

CAMBIOS EN LA COMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS DE LA PULPA DE SARDINA (*Sardinella aurita*) LAVADA CON UNA SOLUCIÓN DE BICARBONATO DE SODIO al 0,5%

Change in Fatty Acids Compositions of Sardine Mince Flesh (*Sardinella aurita*) Washed with 0,5% of Sodium Bicarbonate Solution

Marinela Barrero y Rafael Bello

Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Escuela de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Apartado 47097. Caracas, Venezuela. E-mail: barrerom@buho.ciens.ucv.ve

RESUMEN

Los cambios en los lípidos del pescado son un parámetro muy importante a estudiar, pues sus ácidos grasos son altamente insaturados, haciéndose susceptibles al ataque por el oxígeno, produciendo rancidez y reduciendo el período de almacenamiento y aceptabilidad de los productos elaborados a partir de esta materia prima. En la pulpa de pescado, estos cambios se hacen más significativos debido a la mayor exposición al oxígeno. Con el lavado se reducen los componentes deteriorativos como son los pigmentos hemo, bases nitrogenadas y lípidos, aumentando el tiempo de anaquel de los productos elaborados a base de pulpa de pescado. El objetivo de este estudio fue, evaluar los cambios en la composición de los ácidos grasos de la pulpa de sardina sometida al tratamiento de lavado con una solución de bicarbonato de sodio al 0,5%. Los análisis mostraron una disminución del contenido de lípidos desde 6,74 en la materia prima, hasta 0,99%, en la pulpa lavada tres veces. La mayor eliminación de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados se presentó en la fracción de ácidos grasos libres, así como en los ácidos grasos poliinsaturados de la fracción de triglicéridos. Los resultados sugieren que el lavado de la pulpa de sardina con una solución de NaHCO_3 al 0,5% puede ser favorable en la disminución de los lípidos y las condiciones utilizadas en este estudio pueden servir para evaluar el comportamiento de los lípidos remanentes, durante el almacenamiento a bajas temperaturas.

Palabras clave: Sardina, pulpa lavada, lípidos, fosfolípidos, triglicéridos.

ABSTRACT

The changes in the fatty acids of fish are very important parameter to study due to a high proportions of polyunsaturated fatty acids, becoming susceptible to oxidation, producing rancidity and reducing storage period and acceptability of this fishes products. In mince fish flesh these changes are most significant due to the higher exhibition to oxygen. Washing of fish mince help removal of various components that influence the oxidative stability: hemo pigments, nitrogen compound and fat, increasing the storage period for those products. The object of this study was to examine the changes in fatty acid compositions in sardine mince flesh washed with 0.5% sodium bicarbonate. The analyses showed a decrease of lipids content from 6.74 to 0.99% unwashed and washed mince flesh. The evaluation of the different fatty acid fractions showed the biggest elimination of saturated, monosaturated and polyunsaturated fatty acids were in free fatty acids fraction, as well as the polyunsaturated fatty acids of triglicerydes fraction. The preliminary results suggest the washed sardine mince with NaHCO_3 at 0.5 % solution should be beneficial by decrease lipid oxidation and experimental conditions used in this study would be useful to investigate the storage at lower temperature.

Key words: Sardine, mince, lipids, triglicerydes, phospholipids.

INTRODUCCIÓN

La sardina (*Sardinella aurita*) es una especie pelágico costera perteneciente a la familia Clupeidae, una fuente principal de materia prima para la elaboración de conservas y la producción de harina de pescado [16]. Para el año 1995 su

captura estuvo alrededor de 150.000 TM con un incremento sustancial en los años siguientes [18]. Los altos volúmenes de captura, así como los llevados costos de los productos en conserva hacen necesario buscar alternativas de consumo de esta especie, siendo una de ellas la obtención de pulpa a partir del músculo, también llamado deshuesado mecánico [21], libre de espinas, huesos y piel. Esta tecnología ofrece grandes posibilidades de procesamiento, pero ciertos problemas dificultan su utilización, uno de ellos es el de mantener la calidad de la pulpa de pescado durante el almacenamiento a baja temperatura de congelación [8], ya que el deshuesado produce cambios en las características químicas de la pulpa, debido a la ruptura y mezclado de todos los constituyentes del músculo, lo que trae como consecuencia la posible desnaturalización de las proteínas por efecto de la fuerza de fricción al producir la pulpa y de la interacción de los lípidos con compuestos hemo y enzimas [21]. Dichos cambios pueden producir a su vez problemas de estabilidad por oxidación de lípidos, disminución de la capacidad de retención de agua, desnaturalización de las proteínas miofibrilares, responsables de la textura de la pulpa [17, 24].

Roussel y Cheftel [23] señalaron que la elaboración de productos a base de sardina deshuesada presentan un color oscuro y un fuerte olor a grasa característico, además de que la composición de las grasas alteran estos productos, siendo relativamente inestables durante el almacenamiento congelado, debido a que tales especies pelágicas, poseen alto contenido de lípidos insaturados que las hacen propensas a la rancidez oxidativa. Durante el deshuesado, la grasa depositada cerca de la piel es removida mezclándose con la pulpa, aumentando así la superficie para las reacciones de los lípidos con el oxígeno. Así también, la hemoglobina y mioglobina actúan como catalizadores para diversas reacciones oxidativas [24].

Uno de los métodos de procesamiento muy utilizado en países como Japón y Estados Unidos, es el lavado de la pulpa de pescado. Método este más indicado para reducir el contenido de lípidos y hemoproteínas, ya que durante el almacenamiento puedan provocar la oxidación de lípidos. Además, las proteínas sarcoplasmáticas ejercen un efecto deleterio desde el punto de vista funcional (retención de agua y habilidad de gelificación), por que los compuestos hemo, contenidos en ésta, imparten un color indeseable [12]. Es recomendable someter la pulpa a procesos de lavados que logren, eliminar una serie de compuestos prooxidantes, mejoren su color, haciéndola más aceptable y concentren las proteínas miofibrilares, lo cual mejora las propiedades funcionales y nutricionales de la pulpa para desarrollar nuevos productos [15].

El lavado no sólo retira parte de la grasa y las sustancias no deseables, sino que favorece la concentración de las proteínas miofibrilares, mejorando de este modo la fuerza del gel y la elasticidad [14, 15]. Las condiciones de lavado son un factor importante para la obtención de pulpas de buena calidad en la elaboración de productos. Chang-Lee [13] señaló que en general, en el lavado, la relación pulpa-agua es una función

del tiempo de agitación de la pulpa a lavar y consecuentemente de la cantidad de proteína extraída; por lo que una excesiva agitación y largo tiempo de lavado resulta una pulpa muy hidratada, dificultando la remoción de agua en el prensado, siendo las relaciones pulpa-agua 1:3 y 1:4 las más adecuadas y económicas. Roussel y Cheftel [23] caracterizaron el surimi y kamaboko de sardinas, determinando que tres lavados son suficientes para la remoción de proteínas solubles y 80% de los lípidos contenidos originalmente en la pulpa, mejorando así la textura y color de las pastas obtenidas.

En especies de músculo blanco como el Abadejo de Alaska, un simple lavado con agua sirve para obtener pulpas lavadas de buena calidad y colores claros, sin embargo en las especies pelágicas se deben usar soluciones salinas que ayuden a eliminar los pigmentos y lípidos contenidos en ellas. Katoh y col. [10] estudiaron la eficiencia del lavado de pulpa de sardina en estado de rigor mortis con una solución de bicarbonato de sodio y ajustando el pH, concluyendo que la textura en la preparación de productos como surimi, mejora en un 64%. Así mismo Lanier [13], estudió la composición del surimi de merluza, encontrando que el lavado en una relación 3:1 agua-pulpa, reduce el 40,6% de los lípidos y el 77,4% de las cenizas contenidas originalmente en el pescado. Así también Bastidas [5] realizó lavados a la pulpa de sardina, obteniendo un efectivo lavado con soluciones de bicarbonato de sodio en cuanto a la disminución del contenido de grasa y un máximo de retención de agua de las proteínas miofibrilares lavando con cloruro de sodio.

Recientemente, Undeland y col. [28] señalaron que los métodos para estabilizar la pulpa de pescado están basados en: la remoción de pro-oxidantes, oxígeno o componentes susceptibles a la oxidación; alteración de pro-oxidantes, antioxidantes u otros componentes que influyen en la oxidación; o la adición de componentes que protejan la oxidación de los lípidos en la pulpa de sardina. El lavado de la pulpa de sardina ayuda a remover varios componentes que influyen en la estabilidad oxidativa, como son los pro-oxidantes acuosos, pigmentos y grasas.

Con respecto a la composición de los lípidos en pescado, Bandarra y col. [4] señalaron que, los lípidos estructurales (fosfolípidos), tienden a ser constantes o más insaturados que los lípidos neutrales cumpliendo una función importante y, de estructura en las biomembranas. El triacilglicerol, constituyente principal de los lípidos neutrales, puede presentar cambios acentuados según la dieta y el estado fisiológico del pez. El contenido de fosfolípidos depende del balance entre la posición 2 del ácido graso poli-insaturado y la posición 1 del mono-saturado o saturado. Por la cual, los ácidos grasos poli-insaturados (AGPI) son esenciales como un elemento estructural en el pescado [4, 29].

Castrillón y col. [6] evaluaron el efecto de diferentes procesamientos sobre los ácidos grasos de la sardina (*Clupea pilchardus*), encontrando que ésta posee un alto contenido de ácidos grasos saturados y monoinsaturados como el C16:0,

C18:1,(n-9), C22:5,(n-3) y C22:6,(n-3) y, que los porcentajes de AGPI son mayores que los porcentajes de saturados y el doble que los monoinsaturados, encontrando asimismo que la relación ácidos grasos poliinsaturados/saturados AGPI(n-3)/AGS(n-6) fue 4:1, lo que indica la excelente calidad nutricional de los lípidos en la materia prima.

El objetivo del presente estudio fue evaluar la composición de los ácidos grasos en las diferentes fracciones como son los fosfolípidos, triglicéridos y ácidos grasos libres de la pulpa de sardina (*Sardinella aurita*) cuando es sometida al tratamiento de lavado con una solución de NaHCO_3 al 0,5%.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

Para la realización de este trabajo se utilizaron sardinas (*Sardinella aurita*), obtenidas en los caladeros de sardinas en Cumaná, Edo. Sucre, y trasladadas al Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos Universidad Central de Venezuela, Caracas, en cavas con suficiente hielo.

Obtención de la pulpa

El proceso para la obtención de la pulpa de sardina se muestra en el diagrama de flujo anexo, FIG. 1.

Una vez en el Instituto, las sardinas se lavaron con abundante agua, para la eliminación de contaminantes del medio. Luego se les eliminó la cabeza y las vísceras realizándole un corte a nivel ventral. Se lavaron de nuevo con abundante agua para eliminar restos de vísceras y otros contaminantes y, fueron colocadas en cavas con hielo.

Para obtener la pulpa, fueron pasadas por la deshuesadora mecánica marca Yanagiya tipo S, obteniéndose por un lado los desechos (piel y espina) y por otro, la pulpa.

Lavado de la pulpa de sardina

Luego de obtener la pulpa, se realizó el tratamiento de lavado con una solución de bicarbonato de sodio 0,06 M ó 0,5%. Fue colocada en un recipiente de acero inoxidable, contenido de la solución de lavado (NaHCO_3 al 0,5%) previamente enfriada entre 0-4°C, según metodología propuesta por Flick y col [8]. La relación pulpa-solución fue 1:5. Se realizaron tres (3) lavados en cada experiencia, agitándose la mezcla cada vez durante 5 min, luego se dejó sedimentar otros 5 min y se decantó la solución. Al final del lavado, la pulpa se centrifugó a 2000 rpm por 15 min a 5°C en una centrífuga marca Sorliva. Finalmente, la pulpa lavada y el control fueron colocadas en bolsas plásticas, congeladas a -30°C y almacenadas a -40°C hasta el momento de su análisis.

Métodos analíticos

La determinación de humedad, cenizas, proteína, grasa, se realizó según los métodos reportados por la Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C) [1].

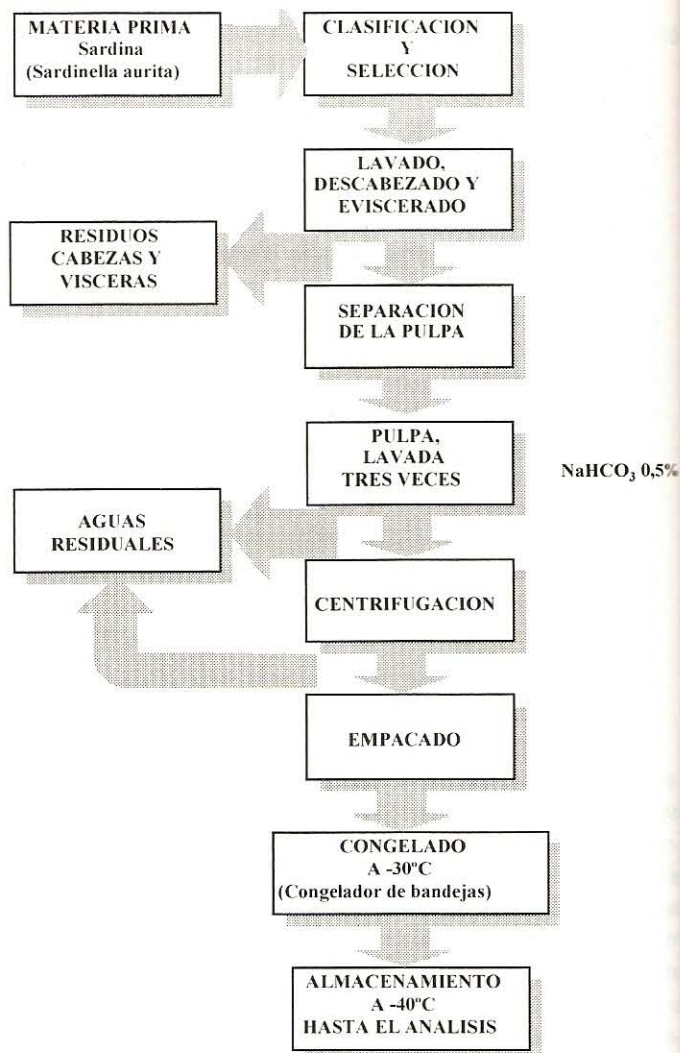


FIGURA 1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PULPA DE SARDINA (*Sardinella aurita*) LAVADA CON NaHCO_3 al 0,5%.

pH: Según el método propuesto por Nontrapip y col. [19] utilizando un potenciómetro marca HANNA Instruments modelo 8417 y una relación 1:5 pulpa-agua destilada.

Rancidez oxidativa: Determinando malonaldehído según el método de destilación de Tarladgis y col. [27], modificado por Rhee [22], añadiendo EDTA y Propilgalato al 0,5%. La absorbancia se midió en un espectrofotómetro marca Spectro modelo 22RS, a una longitud de onda de 538 nm. Los resultados son expresados como miligramos de malonaldehído por kilogramos de muestra.

Color: Según el método propuesto por Roussel y Cheftel [23], por medio de un colorímetro Macbeth modelo color-eye 2445, usando una placa estándar y midiendo los parámetros L (luminosidad, claro/oscuro), a (relación rojo/verde) y b (relación amarillo/azul).

Perfil de ácidos grasos de los lípidos (fosfolípidos, triglicéridos): Este análisis se realizó en el Instituto de Medici-

na Experimental, Universidad Central de Venezuela con la metodología aplicada en la Sección de Lipidología.

Se extrajeron los lípidos totales del músculo de pescado empleando una relación pulpa-cloroformo-metanol de 1:6:3 (p:v:v), según método de Folch y col. [9]. A una alícuota de 1 ml de la fase clorofórmica, se le realizó cromatografía de capa fina contra un standard para separar los fosfolípidos, triglicéridos y ácidos grasos libres. Los fosfolípidos y triglicéridos se transesterificaron a ésteres metílicos de ácidos grasos mediante calentamiento a 80°C en reflujo por 1 hora, con una mezcla de 5 ml de metanol:tolueno:H₂SO₄ en relación 80:10:5 (v:v:v) según el método de Stahl [26].

Los ésteres metílicos obtenidos se analizaron por cromatografía de gases usando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard, modelo 5880-A. La fase móvil fue nitrógeno gaseoso, la temperatura del horno 200°C en condiciones isotérmicas; la temperatura del detector y el inyector fue de 250°C. Para la cuantificación de los diferentes ácidos grasos se usó como standard el ácido heptanoico (C₇H₁₄O₂) de SIG-MA Chem. Co. en 1,5 µl/ml, antes de la esterificación.

Análisis estadístico: Se realizó mediante el programa gpis. Al promedio de cuatro muestras con sus respectivas desviaciones standar se le realizó un ANOVA de una vía con un nivel de significancia de P<0,05 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación del lavado por análisis próximo

En la TABLA I se muestran los resultados del análisis físico y químico de la materia prima y la pulpa lavada con una solución de NaHCO₃ al 0,5%.

En cuanto a los valores de humedad, se observa que el lavado aumenta el porcentaje de humedad de la pulpa lavada,

esto puede ser debido al proceso de absorción de agua por las proteínas (miofibrilares) señalado por Adu y col. [2] quienes indican que la pulpa absorbe agua hasta niveles de saturación y que el agua forma puentes de hidrógeno con las proteínas, lo que explica que ciertos sólidos sean removidos durante el lavado haciendo que el peso final de la carne lavada sea hasta un 48% superior al peso inicial de la pulpa de pescado. Roussel y Cheffal [23] reportaron un aumento de humedad desde 74% hasta 81% en pulpas lavadas con bicarbonato de sodio 0,5%, también Babbitt [3] reportó un aumento de humedad del orden de 7,6% siendo los valores de 81,76% y 88,01% para pulpa del abadejo de Alaska sin lavar y lavada respectivamente.

El lavado de la pulpa de sardina con bicarbonato de sodio reduce también las cenizas (6,78% y 3,89% respectivamente). Esto puede ser debido a la reducción de cenizas de la pulpa (espinas, escamas y otros minerales).

El proceso de lavado produce una pérdida de proteínas pertenecientes a la fracción hidrosoluble desde 13,95% hasta 11,97%, coincidiendo con lo señalado por Adu y col. [2], quienes encontraron que hubo una pérdida significativa de proteína con una relación pescado:agua de 1:4 y 5 minutos de agitación, señalando que esta disminución fue debida a un aumento en la retención de agua y pérdida de otros compuestos durante el proceso de lavado.

El contenido de grasa disminuye a medida que aumenta el número de lavados desde 6,74% hasta 0,99%. Esta se elimina por medio del efecto de arrastre del agua del lavado coincidiendo con lo reportado por Susuki [25] quien señaló que el lavado con agua es efectivo para la remoción de grasa de especies pelágicas como la sardina alcanzando un 80% de reducción de la grasa en el músculo entero y Adu y col. [2] señalaron que los lavados sucesivos de la pulpa de pescado ayudan a remover la grasa en un 65%.

TABLA I

ANÁLISIS PRÓXIMO DE LA PULPA DE SARDINA (*Sardinella aurita*) LAVADA CON BICARBONATO DE SODIO AL 0,5%

Análisis Próximo	Materia Prima	1er. Lavado	2do. Lavado	3er. Lavado
Humedad (%)	72,53 ± 0,22 ^{Co}	77,08 ± 0,45 ^{1a}	81,61 ± 0,36 ^{2b}	82,80 ± 0,58 ^{3c}
Sólidos (%)	22,92 ± 0,22 ^{Co}	18,39 ± 0,45 ^{1a}	17,20 ± 0,36 ^{2b}	23,20 ± 0,58 ^{3c}
Proteínas (%)	13,95 ± 1,69 ^{Co}	13,21 ± 0,65 ^{1a}	12,81 ± 1,50 ^{2b}	11,97 ± 0,54 ^{3c}
Cenizas (%)	6,78 ± 0,03 ^{Co}	3,52 ± 0,06 ^{1a}	3,07 ± 0,06 ^{2b}	3,89 ± 0,04 ^{3c}
Grasa (%)	6,74 ± 0,18 ^{Co}	4,04 ± 0,07 ^{1a}	1,30 ± 0,08 ^{2b}	0,99 ± 0,01 ^{3c}
TBA (mg/Kg)	0,19 ± 0,02 ^{Co}	0,07 ± 0,01 ^{1a}	0,07 ± 0,03 ^{2b}	0,06 ± 0,02 ^{3c}
pH	5,80 ± 0,01 ^{Co}	7,65 ± 0,01 ^{1a}	7,90 ± 0,01 ^{2b}	8,32 ± 0,01 ^{3c}
Color:				
a	4,44 ± 0,01 ^{Co}	2,48 ± 0,01 ^{1a}	2,12 ± 0,01 ^{2b}	0,40 ± 0,01 ^{3c}
b	5,27 ± 0,01 ^{Co}	5,95 ± 0,01 ^{1a}	7,16 ± 0,01 ^{2b}	5,04 ± 0,01 ^{3c}
L	24,55 ± 0,01 ^{Co}	31,66 ± 0,01 ^{1a}	35,48 ± 0,01 ^{2b}	40,45 ± 0,01 ^{3c}

Estos valores corresponden al promedio ± el error estandar, y cada uno se obtuvo de 4 mediciones. 1, 2 y 3 son referidos al número de lavados. Co, a, b y c en una misma fila significa que existe una diferencia significativa entre los valores promedios (P<0,001) según ANOVA de una vía.

Una medida de la oxidación de lípidos son los valores de malonaldehído formado. Este es formado por la reacción de compuestos carbonilos producidos por oxidación de la grasa que reaccionan con el ácido tiobarbitúrico (TBA) dando malonaldehídos y otras sustancias de bajo peso molecular como cetónas y ésteres reactivas con el TBA. Se observa que esta reducción es mayor a medida que aumenta el número de lavados, siendo más significativa en el primer lavado. Al comparar los valores de TBA de la pulpa de cachama lavada y sin lavar almacenada a -20°C , Eide y col. [7] encontraron que la pulpa lavada desarrolló niveles de rancidez oxidativa por debajo de los valores obtenidos para la pulpa sin lavar. Por lo que el lavado es efectivo en la eliminación de compuestos pro-oxidantes.

Un efecto observado en el lavado de la pulpa con soluciones de bicarbonato de sodio es el aumento del pH de 5,80 a 8,32 respecto a la materia prima. Eide y col. [7] señalaron que el pH influye en la extracción de lípidos, encontrando que a pH menores la extracción de estos es mayor, obteniéndose un máximo de extracción a pH 4,0. Así también la extracción de las proteínas se incrementa cuando los valores de pH aumentan de 5,0 a 8,0.

La TABLA I muestra los parámetros de color obtenidos para las pulpas lavadas con diferentes tratamientos. El parámetro L representa la luminosidad de la muestra (relación claro/oscuro) por lo que a medida que este aumenta la muestra será más clara. Se observa que la pulpa lavada con bicarbonato de sodio presenta valores altos de L en el tercer tratamiento de lavado, lo cual es indicativo de menor cantidad de compuestos coloreados en la pulpa. Roussel y Cheftel [23] reportaron un valor alrededor de 60 para pulpa de sardina lava-

da tres veces con bicarbonato de sodio 0,5% y un último lavado con solución de NaCl al 0,5%, con agitación de 10 min. El parámetro "a" el cual representa la relación rojo/amarillo disminuye desde 4,44 en la materia prima, hasta 0,4 en la pulpa lavada con bicarbonato, lo cual es indicativo de la eliminación de los pigmentos responsables del color rojo en la pulpa como son los compuestos hemo entre otros. En este caso también se observa que la eliminación en el lavado es significativa para la pulpa lavada con bicarbonato de sodio al 0,5%. Roussel y Cheftel [23] reportaron una disminución desde 6 hasta 1 concluyendo que esto se debe a la remoción progresiva de pigmentos tales como hemoglobina y mioglobina y pigmentos provenientes de la piel, resultando en el tercer lavado una pulpa de color grisáceo, lo cual favorece la elaboración de productos tipo KAMABOKO.

Evaluación de los lípidos y ácidos grasos por cromatografía de gases

En las TABLAS II, III y IV se muestran los resultados de las diferentes fracciones de lípidos fosfolípidos (FL), triglicéridos (TG) y ácidos grasos libres (AGL) obtenidos para la pulpa lavada con una solución de NaHCO_3 al 0,5%. Se observa que el porcentaje de área de los ácidos grasos saturados (AGS) en las fracciones de FL y TG disminuyen con el primer lavado en alrededor del 5% y 15% respectivamente, con respecto a la materia prima. En la fracción de FL el porcentaje de área del C16:0 disminuye desde 29,61% hasta 24,28% en el primer lavado, aumentando luego del segundo y tercer lavado hasta 28,85% y 32,33% respectivamente. Este mismo efecto se presenta en la fracción de TG, donde los AGS representados por el C12:0, C16:0 y C18:0 disminuyen su porcentaje de área

TABLE II
CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS (% ÁREA) EN LA FRACCIÓN DE FOSFOLÍPIDOS (FL) DE LA PULPA DE SARDINA (*Sardinella aurita*) LAVADA CON SOLUCIÓN DE BICARBONATO DE SODIO AL 0,5%

Ácidos Grasos	Materia Prima	1er. Lavado	2do. Lavado	3er. Lavado
Palmitico C16:0	29,61 ± 0,41	24,28 ± 0,46	28,85 ± 0,72	32,33 ± 0,98
Total saturados	29,61 ± 0,41 ^{Co}	24,28 ± 0,46 ^{1a}	28,85 ± 0,72 ^{2b}	32,33 ± 0,98 ^{3c}
Palmitoleico C16:1 (n-7)	9,51 ± 0,39	20,18 ± 1,12	15,79 ± 1,02	16,75 ± 0,49
Oleico C18:1 (n-9)	7,49 ± 0,27	14,77 ± 1,34	16,63 ± 1,46	18,82 ± 1,96
Tetracosanoico C 24:1 (n-9)	0,79 ± 0,09	1,17 ± 0,15		
Total mono-insaturados	16,99 ± 0,75 ^{Co}	34,95 ± 2,61 ^{1a}	32,42 ± 2,48 ^{2b}	35,57 ± 2,45 ^{3c}
Linoleico C18:2 (n-6)	0,98 ± 0,09	2,41 ± 0,22	2,83 ± 0,39	4,16 ± 1,12
Eicosatrienoico C20:3 (n-6)	1,74 ± 0,08	0,41 ± 0,14	12,76 ± 0,29	8,32 ± 0,94
Araquidónico C20:4 (n-6)	2,44 ± 0,15	2,68 ± 0,46		3,42 ± 0,36
Eicosapentaenoico C20:5 (n-3)	12,81 ± 0,39	26,18 ± 1,12	17,65 ± 2,01	
Docosahexaenoico C22:6 (n-3)	14,59 ± 0,56	7,39 ± 0,57	5,51 ± 1,23	16,21 ± 0,54
Total poli-insaturados	32,57 ± 1,27 ^{Co}	39,07 ± 2,51 ^{1a}	38,75 ± 3,91 ^{2b}	32,11 ± 2,96 ^{3c}
PUFAs/SUFAs	1,1	1,6	1,3	0,99

Estos valores corresponden al promedio ± el error estándar, y cada uno se obtuvo de 4 mediciones. 1, 2 y 3 son referidos al número de lavados. Co, a, b y c en una misma fila significa que existe una diferencia significativa entre los valores promedios ($P < 0,001$) según ANOVA de una vía.

TABLA III
CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS (% ÁREA) EN LA FRACCIÓN DE TRIGLICÉRIDOS DE LA PULPA DE SARDINA
(*Sardinella aurita*) LAVADA CON SOLUCIÓN DE BICARBONATO DE SODIO AL 0,5%

Acidos Grasos	Materia Prima	1er. Lavado	2do. Lavado	3er. Lavado
Láurico C12:0	0,19 ± 0,02	0,97 ± 0,015	2,43 ± 0,12	
Mirístico C14:0	14,35 ± 0,32		33,86 ± 0,56	
Palmítico C16:0	19,86 ± 0,98	23,42 ± 0,65		36,97 ± 0,87
Esteárico C18:0	3,37 ± 0,47			17,14 ± 0,23
Total saturados	37,79 ± 1,79 ^{Co}	24,39 ± 0,66 ^{1a}	36,30 ± 0,68 ^{2b}	54,11 ± 1,10 ^{3c}
Palmitoleico C16:1 (n-7)	15,32 ± 0,54	28,05 ± 0,32		9,05 ± 0,58
Oleico C18:1 (n-9)	11,82 ± 0,69	14,21 ± 0,45	36,03 ± 0,62	24,14 ± 0,32
Total mono-insaturados	27,14 ± 1,23 ^{Co}	42,25 ± 0,77 ^{1a}	36,02 ± 0,62 ^{2b}	33,19 ± 0,90 ^{3c}
Linoleico C18:2 (n-6)	2,05 ± 0,04	1,44 ± 0,10	5,20 ± 0,23	1,56 ± 0,21
Linolénico C18:3 (n-3)	0,63 ± 0,02		11,16 ± 0,54	
Eicosatrienoico C20:3 (n-6)	0,56 ± 0,02	3,15 ± 0,30	7,00 ± 0,69	2,74 ± 0,036
Araquidónico C20:4 (n-6)	2,33 ± 0,1	2,09 ± 0,30		
Eicosapentaenoico C20:5 (n-3)	23,05 ± 0,21	19,52 ± 0,32		
Docosahexaenoico C22:6 (n-3)	6,42 ± 0,87	7,16 ± 0,32	4,29 ± 0,87	8,4 ± 0,2
Total poli-insaturados	35,06 ± 1,26 ^{Co}	33,36 ± 1,34 ^{1a}	27,66 ± 2,33 ^{2b}	12,7 ± 0,45 ^{3c}
PUFAs/SUFAs	0,93	1,37	0,76	0,23

Estos valores corresponden al promedio ± el error estándar, y cada uno se obtuvo de 4 mediciones. 1, 2 y 3 son referidos al número de lavados. Co, a, b y c en una misma fila significa que existe una diferencia significativa entre los valores promedios (P<0,001) según ANOVA de una vía.

TABLA IV
CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS (% ÁREA) EN LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES DE LA PULPA DE SARDINA
(*Sardinella aurita*) LAVADA CON SOLUCIÓN DE BICARBONATO DE SODIO AL 0,5%

Acidos Grasos	Materia Prima	Primer Lavado	Segundo Lavado	Tercer Lavado
Mirístico C14:0	17,03 ± 0,46			
Palmitico C16:0	25,53 ± 0,32	44,56 ± 0,21	10,72 ± 0,44	7,01 ± 0,12
Esteárico C18:0	3,95 ± 0,64	10,27 ± 0,30	1,77 ± 0,80	0,88 ± 0,02
Total saturados	46,51 ± 1,42 ^{Co}	54,83 ± 0,51 ^{1a}	12,49 ± 1,24 ^{2b}	7,89 ± 0,14 ^{3c}
Palmitoleico C16:1 (n-7)	20,09 ± 0,17	12,09 ± 0,36	4,02 ± 0,21	2,82 ± 0,19
Oleico C18:1 (n-9)	17,21 ± 0,25	30,20 ± 0,14	4,73 ± 0,13	3,24 ± 0,46
Total mono-insaturados	37,31 ± 0,42 ^{Co}	42,29 ± 0,50 ^{1a}	8,75 ± 0,34 ^{2b}	6,06 ± 0,65 ^{3c}
Linoleico C18:2 (n-6)	2,86 ± 0,32	2,88 ± 0,012		0,56 ± 0,014
Eicosatrienoico C20:3 (n-6)	0,52 ± 0,12		2,51 ± 0,15	3,23 ± 0,15
Araquidónico C 20:4 (n-6)	2,61 ± 0,20			5,05 ± 0,21
Total poli-insaturados	5,99 ± 0,64 ^{Co}	2,88 ± 0,012 ^{1a}	2,51 ± 0,15 ^{2b}	8,84 ± 0,37 ^{3c}
Desconocido 1 TR= 2-4 min				
Desconocido 2 TR= 2-4 min				
Desconocido 3 TR= 44-45 min	10,19 ± 0,34			82,26 ± 1,12
PUFAs/SUFAs	0,13	0,05	0,20	1,12

Estos valores corresponden al promedio ± el error estándar, y cada uno se obtuvo de 4 mediciones. 1, 2 y 3 son referidos al número de lavados. Co, a, b y c en una misma fila significa que existe una diferencia significativa entre los valores promedios (P<0,001) según ANOVA de una vía.

desde 37,80% hasta 24,40% en el primer lavado y a medida que se incrementa el número de lavados este porcentaje de área aumenta hasta 54,11% respecto a la muestra sin lavar (materia prima). El C16:0 es el que representa la mayor concentración en esta fracción y va desde 23,42% hasta 36,97%. No se detectaron el C12:0 y C14:0 luego del tercer lavado. Estas variaciones pueden ser debido a que a medida que se van removiendo el C12:0 y C14:0 por el lavado, el resto de los AGS se concentran, aumentando así su porcentaje de área.

En la fracción de AGL se presenta un comportamiento similar, los AGS disminuyen su porcentaje de área desde 46,51% hasta 7,89% luego del tercer lavado, siendo el C16:0 el ácido graso de mayor concentración (44,56%). El C14:0 no se detecta y el C18:0 incrementa desde 3,95% hasta 10,27% respecto a la materia prima y primer lavado.

De acuerdo a los resultados señalados en las tres fracciones FL, TG y AGL se observa que, los ácidos grasos que permanecen luego del lavado son el C16:0 y C18:0 los cuales aumentan su porcentaje de área o concentración a medida que el resto de los AGS son eliminados con el tratamiento de lavado siendo la concentración de estos dos ácidos grasos mayor en la fracción de triglicéridos, coincidiendo con los resultados de Ooizumi y col. [20] quienes reportaron un contenido de lípidos totales para el surimi de sardina, donde la pulpa fue lavada dos veces con una solución de NaHCO_3 0,2% y NaCl 0,15%, seguida de dos lavados con agua, de 32,1% y 32,6% para la pulpa sin lavar y lavada respectivamente, reportando un incremento desde 19,3% en la materia prima hasta 22,9% para el C16:0 en la pulpa lavada y el C18:0 incrementó desde 3,7% y 3,8% en la materia prima y pulpa lavada; sin embargo el C14:0 disminuyó desde 7,1% hasta 4,9% luego del lavado.

Los ácidos grasos mono-insaturados (AGMI) se concentran o incrementan su porcentaje de área con el tratamiento de lavado, observándose que en la fracción de FL aumenta respecto a la materia prima desde 16,99% hasta 35,57% luego del tercer lavado, lo cual se debe principalmente al incremento del C18:1 (n-9) desde 7,49% hasta 18,82% en el tercer lavado y al C16:1 (n-7) que se concentra desde 9,51% hasta 16,75% en el tercer lavado. En la fracción de TG también se observa que los AGMI incrementan con el lavado desde 27,14% en la materia prima hasta 33,19% en el tercer lavado, siendo el C18:1 (n-9) el que presenta la mayor concentración en el tercer lavado (24,14%).

En la fracción de AGL se observa un efecto contrario a las fracciones de FL y TG, los AGMI disminuyen con el lavado de NaHCO_3 al 0,5%, desde 37,31% en la materia prima hasta 6,06% en el tercer lavado. Esta disminución se debe posiblemente a la remoción, por efecto del lavado, tanto del C16:1(n-7) como del C18:1(n-9) los cuales son eliminados en alrededor del 15%, coincidiendo con los resultados reportados por Ooizumi y col. [20] donde los ácidos grasos monoinsaturados para la pulpa de sardina lavada y sin lavar están en 23,0%

y 29,3% respectivamente, siendo el C18:1(n-9) el que presenta la mayor concentración (10,6% y 12,4%) y el C16:1 se aumenta desde 4,8% hasta 6,3% respectivamente. También Kwang-Su y col. [11] reportaron 22,3% para la pulpa de sardina lavada, donde el C18:1(n-9) se encuentra en la mayor concentración (12,0%) y el C16:1(n-7) con 8,9%.

Con respecto a los AGPI se observa que en la fracción de FL el C20:5 (n-3) (EPA, ácidos eicosapentaenoico) es removido en el tercer lavado con NaHCO_3 al 0,5%, de la pulpa de sardina y posiblemente debido a esta remoción el resto de los AGPI en esta fracción incrementan su concentración respecto a la materia prima. Desde el punto de vista nutricional, la remoción de estos AGPI ofrece desventajas debido a que estos ácidos grasos son recomendados en la prevención de enfermedades coronarias y trombosis, pero desde el punto de vista tecnológico dificultan el mantenimiento de la calidad en alimentos, debido a que estos ácidos grasos son altamente susceptibles a la oxidación y desarrollan olores y sabores desagradables en el almacenamiento de las pulpas o productos a base de pulpas de pescado debido a la oxidación de estos ácidos grasos, además de interactuar con las proteínas miofibrilares, disminuyendo la calidad nutricional de estas y dificultando la elaboración de productos alimenticios con alto valor proteico [30].

En la fracción de TG se observa la misma tendencia que en la fracción de FL, el porcentaje en área de AGPI disminuye a medida que aumenta el número de lavados desde 33,36% en el primer lavado hasta 12,7% en el tercero. El ácido graso de mayor concentración es el EPA en el primer lavado y luego es removido en los lavados sucesivos. El porcentaje de C22:6 (n-3) (ácido docosahexaenoico, DHA) incrementa de 7,17% hasta 8,4% en el primer y tercer lavado respectivamente.

En la fracción de AGL el porcentaje de AGPI aumenta su concentración desde 5,99% hasta 8,84% respecto a la materia prima y tercer lavado. Así también se observó el incremento de un pico a un tiempo de retención (TR) entre 44-45 min desde 10,19 hasta 82,26% con respecto a la materia prima, el cual puede ser debido posiblemente a la polimerización de ácidos grasos poliinsaturados, enmascarando la concentración del resto de ácidos grasos en esta fracción. Kwang-So y col [11] reportaron 46,2% de los AGPI en los lípidos totales de la pulpa de sardina lavada, donde el EPA se encontró en una concentración de 12,3% y el DHA 17,9%, seguidos del C18:2 (n-6) en 8,9%. Contrario a los resultados obtenidos en el presente trabajo, Ooizumi y col [20] reportaron 38,6% y 45,8% para la pulpa de sardina sin lavar y lavada respectivamente, donde el porcentaje en área del EPA aumenta desde 15,2% hasta 24,2% respectivamente, el C22:6 (n-3) sin embargo disminuye ligeramente desde 12,6% hasta 11,7%, el resto de los AGPI los autores reportan concentraciones menores a 2% y disminuyen ligeramente con el lavado. Esta contradicción puede deberse al efecto de polimerización antes mencionado, es decir, el lavado produce una concentración de AGPI los cuales interaccionan entre si formando compuestos polienoicos de alto peso molecular.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la pulpa lavada con una solución de bicarbonato de sodio al 0,5% produce una reducción de los lípidos, cenizas, proteínas solubles e índice de TBA, pero aumenta el contenido de humedad y pH. A la vez que se obtiene una pulpa más clara.

El lavado elimina gran cantidad de lípidos, a la vez que concentra los lípidos remanentes, siendo la fracción de ácidos grasos libres la que presenta la mayor eliminación. En la fracción de fosfolípidos y triglicéridos la mayor remoción la presentan los ácidos grasos poliinsaturados a la vez que se concentra la fracción de saturados.

RECOMENDACIONES

Evaluar el tratamiento de la pulpa con otras soluciones de lavado y evaluar su almacenamiento en congelación.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la Universidad Central de Venezuela (UCV) por el soporte económico del proyecto Nº 03-32-3843.97.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANALYSIS OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMIST. (AOAC): 125, 132, 289, 858.1980.
- [2] ADU, G.A.; BABBITT, J.K.; CRAWFORD, D.L. Effect of Washing on the Quality Characteristics of Dried Minced Rockfish Flesh. **J. Food Sci.** 48: 1053-1055. 1983.
- [3] BABBITT, J.K. Suitability of Seafood Species as Raw Material. **Food Tech.** 40(3): 97-134. 1986.
- [4] BANDARRA, M.N.; BATISTA, I.; NUNES, M.L.; EMPIS, J.M.; CHRISTIE, W.W. Seasonal Changes in Lipid Composition of sardine (*Sardina pilchardus*). **J. Food Sci.** 62(1): 40-42. 1997.
- [5] BASTIDAS, M. Efecto del Lavado de la Pulpa de Sardina con Soluciones de Cloruro y Bicarbonato de Sodio. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Central de Venezuela. (Tesis de Grado). Caracas: 53-79. 1993.
- [6] CASTRILLÓN, A.M.; NAVARRO, P.; PONTES-ALVÁREZ, E. Changes in Chemical Composition and Nutritional quality of Fried Sardine (*Clupea pilchardus*) Produced by Frozen Storage and Microwave Reheating. **J. Sci. Food Agric.** 75: 125-132. 1997.
- [7] EIDE, O.; BORRENSSEN, T.; STROM, T. Minced Fish Production from Capelin (*Mallotus villosus*). A New Method for Gutting, Skinning and Removal of Fat from Small Fatty Fish Species. **J. Food Sci.** (47): 347-354. 1982.
- [8] FLICK, J.G.; BARUA, M.A.; ENRIQUEZ, G.L. Processing Finfish. **The seafood Industry**. Cap 8. Ed. An Osprey Book.: 120-167. 1990.
- [9] FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANG, G.H. A simple method for the insolation and purification of total lipids from animal tissue. **J. Biol. Chem.** 228: 497-509. 1957.
- [10] KATOH, N.; HASHIMOTO, A.; NAKAGAWA, N.; ARAI, K. A New Attempt to Improve the Quality of Frozen Surimi from Pacific Mackerel and Sardine by Introducing Underwater Mincing of Raw Materials. **Bull Japan Soc. Sci. Fish** 55(3): 507-513. 1989.
- [11] KWANG-SOO, OH, SOO-KYUNG, M.; EUNG-HO, L.; BOK-GYU, K. Study on the Quality of Sardine Surimi. **Korean J. Food. Sci. Tech.** 25(4): 327-333. 1993.
- [12] LANIER, C.T. Functional Properties of Surimi. **Food. Tech.** 40(3): 107-114. 1986.
- [13] CHANG-LEE, M.V. Surimi Manufacturing and Fabrication of Surimi-Based Products. **Food. Tech.** 40(3):115-124. 1986.
- [14] CHANG-LEE, M.V.; LAMPILA, L.E.; CRAWFORD, D.L. Yield and Composition of Surimi from Pacific Whiting (*Merluccius productus*) and the Effect of Various Protein Additives on Gel Strength. **J. Food. Sci.** 55(1): 83-86. 1990.
- [15] MAZA, R.S. Teoría de Congelación de la Pasta de Pescado Surimi. XI Curso Internacional Tecnología de Procesamiento de Productos Pesqueros. Perú, Enero/Marzo: 35-72. 1995.
- [16] MENDOZA, J. La Pesquería de Sardina en el Nororiente Venezolano: Evaluación y Perspectiva de Desarrollo. **Talleres sobre la Pesca en Venezuela**. Ministerio de Agricultura y Cría. Dirección General Sectorial de Productos Pesqueros y Acuícolas: 99-126.1990
- [17] MIN, T.S.; CHUNG, N.M.; KUANG, H.K.; HASEGAWA, H. Frozen Surimi and Fish Jelly Products. **Handbook on the Processing of Frozen Surimi and Fish Jelly Products in Southeast Asia**. Marine Fisheries Research Department. Singapur: 1-15. 1987.
- [18] MINISTERIO DE AGRICULTURA Y CRÍA (MAC). DIRECCIÓN GENERAL DE PLANIFICACIÓN Y POLÍTICAS. DIRECCIÓN DE ESTADÍSTICAS E INFORMÁTICA. **Anuario Estadístico Agropecuario**: 89-101.1997.
- [19] NONTRATIP, A.; WADA, S.; YAMANAKA, H. Post-mortem Glycolysis and ATP Degradation in the Muscle of *Ascidian Halocynthia roretzi*. **Nippon Suisan Gakkaishi**. 57(4):761-766. 1991.

- [20] OOIZUMI, T.; KAWASAKI, K.; MOTOE, K.; NONAKA, M.; HIRATA, F.; SAEKI, H.; NAKAMURA, M. Nutritive Component in a New type Fish Meat for Food Stuff (HNFM) from Sardine. **Nippon Suisan Gakkaishi**. 56(10): 1619-1626. 1990.
- [21] REGENTEIN, J.M. The potential for Minced Fish. **Food. Tech** 40(3): 101-106. 1986.
- [22] RHEE, S.K. Minimization of Further Lipid Peroxidation in the Distillation 2-Thiobarbituric Acid Test of Fish and Meat. **J. Food. Sci.** 43: 1776-1778. 1978.
- [23] ROUSSEL, H., CHEFTEL, J.C. Characteristics of Surimi and Kamaboko from Sardines. **Inter. J. Food. Sci. and Tech.** 23: 607-623. 1988.
- [24] SHIMIZU, Y.; TOYOHARA, H.; LANIER, C.T. Surimi Production from Fatty and Dark-Fleshed Fish Species. **Surimi Technology**. Ed. Marcel Dekker, Inc. Cap 8. 181-205. 1992.
- [25] SUSUKI, T. **Kamaboko (Gel de Pescado). Tecnología de las Proteínas de Pescado y Krill**. Ed. Acribia, S.A. Cap II: 55-100. 1985.
- [26] STAHL, E.M. Aliphatic Lipids. En: **Thin-Layer Chromatography**. Springer-Verlag. New York: 372-373. 1969
- [27] TARLADGIS, B.; WATTS, B.; YOUNATHA, M. A Distillation Method for the Quantitative Determination of Malonaldehyde in Rancid Food. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 37(1): 44-48. 1960.
- [28] UNDELAND, I., EKSTRAND, B., LINGNERT, H. Lipid Oxidation in Minced Herring (*Clupea harangus*) during Frozen Storage. Effect of washing and Precooking. **J. Agric. Food. Chem.** 46: 2319-2328. 1998.
- [29] VENUGOPAL, V.; SHAHIDI, F. Structure and Composition of Fish Muscle. **Food. Rev. Int.** 12(2): 175-197. 1996.
- [30] YASUHIRO, A.; OTA, T.; TAKAGI, T. Japanese Sardine Oil as a Source of 16:3(n-4) and 16:4 (n-1) Fatty Acids. **J.A.O.C.S.** 66 (9): 1323-1325. 1989.