

## Desodorización de aceite de pescado mediante destilación a alto vacío: preservación de las características químicas del aceite

Por **S. Nieto, A. Galleguillos, J. Sanhueza y A. Valenzuela\***

Unidad de Bioquímica Farmacológica y Lípidos.

Instituto de Nutrición y Tecnología de Alimentos.

Universidad de Chile. Casilla 138-11. Santiago de Chile.

### RESUMEN

**Desodorización de aceite de pescado mediante destilación a alto vacío: preservación de las características químicas del aceite.**

Se describe la construcción y condiciones de operación de un destilador de vidrio de alto vacío que permite, a escala de laboratorio, la desodorización del aceite de sardina española. El equipo operando a temperaturas no superiores a 120°C y a una presión constante de 0,05-0,1 mmHg no altera la composición de ácidos grasos n-3 del aceite y permite una disminución considerable del colesterol y de los peróxidos orgánicos. La destilación permite obtener un aceite de alta calidad con un rendimiento de 1500-1800 mL/hr que puede ser utilizado para fines experimentales o para uso farmacológico y/o nutricional.

*PALABRAS -CLAVE:* Aceite de pescado - Calidad - Desodorización - Destilación a alto vacío - Sardina.

### SUMMARY

**Deodorization of fish oil by high vacuum distillation: preservation of the chemical characteristics of the oil.**

The construction and the operation conditions of a high vacuum glass-equipment for deodorizing sardine oil at laboratory scale is described. The equipment working at 120°C and at a pressure of 0.05-0.1 mmHg maintains unchanged the n-3 fatty acid composition of the oil producing a considerable reduction in the cholesterol and peroxide content of the oil. The stripper, having a throughput of 1500-1800 mL/hr, allows the obtention of a high quality fish oil suitable for experimental and for pharmacological and/or nutritional applications.

*KEY-WORDS:* Deodorization - Fish oil - High vacuum distillation - Quality - Sardine.

### 1. INTRODUCCION

Los numerosos efectos beneficiosos para la salud humana, tanto adulta como infantil, descritos para los aceites de pescado ricos en ácidos grasos n-3 (Bang y Dyerberg, 1986; Simopoulos, 1991), han motivado a numerosos grupos de investigación a mejorar las características organolépticas de este producto sin alterar su composición química, especialmente su contenido de ácidos grasos poliinsaturados n-3 (Chang, 1988; Uauy y Valenzuela, 1992). Sin embargo, los resultados obtenidos no siempre son satisfactorios, ya que los procedimientos para obtener una desodorización efectiva y duradera requieren de la aplicación de altas temperaturas y tiempos de tratamiento prologandos (Bimbo, 1986; Nawar y Houltin, 1988) que

alteran significativamente la composición del aceite y producen una pérdida importante de aquellos ácidos grasos considerados como beneficiosos; el ácido eicosapentaenoico (C20:5, n-3, EPA) y el ácido docosahexaenoico (C22:6, n-3, DHA) (Glomset, 1985).

Recientemente nuestro grupo describió la construcción y las condiciones de operación de un equipo de destilación de alto vacío, construido enteramente en vidrio, que permite desodorizar de forma efectiva el aceite semi-refinado de sardina española (*sardinops sagax*) y producido por la industria pesquera chilena (Dinamarca y col. 1990). Debido a su diseño, sin embargo, este equipo tiene un rendimiento muy bajo. En este trabajo describimos la construcción de un nuevo equipo de destilación, en base a una modificación del destilador ya descrito, que permite desodorizar aceite de pescado aplicando temperaturas considerablemente más bajas que las que habitualmente utiliza la industria aceitera. El equipo, además, disminuye considerablemente el contenido de colesterol del aceite y reduce al mínimo los niveles de peróxidos, generalmente altos en aceites destinados a uso industrial y no protegidos adecuadamente.

### 2. MATERIALES Y METODOS

#### A.- Características del equipo:

El destilador fue construido enteramente en vidrio Duran 3.3 (DIN ISO 3585) de 2,2 mm. de espesor, de alta resistencia a la tracción y a los cambios de temperatura. El equipo está constituido por una columna central de 72 cm x 50 mm que actúa como elemento refrigerante mediante la recirculación de una mezcla Glyco-Shell (r): agua destilada, 2:10 a -5°C ± 1,5°C. En forma concéntrica a la columna de enfriamiento, se adaptó una camisa calefactora de 70 mm de diámetro interno x 110 mm de diámetro externo, con un largo efectivo de calentamiento de 80 cm. A través de esta camisa se recircula glicerina (grado USP) proveniente de un calefactor termostataado (construido en el laboratorio) que puede operar en un rango de temperatura entre 50°C y 250°C. La figura 1 muestra el diseño a escala del destilador.

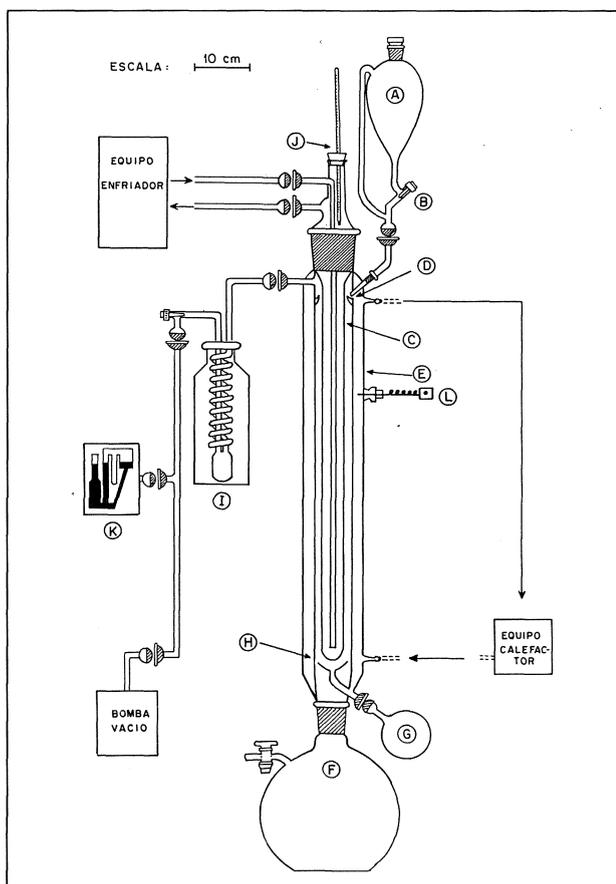


Figura 1

Esquema a escala del destilador de alto vacío.

- A.- Recipiente para el aceite a destilar. B.- Válvula de alto vacío para regular el flujo de aceite. C.- Columna central refrigerante. D.- Anillo concéntrico de Teflón para distribución del aceite. E.- Camisa calefactora externa. F.- Recipiente para recibir el destilado. G.- Matraz para recibir los volátiles condensables a la temperatura de la columna refrigerante. H.- Embudo interno colector de volátiles condensables. I.- Frasco Dewar para condensar volátiles mediante nitrógeno líquido. J.- Termómetro que registra temperatura del enfriador. K.- Vacuómetro de mercurio. L.- Sensor de temperatura de camisa calefactora.

### B.- Procedimiento de destilación:

El aceite a destilar, contenido en el recipiente de 2000 cc de capacidad se hace fluir, bajo el control de una válvula de paso (para alto vacío), sobre un anillo de Teflón adosado a la pared interna de la camisa calefactora y que deja una luz de 4 mm entre su borde interno y la pared externa de la columna refrigerante. El equipo se acopla a una trampa de volátiles, insertada en la línea de vacío, que se sumerge en nitrógeno líquido contenido en un frasco Dewar de 1200 cc. El vacío se realiza mediante una bomba Edwards (modelo BS 2208) cuyo caudal es de 150 l/min. Esta bomba permite obtener presiones entre 0,1 mmHg y 0,01 mmHg (dependiendo del grado de sellado que se obtenga en las piezas móviles del equipo). El aceite destilado se recibe en un balón de 4000 cc, enfriado con hielo, que está provisto de una llave lateral que permite fluir nitrógeno gaseoso mientras se transfiere el aceite a botellas ámbar donde se almacena el destilado.

### C.- Determinaciones analíticas:

El aceite de sardina española semirrefinado se obtuvo de las plantas de CORPESCA, S.A. (Mejillones, Chile) y se mantuvo a 4°C por un período no superior a 5 días hasta su destilación. El winterizado se separó mediante centrifugación a 250 g durante 20 minutos y el sobrenadante fue destilado. El perfil de ácidos grasos del aceite (previamente winterizado) antes y después de la destilación se obtuvo mediante cromatografía gaseosa de los ésteres metílicos (Morrison y Smith, 1964) utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890, equipado con una columna semicapilar Supelco SP 2330. La determinación de peróxidos orgánicos se realizó según AOAC (1980) y la determinación del colesterol total (libre y esterificado) mediante el método descrito por Cook (Cook, 1961). La desodorización del aceite se evaluó mediante un panel de cinco jueces adiestrados y se expresó como porcentaje de olor residual. El aceite una vez destilado es estabilizado con dl- $\alpha$  tocoferol (Ackman, 1991), quercetina (Nieto y col. 1993) o boldina (Valenzuela y col. 1991), sustancias de alta efectividad como antioxidantes.

Todos los reactivos y solventes utilizados fueron de grado analítico (Merck o Riedel de Haen) y los resultados representan el promedio de seis destilaciones  $\pm$  D.E. El grado de significación de los resultados se determinó a través del test de Student para datos no pareados.

### 3. RESULTADOS

Para determinar las condiciones de operación del destilador, fue necesario definir qué variable (temperatura y presión) se mantendría constante durante la destilación. Debido a que la variable que más afecta la composición del aceite durante su destilación es la temperatura (Stansby, 1971), se decidió elegir este parámetro como variable, manteniendo la presión en un rango de 0,05 mmHg - 0,1 mmHg. la figura 2 muestra la variación, en función del aumento de la temperatura de destilación, del contenido de EPA + DHA (fig. 2-A), del contenido de peróxidos (fig. 2-B), del contenido de colesterol (fig. 2-C) y del olor residual del aceite (fig. 2-D). Estos resultados se obtienen al regular un flujo de aceite y destilar de 1500-1800 cc/hr.

### 4. DISCUSION

Los resultados obtenidos con el rediseño del equipo son sustancialmente mejores que los ya obtenidos con el equipo construido anteriormente (Dinamarca y col. 1990). El nuevo destilador permite utilizar temperaturas menores y presiones más altas que las ya descritas, obviando el uso de la bomba difusora, lo cual reduce en un menor costo de operación y en un aumento sustancial del rendimiento (2 a 2,5 veces). Es importante considerar que sobre los 120 °C es posible obtener valores de peróxidos y niveles de colesterol sustancialmente bajos así como también una desodorización óptima. Sin embargo el contenido de EPA +

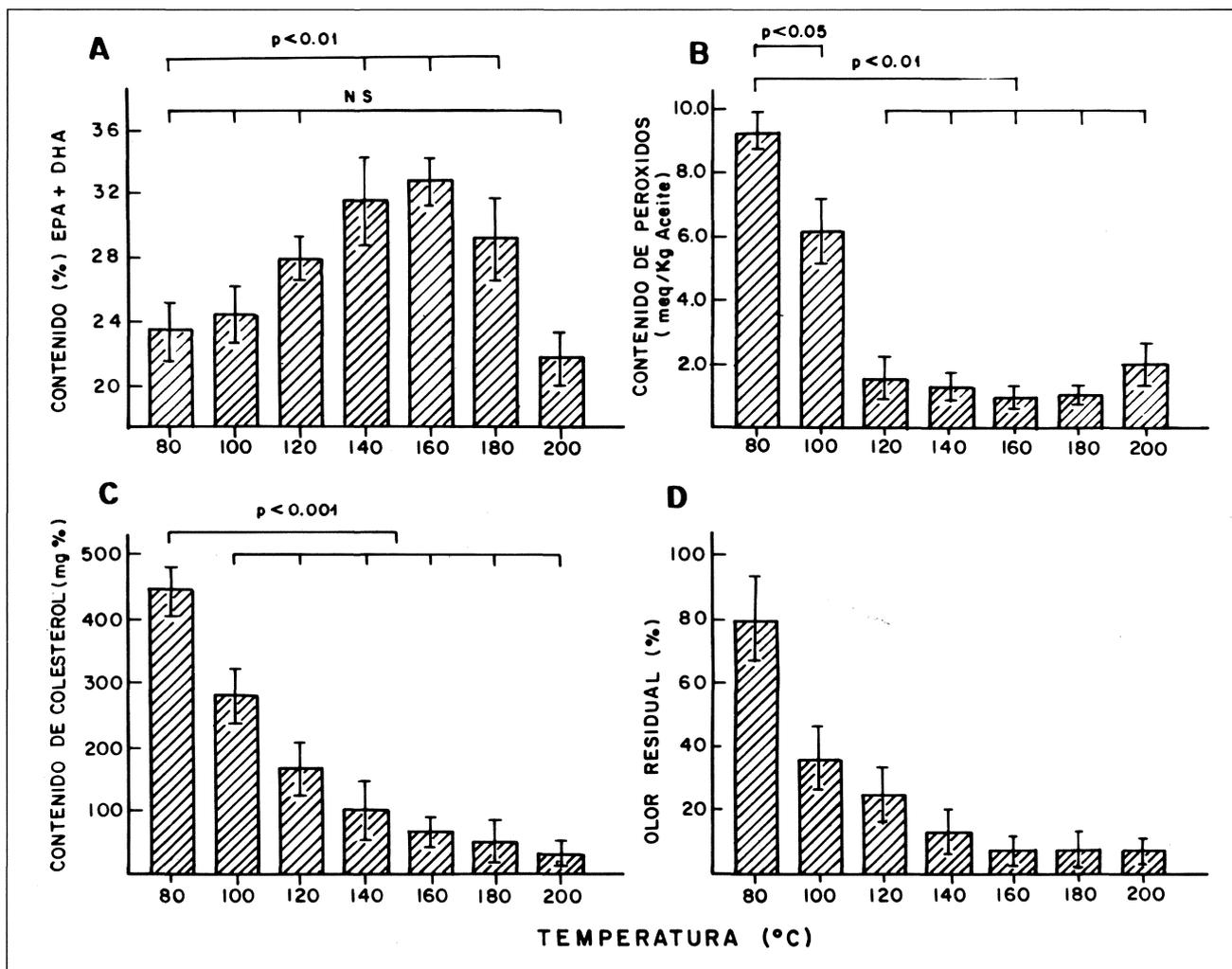


Figura 2

Efecto de la temperatura sobre algunas características del aceite de pescado destilado aplicando un vacío de 0,08 - 0,1 mm Hg.

DHA, considerado como fundamental en la evaluación del proceso, alcanza un máximo de aumento entre los 140°C y 160°C de temperatura de destilación, para después disminuir a valores inferiores al inicial sobre los 180 °C. Las circunstancias que producen un aumento significativo de la concentración de EPA + DHA (del orden del 6-8%) en el rango de 80°C a 160°C de temperatura de destilación, no están aún claras para nosotros. Sin embargo, considerando el alto vacío que se aplica durante la destilación, es posible que se produzca la volatilización de triglicéridos de bajo peso molecular que conjuntamente al colesterol y ésteres del colesterol aumentan el porcentaje relativo de los ácidos grasos de mayor tamaño (Karahadian & Lindsay, 1990). La disminución del contenido de EPA + DHA que se produce a temperaturas de destilación superiores a 160 °C refleja un grado de deterioro del aceite por efecto de la temperatura (a pesar de la baja presión aplicada) (Chang, 1988). La temperatura produce sobre los aceites poliinsaturados diferentes grados de alteraciones, especialmente la formación de productos de polimerización y peróxidos orgánicos (Frankel, 1984). Los peróxidos orgánicos no están

presentes en el destilado debido a la ausencia de oxígeno en el proceso pero, aunque no fue evaluado en este trabajo, no se puede descartar que alrededor de los 180°C se formen productos de polimerización (debido al aumento de la viscosidad del aceite). De esta manera, en las condiciones de presión aplicadas, una temperatura no superior a los 120°C permite una adecuada disminución del contenido de peróxidos del aceite, del colesterol y una desodorización efectiva.

Es importante considerar que los métodos de desodorización de aceites marinos y vegetales aplicados actualmente por la industria utilizan arrastre de vapor de agua sobrecalentado (sobre 240°C) (Stansby, 1971). Si bien estos procedimientos desodorizan adecuadamente el aceite hasta un nivel plenamente aceptable para su consumo, producen importantes cambios en la composición de sus ácidos grasos, especialmente en aquellos de alta poliinsaturación, como es el caso de los aceites marinos. El procedimiento descrito en este trabajo, aunque a escala de laboratorio, permite desodorizar eficazmente el aceite de sardina española, disminuyendo sustancialmente su nivel

de peróxidos y el contenido de colesterol, conservando adecuadamente el contenido de EPA y DHA, los dos ácidos grasos más importantes desde el punto de vista nutricional y farmacológico (Uauy y Valenzuela, 1992). Este equipo, que es considerablemente más eficaz que el construido anteriormente, permite obtener un aceite marino de alta calidad que es actualmente utilizado en diferentes protocolos de investigación sobre los efectos nutricionales y farmacológicos de los ácidos grasos n-3 realizados por nuestro grupo (Garrido y col. 1989; Garrido y col. 1993).

## 5. CONCLUSIONES

El equipo de destilación diseñado por nuestro grupo permite obtener aceite de sardina española altamente desodorizado, con un bajo contenido de peróxidos y de colesterol sin alterar su composición en EPA + DHA. Las condiciones de baja temperatura y presión de destilación permiten conservar en forma óptima el aceite, el cual una vez estabilizado es apto para el consumo humano. Aunque no se prevé una aplicación industrial del procedimiento, el producto es actualmente utilizado con fines de investigación farmacológica y nutricional.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional de Ciencias y Tecnología (FONDECYT), proyectos 1071-91 y 1930808 y por el Fondo de Desarrollo Productivo (CORFO).

## BIBLIOGRAFIA

- Ackman, R.G. (1991).- "Oxidate susceptibility of encapsulated fish oil products: a comparison of triglycerides versus free acids".- *Omega-3 news* **VI**, 1-4.
- AOAC (1980).- "Official Methods of Analysis".- 13th edn.- pp. 440-441, - Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- Bang, H. O. and Dyerberg, J. (1986).- "Lipid metabolism and ischemic heart disease in Greenland Eskimos" - *Adv. Nutr. Res.* **3**, 1-21.
- Barlow, S. M. (1988).- "The challenges of the world fish oil industry".- *N-3 news* **II**, 1-3.
- Bimbo, A. P. (1986).- "Use of fish oils: task for new technology".- *N-3 news* **II**, 1-3.
- Chang, S. S. (1988).- "Challenges of the deodorization of fish oil".- *N-3 news* **III**, 1-6.
- Crawford, N. (1958).- "An improved method for the determination of free and total cholesterol using ferric chloride reactions."- *Clin. Chim. Acta* **3**, 357-361.
- Dinamarca, E., Garrido, F., and Valenzuela, A. (1990).- "Simple high vacuum distillation equipment for deodorizing fish oil for human consumption". - *Lipids* **25**, 170-171.
- Frankel, E. N. (1984). "Lipid oxidation: mechanisms, products, and biological significance". - *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **61**, 1908-1917.
- Garrido, A., Garrido, F., Guerra, R., and Valenzuela, A. (1989).- "Ingestion of high doses of fish oil increases the susceptibility of cellular membranes to the induction of oxidative stress".- *Lipids* **24**, 833-835.
- Garrido, A., Gárate, M., Campos, R., Villa, A., Nieto, S., and Valenzuela, A. (1993).- "Increased susceptibility of cellular membranes to the induction of oxidative stress is observed after ingestion of high doses of fish oil: effect of aging and protective action of dl-a tocopherol".- *Nutr. Biochem.* **4**, 118-122.
- Glomset, J. A. (1985).- "Fish fatty acids and human health".- *N. Engl. J. Med.* **312**, 1153-1254.
- Karahadian, C., and Lindsay, R. C. (1990).- "Low temperature deodorizations of fish oil with volatile acidic and basic steam sources".- *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **67**, 85-91.
- Morrison, W. R., and Smith, L. M. (1964).- "Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol".- *J. Lipid Res.* **5**, 600-608.
- Nawar, W.W., and Hultin, H. O. (1988).- "Stability of fish oils".- *Omega-3 news* **III**, 1-4.
- Nieto, S., Garrido, A., Sanhueza, J., Loyola, L., Morales, G., Leighton, F., and Valenzuela, A. (1993).- "Flavonoids as stabilizers of fish oil: an alternative to the use of synthetic antioxidants".- *J. Am. Oil Chemists' Soc.* En prensa.
- Simopoulos, A. P. (1991).- "Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development".- *A. J. Clin. Nutr.* **54**, 438-463.
- Stansby, M. E. (1971).- "Flavors and odors of fish oils".- *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **48**, 820-823.
- Valenzuela, A., Nieto, S., Cassels, B., and Speisky, H. (1991).- "Inhibitory effect of boldine on fish oil oxidation".- *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **68**, 935-937.
- Uauy, R., and Valenzuela, A. (1992).- "Marine oils as a source of omega-3 fatty acids in the diet: how to optimize the health benefits".- *Food Nutr. Sci.* **16**, 199-243.

(Recibido: Septiembre 1992)