

INVESTIGACIÓN

Efecto del enlatado en aceite y salmuera y su posterior almacenamiento sobre los lípidos de la bacoreta (*Euthynnus alletteratus*)

Por Santiago P. Aubourg, Isabel Medina, José M. Gallardo y Ricardo Pérez-Martín

Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC).

C/. Eduardo Cabello, 6. 36208 - VIGO. Fax: 986-292762.

RESUMEN

Efecto del enlatado en aceite y salmuera y su posterior almacenamiento sobre los lípidos de la bacoreta (*Euthynnus alletteratus*).

Se estudiaron los cambios producidos en la fracción lipídica de la bacoreta como resultado de su enlatado en dos modalidades distintas (aceite vegetal y salmuera) y su posterior almacenamiento. El efecto del medio de cobertura se estudió sobre la composición lipídica total y sobre la fracción fosfolipídica.

La comparación de los dos tipos de enlatado demostró que la presencia del aceite de cobertura puede provocar modificaciones en la composición del producto final como el descenso del contenido de fosfolípidos y de numerosos ácidos grasos (16:0, 18:0, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, 24:1 ω 9 y 22:6 ω 3) respecto a la composición lipídica total. Por otra parte, la presencia de triglicéridos procedentes del aceite de cobertura provoca que determinados ácidos grasos (oleico y linoleico) vean incrementadas sus proporciones en las muestras enlatadas en aceite. Las muestras enlatadas en salmuera mostraron un contenido lipídico inferior a las iniciales; esta diferenciación debida al proceso no se manifestó en las enlatadas en aceite.

El estudio de los fosfolípidos mostró la presencia de cadenas del tipo 1-O-alk-1-enil-éter, cuya composición cualitativa y cuantitativa se analizó. Como resultado del tratamiento térmico se observó en ambos tipos de enlatado un notable descenso en fosfolípidos del tipo plasmalógeno, al tiempo que la composición en ácidos grasos en los fosfolípidos mostró diferencias significativas entre las muestras iniciales y las enlatadas en aceite a nivel de ácidos grasos poliinsaturados; el descenso debido al procesamiento puede ser explicado como un efecto combinado del calor y la capacidad de extracción del aceite de cobertura.

PALABRAS-CLAVE: Almacenamiento — Bacoreta — Enlatado en aceite — Enlatado en salmuera — Fosfolípido — Lípido (composición) — Proceso térmico.

SUMMARY

Effect of oil and brine canning and storage on Little Tunny (*Euthynnus alletteratus*) lipids.

Changes produced in the lipid fraction of Little Tunny during canning in oil and in brine and during its subsequent storage were studied in order to compare the effect of both dipping procedures. The effect of the type of covering medium on both the total lipid composition and on the phospholipid fraction was determined.

Canning in oil was shown to lead to certain changes in the composition of the final product, there being a decrease in the phospholipid and fatty acid (16:0, 18:0, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, 24:1 ω 9 and 22:6 ω 3) content of the total lipids. Furthermore, the presence of triglycerides in the oil used for canning leads to increases in some fatty acids (oleic and linoleic) in the samples. The lipid content of samples canned in brine were lower than initial values. This difference due to processing was not detected in samples canned in oil.

The phospholipid study showed the presence of 1-O-alk-1-enyl-ether chains, the qualitative and quantitative composition of which was studied. The thermal treatment involved in both dipping procedures provoked a sharp decrease in the plasmalogen content, while the polyunsaturated fatty acid

composition was significantly lower in the oil canned samples than in the raw samples. This decrease due to processing can be explained as an effect of the heat and of the extraction capacity of the oil.

KEY-WORDS: Brine canning — Lipid (composition) — Little tunny — Oil canning — Phospholipid — Storage — Thermal process.

1. INTRODUCCION

Las especies marinas se han convertido en productos comerciales de gran importancia en numerosos países, entre ellos España. Entre las especies más empleadas en el enlatado pueden mencionarse la sardina, el atún, la caballa, la anchoa y el mejillón. Las investigaciones de los últimos años destacan el papel positivo de dichos productos marinos en dietas destinadas a personas afectadas de enfermedades cardiovasculares (Kinsella, 1987) y tumorigénesis (Carroll y Braden, 1986), basándose dicho comportamiento en el alto contenido en ácidos grasos poliinsaturados de la serie ω -3 (Pigott y Tucker, 1987; Ackman, 1989).

La calidad de los productos marinos tiene una relación estrecha con el contenido lipídico y su composición. Una vez eliminados los problemas de tipo microbiológico, la vida útil del pescado está limitada en muchos casos por el desarrollo de la rancidez. El alto nivel en ácidos grasos poliinsaturados puede llevar a cambios indeseables causados por el almacenamiento y/o procesamiento, con una especial incidencia sobre la calidad del producto final (Chefftel y Chefftel, 1976; Pearson et al., 1977).

Los cambios lipídicos producidos en pescado durante el tratamiento térmico han sido estudiados en una variedad de procesos tales como la cocción (Hearn et al., 1987; Yamamoto e Imose, 1989; Gallardo et al., 1989; Aubourg et al., 1989), ahumado (Beltrán y Moral, 1989) y fritura (Pérez-Camino et al., 1991; Sánchez-Muniz et al., 1992). En lo que respecta al enlatado, los datos bibliográficos son bastante más escasos que en los tratamientos anteriores; se ha realizado el análisis de la composición de ácidos grasos y clases de lípidos de productos comerciales enlatados (Melva et al., 1982; Valls et al., 1983; Sasaki et al., 1989), siendo poco abundantes los estudios lipídicos realizados en diversos pasos del procesamiento (Hale y

Brown, 1983; Aubourg et al., 1990; García Arias et al., 1991).

Dentro de los lípidos, ocupan un lugar fundamental las clases fosfolípídicas debido a su alto contenido en ácidos grasos poliinsaturados, y las alteraciones que éstos pueden experimentar como resultado del procesamiento, con la consiguiente incidencia sobre las proteínas y el valor nutricional (Pokorny, 1977).

Los plasmalógenos (1-O-alku-1-enil-2-acilglicerofosfolípidos) han sido encontrados como importantes constituyentes de los organismos marinos; su composición y contenido en materia viva han sido estudiados en los últimos años (Kostetskii y Sergeyuk, 1986; Chapelle et al., 1987; Ohshima et al., 1989). Sin embargo, poco se ha investigado acerca de sus alteraciones durante el tratamiento de productos alimenticios, pudiéndose mencionar un estudio de almacenamiento en estado congelado de pescado (Jeong et al., 1991) y un sistema modelo con calentamiento (Marmor et al., 1986). En un trabajo reciente realizado en nuestro laboratorio se demostró el interés en estudiar las alteraciones de este tipo de compuestos durante el tratamiento térmico (Medina et al., 1993).

En el presente trabajo se estudian los cambios lipídicos experimentados por un túnido (bacoreta, *Euthynnus alletteratus*) como resultado de su procesamiento y posterior almacenamiento. Se realiza una comparación entre dos tipos de enlatado al objeto de estudiar el efecto del medio de cobertura. Se ha puesto un especial énfasis en las alteraciones de los fosfolípidos debido a su alto contenido en ácidos grasos poliinsaturados y a la presencia de moléculas de tipo plasmalógeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia prima y procesamiento

La bacoreta (*Euthynnus alletteratus*) empleada en el presente trabajo fue obtenida de una industria congeladora, que la había mantenido almacenada a -30°C durante tres meses. Se emplearon cuatro especímenes de pesos comprendidos entre 2'0 y 2'6 Kg que fueron analizados de forma independiente a lo largo de toda la experiencia.

Con objeto de iniciar la experiencia, se descongelaron a temperatura ambiente durante 12 horas. Después el pescado se descabezó y *visceró*. Una parte representativa de cada individuo (distintas zonas) se separó con el fin de analizarla como muestra inicial, considerando únicamente el músculo blanco.

La cocción se realizó con vapor ($102-103^{\circ}\text{C}$) hasta llegar a obtener una temperatura interior de 65°C ; después se dejó enfriar durante 5 horas hasta llegar a temperatura ambiente (14°C). A continuación se eliminan la piel y el músculo oscuro y se colocaron porciones de 90 g de músculo cocido de cada uno de los especímenes de bacoreta en latas del tipo RO-100 (6'52 cm de diámetro; 3 cm de alto). Se emplearon dos tipos de enlatado: en aceite (20 mL de aceite de oliva y 2 g de ClNa en cada lata) y en salmuera (20 mL de una disolución de ClNa al 2% en agua en cada lata). Las latas se cerraron y esterilizaron en un

autoclave a 115°C durante 60 minutos ($F_0 = 7$ minutos). Transcurrido año y medio de almacenamiento a temperatura ambiente, se procedió a su análisis. Para ello se abrieron las latas y se escurrió el líquido de cobertura (aceite o salmuera) a través de un tamiz de malla de 3 mm de luz, durante tres minutos; a continuación, y con el fin de eliminar en lo posible el aceite que estaba embebido en su correspondiente músculo, se aplicó repetidamente papel de filtro sobre el músculo desmenuzado.

2.2. Análisis básicos

La determinación de humedad se realizó sobre muestras (1-2 g) homogeneizadas de músculo blanco que se mantuvieron durante 24 horas en una estufa a 105°C (Aursand et al., 1994). Los lípidos se extrajeron de las muestras mediante el método de Bligh y Dyer (1959); su cuantificación se llevó a cabo según el método de Herbes y Allen (1983).

De cada uno de los cuatro especímenes estudiados se tomaron dos latas al objeto de realizar cada uno de los análisis; cada una de dichas determinaciones se realizó por duplicado.

2.3. Determinación y purificación de fosfolípidos

El contenido en fosfolípidos se determinó mediante el método de Raheja et al. (1973) basado en la formación de un complejo con molibdato amónico.

La fracción fosfolípídica se aisló de las demás clases de lípidos por cromatografía en capa fina (c. c. f.) en placas de 20 x 20 cm (0'8 mm de espesor) recubiertas por sílica gel 60W (E. Merck), que se desarrollaron dos veces en la misma dirección con una mezcla eluyente cloroformo-metanol-ácido acético (100-15-2; v-v-v). La fracción fosfolípídica permaneció en posición cercana al punto de aplicación inicial de la muestra y se recuperó de la sílica gel por elución con cloroformo-metanol (2-1; v-v).

2.4. Transmetilación de lípidos y análisis por Cromatografía de Gases (C.G.)

Los extractos lipídicos totales así como los fosfolípidos purificados por c. c. f. se sometieron a la reacción de transmetilación según el método de Lepage y Roy (1986) y de acuerdo con una comparación previa de distintos métodos de transmetilación (Medina et al., 1992). Como resultado se obtuvo una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y de dimetilacetales (DMA) provenientes de la hidrólisis ácida de plasmalógenos.

Dicha mezcla se analizó por C.G. (Cromatógrafo Perkin-Elmer 8700) empleando una columna capilar de sílica fundida SP-2330 (0'25 mm de diámetro interno x 30 m de longitud; 0'2 μm de espesor; Supelco, Inc., Bellefonte, Pa, USA), programada desde 145°C hasta 190°C a $1'0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde 190°C hasta 210°C a $5'0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de un período isoterma (210°C) de 13'5 minutos. Se empleó nitrógeno como gas portador y detector de ionización de llama a 250°C . Se utilizó un inyector del tipo vaporizador de temperatura programada, en el modo de eli-

minación de disolvente de acuerdo con el procedimiento de Medina et al. (1994a).

Los picos se identificaron por comparación de sus tiempos de retención con mezclas comerciales (Supelco PUFA n°1 y n°2, Larodan, Qualmix Fish) y mediante análisis por C.G.-E.M. (apartado siguiente). Al objeto de realizar una determinación cuantitativa, las áreas de los picos se integraron automáticamente y se empleó una cantidad conocida del ácido graso 19:0 en cada una de las transmetilaciones (patrón interno). La reproducibilidad de los análisis y la capacidad separadora de la columna fueron satisfactorias durante la realización del presente trabajo. El factor de respuesta de cada uno de los EMAG y DMA mostró una desviación estándar relativa inferior a 3'35 %.

2.5. Análisis por C.G.-Espectroscopía de Masas (E.M.).

Los análisis por C.G.-E.M. de EMAG y DMA se llevaron a cabo en un cromatógrafo HP-5890 acoplado con un detector selectivo de masa HP-5971A. La separación entre ambos tipos de compuestos se llevó a cabo con el mismo tipo de columna y condiciones que las anteriormente descritas. Como gas portador se utilizó Helio, y la temperatura del detector fue 280 °C.

Los espectros de masas de los distintos picos se comprobaron al objeto de diferenciar los EMAG de los DMA. Cada uno de los DMA mostró un pico característico de 75

unidades de masa, correspondiente al ion $^+CH(OCH_3)_2$; dicho pico se encontraba ausente en los espectros de los FAME. Se investigó la estructura de los compuestos DMA de acuerdo con Medina et al. (1993).

2.6. Análisis estadístico

Los datos obtenidos en humedad, lípidos, fosfolípidos, así como en los principales ácidos grasos, se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) de acuerdo con Sokal y Rohlf (1981). La significación se declaró a $P < 0'05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Humedad

Se observó en la presente experiencia un descenso en el contenido acuoso del músculo como resultado del procesamiento (Tabla I). La pérdida en el enlatado en aceite fue mayor que en el de salmuera, lo cual puede explicarse por el hecho de que el músculo, en este último caso, se encontraba ya embebido en una fase acuosa. Al escurrir las latas preparadas con aceite se observó la existencia de dos fases no miscibles (aceite de cobertura y exudado acuoso) mientras que en el caso de las latas preparadas en salmuera, el exudado acuoso y el líquido inicial de cobertura (CINa al 2 %) formaban una sola fase.

Tabla I
Humedad* y contenido* en lípidos y fosfolípidos de las distintas muestras**

Muestra	Humedad (%)	% lípidos (g/100g músculo seco)	% fosfolípidos (g/100g lípidos)	% fosfolípidos (g/100g músculo seco)
I	71'48±0'42 c	3'74±1'20 b	25'08±8'78 ab	0'85±0'21 b
Es	64'91±1'29 b	2'18±0'11 a	29'67±3'43 b	0'65±0'08 b
Ea	56'31±1'42 a	3'06±0'34 b	14'62±2'16 a	0'45±0'05 a

* Valor medio de cuatro determinaciones independientes ± desviación estándar. En cada columna, los valores seguidos de letras distintas (a, b, c) son significativamente distintos ($P < 0'05$).

** Nombres de las muestras: I (inicial), Es (enlatado en salmuera) y Ea (enlatado en aceite).

3.2. Contenido en lípidos y fosfolípidos

El contenido lipídico también experimentó un descenso debido al tratamiento térmico. La pérdida de lípidos durante la cocción por vapor (Gallardo et al., 1989) y posteriormente debido a la esterilización (Aubourg et al., 1990) ya había sido obtenida en experiencias anteriores sobre otra especie túnida (albacora, *Thunnus alalunga*).

En los resultados (Tabla I) se observa que el descenso es significativo en el caso del enlatado en salmuera, pero no en el de aceite. Esta disparidad de resultados puede explicarse por la dificultad en eliminar completamente el aceite de cobertura que hace que el contenido lipídico de su correspondiente músculo sea superior. La presencia del aceite es fácil de comprobar al estudiar la composición en ácidos grasos del extracto lipídico del músculo (Tabla II).

Tabla II
Composición* (%) en ácidos grasos (AG)
de los lípidos totales de las distintas muestras**

AG	I	Es	Ea
14:0	1'6±0'2	1'7±0'4	0'7±0'4
15:0	0'6±0'1	0'5±0'1	0'2±0'1
16:0	22'3±1'1 b	21'5±0'7 b	14'8±1'4 a
16:1ω7	2'7±0'3	2'2±0'2	1'3±0'3
17:0	1'2±0'1	1'1±0'1	0'4±0'1
18:0	7'9±0'1 b	9'1±0'7 b	5'8±0'2 a
18:1ω9	11'5±1'3	11'5±0'8	
18:1ω7	2'4±0'3	2'9±0'1	
Σ18:1	14'0±1'4 a	14'4±0'7 a	54'6±5'5 b
18:2ω6	0'9±0'1 a	1'1±0'1 a	4'7±0'5 b
18:3ω3	0'9±0'1	0'5±0'0	0'4±0'0
20:1ω9	0'7±0'1	0'7±0'1	0'4±0'1
18:4ω3	0'8±0'1	0'2±0'0	0'2±0'0
20:4ω6	2'9±0'5 b	3'5±0'3 b	1'2±0'2 a
22:1ω11	0'7±0'2	0'6±0'2	0'2±0'1
20:4ω3	0'6±0'1	0'6±0'3	0'2±0'0
20:5ω3	6'7±0'3 b	6'6±0'4 b	2'2±0'7 a
24:0	0'4±0'1	0'3±0'1	0'1±0'0
22:4ω6	0'4±0'3	0'7±0'1	0'3±0'0
24:1ω9	2'1±0'4 b	1'8±0'1 b	0'6±0'1 a
22:5ω3	1'5±0'1	1'4±0'1	0'5±0'2
22:6ω3	30'3±1'4 b	30'6±1'3 b	10'5±2'2 a

* Valor medio de cuatro determinaciones independientes ± desviación estándar. En cada fila, los valores seguidos de letras distintas (a, b) en los ácidos mayoritarios indican diferencias significativas ($P < 0.05$).

** Se utiliza la nomenclatura definida en la Tabla I.

La Tabla I recoge también el contenido en fosfolípidos referido al total de lípidos y al músculo seco. La bibliografía muestra numerosos ejemplos de una relación inversa entre el contenido lipídico del músculo y el porcentaje de fosfolípidos en la fracción lipídica (Henderson y Tocher, 1987). Por ello el hecho de haber obtenido un contenido lipídico relativamente bajo en las distintas muestras, justifica que el contenido en fosfolípidos dentro de los lípidos sea relativamente elevado, todo ello si lo comparamos con datos obtenidos en albacora (Aubourg et al., 1991). El contenido en fosfolípidos de la muestra inicial mostró grandes variaciones, que pueden ser

explicables sobre la base de diferencias de composición en los individuos de partida.

El contenido de fosfolípidos mostró diferencias significativas entre los dos tipos de enlatado. Al referirlo a base lipídica esta diferencia se justifica por la presencia de aceite de cobertura, que está embebido en el músculo, y que como se sabe está fundamentalmente constituido por triglicéridos. Sobre la base de músculo seco, la diferencia hace pensar en la posibilidad de que el aceite de cobertura actúe como medio extractor de los lípidos del músculo de atún, por lo que en definitiva, haga descender su contenido en fosfolípidos. Un efecto similar ha sido detectado durante la fritura de pescado con aceites vegetales (Pérez-Camino et al., 1991), al observarse la presencia de ácidos poliinsaturados típicos de pescado en el aceite de fritura después del procesamiento.

En contraste, y dado que no se observaron diferencias significativas entre la muestra inicial y la enlatada en salmuera, se concluye que el tratamiento térmico propiamente dicho (coccción y esterilización, $F_0=7$ min) no produce cambios en el contenido total de fosfolípidos.

3. 3. Composición en ácidos grasos en lípidos totales

La Tabla II recoge la composición en ácidos grasos a nivel de lípidos totales de las distintas muestras. No se observan diferencias significativas ($P < 0'05$) entre la muestra inicial y el enlatado en salmuera, lo que implica que la esterilización a nivel de lípidos totales no ha dañado especialmente a los ácidos grasos teóricamente más lábiles como son los insaturados y altamente insaturados (22:6ω3, 20:5ω3 y 20:4ω6). Sin embargo, la composición acídica de estos dos tipos de muestras exhibe una diferencia clara en comparación con la del músculo enlatado en aceite. En este último caso se observa un alto contenido en los ácidos grasos especialmente abundantes en el aceite de cobertura (18:1 y 18:2), que provoca un descenso a nivel de composición de los demás ácidos (16:0, 18:0, 20:4ω6, 20:5ω3, 24:1ω9 y 22:6ω3). Dada su proporción tan elevada, el sistema cromatográfico no logró separar los dos isómeros 18:1, por lo que fueron cuantificados de forma conjunta, en el caso de las muestras enlatadas en aceite.

Durante el estudio de la composición lipídica de productos marinos comerciales enlatados en aceites vegetales (Melva et al., 1982; Valls et al., 1983) se observó un contenido relativamente bajo en ácidos poliinsaturados (20:4, 20:5 y 22:6) mientras que los ácidos presentes en el aceite inicial de cobertura (18:1 y 18:2) mostraban contenidos relativamente altos en los músculos de los productos enlatados. La influencia del medio de cobertura sobre la composición del producto final ha sido puesta en evidencia durante la fritura (Sánchez-Muniz et al., 1990; Pérez-Camino et al., 1991; Sebedio et al., 1993). En dicho proceso se produce un intercambio entre las composiciones lipídicas de tal manera que el aceite de fritura pasa a formar parte del producto final, al tiempo que en el medio de fritura se observa la presencia de ácidos grasos provenientes del músculo de pescado inicial. Estos cambios implicarían que las con-

centraciones de algunos ácidos (20:5 ω 3 y 22:6 ω 3) en el pescado vean disminuido su contenido en el producto final, con lo que los beneficios dietéticos observados en los lípidos marinos podrían verse disminuidos; por ello algunos autores recomiendan el uso de aceites de pescado como medio de cobertura durante el enlatado (Hale y Brown, 1983).

En la Tabla III se muestran los contenidos en grupos de ácidos grasos referidos a músculo seco. Para el caso de los lípidos totales se observan resultados similares (diferenciación del contenido en AGMI, AGPI y AGPI ω 3 del enlatado en aceite respecto a las otras muestras) a los de la Tabla II.

Tabla III
Contenido* en grupos de ácidos grasos ** y plasmalógenos (PLAS) en los lípidos totales y fosfolípidos de las distintas muestras***

	AGST	AGMI	AGPI	AGPI ω 3	PLAS
Lípidos totales					
I	1'11 \pm 0'41	0'68 \pm 0'27 a	1'42 \pm 0'41 b	1'30 \pm 0'39 b	0'05 \pm 0'01
Es	0'65 \pm 0'03	0'39 \pm 0'03 a	0'86 \pm 0'04 b	0'76 \pm 0'10 b	tr****
Ea	0'59 \pm 0'07	1'55 \pm 0'27 b	0'54 \pm 0'06 a	0'35 \pm 0'07 a	tr
Fosfolípidos totales					
I	0'21 \pm 0'05	0'13 \pm 0'03	0'39 \pm 0'10 b	0'34 \pm 0'09 b	0'04 \pm 0'01
Es	0'18 \pm 0'03	0'11 \pm 0'01	0'29 \pm 0'04 ab	0'24 \pm 0'04 ab	tr
Ea	0'13 \pm 0'02	0'08 \pm 0'01	0'20 \pm 0'03 a	0'17 \pm 0'02 a	tr

* Expresado en g/100g músculo seco. Valor medio de cuatro determinaciones independientes \pm desviación estándar. En cada columna, los valores seguidos de letras distintas (a, b, c) indican diferencias significativas ($P < 0'05$).

** Nombres de grupos de ácidos grasos: AGST (saturados), AGMI (monoinsaturados), AGPI (poliinsaturados) y AGPI ω 3 (poliinsaturados de la serie ω 3).

*** Se utiliza la nomenclatura definida en la Tabla I.

**** tr: trazas (inferior a 0'005).

3.4. Composición en ácidos grasos en fosfolípidos

La Tabla IV recoge la composición en ácidos grasos en la fracción fosfolipídica. La composición fosfolipídica no se ha visto influida por el medio de cobertura empleado, como lo demuestra el hecho de que en las muestras enlatadas en aceite no se observaron incrementos significativos en los ácidos 18:1 y 18:2 como resultado de la presencia de aceite de cobertura. Comparando la composición inicial con las dos enlatadas se observa una pérdida del ácido 22:6 ω 3 al final del procesamiento, que es significativa en el caso de la muestra en salmuera, por lo que se concluye que el calor altera relativamente más a dicho ácido en comparación con los demás.

Experiencias previas han demostrado que durante el tratamiento térmico se produce una hidrólisis preferencial de la posición sn-2 frente a la sn-1, por lo que ácidos

típicos de la posición sn-2 (22:6 ω 3, por ejemplo) se verían especialmente afectados (Medina et al., 1994b).

En la Tabla III se muestran los contenidos en grupos de ácidos grasos referidos a músculo seco, para el caso de la composición fosfolipídica. A nivel de ácidos grasos saturados y monoinsaturados no se observaron pérdidas significativas. Sin embargo en el caso de los AGPI y AGPI ω 3 se observa un descenso tras el procesamiento, que es significativo en el caso del enlatado en aceite. Este resultado estaría en concordancia con la posibilidad de que el aceite de cobertura actúe como agente extractor de la composición lipídica del músculo y provoque un descenso en el contenido fosfolipídico (Tabla I) y por consiguiente en los AGPI y AGPI ω 3 (Tabla III) al referir los datos a músculo seco.

La bibliografía referente a cambios en la composición de ácidos grasos de fosfolípidos durante el enlatado es

Tabla IV
Composición* (%) en ácidos grasos (AG)
de los fosfolípidos totales de las distintas muestras**

AG	I	Es	Ea
14:0	0'4±0'3	0'3±0'0	0'4±0'1
15:0	0'3±0'1	0'3±0'0	0'3±0'1
16:0	15'4±1'3	18'1±1'7	18'3±3'2
16:1ω7	0'7±0'1	0'8±0'1	0'2±0'0
17:0	1'1±0'1	0'9±0'0	1'0±0'1
18:0	10'9±1'4	10'8±0'7	11'1±0'7
18:1ω9	10'9±0'7	13'1±1'1	13'5±1'4
18:1ω7	1'7±0'5	2'4±0'2	2'9±0'3
Σ 18:1	12'7±1'0	15'6±1'3	16'4±1'8
18:2ω6	0'4±0'0	0'7±0'0	0'8±0'1
18:3ω3	0'4±0'1	0'2±0'0	0'2±0'0
20:1ω9	0'2±0'1	0'2±0'0	0'3±0'1
18:4ω3	0'3±0'1	0'2±0'0	0'2±0'0
20:4ω6	4'9±0'3	5'6±0'6	5'5±0'2
22:1ω11	0'2±0'1	0'2±0'1	0'1±0'0
20:4ω3	0'2±0'1	0'2±0'0	0'3±0'0
20:5ω3	6'0±0'4	6'6±0'5	6'6±0'6
24:0	0'7±0'1	0'4±0'2	0'3±0'0
22:4ω6	1'4±0'4	1'8±0'6	1'4±0'1
24:1ω9	3'1±0'4	2'1±0'4	2'0±0'2
22:5ω3	1'6±0'2	1'5±0'1	1'4±0'1
22:6ω3	38'7±2'0 b	32'2±1'6 a	32'9±3'5 ab

* Valor medio de cuatro determinaciones independientes ± desviación estándar. En cada fila, los valores seguidos de letras distintas (a, b) indican diferencias significativas ($P < 0.05$).

** Se utiliza la nomenclatura definida en la Tabla I.

muy escasa. Melva et al. (1982) demostraron que el contenido en ácidos poliinsaturados (20:4ω6, 20:5ω3 y 22:6ω3) se mantenía alto en bonito comercial enlatado en aceite, sin que se pudiese comparar con los datos iniciales, al no haber realizado el estudio a lo largo de todo el proceso.

3.5. Plasmalógenos

La Tabla V refleja el estudio cuantitativo realizado sobre cadenas de tipo alquenil-éter. Dicho tipo de compuestos fueron obtenidos fundamentalmente en los fosfolípidos, lo cual está de acuerdo con la bibliografía descriptiva de especies marinas (Chapelle et al., 1987; Sargent et al., 1989), según la cual dichas cadenas se concentran en la posición sn-1 de los fosfolípidos constituyendo los plasmalógenos. Tres tipos de cadenas alquenil-éter (Tabla V) fueron encontradas, denominadas 16:0", 18:0" y 18:1" de acuerdo con la nomenclatura empleada para los ácidos grasos.

Como resultado del tratamiento térmico se observó un descenso del contenido en plasmalógenos, de acuerdo con el resultado obtenido durante el procesamiento de albacora encontradas, denominadas 16:0", 18:0" y 18:1" de acuerdo con la nomenclatura empleada para los ácidos grasos.

Como resultado del tratamiento térmico se observó un descenso del contenido en plasmalógenos, de acuerdo con el resultado obtenido durante el procesamiento de albacora (Medina et al., 1993). Es de destacar que en este caso no se observó diferencia de comportamiento entre los dos medios de cobertura empleados. A las mismas conclusiones se llega si los resultados se refieren a músculo seco (Tabla III). Como explicación a esta gran inestabilidad frente al calor (115°C, durante 60 minutos) se podría mencionar la mayor fragilidad del enlace alquenil-éter si se compara con el enlace acílico presente en la mayoría de los lípidos.

La alteración lipídica en alimentos durante el almacenamiento y/o procesamiento se ha venido centrando sobre la reactividad de los ácidos poliinsaturados (Chan y Coxon, 1987; Hsieh y Kinsella, 1989), debido fundamentalmente a su abundancia y repercusión sobre el valor nutritivo del producto. Sin embargo es muy escasa la bibliografía concerniente a las alteraciones de los plasmalógenos durante el almacenamiento y/o procesamiento (Jeong et al., 1991; Marmer et al., 1986). Como resultado de la presente experiencia es de resaltar la sensibilidad al tratamiento térmico mostrada por las cadenas de tipo alquenil-éter que puede resultar interesante al objeto de seguir la alteración de alimentos ricos en plasmalógenos durante los tratamientos térmicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a D. Oscar Bellón López su eficaz colaboración en el desarrollo del presente trabajo, y a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) (Proyecto ALI 90-0773; 1991-93) y a la CEE (Proyecto UP.2.571, DG XIV; 1991-93) la ayuda financiera otorgada.

Tabla V
Análisis cualitativo* y cuantitativo** de 1-O-alku-1-enil-éteres en extractos de lípidos totales y en fosfolípidos de las distintas muestras ***

	MUESTRA		
	I	Es	Ea
LIPIDOS TOTALES			
Cadenas alquénificas			
16:0"	0'7±0'3 b	0'1±0'0 a	0'1±0'0 a
18:0"	0'8±0'3	tr****	tr
18:1"	0'3±0'1	tr	tr
Total	1'8±0'7 b	0'1±0'0 a	0'1 ±0'0 a
FOSFOLIPIDOS			
Cadenas alquénificas			
16:0"	2'5±0'4 b	0'1±0'0 a	0'2±0'0 a
18:0"	2'1±0'2	tr	tr
18:1"	0'7±0'1	tr	tr
Total	5'3±0'4 b	0'1±0'0 a	0'2±0'1 a

* Las tres cadenas de tipo 1-O-alku-1-enil-éter obtenidas están nombradas (16:0", 18:0" y 18:1") de acuerdo con la nomenclatura empleada para sus correspondientes ácidos grasos (16:0,18:0 y 18:1).

** Expresado como porcentaje de la mezcla EMAG+DMA. Valor medio de cuatro determinaciones independientes ± desviación estándar. En cada fila, los valores seguidos de letras distintas (a, b) indican diferencias significativas (P<0'05).

*** Se utiliza la nomenclatura definida en la Tabla I.

**** tr: trazas (inferior a 0'05).

BIBLIOGRAFIA

- Ackman, R. (1989).— "Fatty acids". En "Marine biogenic lipids, fats and oils".— R. Ackman (editor). CRC Press, Boca Raton, FL. Vol. 1, pp. 103-137.
- Aubourg, S., Pérez-Martín, R. y Gallardo, J. (1989).— "Stability of frozen albacore (*Thunnus alalunga*) during steam cooking".— Int. J. Food Sci. Technol. **24**, 341-345.
- Aubourg, S., Sotelo, C. y Gallardo, J. (1990).— "Changes in flesh lipids and fill oils of albacore (*Thunnus alalunga*) during canning and storage".— J. Agric. Food Chem. **38**, 809-812.
- Aubourg, S., Gallardo, J. y Sotelo, C. (1991).— "Distribution of triglycerides, phospholipids and polyunsaturated fatty acids in different sites in raw albacore (*Thunnus alalunga*) muscle: Changes after cooking".— Can. Inst. Sci. Technol. J. **24**, 287-291.
- Aursand, M., Bleivik, B., Reinuzzo, J., Jørgensen, L. y Mohr, V. (1994).— "Lipid distribution and composition of commercially farmed atlantic salmon (*Salmo salar*)".— J. Sci. Food Agric. **64**, 239-248.
- Beltrán, A. y Moral, A. (1989).— "Effect of smoking on lipid stability in sardine (*Sardina pilchardus* W.)".— Z. Lebensm. Unters. Forsch **189**, 317-321.
- Bligh, E. y Dyer, W. (1959).— "A rapid method of total lipid extraction and purification".— Can. J. Biochem. Physiol. **37**, 911-917.
- Carroll, K. y Braden, L. (1986).— "Differing effects of dietary polyunsaturated vegetable and fish oils on mammary tumorigenesis in rats".— Prog. Lipid Res. **25**, 583-585.
- Chan, H. y Coxon, D. (1987).— "Lipid hydroperoxides". En "Autoxidation of unsaturated lipids".— H. Chan (editor), pp. 17-50. Academic Press, London.
- Chapelle, S., Hakanson, J., Nevenzel, J. y Benson, A. (1987).— "Ether glycerophospholipids of gills of two pacific crabs *cancer antennarius* and *portunus xantusi*".— Lipids **22**, 76-79.
- Cheftel, J. y Cheftel, H. (1976).— "Introducción a la Biología y Tecnología de Alimentos".— Editorial Acribia, Zaragoza.
- Gallardo, J., Aubourg, S. y Pérez-Martín, R. (1989).— "Lipid classes and their fatty acids at different loci of albacore (*Thunnus alalunga*): Effects of precooking".— J. Agric. Food Chem. **37**, 1060-1064.
- García Arias, T., Castrillón, A. y Navarro, P. (1991).— "Modificaciones en la grasa del atún blanco (*Thunnus alalunga*) debidas a la fabricación y almacenamiento de su conserva".— Grasas y Aceites **42**, 179-186.
- Hale, M. y Brown, T. (1983).— "Fatty acids and lipid classes of three underutilized species and changes due to canning".— Marine Fish. Rev. **45**, 4-6.
- Hearn, T., Sgoutas, S., Sgoutas, D. y Hearn, J. (1987).— "Polyunsaturated fatty acids and fat in fish flesh for selecting species for health benefits".— J. Food Sci. **52**, 1209-1211.
- Henderson, R. y Tocher, D. (1987).— "The lipid composition and biochemistry of freshwater fish".— Prog. Lipid Res. **26**, 281-347.
- Herbes, S. y Allen, C. (1983).— "Lipid quantification of freshwater invertebrates: method modification for microquantification".— Can. J. Fish. Aquat. Sci. **40**, 1315-1317.
- Hsieh, R. y Kinsella, J. (1989).— "Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products and inhibition with emphasis on fish".— Adv. Food Res. Nutr. Res. **33**, 233-241.
- Jeong, B., Ohshima, T. y Koimuzi, C. (1991).— "Changes in fatty acid chain compositions of ether and ester glycerophospholipids of japanese oyster *crassostrea gigas* during frozen storage".— Nippon Suisan Gakkaishi **57**, 561-570.
- Kinsella, J. (1987).— "Dietary fats and cardiovascular disease". En "Seafoods and fish oils in human health and disease".— R. Lees y M. Karel (editores), pp. 1-23. Marcel Dekker, Inc. New York y Basel.
- Kostetskii, E. y Sergejuk, N. (1986).— "Effect of seasonal factors on the content of phospholipids and their plasmalogen forms in muscle tissue of marine invertebrates".— J. Evol. Biochem. Physiol. **22**, 90-98.

- Lepage, G. y Roy, C. (1986).—“Direct transesterification of all classes of lipids in a one step reaction”.— J. Lipid Res. **27**, 114-120.
- Mamer, W., Nungesser, E. y Foglia, T. (1986).—“Oxidation of ethyl hexadec-1-enyl ether, a plasmalogen model, in the presence of unsaturated esters”.— Lipids **21**, 648-651.
- Medina, I., Aubourg, S. Gallardo, J. y Pérez-Martín, R. (1992).—“Comparison of six methylation methods for analysis of the fatty acid composition of albacore lipid”.— Int. J. Food Sci. Technol. **27**, 597-601.
- Medina, I., Aubourg, S. y Pérez-Martín, R. (1993).—“Analysis of 1-O-alk-1-enylglycerophospholipids of albacore tuna (*Thunnus alalunga*) and their alterations during thermal processing”.— J. Agric. Food Chem. **41**, 2395-2399.
- Medina, I., Linares, F. y Garrido, J. (1994a).—“Use of a packed programmed-temperature vaporizer injector in the solvent elimination mode for the determination of fatty acid methyl esters by gas chromatography”.— J. Chromatogr. **659**, 472-476.
- Medina, I., Sacchi, R. y Aubourg, S. (1994b).—“¹³C-NMR monitoring of FFA release after fish thermal processing”.— J. Am. Oil Chem. Soc. **71**, 479-482.
- Melva, P., Tsukuda, N. y Okada, M. (1982).—“Content and composition of lipids in Peruvian canned fish”.— Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab. **106**, 89-96.
- Ohshima, T., Wada, S. y Koimuzi (1989).—“Molecular species of 1-O-alk-1-enyl-2-acylglycerophospholipids of bonito white muscle”.— Nippon Suisan Gakkaishi **55**, 885-890.
- Pearson, A., Love, J. y Shorland, F. (1977).—“Warmed over flavor in meat, poultry and fish”.— Adv. Food Res. **23**, 2-61.
- Pérez-Camino, M., Márquez-Ruiz, G., Ruiz-Méndez, M. y Dobarganes, M. (1991).—“Lipid changes during frying of frozen prefried foods”.— J. Food Sci. **56**, 1644-1650.
- Pigott, G. y Tucker, B. (1987).—“Science opens new horizons for marine lipids in human nutrition”.— Food Rev. Intern. **3**, 105-138.
- Pokorny, J. (1977).—“Interactions of oxidized lipids with proteins”.— Riv. Ital. Sostanze Grasse **54**, 389-393.
- Raheja, R., Kaur, C., Singh, A. y Bhatia, I. (1973).—“New colorimetric method for the quantitative determination of phospholipids without acid digestion”. J. Lipid Res. **14**, 695-697.
- Sánchez-Muniz, F., Medina, R., Higón, E. y Viejo, J. (1990).—“Aceites de oliva y girasol y manteca de cerdo en frituras repetidas de sardinas. Valoración del rendimiento y grado de alteración”. Grasas y Aceites **41**, 256-262.
- Sánchez-Muniz, F., Viejo, J. y Medina, R. (1992).—“Deep-frying of sardines in different culinary fats. Changes in the fatty acid composition of sardines and frying fats”.— J. Agric. Food Chem. **40**, 2252-2256.
- Sargent, J. (1989).—“Ether-linked glycerides in marine animals”. In “Marine biogenic lipids, fats and oils”.— R. Ackman (editor). Vol. 1, pp. 175-197. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sasaki, S., Ota, T. y Takagi, T. (1989).—“Compositions of fatty acids in the lipids of masu salmon and pink salmon, and latter canned flesh”.— Nippon Suisan Gakkaishi **55**, 1655-1660.
- Sebedio, J., Ratnayake, W., Ackman, R. y Prevost, J. (1993).—“Stability of polyunsaturated ω -3 fatty acids during deep fat frying of Atlantic mackerel (*Scymber scombrus* L.)”.— Food Res. Intern. **26**, 163-172.
- Sokal, R. y Rohlf, F. (1981).—“Biometry”.— segunda edición. Editorial W. Freeman and Company, San Francisco.
- Valls, C., Coll, L. y García, P. (1983).—“Contribución al estudio de la grasa de sardinas del mercado español y del aceite de cobertura de sus conservas. I. Composición en ácidos grasos de la sardina en conserva”.— Anal. Bromatol. **XXXV-2**, 263-285.
- Yamamoto, Y. e Imose, K. (1989).—“Changes in fatty acid composition in sardines (*Sardinops melanosticta*) with cooking and refrigerated storage”.— J. Nutr. Sci. Vitaminol. **35**, 39-47.

Recibido: Julio 1994

Aceptado: Marzo 1995