



Tioles: relatos salvajes, urbanos y humanos

Los tioles son compuestos orgánicos que tienen azufre y, por lo tanto, una mala reputación debido a su olor desagradable. No obstante, a diario estamos en contacto con ellos, pues están presentes en animales, alimentos, el ambiente y nuestro cuerpo. Conocer la naturaleza y distribución de los tioles nos ayudará a entender qué tienen en común un zorrillo, los espárragos, el café tostado, una fuga de gas y el mal aliento.

Azufre: protagonista oculto de estos relatos

La versatilidad del átomo de carbono para formar uniones entre sí y enlazarse con otros átomos genera una inmensa variedad de “familias” de compuestos orgánicos, los cuales poseen aromas muy diversos, desde los muy agradables hasta los extremadamente repugnantes.

Los tioles son compuestos orgánicos análogos azufrados de los alcoholes; es decir, en lugar de poseer el grupo hidroxilo ($-OH$) típico de un alcohol, el oxígeno de los tioles contiene al átomo de azufre, lo que se conoce como grupo sulfhidrilo ($-SH$). Debido a la presencia de azufre, la gran mayoría de los tioles se caracteriza por tener un olor desagradable, aunque hay algunos que tienen un buen aroma. Estos compuestos también reciben el nombre de mercaptanos, debido a su capacidad de formar complejos con mercurio y otros metales pesados; dicha característica los hizo populares para el tratamiento de enfermedades o intoxicaciones provocadas por estos metales.

A pesar de que los conocemos poco, es seguro que en más de una ocasión hemos tenido algún encuentro con los tioles, ya que estas sustancias están presentes en los animales, en los alimentos, en el lugar donde vivimos e incluso en nuestro cuerpo. Los humanos somos muy sensibles a estos olores y podemos detectar su presencia a niveles muy bajos; se estima que 0.02 partes de un tiol en mil millones de partes de aire son suficientes para que lo podamos percibir.

■ **Un relato salvaje: el fétido olor de los zorrillos**

■ Pepe le Pew es un personaje de la serie animada *Looney Tunes*, creado por Chuck Jones. Se trata de un zorrillo que en cada episodio intenta enamorar a Penélope, una gatita de color negro que de manera accidental quedó pintada con una franja blanca en su lomo, por lo que el zorrillo cree que se trata de una hembra de su misma especie. Sin embargo, los esfuerzos románticos de Le Pew siempre fracasan debido a





su maloliente perfume. Dicha característica conforma la idea más popular que tenemos de estos animales.

Los zorrillos o mofetas son mamíferos de la familia de los Mustélidos (*Mustelidae*), sus especies se distribuyen en los géneros *Conepatus*, *Spilogale* y *Mephitis*. Habitan principalmente en el continente americano y existen algunas especies en el sudeste de Asia (mas no en Francia, como Le Pew). Son omnívoros y tienen una dieta variada que incluye insectos, frutas y miel.

Los zorrillos presentan su conocido hedor (comparable a los huevos podridos) debido a un líquido segregado por sus glándulas anales y que es empleado como arma ante el ataque de sus predadores. El fétido rocío producido puede alcanzar una distancia de hasta cinco metros. Algo poco conocido es que estos animales no pueden ir rociando a cada atacante en cuanto se sienten amenazados, ya que el contenido de sus glándulas les permite rociar sólo entre cinco y seis ocasiones y, una vez agotada la cantidad disponible, las glándulas pueden tardar hasta seis días en producir la sustancia nuevamente.

El pestífero perfume de los zorrillos se debe a la presencia de los compuestos 3-metil-butanotiol y (E)-2-buten-1-tiol (véase la Figura 1). Osados investigadores han determinado que el segundo compuesto puede representar hasta 70% de la mezcla. Más aún, se han encontrado aplicaciones útiles para estos compuestos; por ejemplo, la secreción de las glándulas de *Mephitis mephitis varians* (una especie de zorrillo de México) es usada como mordiente, es decir, como sustancia para fijar los colores en las telas durante el proceso de tinción (Jiménez-Guzmán y cols., 1999).

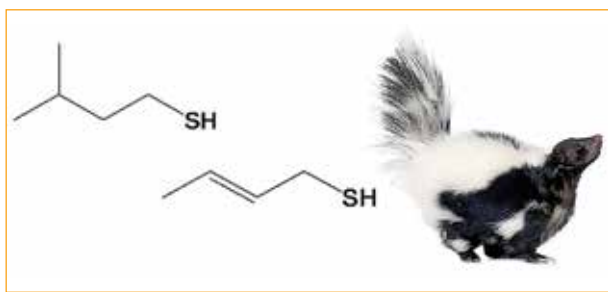


Figura 1. Estructuras del 3-metil-butanotiol y (E)-2-buten-1-tiol, sustancias responsables del mal olor de los zorrillos.

Otro dato poco conocido es que los zorrillos pueden ser domesticados. En Londres, por ejemplo, las personas los tienen como mascotas; claro, no sin antes realizarles una intervención quirúrgica para extirpar sus glándulas anales. De haberlo sabido, Pepe le Pew habría visitado algún quirófano europeo y mejorado su perfume. Pero de cualquier forma, ante la presencia de un zorrillo se deben tomar las debidas precauciones; correr o apestar, ésa es la cuestión.

■ **Relatos domésticos: mercaptanos en la mesa**

■ ¿Será cierto que los alimentos entran por nuestros ojos? Escenas cotidianas tales como un niño resistiéndose a comer brócoli o una persona percibiendo el perfume de una taza de café nos demuestran que en realidad el olfato es el sentido aliado de nuestra alimentación.

En diferentes vegetales están presentes otros compuestos que contienen azufre y que, por lo general, tienen olores desagradables. La familia de las Crucíferas –coles, coliflores, brócolis y mostazas– se caracteriza por su contenido de mercaptanos. Estas sustancias poseen una excelente actividad antioxidante, algo destacable ya que ayudan en la prevención de una larga lista de enfermedades. El envejecimiento y algunas patologías como el cáncer tienen su origen en la acción de agentes oxidantes sobre nuestro organismo. Por ello, a pesar del mal olor, el consumo de estos alimentos es altamente recomendado.

El metanotiol (véase la Figura 2) es el miembro de menor peso molecular de estas sustancias azufradas. Presenta un bajo punto de ebullición, por lo que a temperatura ambiente es un gas y puede ser percibido de manera inmediata por nuestro sentido

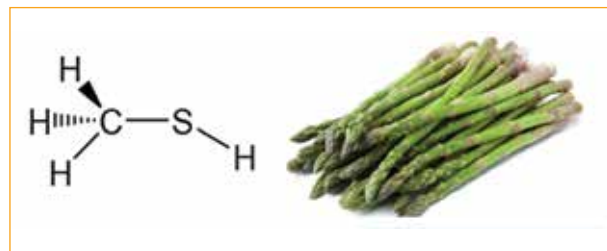


Figura 2. El metanotiol es el tiol de menor peso molecular y posee un olor nauseabundo.

del olfato. Luego de ingerir espárragos o coliflor se puede percibir fácilmente, ya que huele a materia orgánica en descomposición. El metanotiol es además manufacturado para su uso en la fabricación de plásticos y como precursor de pesticidas; también es uno de los componentes de las viciadas emanaciones de los pantanos.

Afortunadamente, existen otros tioles de olores agradables y que son de suma importancia en cuanto al aroma de muchos alimentos. Por ejemplo, en el café tostado con azúcar se han identificado alrededor de 100 compuestos sulfurados responsables de su particular fragancia; y de esta diversidad de moléculas, al menos una docena de ellos son tioles. El origen de éstos se relaciona directamente con la degradación de aminoácidos sulfurados y las interacciones de estos aminoácidos con azúcares reductores durante las reacciones de Maillard (véase el Recuadro 1). En la Figura 3 se presentan los mercaptanos responsables del aroma de los granos de café tostado (Uekane y cols., 2013).

También, durante la cocción de la carne y como resultado de las reacciones de Maillard se originan estos compuestos. En este caso, algunos de ellos son los responsables directos del olor a carne asada —que no es nada repugnante, sino todo lo contrario—. Entre éstos están la 3-mercapto-2-pentanona,

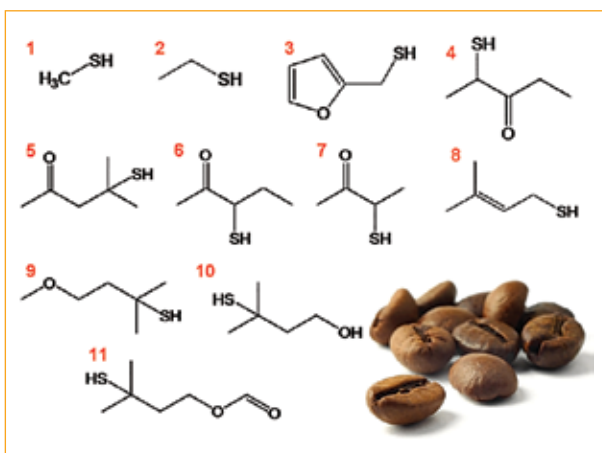


Figura 3. Tioles del café: 1) metanotiol; 2) etanotiol; 3) 2-furfuriltiol; 4) 2-mercapto-3-pentanona; 5) 4-mercapto-4-metil-2-butanona; 6) 3-mercapto-2-pentanona; 7) 3-mercapto-2-butanona; 8) 3-metil-2-buten-1-tiol; 9) 4-metoxi-2-metilbutan-2-tiol; 10) 3-mercapto-3-metilbutanol; 11) formiato de 3-mercapto-3-metilbutilo.

Recuadro 1. La carne y Maillard

Las reacciones de Maillard son un conjunto de interacciones entre los aminoácidos y azúcares. Éstas ocurren mientras los alimentos son sometidos a altas temperaturas, es decir, durante la cocción o el calentamiento. En 1912 el químico y médico francés Louis-Camille Maillard investigaba cómo se combinaban los aminoácidos para formar proteínas y, de manera accidental, descubrió esta serie de reacciones. En cierto modo, develó el trasfondo de algo tan cotidiano como cocinar la carne y otros alimentos, actividad que el ser humano realiza desde el descubrimiento del fuego.

Durante las reacciones de Maillard aparecen pigmentos marrones y negros (melanoidinas) y productos que además le confieren olor y sabor a los alimentos; el color y el aroma del pollo frito o de la carne asada son algunos ejemplos. En general, suele haber confusión entre estas reacciones y el proceso de caramelización, pero la diferencia fundamental es que las reacciones de Maillard ocurren entre aminoácidos y azúcares, mientras que el otro proceso sucede exclusivamente entre azúcares.

Si bien no se han establecido por completo las etapas de cada una de estas reacciones, se conocen con certeza los rasgos generales de lo ocurrido durante la cocción de los alimentos. Además, se sabe que como resultado de una cocción inadecuada (es decir, cocinar los alimentos por mucho más tiempo de lo habitual), se originan compuestos altamente perjudiciales para la salud (Stadler y cols., 2002).





el 2-metil-3-furfuriltiol, el 2-furufuriltiol y la 2-mercapto-3-pentanona. Este último compuesto se comercializa como aromatizante artificial de alimentos.

Asimismo, el aroma de los vinos es producto de la mezcla de varias clases de componentes volátiles, algunos de los cuales están presentes en cantidades muy bajas. Desgraciadamente, hay tioles considerados “enemigos” de los vinos y que se originan mediante reacciones entre el azufre y las levaduras, con lo que se generan notas no deseadas en esta bebida. Una manera de eliminarlos es mediante una ventilación controlada del vino; así, estos compuestos se oxidan y pierden su potencial olor. Al poseer la capacidad de formar complejos con metales, se procede a menudo a apartarlos mediante tratamientos con los propios metales: las monedas de cobre son las más usadas.

Un punto importante es aclarar que no todos estos compuestos son perjudiciales para el vino; también hay algunos que les confieren aromas refinados y

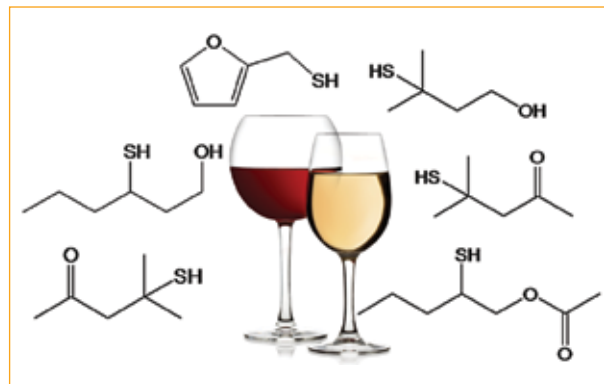


Figura 4. El vino y los buenos aromas. De izquierda a derecha: 4-tiol-4-metil-pentan-2-ona; 3-mercapto-hexanol; 2-furanmetanotiol; 3-mercapto-3-metil-butanol; 4-mercapto-4-metil-2-pentanona; acetato de 3-mercaptohexanol.

que son muy apreciados por el entrenado olfato de los catadores. Entre los que generan un impacto positivo en el aroma están la 4-mercapto-4-metil-2-pentanona, el 3-mercaptohexanol, el 2-furanmetanotiol, el 3-mercapto-3-metil-butanol, la 4-mercapto-4-metil-2-pentanona y el acetato de 3-mercaptohexanol (véase la Figura 4) (Roland y cols., 2011). El 3-mercaptohexanol es empleado como una sustancia marcadora de la riqueza de tioles, razón por lo cual su cuantificación es de suma importancia en la vitivinicultura. El 1-p-menteno-8-tiol es un compuesto que forma parte del aroma de las toronjas. Cuando está presente en el vino en bajas concentraciones, le otorga a la bebida una refinada y exquisita fragancia, similar al 3-mercaptohexanol.

Por último, las lágrimas en la cocina y la mala reputación de las cebollas se atribuyen también a la presencia de sustancias azufradas. Tanto el etanotiol como el óxido de propanotiol están presentes en las cebollas; el último de éstos se forma durante el trozado de las mismas. Cuando se corta el tejido se producen lesiones celulares que activan a una enzima conocida como alinasa, ésta entra en contacto con el *trans*-(+)-*S*-(1-propenil)-*L*-cisteína-sulfóxido y se produce propanotiol-*S*-óxido. Dicho mercaptano oxidado genera ácido sulfúrico, el cual es responsable de hacernos llorar. Lo bueno es que el ácido formado es soluble en agua, por lo que cortar una cebolla bajo el agua ahorra esas indeseadas lágrimas culinarias.

Relatos urbanos: el olor a gas y la guerra química

El gas natural que llega a nuestros hogares y que utilizamos para cocinar o calentar el agua para bañarnos es un recurso no renovable formado por una mezcla de metano (80%), etano (6%), propano (4%), butano (2%), junto a algunas impurezas, tales como vapor de agua, compuestos sulfurados, dióxido de carbono, nitrógeno y trazas de otros hidrocarburos. A pesar de la mezcla de sustancias, los gases combustibles no poseen olor. Pero existe un proceso por el cual se olORIZA tanto al gas natural como al gas licuado de petróleo mediante el agregado de tioles. Esta atinada maniobra está pensada para evitar intoxicaciones y muertes a causa de su inhalación, y sobre todo para prevenir explosiones. Gracias a que nuestro sentido del olfato detecta mercaptanos en bajísimas concentraciones, estas sustancias son las óptimas para alertarnos de una fuga de gas. Entre los mercaptanos empleados están el terbutanotiol y el etanotiol, que son inyectados en los gasoductos o en los envases de gas licuado.

La idea de “perfumar” el gas sobrevino tras una trágica explosión en New London, Texas. El 18 de marzo de 1937, una fuga en la cañería llevó a la acumulación de un gran volumen de gas en el sótano de una escuela y provocó una explosión luego de que un profesor encendiera una máquina lijadora. Esta catástrofe dejó un saldo de 425 muertos, entre alumnos y maestros. A pesar de todo, la tragedia impulsó una acción inmediata que sin lugar a dudas salva a muchas personas diariamente; por eso cada vez que percibimos el “olor a gas”, en cierta manera estamos poniendo a salvo nuestras vidas.

En otro extremo, el desarrollo de un compuesto conocido como lewisita aportó un terrible relato a la historia de nuestro planeta. Dentro del grupo de armas de destrucción masiva, se puede considerar a los agentes químicos como parte de las que generan los peores desastres. La lewisita se sintetizó inicialmente en 1904 durante el trabajo de una tesis doctoral realizada en la Universidad Católica de América, en Washington, D. C. Este producto estuvo olvidado por algunos años hasta que fue redescubierto por el químico militar Winford L. Lewis, quien dirigió una

unidad de investigación de la guerra química durante la última parte de la Primera Guerra Mundial. Su trabajo condujo a la creación de una fábrica secreta de lewisita, que más tarde fue conocida como el “rocío de muerte” y se convertiría en un veneno más poderoso que el gas mostaza.

La lewisita es un agente que produce ampollas e irrita los pulmones; contiene arsénico en su composición. Si bien no hay datos en la literatura que lo confirmen, este compuesto habría sido usado como arma química durante la Segunda Guerra Mundial.

Ante la amenaza de la lewisita, el Ministerio de Abastecimiento Británico fomentó el desarrollo de experimentos en la Universidad de Oxford para el descubrimiento de antídotos (Ord y Stocken, 2000). En 1940 se tuvieron noticias de un antídoto obtenido por el grupo de trabajo del bioquímico Lloyd Arthur Stocken, pero los resultados se publicaron cinco años más tarde; no obstante, en 1941 el antídoto llegó a Estados Unidos y recibió el nombre de antilewisita británica (BAL: British Anti-Lewisite). Se trataba del dimercaprol o 2,3-dimercaptopropanol (véase la Figura 5), mercaptano que aún sigue vigente en medicina. En aquel momento los ensayos de laboratorio demostraron que cuando el antídoto era aplicado sobre la piel, protegía de la acción vesicante (generadora de ampollas) de la lewisita.

Una vez más, nos enfrentamos a un gran dilema que generan las investigaciones en química. Lamentablemente, la historia relata muchos ejemplos similares sobre lo que sucede cuando los resultados de la investigación científica caen en las manos equivocadas.



Figura 5. El 2,3-dimercaptopropanol fue descubierto en Oxford y bautizado con el nombre de antilewisita británica.



■ **Relatos humanos: mal aliento y calcetines sucios**

Pero si de olores se trata, los humanos podemos dar mejores testimonios sobre una gran variedad de fragancias con sello propio. Se considera que nuestro olor corporal es tan único como nuestras huellas dactilares; claro está que en ello influyen aspectos fisiológicos, culturales y nutricionales.

Nuevamente, los tioses con olor desagradable son los protagonistas de estos relatos. Dichos compuestos son algunos de los responsables del olor desagradable de la halitosis (mal aliento) y del mal olor de pies.

El hábito de fumar y tener una incorrecta higiene bucal no generan precisamente un aliento fresco y agradable. La nicotina, por ejemplo, produce la disminución de la irrigación sanguínea en la boca, lo cual provoca un aumento de la temperatura y favorece la proliferación de gérmenes. Entre ellos, *Helicobacter pylori*

es considerada una de las bacterias que produce compuestos sulfurados volátiles (Scully y Greenman, 2008). Los compuestos más importantes responsables del mal aliento son el sulfuro de hidrógeno y el metanotiol, productos de la degradación de cistina y metionina por parte de las bacterias de la cavidad bucal. O sea, sin darnos cuenta la boca funciona como un verdadero laboratorio de biotransformación. Para su eliminación se usan pastas dentales con sales de zinc o de estaño. La producción de estos compuestos se relaciona además con la dieta y el estado de higiene de las piezas dentarias; otros compuestos responsables de la halitosis son los ácidos grasos y las aminas.

Por otra parte, en los pies se suelen crear ambientes favorables para el crecimiento de bacterias; por ejemplo, el sudor proporciona el medio alcalino óptimo, con condiciones favorecidas por el calzado o la ropa. El olor a pies sucios proviene de una mezcla de



muchos componentes volátiles: el metanotiol es una de las moléculas responsables; está de más remarcar que éste posee el típico olor de los calcetines usados. Para subsanar esto existen plantillas para el calzado con partículas de carbón, las cuales absorben los compuestos volátiles y ayudan a evitar que sean percibidos.

■ A modo de cierre

■ Merece un capítulo aparte (que escapa a este artículo) todo lo referido a la producción de estos compuestos por parte de hongos y bacterias; en especial, sobre los aspectos toxicológicos de los mismos. Por ejemplo, hay bacterias que transforman la urea y las proteínas en tioles y que están involucradas en procesos patológicos, como la encefalopatía hepática, un trastorno que lleva a la pérdida de la función cerebral cuando el hígado ya no puede eliminar toxinas de la sangre.

Por otra parte, la belleza femenina también tiene su punto de encuentro con estos compuestos (y sus derivados), ya que se emplean en la formulación de cremas depilatorias debido a que provocan menos reacciones adversas que otros productos tradicionales. Las moléculas de estos compuestos actúan sobre la queratina y provocan cambios en su forma al romper la estructura del pelo.

A pesar de ser un grupo de sustancias poco conocido, la distribución de los tioles es muy amplia y los percibimos de manera cotidiana mientras preparamos un café, tomamos una copa de vino o cocinamos una coliflor. Nuestra interacción con estos compuestos químicos pasa frecuentemente desapercibida; sin embargo, cuando nuestro olfato los detecta nos anuncia su inminente presencia.

Emilio Lizarraga

Instituto de Fisiología Animal, Fundación Miguel Lillo; Facultad de Ciencias Naturales, Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de Tucumán, Argentina.

eflizarraga@lillo.org.ar



Lecturas recomendadas

Jiménez-Guzmán, A., M. A. Zúñiga Ramos y J. A. Niño Ramírez (1999), *Mamíferos de Nuevo León, México*, Monterrey, Universidad Autónoma de Nuevo León, pp. 85-92.

Ord, M. A. y L. A. Stocken (2000), "A contribution of chemical defense in World War II", *Trends Biochemical Sciences*, 25:253-256.

Roland, A., R. Schneider, A. Razungles y F. Cavellier (2011), "Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications", *Chemical Reviews*, 111:7355-7376.

Scully, C. y J. Greenman (2008), "Halitosis (breath odor)", *Periodontology*, 8:66-75.

Stadler, R. H., I. Blank, N. Varga *et al.* (2002), "Food chemistry: Acrylamide from Maillard reaction products", *Nature*, 419:449-450.

Uekane, T. M., R. H. M. Rocha-Leão y C. M. Rezende (2013), "Compostos sulfurados no aroma do café: origem e degradação", *Revista Virtual de Química*, 5 (5):891-911.