

Perfiles de ácidos grasos totales y libres en embutidos crudo-curados tradicionales de Galicia

Por Inmaculada Franco, Silvia Iglesias, Bernardo Prieto y Javier Carballo*

Área de Tecnología de los Alimentos. Facultad de Ciencias de Orense. Universidad de Vigo.
32004 Orense, Spain. E-mail: carbatec@uvigo.es

RESUMEN

Perfiles de ácidos grasos totales y libres en embutidos crudo-curados tradicionales de Galicia.

Se estudiaron los contenidos en ácidos grasos totales y libres en muestras de producto final de cuatro embutidos tradicionales gallegos: Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla y Botillo. No se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en el contenido de cada uno de los ácidos grasos totales entre las cuatro variedades de embutidos estudiadas. El perfil de ácidos grasos totales fue muy similar en las cuatro variedades: Los ácidos grasos totales mayoritarios fueron el oleico (45% de los ácidos grasos totales), palmítico (21%), linoleico (14%), esteárico (13%) y palmítoleico (2%). Este perfil coincide básicamente con el hallado por otros autores en grasa de cerdo. El contenido total medio de ácidos grasos libres fue de 2176 mg/100 g de grasa en Chorizo gallego, 5223 mg/100 g de grasa en Chorizo de cebolla, 2308 mg/100 g de grasa en Androlla y 183 mg/100 g de grasa en Botillo. Los valores medios del contenido total de ácidos grasos libres del Chorizo gallego, Chorizo de cebolla y Androlla se encuentran dentro del rango de valores hallados para otros embutidos crudo-curados; el valor medio del Botillo es claramente inferior a los descritos en la bibliografía para este tipo de productos. En las cuatro variedades de embutidos el ácido graso libre mayoritario fue el oleico, seguido del linoleico, palmítico y esteárico. Este perfil de ácidos grasos libres coincide con el encontrado por otros autores en otros embutidos crudo-curados similares. El contenido medio de cada ácido graso libre fue significativamente ($p < 0,05$) más elevado en el Chorizo de cebolla que en las otras tres variedades y significativamente ($p < 0,05$) más bajo en el Botillo que en los otros tres embutidos. No se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en el contenido de los diferentes ácidos grasos libres entre el Chorizo gallego y la Androlla.

Mediante técnicas de análisis discriminante es posible diferenciar tanto el Chorizo de cebolla como el Botillo de los otros tres embutidos en base al contenido de los diferentes ácidos grasos libres.

PALABRAS-CLAVE: Ácidos grasos libres - Ácidos grasos totales - Androlla - Botillo - Chorizo de cebolla - Chorizo gallego - Embutidos crudo-curados - Lipólisis.

SUMMARY

Total and free fatty acid profiles in traditional dry-fermented sausages made in Galicia (NW of Spain).

The total and free fatty acid contents were studied in ready for consumption samples of four different varieties of traditional dry-fermented sausages made in Galicia (NW of Spain): Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla and Botillo. No significant differences ($p > 0.05$) were observed in the content of the different total fatty acids among the four sausage varieties. The total fatty acids profile was very similar in the four varieties: the most abundant total fatty acid was oleic (45% of total fatty acids),

followed by palmitic (21%), linoleic (14%), stearic (13%) and palmitoleic (2%); this profile basically coincides with those described by other authors in pork fat. The total average content of free fatty acids was 2176 mg/100 g of fat in Chorizo gallego, 5223 mg/100 g of fat in Chorizo de cebolla, 2308 mg/100 g of fat in Androlla and 183 mg/100 g of fat in Botillo. These average values in Chorizo gallego, Chorizo de cebolla and Androlla were found in the range of values described for other dry-fermented sausage varieties; the average value in Botillo was clearly lower than those described for other fermented sausages. In the four sausage varieties the most abundant free fatty acid was oleic, followed by linoleic, palmitic and stearic. This free fatty acid profile coincides with those described in literature for other dry-fermented sausages. The average content of each individual free fatty acid was significantly ($p < 0.05$) higher in Chorizo de cebolla than in the other three sausage varieties, and significantly ($p < 0.05$) lower in Botillo than in the other three sausage varieties; no significant differences ($p > 0.05$) were observed in the individual free fatty acid content between Chorizo gallego and Androlla. Using discriminant analysis 100% of the samples of Chorizo de cebolla and Botillo were correctly classified and differentiated from their content in individual free fatty acids. However, only 50% of samples of Chorizo gallego and 25% of samples of Androlla were correctly classified.

KEY-WORDS: Androlla - Botillo - Chorizo de cebolla - Chorizo gallego - Dry-fermented sausages - Free fatty acids - Lipolysis - Total fatty acids.

1. INTRODUCCIÓN

La elaboración de los embutidos fue probablemente iniciada alrededor del año 1500 antes de Cristo en el área mediterránea y eran ya consumidos por los antiguos babilonios, griegos y romanos (Pederson, 1971). En la Edad Media la elaboración de embutidos llegó a ser un arte; la variedad de estos productos que existía en cada comarca agrícola y ganadera era notable, entre otros motivos porque el cerdo era el animal de abasto por excelencia en las familias. Es en esta época cuando se empiezan a utilizar la sal común y los nitratos.

Con el tiempo, en las distintas áreas geográficas se han ido desarrollando productos específicos acordes con sus peculiaridades culturales y climáticas. Los embutidos cocidos proceden del Norte de Europa, donde el clima era lo suficientemente frío como para permitir su conservación. Los embutidos secos, por el contrario, se desarrollaron más característicamente en la Europa meridional, donde este tipo de productos resultaban más estables (Rust, 1994).

La tecnología de los embutidos crudo-curados ofrece multitud de posibilidades y variantes en cuanto a ingredientes y procesos de elaboración, lo que ha dado lugar al mantenimiento y aparición de gran número de variedades nacionales, regionales e incluso locales, de este tipo de productos. En Galicia se elaboran, a partir de carne de cerdo, diferentes tipos absolutamente diferenciados de embutidos crudo-curados, entre los que destacan, por sus cifras de producción y consumo, el Chorizo gallego (también denominado Chorizo rosario), el Chorizo de cebolla, la Androlla y el Botillo (Butelo o Botelo). Todas estas variedades se encuentran recogidas en el "Catálogo de Embutidos y Jamones Curados de España" (MAPA, 1983) y su elaboración ha sido descrita en un trabajo previo (Rodríguez y col., 2001).

El conocimiento científico de los embutidos tradicionales de Galicia es todavía muy limitado. Los estudios realizados hasta el momento se refieren únicamente a la caracterización bioquímica del producto final en la Androlla y el Botillo (Lorenzo y col., 2000), y al estudio del proceso madurativo de la Androlla (Franco y col., 2002), y de la maduración y conservación del Chorizo gallego (Fernández-Fernández y col., 1997; 2001; 2002), analizándose en todos estos casos únicamente los componentes químicos mayoritarios y los parámetros físico-químicos más relevantes.

La grasa es uno de los componentes mayoritarios de los embutidos crudo-curados. La naturaleza de los ácidos grasos constitutivos de la grasa incide sobre características importantes de la propia grasa y de los productos de los que forma parte, tales como la consistencia y facilidad para sufrir enranciamiento autooxidativo. Las grasas ricas en ácidos grasos saturados (fundamentalmente mirístico, palmítico y esteárico) poseen un punto de fusión superior (son de consistencia más dura) y son más resistentes a los procesos autooxidativos que las grasas más ricas en ácidos grasos insaturados (sobre todo oleico, linoleico y linolénico).

Por otra parte, el contenido en ácidos grasos libres es indicativo del grado de lipólisis sufrido por los embutidos en el curso de la maduración. Durante los procesos lipolíticos se generan ácidos grasos libres que influyen de un modo marcado en el flavor del producto final. Los ácidos grasos de cadena corta (más volátiles) intervienen directamente en el aroma de los productos madurados. Los ácidos grasos insaturados intervienen en el flavor de los productos a través de compuestos que se forman a partir de ellos vía reacciones de autooxidación. Aunque una autooxidación lipídica intensa conduce a modificaciones desfavorables en los productos cárnicos crudo-curados, este proceso en niveles moderados conlleva la aparición de compuestos de bajo peso molecular (fundamentalmente carbonilos: aldehídos y cetonas) con un umbral de percepción muy bajo, por lo que

pequeñas cantidades de los mismos suponen una gran aportación al aroma y sabor de los productos en los que se encuentran.

En relación con la grasa, el conocimiento actual de los embutidos tradicionales gallegos se reduce a los valores de los índices que caracterizan esta fracción (Fernández-Fernández, 1997, 2001, 2002; Lorenzo y col., 2000; Rodríguez y col., 2001; Franco y col., 2002).

El presente trabajo, que forma parte de un proyecto de investigación más amplio cuya finalidad es la caracterización bioquímica y microbiológica de los productos cárnicos tradicionales de Galicia, tiene como objetivo la determinación del contenido en ácidos grasos totales y libres en un número representativo de unidades de producto final de cada una de las variedades de embutidos tradicionales gallegos más relevantes, así como hacer un intento de diferenciación entre variedades en base a dicho contenido.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Muestras

Se utilizaron 8 muestras diferentes de cada uno de los tipos de embutidos crudo-curados citados en la introducción (Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla y Botillo) elaboradas de acuerdo con las prácticas tradicionales por otros tantos industriales chacineros de Galicia. Las muestras fueron tomadas al final de cada proceso industrial, cuando eran consideradas aptas para el consumo. Cada muestra de Androlla y de Botillo constaba de una pieza; en los casos del Chorizo gallego y Chorizo de cebolla se tomaron dos piezas por muestra debido a su menor tamaño.

Después de su llegada al laboratorio, se eliminó la tripa, se separaron los huesos en las unidades de Androlla y de Botillo, y la porción comestible de cada muestra se trituró en una picadora Moulinette (Moulinex/Swan Holdings Ltd., Birmingham, Inglaterra) hasta obtener una masa totalmente homogénea. Las muestras picadas se introdujeron en recipientes herméticos y se almacenaron a -80°C . Las determinaciones de extracto seco y de grasa se realizaron el mismo día de la toma de muestras. La extracción de la grasa y la subsiguiente determinación de los ácidos grasos totales y libres se realizó como máximo 15 días después de la recogida de las muestras.

2.2. Métodos analíticos

Las determinaciones de extracto seco y de grasa se realizaron de acuerdo con las Normas ISO R 1442 (ISO, 1997) e ISO R 1443 (ISO, 1973), respectivamente.

La grasa de las muestras, para su posterior análisis, se extrajo siguiendo el procedimiento descrito

por Folch y col. (1957), partiendo de 5 gramos de chorizo que se homogeneizaron con 100 mL de una mezcla de triclorometano:metanol [2:1, (v/v)]. Todos los análisis se realizaron inmediatamente después de la extracción, sin que transcurriese tiempo alguno.

En la determinación de los ácidos grasos totales, para la formación de sus respectivos ésteres metílicos se empleó el método de transesterificación de Shehata y col. (1970). Se pesó 1 gramo de grasa, previamente extraída, que se introdujo en un tubo de ensayo al que se añadieron 4 mL de metóxido de sodio (disolución de sodio en alcohol metílico al 2% (p/v)) y, tras agitarlo, se dispuso en un bloque termostático a 90 °C. Los tubos se mantuvieron de este modo semicerrados, para aliviar la presión, hasta que la mezcla se emulsionó. Tras el enfriamiento, se añadió gota a gota una disolución H₂SO₄:CH₃OH [1:1, (v/v)] a la que se añadió como indicador anaranjado de metilo, hasta que se produjo el viraje a un color rosa intenso. Luego se cerraron los tubos, se agitaron enérgicamente y se centrifugaron durante 5 minutos a 4000 rpm. A continuación, se tomaron 5 µL del sobrenadante y se disolvieron en 2 mL de hexano, colocando después la disolución en viales para su posterior inyección en el cromatógrafo.

Los ácidos grasos libres se separaron de los triglicéridos en columnas de polipropileno con relleno NH₂-aminopropil, siguiendo el procedimiento descrito por Antequera y col. (1994). Tras el lavado de las columnas con 4 mL de hexano, se aplicaron 100 mg de grasa disueltos en 1 mL de cloroformo. La fracción de lípidos neutros se eluyó con 3 mL de una mezcla de cloroformo:isopropanol [2:1, (v/v)]. Los ácidos grasos libres se eluyeron con 3 mL de una disolución al 2% (v/v) de ácido acético en éter etílico; esta fracción se recogió en un tubo de ensayo para proceder posteriormente a su metilación.

Para la metilación de los ácidos grasos libres se siguió el procedimiento descrito por Shehata y col. (1970) con algunas modificaciones. Inmediatamente después de la separación, se añadieron al extracto 2 mL de una disolución H₂SO₄:CH₃OH [1:1, (v/v)]. La mezcla se agitó vigorosamente durante 5 minutos tras de lo cual se procedió a la extracción de los áci-

dos grasos libres ya metilados, adicionando dos veces consecutivas 2 mL de hexano y agitando convenientemente. A continuación se extrajo la fase orgánica y se deshidrató con Na₂SO₄ anhidro. Se filtró y el extracto se evaporó a sequedad en una estufa a 40 °C durante aproximadamente 30 minutos. Finalmente el residuo se redisolvió en 2 mL de hexano y fue colocado en viales para su posterior inyección en el cromatógrafo.

La identificación y cuantificación de los ácidos grasos, tanto de los totales como de los libres, se llevó a cabo por técnicas de cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 Series GC (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA) equipado con un inyector automático Hewlett Packard 7683 y un detector también Hewlett Packard modelo 5973. Las condiciones cromatográficas seguidas (rampas de temperatura y tiempos) aparecen recogidas en la tabla I.

La separación de los diferentes ácidos grasos se llevó a cabo en una columna Supelco OmegawaxTM 250 Fused Silica Capillary Column; 30 m; 25 mm ID; 0.25 µm film thickness (Supelco Park, Bellefonte, PA, USA).

Como patrones se prepararon disoluciones de 500 ppm en hexano de los ésteres metílicos de los siguientes ácidos grasos: caproico (C₆), caprílico (C₈), cáprico (C₁₀), laúrico (C₁₂), mirístico (C₁₄), palmítico (C₁₆), palmítoleico (C_{16:1}), esteárico (C₁₈), oleico (C_{18:1}), linoleico (C_{18:2}), linolénico (C_{18:3}), araquídico (C₂₀) y araquidónico (C_{20:4}). Los ácidos grasos fueron suministrados por Sigma Chemical Co. (Saint Louis, MO, USA).

Para la cuantificación de los diferentes ácidos grasos, utilizando estándar externo, se prepararon las curvas de calibrado empleando distintas concentraciones de cada éster metílico.

Todas las muestras y patrones se inyectaron al menos por duplicado. Se efectuaron ensayos de repetibilidad, inyectando 6 veces consecutivas un patrón y una muestra en un mismo día, y de reproducibilidad, inyectándose 2 veces al día durante tres días y en las mismas condiciones experimentales el patrón y la muestra. En ambos ensayos, no

Tabla I
Condiciones del desarrollo cromatográfico seguidas en la identificación y cuantificación de los ácidos grasos

Rampas de temperatura	°C/minuto	Temperatura (°C)	Tiempo de mantenimiento (minutos)	Tiempo transcurrido (minutos)
Inicial		50	1,00	1,00
Rampa 1	10,00	150	1,00	12,00
Rampa 2	12,00	180	0,00	14,50
Rampa 3	2,00	188	6,00	24,50
Rampa 4	2,00	220	2,00	42,50
Rampa 5	20,00	260	0,00	44,50

se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los resultados obtenidos.

2.3. Métodos estadísticos

Para la comparación de los valores medios de cada parámetro entre las cuatro variedades de embutidos estudiadas se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un intervalo de confianza del 95% ($p < 0,05$) utilizando el test LSD (Least-Squares Difference), haciendo uso del programa informático Statistica[®] 5.1 para Windows (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA).

Con el fin de intentar diferenciar las cuatro variedades de embutido en base a su contenido en los distintos ácidos grasos libres, se realizó un análisis discriminante por el método *standard* fijándose un valor de tolerancia de 0,01, utilizando para ello el mismo *software*. Las funciones discriminantes canónicas resultantes estuvieron formadas por una combinación lineal de los contenidos de determinados ácidos grasos libres.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla II recoge los valores medios y desviaciones estándar de los contenidos en extracto seco y

Tabla II
Contenidos en extracto seco (expresado como g/100 g) y grasa (expresada como g/100 g de extracto seco) del Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla y Botillo (valores medios \pm desviación estándar de 8 muestras de cada embutido)

	Chorizo gallego	Chorizo de cebolla	Androlla	Botillo
Extracto seco	65,41 \pm 3,84 ^c	73,43 \pm 6,89 ^d	59,62 \pm 6,63 ^b	46,99 \pm 5,46 ^a
Grasa	42,31 \pm 3,47 ^{ab}	54,90 \pm 5,25 ^c	44,23 \pm 8,98 ^b	37,81 \pm 6,28 ^a

^{a-d} valores en la misma fila seguidos de distinta letra son significativamente diferentes ($p < 0,05$)

Tabla III
Contenido en ácidos grasos totales (expresados como porcentaje) del Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla y Botillo (valores medios \pm desviación estándar de 8 muestras de cada embutido)

	Chorizo gallego	Chorizo de cebolla	Androlla	Botillo
C ₁₄	1,25 \pm 0,10	1,24 \pm 0,06	1,17 \pm 0,05	1,19 \pm 0,06
C ₁₆	21,69 \pm 0,69	21,91 \pm 0,64	22,12 \pm 1,01	20,76 \pm 1,10
C ₁₈	13,07 \pm 0,94	12,66 \pm 0,89	13,95 \pm 0,82	13,30 \pm 1,21
C ₂₀	0,80 \pm 0,08	0,75 \pm 0,07	0,74 \pm 0,07	0,83 \pm 0,15
C _{16:1}	2,19 \pm 0,20	2,31 \pm 0,15	2,23 \pm 0,16	2,13 \pm 0,16
C _{18:1}	45,36 \pm 1,99	45,53 \pm 1,20	47,28 \pm 1,67	45,85 \pm 1,58
C _{18:2}	14,58 \pm 1,90	14,59 \pm 0,95	11,92 \pm 2,22	15,13 \pm 2,34
C _{18:3}	0,98 \pm 0,20	0,99 \pm 0,09	0,59 \pm 0,36	0,80 \pm 0,27
C _{20:4}	0,07 \pm 0,01	0,02 \pm 0,03	—	—
S	36,86 \pm 1,80	36,56 \pm 1,66	37,99 \pm 1,95	36,08 \pm 2,52
MI	47,56 \pm 2,19	47,84 \pm 1,35	49,51 \pm 1,83	47,98 \pm 1,74
PI	15,63 \pm 2,11	15,60 \pm 1,07	12,51 \pm 2,58	15,93 \pm 2,61
I	63,19 \pm 4,30	63,44 \pm 2,42	62,01 \pm 4,41	63,92 \pm 4,35
S/I	0,58 \pm 0,42	0,58 \pm 0,69	0,61 \pm 0,44	0,56 \pm 0,58

S: sumatorio de ácidos grasos saturados

MI: sumatorio de ácidos grasos monoinsaturados

PI: sumatorio de ácidos grasos poliinsaturados

I: sumatorio de ácidos grasos insaturados

S/I: relación entre ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados

- : No detectado con el método analítico empleado

grasa de las muestras estudiadas. Los contenidos en extracto seco de la Androlla y Botillo determinados en este trabajo fueron similares a los hallados por Lorenzo y col. (2000) en estos dos mismos embutidos y son, en general, inferiores a los determinados por otros autores en diferentes embutidos españoles y extranjeros (Bello y col., 1974; Acton y Dick, 1976; León Crespo y col., 1978; Serrano Moreno, 1979; Mendoza y col., 1983; Flores y Alvarruiz, 1985; Ferrer y Arboix, 1986; Ziegler y col., 1987; Domínguez y col., 1988; Roncalés y col., 1991; Cid y col., 1992; Santamaría y col., 1992; Beriain y col., 1993; Marquina y col., 1993; Mateo y col., 1996). Los valores de extracto seco del Chorizo gallego y del Chorizo de cebolla están más en concordancia con los observados por todos estos autores citados.

Los contenidos en grasa de las cuatro variedades de embutidos estudiados, expresados como porcentaje del extracto seco, están dentro del rango de los valores observados por diferentes autores para otros embutidos en los trabajos antes referenciados. El contenido en grasa del producto final está obviamente determinado por el contenido en grasa de la masa antes de embutir. En este sentido, los mayores valores medios corresponden, como cabría esperar por otra parte, al Chorizo de cebolla, debido a la utilización en proporciones elevadas de tocino y papada en la formulación de la masa. Los valores medios más bajos corresponden al Botillo; la parte comestible de este embutido corresponde fundamentalmente a las porciones musculares adheridas a los huesos utilizados en su elaboración (costillas y vértebras, fundamentalmente) y su contenido en grasa es más bien bajo.

La tabla III recoge el contenido de los diferentes ácidos grasos totales en las cuatro variedades de embutidos estudiadas. El perfil de ácidos grasos totales fue muy similar en las cuatro variedades de embutidos. Los principales ácidos grasos identificados en los cuatro tipos de embutidos fueron en orden decreciente de abundancia: ácido oleico (en torno al 45% de los ácidos grasos totales en los cuatro embutidos), ácido palmítico (en torno al 21%), ácido linoleico (14%), ácido esteárico (13%) y ácido palmitoleico (2%). Este perfil coincide básicamente con el encontrado por otros autores en la grasa de cerdo (Cava y col., 1997; Davenel y col., 1999). No se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en el contenido medio de ningún ácido graso total entre las cuatro variedades de embutidos.

La grasa, en la carne de cerdo, es el componente más variable en cuanto a composición y su perfil de ácidos grasos depende de numerosos factores como el sexo, composición de la grasa de la dieta, peso en el momento del sacrificio, localización anatómica, grosor de la grasa subcutánea, etc. (Wood y col., 1989; Leszczynski y col., 1992; Lluch y col., 1993; Palanska y col., 1993; Pfalzgraf y col., 1995;

Scheeder y col., 2000). La relación cuantitativa entre los ácidos grasos saturados e insaturados determina la consistencia de las grasas; las grasas menos consistentes (más blandas) presentan un contenido en ácido oleico mayor que las grasas más duras, que habitualmente presentan un contenido superior en ácido esteárico. Esta relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados también determina la sensibilidad de la grasa al enranciamiento autooxidativo, que es mayor cuanto mayor es el grado de saturación de la grasa.

Las ligerísimas diferencias observadas en el valor de porcentaje de cada uno de los ácidos grasos, diferencias no sólo existentes entre las distintas variedades de embutidos sino también entre las muestra de embutidos pertenecientes a una misma variedad, caben ser imputadas a los diferentes orígenes de la grasa utilizada por cada chacinero en la formulación de la masa de los embutidos.

La tabla IV recoge los valores del contenido de los diferentes ácidos grasos libres en las cuatro variedades de embutidos. El contenido total de ácidos grasos libres, expresado como mg/100 g de grasa, es indicativo de la intensidad de los procesos lipolíticos en el curso de los cuales se liberan los ácidos grasos. En este sentido puede concluirse que el Chorizo de cebolla, de las cuatro variedades estudiadas, es el embutido que presenta un mayor grado de lipólisis (contenido total medio de ácidos grasos libres de 5223,52 mg/100 g de grasa), mientras que el botillo (valores medios de 183,01 mg/100 g) es el que muestra una lipólisis más ligera. Con todo, dentro de una misma variedad de embutido existe también una gran variabilidad en el valor del contenido total de ácidos grasos libres, indicativa de una desigualdad en la intensidad de los procesos degradativos de la grasa. Esta variabilidad, que ha sido también descrita en la bibliografía por distintos autores, parece estar relacionada en unos casos con el procedimiento de elaboración empleado (Domínguez, 1988) y en otros con las características de la materia prima utilizada (Lois y col., 1987). Dicha variabilidad no resulta sorprendente si tenemos en cuenta que la liberación de los ácidos grasos es un proceso bioquímico catalizado por lipasas, tanto tisulares (García y col., 1992; Montel y col., 1993; Hierro y col., 1997; Molly y col., 1996; 1997) como de origen microbiano (Cantoni y col., 1966; Demeyer y col., 1974; Palumbo y Smith, 1977; Nielsen y Kemner, 1989; Papon y col., 1990) y que la actividad de estas enzimas se ve afectada de un modo muy marcado por factores como el contenido salino y la temperatura de fermentación-maduración (Motilva y col., 1992; 1993) que posiblemente varían significativamente de unos embutidos a otros.

Los valores medios del contenido total de ácidos grasos libres del Chorizo gallego, Chorizo de cebolla y Androlla se encuentran dentro del rango de valores

Tabla IV

Contenido en ácidos grasos libres (expresados como mg/100 g de grasa) del Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla y Botillo (valores medios \pm desviación estándar de 8 muestras de cada embutido)

	Chorizo gallego	Chorizo de cebolla	Androlla	Botillo
C ₁₄	21,02 \pm 6,87 ^{ab}	52,46 \pm 22,97 ^c	23,92 \pm 17,38 ^b	6,23 \pm 2,35 ^a
C ₁₆	274,95 \pm 107,51 ^b	728,21 \pm 306,44 ^c	349,71 \pm 217,76 ^b	46,73 \pm 15,88 ^a
C ₁₈	150,79 \pm 57,49 ^b	456,61 \pm 196,21 ^c	203,28 \pm 129,06 ^b	23,85 \pm 5,50 ^a
C ₂₀	15,35 \pm 9,49 ^b	49,30 \pm 14,48 ^c	18,27 \pm 21,37 ^b	0,35 \pm 0,03 ^a
C _{16:1}	48,54 \pm 26,08 ^b	115,21 \pm 51,70 ^c	54,88 \pm 57,42 ^b	5,71 \pm 2,02 ^a
C _{18:1}	986,76 \pm 578,21 ^b	2129,25 \pm 909,51 ^c	1035,83 \pm 1028,40 ^b	59,18 \pm 30,78 ^a
C _{18:2}	631,79 \pm 270,26 ^b	1431,09 \pm 339,30 ^c	579,02 \pm 233,60 ^b	38,50 \pm 13,17 ^a
C _{18:3}	40,92 \pm 24,80 ^b	97,66 \pm 20,46 ^c	36,69 \pm 14,09 ^b	2,43 \pm 0,38 ^a
C _{20:4}	6,46 \pm 3,05 ^b	13,33 \pm 4,93 ^c	7,07 \pm 2,78 ^b	0,04 \pm 0,01 ^a
Σ AG	2176,58 \pm 1059,13 ^b	5223,52 \pm 1739,02 ^c	2308,66 \pm 1637,87 ^b	183,01 \pm 66,53 ^a
S	462,11 \pm 179,08 ^b	1286,58 \pm 534,25 ^c	595,18 \pm 384,28 ^b	77,16 \pm 23,48 ^a
MI	1035,29 \pm 603,91 ^b	2244,47 \pm 958,82 ^c	1090,71 \pm 1085,78 ^b	64,89 \pm 32,75 ^a
PI	679,18 \pm 295,89 ^b	1542,09 \pm 356,50 ^c	622,77 \pm 247,81 ^b	40,97 \pm 13,35 ^a
I	1714,47 \pm 890,39 ^b	3786,55 \pm 1081,72 ^c	1713,48 \pm 1259,16 ^b	105,86 \pm 44,90 ^a
S/I	0,29 \pm 0,05 ^a	0,33 \pm 0,06 ^a	0,38 \pm 0,08 ^a	0,77 \pm 0,14 ^b

Σ AG: sumatorio de ácidos grasos libres

S: sumatorio de ácidos grasos saturados

MI: sumatorio de ácidos grasos monoinsaturados

PI: sumatorio de ácidos grasos poliinsaturados

I: sumatorio de ácidos grasos insaturados

S/I: relación entre ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados

a-c valores en la misma fila seguidos de distinta letra son significativamente diferentes ($p < 0,05$)

descrito en la bibliografía para otros embutidos, en los que los ácidos grasos libres representan entre el 1 y el 7 % del total de la grasa (Lois y col., 1987; Nagy y col., 1989; Domínguez Fernández y Zumalacárregui Rodríguez, 1991; Montel y col., 1993; Johansson y col., 1994). Los valores medios del botillo (0,18% del total de la grasa) son claramente inferiores a los observados en la bibliografía para este tipo de productos.

En las cuatro variedades de embutidos estudiadas, el ácido graso libre mayoritario fue el oleico, seguido del linoleico, palmítico y esteárico. Este perfil de ácidos grasos libres coincide básicamente con el encontrado por otros autores en otros embutidos crudo-curados como el Chorizo de León (Domínguez Fernández y Zu-

malacárregui Rodríguez, 1991) y el Salchichón (Berriain y col., 1993; Lizaso y col., 1999).

En cada uno de los ácidos grasos libres, el contenido presente en el Chorizo de cebolla fue significativamente superior ($p < 0,05$) al hallado en las otras tres variedades de embutido. El contenido presente de cada ácido graso libre en el Botillo fue significativamente inferior ($p < 0,05$) al encontrado en las otras tres variedades de embutido. No se encontraron diferencias ($p < 0,05$) en el contenido de ningún ácido graso libre entre el Chorizo gallego y la Androlla.

El análisis discriminante canónico realizado con la finalidad de intentar diferenciar las cuatro variedades de embutidos entre sí en base a su contenido en los diferentes ácidos grasos libres corroboró, en

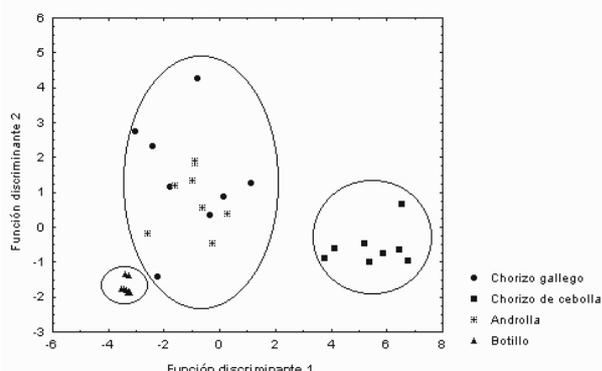


Figura 1

Representación gráfica de los valores de las funciones discriminantes canónicas obtenidos para las muestras de Chorizo gallego, Chorizo de cebolla, Androlla y Botillo.

cierto modo, los resultados del análisis de varianza. Se obtuvieron dos funciones discriminantes canónicas Y_1 e Y_2 , que son combinaciones lineales de los contenidos de determinados ácidos grasos libres, de la siguiente forma:

- $Y_1 = 0,3943C_{14} - 0,0429C_{16} + 0,0344C_{18} + 0,0507C_{20} + 0,0801C_{16:1} - 0,0081C_{18:1} + 0,0034C_{18:2} + 0,0707C_{18:3} + 0,0570C_{20:4} - 5,1883$
- $Y_2 = -0,1687C_{14} - 0,0045C_{16} + 0,0116C_{18} - 0,3644C_{20} + 0,1174C_{16:1} + 0,0032C_{18:1} + 0,0033C_{18:2} - 0,0321C_{18:3} + 0,3119C_{20:4} - 1,7172$

Estas funciones discriminantes permitieron clasificar correctamente (diferenciar el 100%) todas las muestras del Chorizo de cebolla y de Botillo, consiguiéndose una incorrecta clasificación de las muestras del Chorizo gallego (el 50% de las muestras) y de Androlla (el 75%).

Al representar gráficamente los valores de las funciones obtenidos para cada muestra de embutido (Figura 1) se observa claramente la separación y el solapamiento que hay entre los grupos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Vigo por la financiación de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Acton, J.C. y Dick, R.L. (1976). Composition of some commercial dry sausages. *J. Food Sci.*, **41**, 971-972.
- Antequera, T., García, C., López, C., Ventanas, J., Asensio, M.A. y Córdoba, J.J. (1994). Evolución de distintos parámetros físico-químicos durante la elaboración de jamones ibéricos a partir de cerdos Ibéricos (100%) e Ibéricos x Duroc (50%). *Rev. Agroquím. Tecnol. Alim.*, **34**, 178-200.
- Bello, J., Sáenz de Buruaga, M.I. y Larralde, J. (1974). Estudio de las modificaciones proteicas que tienen lugar durante la curación de algunos derivados

cárnicos. 2: Influencia de la materia prima en el proceso de curación del chorizo tipo Pamplona. *Anales Bromatol.*, **XXVI-3**, 249-262.

- Beriain, M.J., Peña, M.P. y Bello, J. (1993). A study of the chemical components which characterize Spanish saucisson. *Food Chem.*, **48**, 31-37.
- Cantoni, C., Molnar, M.R. y Renon, P. (1966). Lipasi delle Micrococcaceae e lipolisi del grasso suino. *Archiv. Vet. Ital.*, **17**, 401-411.
- Cava, R., Ruíz, J., López Bote, C., Martín, L., García, C., Ventanas, J. y Antequera, T. (1997). Influence of finishing diet on fatty acid profiles of intramuscular lipids, triglycerides and phospholipids in muscles of the Iberian pig. *Meat Sci.*, **45**, 263-270.
- Cid, C., Iriarte, J., Astiasarán, I. y Bello, J. (1992). Estudios sobre la calidad nutritiva de la chistorra. *Alimentaria*, **229**, 39-41.
- Davenel, A., Riaublanc, A., Marchal, P. y Gandemer, G. (1999). Quality of pig adipose tissue: relationship between solid fat content and lipid composition. *Meat Sci.*, **51**, 73-79.
- Demeyer, D., Hoozee, J. y Mesdom, H. (1974). Specificity of lipolysis during dry sausage ripening. *J. Food Sci.*, **39**, 293-296.
- Domínguez, M.C. (1988). Evolución de determinados parámetros proteolíticos y lipolíticos durante la maduración del chorizo elaborado en la provincia de León; aportaciones a su caracterización. Tesis Doctoral. Universidad de León, España.
- Domínguez, M.C., Ferré, C. y Zumalacárregui, J.M. (1988). Aportaciones a la caracterización del chorizo elaborado en la provincia de León: parámetros químicos y físico-químicos. *Alimentaria*, **198**, 19-23.
- Domínguez Fernández, M.C. y Zumalacárregui Rodríguez, J.M. (1991). Lipolytic and oxidative changes in "chorizo" during ripening. *Meat Sci.*, **29**, 99-107.
- Fernández-Fernández, E., Romero-Rodríguez, M.A. y Vázquez-Odériz, M.L. (2001). Physicochemical and sensory properties of Galician chorizo sausage preserved by refrigeration, freezing, oil-immersion, or vacuum-packing. *Meat Sci.*, **58**, 99-104.
- Fernández-Fernández, E., Rozas-Barrero, J., Romero-Rodríguez, M.A. y Vázquez-Odériz, M.L. (1997). Changes in the physicochemical properties and organoleptic quality of Galician chorizos during curing and after vacuum-packing. *Food Chem.*, **60**, 555-558.
- Fernández-Fernández, E., Vázquez-Odériz, M.L. y Romero-Rodríguez, M.A. (2002). Effects of manufacturing process variables on the physicochemical and sensory characteristics of Galician chorizo sausage. *J. Sci. Food Agric.*, **82**, 273-279.
- Ferrer, J. y Arboix, P. (1986). The "salchichón de Vich" (Vich sausage). II.- Evolution of chemical parameters during the curing process and valoration of its organoleptic quality. *Proceedings of the 32th European Meeting of Meat Research Workers*. Ghent (Belgium), pp. 279-281.
- Flores, J. y Alvarruiz, A. (1985). Evaluación de la calidad en productos cárnicos. II. Parámetros analíticos propuestos para embutidos curados. *Rev. Agroquím. Tecnol. Alim.*, **25**, 233-240.
- Folch, J., Lees, M. y Stanley, G.H.S. (1957). A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, **226**, 497-509.
- Franco, I., Prieto, B., Cruz, J.M., López, M. y Carballo, J. (2002). Study of the biochemical changes during the

- processing of Androlla, a Spanish dry-cured pork sausage. *Food Chem.*, **78**, 339-345.
- García, M.L., Selgas, M.D., Fernández, M. y Ordóñez, J.A. (1992). Microorganisms and lipolysis in the ripening of dry fermented sausages. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **27**, 675-682.
- Hierro, E., de la Hoz, L. y Ordóñez, J.A. (1997). Contribution of microbial and meat endogenous enzymes to the lipolysis of dry fermented sausages. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2989-2995.
- ISO (International Organization for Standardization) (1973). Determination of total fat content, ISO 1443:1973 standard en *International standards meat and meat products*. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland.
- ISO (International Organization for Standardization) (1997).- Determination of moisture content, ISO 1442:1997 standard en *International standards meat and meat products*. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland.
- Johansson, G., Berdagué, J.L., Larsson, M., Tran, N. y Borch, E. (1994). Lipolysis, proteolysis and formation of volatile components during ripening of a fermented sausage with *Pediococcus pentosaceus* and *Staphylococcus xylosum* as starter cultures. *Meat Sci.*, **38**, 203-218.
- León Crespo, F., Millán, R. y Serrano Moreno, A. (1978). Características del salchichón comercial tipo "casero". *Alimentaria*, **98**, 29-34.
- Leszczynski, D.E., Pikul, J., Easter, R.A., McKeith, F.K., McLaren, D.G., Novakofski, J., Bechtel, P.J. y Jewell, D.E. (1992). Characterization of lipid in loin and bacon from finishing pigs fed full-fat soybeans or tallow. *J. Anim. Sci.*, **70**, 2175-2181.
- Lizaso, G., Chasco, J. y Beriain, M.J. (1999). Microbiological and biochemical changes during ripening of Salchichón, a Spanish dry cured sausage. *Food Microbiol.*, **16**, 219-228.
- Lois, A.L., Gutiérrez, L.M., Zumalacárregui, J.M. y López, A. (1987). Changes in several constituents during the ripening of Chorizo - a Spanish dry sausage. *Meat Sci.*, **19**, 169-177.
- Lorenzo, J.M., Michinel, M., López, M. y Carballo, J. (2000). Biochemical characteristics of two Spanish traditional dry-cured sausage varieties: Androlla and Botillo. *J. Food Compos. Anal.*, **13**, 809-817.
- Lluch, M.C., Pascual, J., Parcerisa, J., Guardiola, F., Codony, R., Rafecas, M. y Boatella, J. (1993). Trans isomers contents of the fatty acids in meat products. II. Adipose tissue and intramuscular fat from pork. *Grasas y Aceites*, **44**, 97-100.
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación) (1983). Catálogo de Embutidos y Jamones Curados de España. Ed. Secretaría Técnica del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid, España.
- Marquina, P., Beltrán, J.A., Jaime, I., Peiró, J.M. y Roncalés, P. (1993). Caracterización y diferenciación físico-química de los tipos comerciales de la Longaniza de Aragón. *Rev. Esp. Ciencia Tecnol. Alim.*, **33**, 631-650.
- Mateo, J., Domínguez, M.C., Aguirrezábal, M.M. y Zumalacárregui, J.M. (1996). Taste compounds in chorizo and their changes during ripening. *Meat Sci.*, **44**, 245-254.
- Mendoza, S., Flores, J. y Silla, H. (1983). Influencia de la temperatura de estufado sobre las características microbiológicas y químicas del chorizo. *Rev. Agroquím. Technol. Alim.*, **23**, 86-96.
- Molly, K., Demeyer, D., Civera, T. y Verplaetse, A. (1996). Lipolysis in a Belgian sausage: relative importance of endogenous and bacterial enzymes. *Meat Sci.*, **43**, 235-244.
- Molly, K., Demeyer, D., Johansson, G., Raemaekers, M., Ghistelinc, M. y Geenen, I. (1997). The importance of meat enzymes in ripening and flavour generation in dry fermented sausages. *Food Chem.*, **59**, 539-545.
- Montel, M.C., Talon, R., Berdagué, J.L. y Cantonnet, M. (1993). Effects of starter cultures on the biochemical characteristics of french dry sausages. *Meat Sci.*, **35**, 229-240.
- Motilva, M.J., Toldrá, F. y Flores, J. (1992). Assay of lipase and esterase activities in fresh pork meat and dry-cured ham. *Z. Lebens. Unters. Forsch.*, **195**, 446-450.
- Motilva, M.J., Toldrá, F., Nieto, P. y Flores, J. (1993). Muscle lipolysis phenomena in the processing of dry-cured ham. *Food Chem.*, **48**, 121-125.
- Nagy, A., Mihályi, V. e Incze, K. (1989). Ripening and storage of Hungarian salami. Chemical and organoleptic changes. *Fleischwirtschaft*, **69**, 587-588.
- Nielsen, H.J.S. y Kemner, M.K.B. (1989). Lipolytic activity of meat starter cultures. *Proceedings of the 35th International Congress of Meat Science and Technology*. Copenhagen (Denmark), pp. 318-322.
- Palanska, O., Hetenyi, L., Ondrejicka, R., Mojto, J. y Kmet'ova, E. (1993). Fatty acid composition of intramuscular fat of the *longissimus lumborum et thoracis* in pigs of various slaughter weights. *Zivocisna Vyrova*, **38**, 377-384.
- Palumbo, S.A. y Smith, J.L. (1977). Chemical and microbiological changes during sausage fermentation and ripening en *Enzymes in Food and Beverage Processing*. L. Ory y J. St. Angelo (Eds.). *ACS Symp. Ser.*, **47**, 279-294.
- Papon, M., Talon, R. y Montel, M.C. (1990). The lipolytic flora of meats and meat products. *Viandes et Produits Carnés*, **11**, 49-55.
- Pederson, C.S. (1971). *Microbiology of Food Fermentations*. The AVI Publishing Company Inc., Westport (Connecticut), USA.
- Pfalzgraf, A., Frigg, M., Steinhart, H., Kirchgessner, M. y Roth, F.X. (1995). Influence of dietary fat and vitamin E on the lipids in pork meat. *Fett Wissens. Technol.*, **97(1)**, 13-20.
- Rodríguez, M.P., Carballo, J. y López, M. (2001). Caracterización de la fracción lipídica de algunos productos cárnicos tradicionales gallegos. *Grasas y Aceites*, **52**, 291-296.
- Roncalés, P., Aguilera, M., Beltrán, J.A., Jaime, I. y Peiró, J.M. (1991). The effect of natural or artificial casing on the ripening and sensory quality of a mould covered dry sausage. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **26**, 83-89.
- Rust, R.E. (1994). Productos embutidos en *Ciencia de la carne y de los productos cárnicos*. J.C. Price y B.S. Schweigert (Eds.). Ed. Acribia, Zaragoza, España.
- Santamaría, I., Lizárraga, T., Astiasarán, I. y Bello, J. (1992). Contribución a la tipificación del chorizo de Pamplona. Estudio físico-químico y sensorial. *Rev. Esp. Ciencia Tecnol. Alim.*, **32**, 431-445.
- Scheeder, M.R.L., Glaeser, K.R., Eichenberger, B. y Wenk, C. (2000). Influence of different fats in pig feed on fatty acid composition of phospholipids and physical meat quality characteristics. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **102**, 391-401.
- Serrano Moreno, A. (1979). Evolución de varias microfloras y su interdependencia con las condiciones

- físico-químicas durante la maduración del salchichón. *Alimentaria*, **100**, 39-56.
- Shehata, A.J., de Man, J.M. y Alexander, J.C. (1970). A simple and rapid method for the preparation of methyl esters of fats in milligram amounts for gas chromatography. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **3**, 85-89.
- Wood, J.D., Enser, M., Whittington, F.M., Moncrieff, C.B. y Kempster, A.J. (1989). Backfat composition in pigs: differences between fat thickness groups and sexes. *Livestock Product. Sci.*, **22**, 351-362.
- Ziegler, G.R., Rizvi, S.S.H. y Acton, J.C. (1987). Relationship of water content to textural characteristics, water activity, and thermal conductivity of some commercial sausages. *J. Food Sci.*, **52**, 901-905, 915.

Recibido: Febrero 2003
Aceptado: Febrero 2004