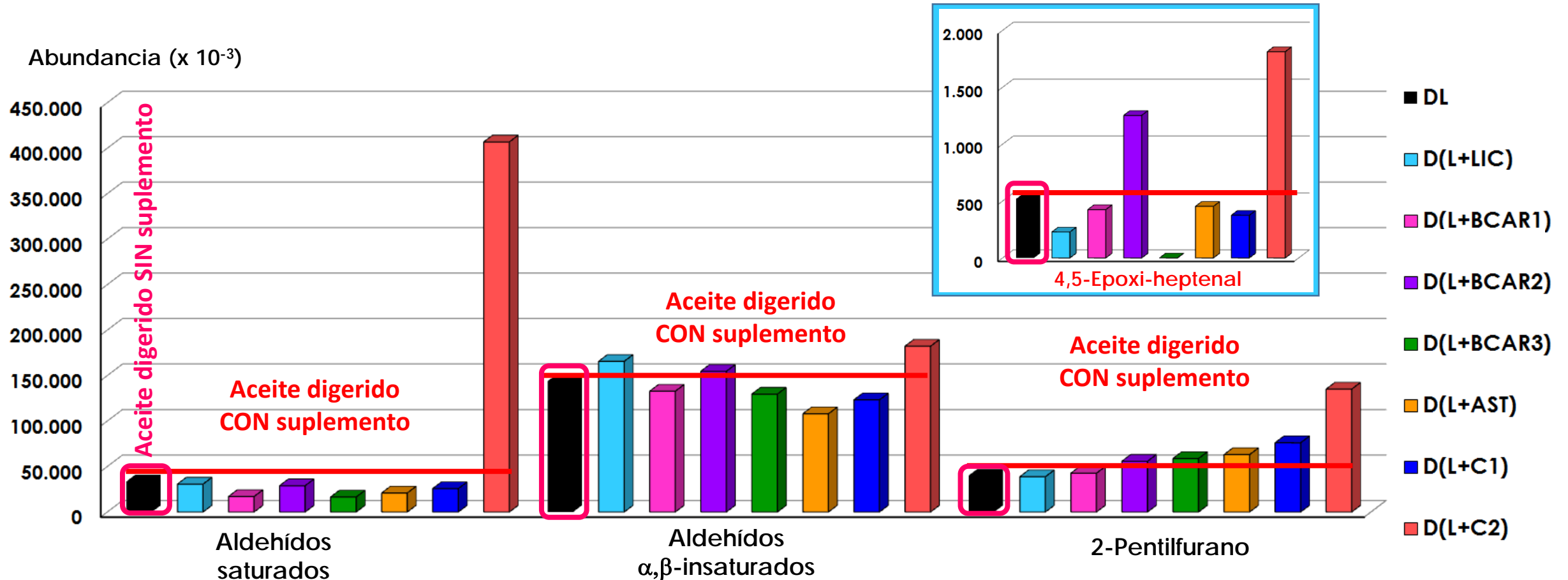
5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de carotenoides + aceite de lino



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de carotenoides + aceite de lino



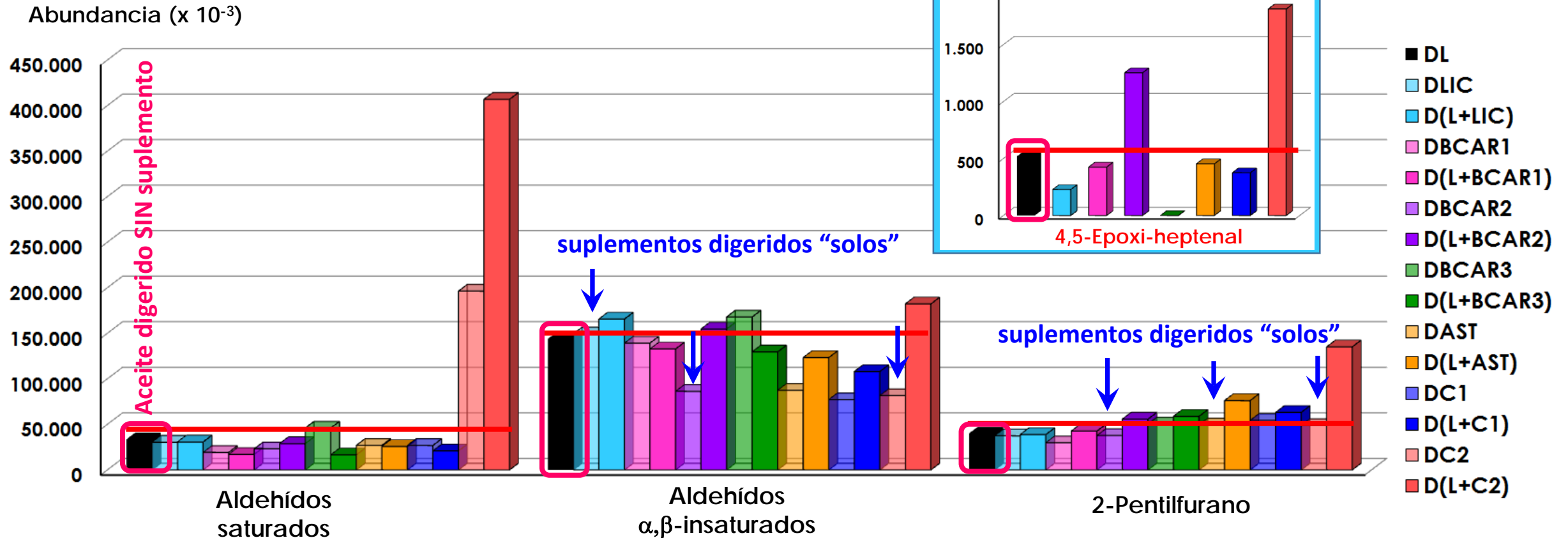
2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Productos de oxidación volátiles detectados en digestatos de suplementos de carotenoides + aceite de lino



5. RESULTADOS MAS RELEVANTES – Obj. 3

Otros tipos de suplementos + aceite de lino

- “Individuales”: fitosteroles, L-lisina
- Cardo mariano



↓ niveles de aldehídos reactivos

- “Mezclas”

1 calificada como
“ANTI-oxidante”



NO mostró efecto ANTI-oxidante

↑ generación de ciertos aldehídos durante la digestión del aceite de lino

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

6. CONCLUSIONES

□ Se ha evidenciado que el **enriquecimiento** de aceites con **CPCAs** no siempre resulta beneficioso para su estabilidad durante el procesado ni durante la digestión. Así, de entre los **CPCAs** estudiados, únicamente el **hidroxi-tirosol** ha demostrado un efecto **ANTI-oxidante** en el **AOVE**, sobre todo cuando el aceite se somete a procesado a alta temperatura.

Es más, se ha puesto de manifiesto que el enriquecimiento de aceites con **alfa-tocoferol** o **licopeno** puede resultar perjudicial bajo condiciones de almacenaje acelerado, e incluso en el caso del **alfa-tocoferol** también durante la digestión, debido a su comportamiento **PRO-oxidante**, que favorece la degradación de nutrientes lipídicos y la generación de compuestos tóxicos.

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

6. CONCLUSIONES

- ❑ El conocimiento de las diferencias en el **comportamiento** de los distintos **CPCAs** es fundamental para diseñar alimentos enriquecidos **seguros** y para un uso óptimo de los mismos que pudiera suponer un beneficio para la salud.

6. CONCLUSIONES

□ La ingesta de **suplementos dietéticos** de ciertos compuestos considerados como **“ANTI-oxidantes”**, tales como **vitamina E** y **vitamina C**, podría suponer un **riesgo** para la salud. Esto se debe a las **reacciones de oxidación** que sufren durante la digestión los aceites en los que se vehiculizan algunos de ellos, y también al **efecto PRO-oxidante** que tales suplementos podrían ejercer sobre **lípidos** con los cuales podrían consumirse o entrar en contacto a nivel biológico. De hecho, en algunos casos se ha observado un aumento en la **generación de aldehídos oxigenados α,β -insaturados**, de conocida **toxicidad**, durante la digestión de aceite en presencia del suplemento.

En otros casos, en cambio, se ha observado cierto efecto **ANTI-oxidante**.

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

6. CONCLUSIONES

- ❑ Suplementos dietéticos de **CPCAs** tales como **vitaminas E** y **C** pueden presentarse bajo diferentes formas químicas, y esto parece influir en su posible efecto **beneficioso** o **perjudicial**, por lo que debería ser tenido en cuenta en su formulación.

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

7. ACTIVIDADES DE DIFUSION y TRANSFERENCIA DE RESULTADOS

Publicaciones en revistas JCR del primer cuartil

Nieva-Echevarría B, Goicoechea E, Guillén MD. Effect of adding **alpha-tocopherol** on the oxidation advance during *in vitro* gastrointestinal digestion of sunflower and flaxseed oils. **Food Research International**, (2019), 125:108558.

Nieva-Echevarría B, Goicoechea E, Guillén MD. Oxidative stability of extra-virgin olive oil enriched or not **with lycopene**. Importance of the initial quality of the oil for its performance during *in vitro* gastrointestinal digestion. **Food Research International**, (2020), 130:108987.

PLAN
de COORDINACIÓN de
INVESTIGACIÓN en
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
de la CAPV

JARDUNALDIA
ON LINE
JORNADA

EAEko
ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA

2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emtzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

7. ACTIVIDADES DE DIFUSION y TRANSFERENCIA DE RESULTADOS

Comunicaciones a Congresos Científicos

6th International Conference on Food Digestion, Granada 2019

- Nieva-Echevarría B, Goicoechea E, Guillén MD. Effect of **hydroxytyrosol** at low and high doses during *in vitro* gastrointestinal digestion of virgin olive and sunflower oils.
- Nieva-Echevarría B, Goicoechea E, Guillén MD. **Lycopene**-enriched extra-virgin olive oils. Are they less prone to oxidation under gastrointestinal digestion conditions?
- Nieva-Echevarría B, Goicoechea E, Guillén MD. Prooxidant effect of **alpha-tocopherol** under *in vitro* gastrointestinal digestive conditions.

X Congreso CyTA/CESIA Ciencia y Tecnología de los Alimentos e Ingeniería de los Alimentos, León 2019

- Sopelana P, Ibargoitia ML, Guillén MD. Aceite de oliva enriquecido en **licopeno**: estabilidad oxidativa.
- Nieva-Echevarría B, Ibargoitia ML, Guillén MD. Efecto selectivo de **alfa-tocoferol** en la formación de aldehídos en aceite de girasol sometido a condiciones de fritura.

XII Congreso Iberoamericano Ingeniería de Alimentos CIBIA Faro – Portugal, 2019

- Del Caño-Ochoa, Ruiz-Aracama A, Guillén MD. Effect of **hydroxytyrosol** in extra virgin olive oil submitted to frying temperatures. A study by Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) spectroscopy

PLAN
de COORDINACIÓN de
INVESTIGACIÓN en
SEGURIDAD
ALIMENTARIA
de la CAPV

JARDUNALDIA
ON LINE
J O R N A D A

EAEko
ELIKAGAIEN
SEGURTASUNAREN
ARLOKO IKERKETA
KOORDINATZEKO
PLANA

Riesgos o beneficios de alimentos enriquecidos en
antioxidantes y de suplementos de este tipo de compuestos

2020ko uztailaren 2

2 de julio de 2020

Elikagaien Segurtasun Arloko Ikerketa Emaitzak Transferitzako VII. Jardunaldia
VII Jornada de Transferencia de Resultados de Investigación en Seguridad Alimentaria

MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN