

## La oxidación lipídica en la cadena de producción acuícola

Miguel Ángel Landines Parra<sup>1</sup> & Jorge Andrés Zambrano Navarrete<sup>2</sup>

<sup>1</sup>malandinezp@unal.edu.co, <sup>2</sup>jzambranon@unal.edu.co

<sup>1,2</sup>Laboratorio de Ictiología, Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C.-Colombia.

**Resumen.-** En el campo alimenticio, la industria acuícola ha sustentado su desarrollo en la utilización de materias primas provenientes de la cadena de procesamiento especies de peces de origen marino. Los principales productos industriales de esta cadena son la harina y el aceite de pescado, los cuales tienen un alto valor nutricional y económico. En el caso particular del aceite de pescado, se ha encontrado que es una materia prima escasa, que presenta un alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI omega 3) y que ha sido catalogada como alimento funcional por los beneficios para la salud del consumidor. Paradójicamente el alto contenido de AGPI n-3 hace del aceite de pescado una materia prima altamente susceptible a los procesos de autooxidación que promueven la transformación de los ácidos grasos en Peróxidos, aldehídos, cetonas y polímeros, responsables del daño celular oxidativo. En el presente documento describimos los procesos de generación de productos primarios y secundarios de la oxidación, los mecanismos de protección en contra del daño oxidativo y el efecto negativo de los productos primarios y secundarios de la autooxidación lipídica sobre calidad nutricional de los alimentos balanceados, la salud de los peces y la calidad del producto cárnico para consumo humano.

**Palabras clave:** aceite de pescado, acuicultura, aldehídos, ácidos grasos omega 3, autooxidación, peróxidos

**Abstract.-** Aquaculture industry has sustained its development on the use of products obtained from marine fish species. Main industrial products in this field are both the flour and fish oil, which have a high nutritional and economic value. Fish oil has been found to be a scarce raw material, which has a high content of polyunsaturated fatty acids (PUFA n-3) and has been classified as a functional food because of the benefits they bring on the consumer's health. Paradoxically, high PUFA n-3 content makes the fish oil highly susceptible to the autooxidation processes that lead to the transformation of PUFA N-3 in peroxides, aldehydes, ketones and polymers that are responsible for oxidative cell damage. In this document we explore the processes in which primary and secondary products are generated through oxidation, and the protection mechanisms against oxidative damage and the negative effect of primary and secondary products of lipid autooxidation on nutritional quality of balanced feeds, fish health and quality of meat products for human consumption.

**Key words:** Fish oil, aquaculture, aldehydes, fatty acids n-3, autooxidation, peroxides

### Introducción

La acuicultura es el sector productor de alimento de origen animal de más rápido crecimiento y sobrepasa el crecimiento poblacional humano, con una oferta per cápita que pasó de 0.7 kg en 1970 a 7.8 kg en 2006. En ese año, más del 77% de la producción acuícola (110 millones de toneladas) fue destinada para el

consumo humano directo. El 23% restante (33 millones de toneladas) se destinó para la producción de aceite y harina de pescado para consumo animal (FAO 2008). En ese mismo año, más del 30% de las capturas globales totales de origen marino que se emplearon para la obtención de harina y aceite de pescado. Pertenecían a un limitado número de especies marinas incluyendo la anchoveta (*Engraulis*

*ringens*), el abadejo de Alaska (*Theragra chalcogramma*), el listado (*Katsuwonus pelamis*), el arenque del atlántico (*Clupea harengus*), la bacaladilla (*Micromesistius poutassou*), la caballa (*Scomber japonicus*), el jurel (*Trachurus murphyi*), la anchoveta japonesa (*Engraulis japonica*), el pez sable (*Trichiurus lepturus*) y el atún aleta amarilla (*Neothunnus macropterus*). Se estima que el uso del aceite de pescado en acuicultura se incrementará de un 54% de la producción total mundial en el año 2000 a un 97% en el año 2010 (Zaldívar 2002).

El rol del aceite de pescado es preponderante y limitante en la acuicultura debido a que cerca del 85% de lo que se produce a nivel mundial se emplea en el sector acuícola, en donde los salmónidos participan con el 55% de la demanda total de esta materia prima (FAO 2008). Actualmente, la mayoría del aceite de pescado de origen marino se destina a la elaboración de alimentos balanceados para la acuicultura, asegurando así el adecuado desarrollo de los peces e impartiendo valiosas propiedades que promueven la salud del consumidor final.

En Colombia, los alimentos balanceados utilizados en la producción de trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*) son elaborados con hasta 25% y 9% de inclusión de harina y aceite de pescado, respectivamente, convirtiéndose en la especie con mayor nivel de inclusión de aceite de pescado en sus raciones comerciales. Con estos niveles de inclusión, en el año 2006 se produjeron 5000 toneladas de trucha arcoiris a partir de la elaboración de 6750 toneladas de alimento, obteniendo un factor de conversión alimenticia (FCA) promedio nacional de 1.35 (Tacon & Metian 2008). El aceite de pescado es una materia prima lipídica, cuya inclusión debe representar al menos el 50% de los lípidos dietarios de especies como la trucha arcoiris (Figueiredo-Silva *et al.* 2005).

Esta materia prima contiene un 21% de ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga (AGPI), un 6,2% de ácido eicosapentaenoico (EPA) y 7,8 de ácido docosahexaenoico (DHA) (Aidos *et al.* 2003a, 2003b), lo que la hace muy nutritiva y valiosa, pero altamente susceptible de sufrir procesos autooxidativos que deterioran su calidad, estabilidad y valor nutricional.

La remoción de iones hidrogeno de los ácidos grasos poliinsaturados causada por los radi-

cales libres, inicia una reacción catalítica en cadena definida como autooxidación lipídica, que puede generar más de 60 productos finales, muchos de los cuales son citotóxicos. En este proceso un hidrógeno alílico es extraído de la cadena lipídica de un ácido graso (fase de iniciación) por influencia de factores como alta temperatura (Aidos *et al.* 2002), humedad (Partanen *et al.* 2005), presencia de iones metálicos oxidantes (Keceli & Gordon 2002, Sutton *et al.* 2006) e incidencia directa de luz (Scrimgeour 2005). El radical libre resultante, actúa como iniciador de una cadena de reacciones que generan más radicales libres, que al entrar en contacto con el oxígeno atmosférico dan lugar a compuestos indicadores de la oxidación primaria (peróxidos). Estos compuestos primarios contribuyen a la separación de un hidrógeno alílico de otras cadenas de AGPI, fomentando así la formación de hidroperóxidos (fase de propagación) hasta que dos radicales de cualquier tipo se combinan para formar un producto no radical, aunque esto está limitado inicialmente por el relativamente pequeño número de radicales presentes en el sistema (fase de finalización).

Los hidroperóxidos sufren finalmente una ruptura en la que se generan los compuestos secundarios de la oxidación lipídica (aldehídos, cetonas, alcoholes y polímeros) (Lewis-McCrea & Lall 2007), que además de tener acción citotóxica, son los responsables del sabor a rancio en los alimentos y representan una pérdida significativa de calidad, debido al decremento del contenido de AGPI (Aidos *et al.* 2003b). Debido a que muchos de los compuestos generados durante la fase de finalización son muy volátiles, su concentración en los productos puede empezar a decrecer con el tiempo dependiendo del contenido graso y de las condiciones de almacenamiento y empaque (Herrera & Zambrano 2005).

A nivel celular existe una producción constante de compuestos oxígeno-reactivos (COR) tales como el oxígeno ( $O_2$ ), el anión superóxido ( $O_2^-$ ), hidroperóxidos (-OH) y radicales libres (RO- y ROO-) (Ahmad *et al.* 2000). Por ejemplo, el  $O_2$  producido por la mitocondria es convertido a peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) mediante la acción de SOD mitocondrial. CAT promueve la descomposición del  $H_2O_2$  y media molécula de  $O_2$ . GPx presenta una amplia afinidad por sustratos peroxidados, catalizando la reacción de glutatión reducido

a glutatión oxidado y la reducción del  $H_2O_2$  (Tort *et al.* 2005). Otras enzimas antioxidantes también incluyen la glutatión reductasa y la glutatión S- transferasa (Wang *et al.* 2006).

Una vez iniciada la formación de peróxidos, esta continúa hasta que los ácidos grasos ya no estén disponibles o hasta que se presente la adición de antioxidantes, los cuales previenen la oxidación debido a que se combinan preferencialmente con los radicales libres en lugar de los ácidos grasos para formar moléculas menos reactivas. Sin embargo, los antioxidantes no revierten los efectos una vez los productos de la oxidación han sido formados.

### Estructura química y mecanismo de acción de los antioxidantes

Un antioxidante primario es un compuesto fenólico, una fenilamina o cualquier sustancia que contenga al menos un grupo hidroxilo, tiol o amino, unido a un anillo bencénico. El papel de un antioxidante es interrumpir la segunda etapa de la cadena de propagación de

oxidación de lípidos mediante la reacción con un peróxido ( $ROO\cdot$ ), cualquier radical libre ( $R\cdot$ ) o especie oxidante por transferencia de un átomo de hidrógeno o por transferencia de un electrón (Rojano *et al.* 2008). Un nutriente tiene propiedades antioxidantes cuando es capaz de neutralizar la acción oxidante de una molécula inestable de un radical libre sin perder su propia estabilidad electroquímica.

Existen antioxidantes de tipo sintético utilizados para preservar los alimentos de consumo humano y animal, como el Butilhidroxianisol (BHA), el Butilhidroxitolueno (BHT), el Propilgalato (PG) (Fig. 1), el Butilhidroquinona terciaria (BHQT) y los Tocoferoles sintéticos, entre otros (Moure *et al.* 2001). De igual forma, existen antioxidantes naturales como las vitaminas C, E y A y los carotenoides, y otros de naturaleza fenólica como las isoflavonas, ácidos fenólicos, polifenoles, catequinas, ésteres fenólicos, el ácido carnósico, el ácido rosmárico, bioflavonoides, chalconas, quercetina y camferol, entre otros (Avello & Suwalsky 2006). La selección de un antioxi-

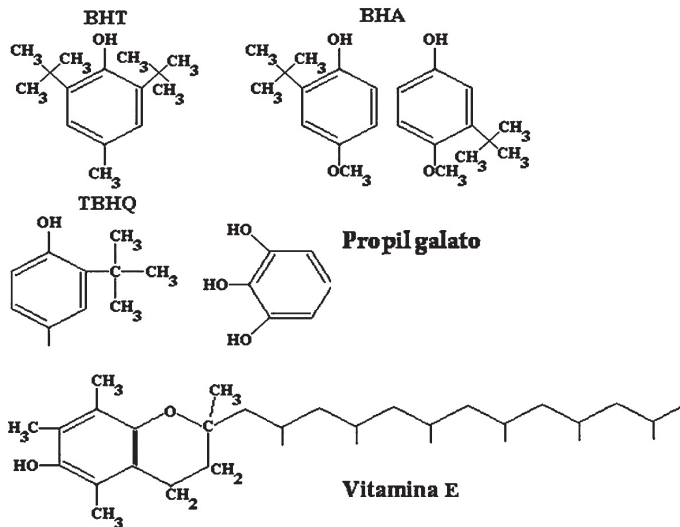


Figura 1. Representación de la estructura de compuestos antioxidantes sintéticos (Propilgalato) y naturales (Vitamina E).

dante debe estar basada en el tipo de grasa o aceite que se esté usando y en factores de la producción como el costo, eficacia, condiciones de procesamiento, disponibilidad, conveniencia, estabilidad, seguridad, tipo de animal a ser alimentado y las preferencias del consumidor (Herrera & Zambrano 2005).

### Antioxidantes Sintéticos

El Butil Hidroxianisol (BHA) es efectivo para la estabilización de aceites vegetales. Mantiene su potencia durante el procesamiento y puede ser usado en materiales de relleno. Es el antioxidante más aceptado para el uso en alimentos para humanos y animales. La concentración máxima permitida por la FDA (*Food and Drug Administration*) es del 0.02% del contenido de grasa del alimento balanceado (NRC 1993). El Butil Hidroxitolueno (BHT) tiene propiedades similares al BHA y los dos tienen un efecto sinérgico cuando se usan juntos. La concentración máxima permitida es del 0.02% del contenido de grasa del alimento balanceado (NRC 1993). El Propil galato es efectivo en aceites vegetales y tiene un efecto sinérgico con el BHA y el BHT. Sin embargo es sensible al calor (148 °C) y tiene poca resistencia a las condiciones de procesamiento.

La Etoxiquina es uno de los antioxidantes más comunes usados en los alimentos para bovinos y aves. Es efectiva en grasas animales y en aceites vegetales y mantiene bien su calidad como antioxidante durante el procesamiento. Su uso es limitado en alimentos para humanos y algunas mascotas y, por motivos de seguridad, se pueden adicionar máximo 150 mg/kg de dieta (NRC 1993). La Butilhidroquinona terciaria (TBHQ) es un antioxidante resistente al procesamiento, muy efectivo en grasas y aceites, especialmente vegetales, que ha sido aprobado en muchos países, incluyendo los Estados Unidos, pero no a nivel global.

### Antioxidantes naturales

El uso de antioxidantes sintéticos está restringido en varios países, debido a los posibles efectos negativos que pueden generar en la salud humana. Por tal razón, ha surgido un gran interés por la obtención y utilización de antioxidantes naturales debido a que, por ser de origen vegetal, se consideran más seguros (Rizner *et al.* 2000). La vitamina C es un antioxidante

hidrosoluble natural y es abundante en la sangre, mientras que la vitamina E, el antioxidante lipofílico mayoritario, actúa como un antioxidante primario mediante la donación de un ion hidrógeno a los radicales lipídicos peroxilos (Hamre *et al.* 2009).

El selenio (Se) actúa junto con la vitamina E como antioxidante (Avello & Suwalsky 2006). Algunos estudios han concluido que el alfa tocoferol (Vitamina E) (Fig. 1) es un antioxidante que permite mantener la estabilidad oxidativa en filetes más que otras formas de vitamina E (Delta y Gamma tocoferoles), ácido rosmárico y que antioxidantes sintéticos como BHT (Sant'Ana & Mancini-Filho 2000). Actualmente se desarrollan gran cantidad de estudios para verificar la aplicación y efectividad de compuestos tales como las isoflavonas, ácidos fenólicos, polifenoles, catequinas, ésteres fenólicos, ácido carnósico, ácido rosmárico, bioflavonoides, chalconas, quercetina y camferol como agentes antioxidantes.

Los antioxidantes sintéticos son los más usados en la industria alimenticia animal debido a su bajo costo y algunos de ellos, al ser usados en combinación, pueden producir beneficios adicionales cuando (Herrera & Zambrano 2005). En el caso de los antioxidantes naturales, se han realizado estudios que comprueban el efecto aditivo y sinérgico antioxidativo. Rizner y colaboradores (2000) encontraron que la mezcla ácido rosmárico-ácido cítrico-ascorbil palmitato, redujo los procesos oxidativos en aceite de girasol al ser comparado con la acción antioxidante individual.

### Efecto de la oxidación lipídica dietaria sobre la cadena de producción acuícola

En las últimas décadas la humanidad ha centrado su atención en los ácidos grasos poliinsaturados de la serie Omega 3 (AGPI n-3) y se han realizado numerosos estudios sobre el rol de los AGPI n-3 a nivel nutricional y su importancia para la salud, ya que son moléculas lipídicas constituyentes de algunos alimentos funcionales (Hasler 2002). Los ácidos grasos componentes del grupo AGPI n-3 más ampliamente estudiados son el ácido docosahexaenoico (DHA, 22: 6n-3) y el ácido eicosaenoico (EPA, 20:5n3), que pueden ser suministrados directamente por la dieta o producidos en el cuerpo a partir de la elongación y de-

saturación del ácido linolénico (LNA 18:3 n3) (Sargent 1997). Estos ácidos grasos generan efectos benéficos en la salud humana debido a que, tras su incorporación en la dieta, evitan el desarrollo de enfermedades cardiovasculares, mejoran la función cardíaca, la hemodinámica (Kris-Etherton *et al.* 2003), participan activamente en los procesos de formación y funcionamiento neuronal y óptico (Innis *et al.* 1995) e inhiben el crecimiento de células cancerígenas y tumorales (Hardman 2004).

Los AGPI n-3 son transmitidos a lo largo de una cadena o red trófica (Kainz *et al.* 2004), para luego ser insertados en una cadena de procesamiento, comercialización y consumo mediante la obtención de materias primas (*i.e.* harina y aceite de pescado) constituyentes fundamentales de los alimentos balanceados que se emplean en los sistemas de producción animal. En cada uno de los eslabones de dicha cadena, los AGPI n-3 corren el riesgo de ser atacados y destruidos por reacciones de autooxidación, iniciadas por inadecuadas condiciones de procesamiento, almacenamiento y transporte. La autooxidación de los AGPI n-3 presentes en el aceite de pescado empleado en acuicultura constituye un factor crítico que impide la transmisión de estas biomoléculas a los seres humanos. Los procesos autooxidativos en materias primas lipídicas de alto valor nutricional constituyen un riesgo inminente y permanente que puede generar pérdidas económicas a lo largo de la cadena de producción, procesamiento y comercialización acuícola.

Se han realizado numerosos estudios en materias primas y alimentos balanceados que han demostrado la alta susceptibilidad del aceite de pescado al deterioro oxidativo. Los procesos autooxidativos ocasionan la destrucción de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) principalmente EPA y DHA con la subsecuente reducción del valor nutricional de las materias primas.

**Efecto de la autooxidación lipídica sobre la calidad e integridad de las materias primas y alimentos de consumo animal**

Existen múltiples factores que favorecen la ocurrencia de procesos autooxidativos de los ácidos grasos en materias primas lipídicas. La temperatura de almacenamiento del

aceite de pescado es un factor crítico (Boran *et al.* 2002). El estudio realizado por Aidos y colaboradores. (2002) en aceite de pescado extraído de subproductos frescos de la industria pesquera de arenque del atlántico (*Clupea harengus*) demostró que el almacenamiento del aceite durante 155 días a 50°C estimuló la formación de compuestos secundarios de la oxidación más de dos veces más rápido que al ser mantenidos temperatura ambiente (20°C) y 12.4 veces más rápido que al ser refrigerado a 0°C. De igual forma, el estudio realizado por Sang & Jin (2004) en aceite de caballa (*Scomber japonicus*), sugiere que el desarrollo de procesos autooxidativos se ve favorecido por las altas temperaturas de almacenamiento (40°C), la no adición de antioxidantes, la exposición continua a la luz y el proceso de refinamiento, debido a la pérdida de algunos antioxidantes naturales durante el proceso

La rancidez oxidativa promueve la formación de compuestos tóxicos impalatables y además destruye nutrientes (Sanders 1989) como la vitamina E (Navarro-García *et al.* 2004), DHA (C22:6 n-3) y EPA (C20:5 n-3) (Aidos *et al.* 2003a, Sutton *et al.* 2006) y la la vitamina A y reacciona con los enlaces sulfidrilo de las proteínas, reduciendo así la calidad de éstas (Sanders 1989). Por lo tanto, la calidad nutricional de las materias primas utilizadas en los alimentos para peces determina la calidad y cantidad de nutrientes depositados en los tejidos, el contenido nutricional de los mismos y hasta la vida útil del producto para consumo.

**Efecto de ingestión de lípidos oxidados sobre parámetros productivos, salud animal y respuesta fisiológica en peces**

La ingestión de aceite de pescado incrementa la susceptibilidad de los peces a la autooxidación de los ácidos grasos *in vivo* e *in vitro*. Por esta razón es importante suplir tasas adecuadas de antioxidante:AGPI n-3 en las raciones suministradas a los peces (Stephan *et al.* 1995), para evitar consecuencias a nivel productivo, fisiológico y patológico. La ingestión de aceites oxidados tuvo un efecto negativo en la producción, pues genera una disminución en las tasas de crecimiento, consumo y en el factor de conversión alimenticia (FCA) de *Clarias gariepinus* (Baker & Davis 1996), *Salmo salar* (Koshio *et al.* 1994, Sut-

ton *et al.* 2006), *Sparus aurata* L. (Mourente *et al.* 2002), *Penaeus monodon* (Laohabang-jong *et al.* 2009), *Oreochromis* spp. (Huang & Huang 2004). Entre las señales patológicas reportadas en peces alimentados con aceites oxidados se encuentra un pobre crecimiento (Tacon 1992, Baker & Davies 1997, Koshio *et al.* 1994), pérdida del apetito, distrofia muscular, absorción reducida de los lípidos dietarios, alta mortalidad (Tacon 1992), degeneración hepática, anemia, reducción de los niveles de vitamina E (Baker & Davis 1997) y C (Sargent *et al.* 1999), diarrea (Sanders, 1989), reducción en la capacidad visual, anormalidades cerebrales, deformidades a nivel de retina y en la cabeza (Estévez *et al.* 1997), anormalidades escolióticas y lordóticas (Lewis-McCrea & Lall 2007) y desestabilización de las membranas lipídicas celulares (Wang *et al.* 2006). Así mismo, Daskalov y colaboradores (2000) encontraron influencia de los lípidos dietarios oxidados sobre el desarrollo de síndrome larval en trucha arcoiris *Oncorhynchus mykiss*. Los peróxidos están involucrados en mecanismos de envejecimiento y daño celular y en diversas condiciones patológicas tales como daño hepático, perfusión isquémica, aterosclerosis y carcinogénesis. En organismos vivos, los peróxidos son reducidos a hidroperóxidos (que son compuestos más estables) mediante la acción de GPx. Altos niveles de peróxido de hidrógeno a nivel celular, estimulan la acción de CAT y SOD (Tanaka *et al.* 2006).

Los organismos acuáticos y terrestres cuentan con una serie de mecanismos celulares detoxificantes que contribuyen a la reducción de los daños ocasionados por estos compuestos. Algunas enzimas antioxidantes como la glutatión peroxidada, la catalasa y la superóxido dismutasa, constituyen la defensa primaria contra el daño celular oxidativo (Tocher *et al.* 2002). Estas enzimas están ampliamente distribuidas en las células, fluidos y tejidos (Moslen 1992 en Tort *et al.* 2005). Se ha demostrado que la respuesta fisiológica al estrés oxidativo difiere enormemente entre distintas especies de peces. Radi y colaboradores encontraron que la actividad de GPx y CAT es más baja en peces herbívoros que en peces omnívoros, mientras la actividad SOD es mayor en herbívoros que en omnívoros (Ahmad *et al.* 2000) y existe una estrecha relación entre los niveles dietarios de vitamina E con los niveles de la ésta en el hígado y que una reducción suplementaria provoca un aumento en la actividad de las

tres enzimas por incremento de los niveles de peróxidos (Tocher *et al.* 2002).

Puangkaew y colaboradores (2005) examinaron la modulación del estatus antioxidativo medido como producción de hidroperóxidos en plasma y la actividad plasmática, hepática y renal de las enzimas antioxidativas GPx, CAT y SOD en individuos de trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*) sometidos al aporte dietario de distintos niveles de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) tipo omega 3 y de vitamina E. Los animales (indiferentemente al nivel de aporte de AGPI) sometidos a deficiencia dietaria de vitamina E presentaron retardo en el crecimiento, reducción en los valores de hematocrito, aumento del tamaño del hígado y bazo, elevación en los niveles de hidroperóxidos plasmáticos y en la actividad de las enzimas antioxidativas.

Una comparación entre las actividades de CAT, SOD y GPx en distintos tejidos de dos especies de teleosteos (*Oncorhynchus mykiss* y *Acipenser naccarii*) mantenidos bajo condiciones normales de calidad de agua y alimentación, muestra que mayores actividades de CAT y SOD se encontraron en el hígado de ambas especies, mientras la actividad de GPx fue más alta en el tracto digestivo y más baja en el hígado de las dos especies (Trenzado *et al.* 2006). Estos resultados sugieren que para realizar un estudio que involucre estrés oxidativo dietario, sería conveniente evaluar la actividad enzimática antioxidativa en órganos que presenten elevadas actividades bajo condiciones normales de cultivo, asegurando así la respuesta al reto oxidativo.

## Efecto de la ingestión de lípidos oxidados sobre la calidad de la carne de peces

Múltiples estudios demuestran que existe una alta correlación positiva entre el contenido de ácidos grasos depositados a nivel muscular y el contenido de ácidos grasos del aceite de pescado consumido por *Salmo salar* (Sargent 1997, Scaife *et al.* 2000) y *Salvelinus alpinus* (Olsen & Henderson 1997). Cualquier factor que afecte la calidad nutricional de las raciones tiene un efecto negativo directo sobre la calidad del filete, en términos de contenido nutricional (perfil de ácidos grasos), estabilidad oxidativa y la vida útil del producto final, pues la oxidación de los lípidos en la carne de

pescado puede disminuir la calidad nutricional del producto y modificar su textura y color. (Lie 2001).

Como ya fue enunciado, elementos como el hierro (Fe) son pro-oxidantes. Las malas prácticas de procesamiento y almacenamiento pueden conducir al desarrollo de procesos oxidativos debido a que la hemoglobina actúa como catalizador de reacciones autooxidativas. Los procesos oxidativos avanzados en el filete de pescado generan peróxidos y productos secundarios de la oxidación lipídica tales como el 4-hydroxy-2E-hexenal (HHE), el cual es un  $\alpha,\beta$ -Aldehído insaturado con potencial carcinogénico (Munasinghe *et al.* 2003). Otros aldehídos insaturados generados tienen impacto sobre las propiedades funcionales de las proteínas, como su solubilidad, estado de agregación y propiedades interfaciales (Chopin *et al.* 2007).

### **Criterios de calidad y métodos para determinar el grado de oxidación lipídica en materias primas, alimentos para peces y producto cárnico para consumo humano**

A nivel global, existen organizaciones (*Food and Agriculture Organization-FAO*, *European Commission -EC*, *European Pharmacopeia-EP*, and the *Norwegian Medicinal Standard -NMS- e International Fishmeal and fish oil Organization -IFFO*, entre otros) que promueven el establecimiento de criterios, normas y controles de calidad en las materias primas alimenticias que buscan, en definitiva, propender por que los AGPI n-3 lleguen al consumidor final sin presentar descomposición oxidativa, evitando así los problemas generados por su ingestión.

De acuerdo con Masson (1994), se han establecido múltiples límites y estándares de calidad en el aceite de pescado para el alimentación de peces según los cuales un aceite fresco debe presentar niveles de peróxidos de entre 3.9 y 5 meq  $O_2$ /kg, un índice de anisidina de entre 10-20 y un índice de ácido 2-tiobarbiturico por debajo de 50 mg malonaldehído/kg. Un aceite oxidado presenta niveles de entre 7 y 26 meq  $O_2$ /kg, 25-30 de anisidina, máximo 130 mg malonaldehído/kg y uno muy oxidado de más 30 meq  $O_2$ /kg, más de 30 y más de 200 mg malonaldehído/kg en las pruebas de Peróxidos, Anisidina y Ácido tiobarbitúrico, respectivamente.

Actualmente existen muchos métodos y variadas técnicas de desarrollo que miden la calidad y estabilidad oxidativa de las materias primas lipídicas (Nielsen *et al.* 2003). Algunos se encargan de medir directa o indirectamente la producción de compuestos primarios de la oxidación, como Dienos (DC) y Trienos conjugados (TC) (Aidos *et al.* 2003a, 2003b), el valor de peróxidos (VP) (ICONTEC 1998), el índice de yodo y el índice de rancidez (ICONTEC 1968), entre otros, mientras otros se encargan de cuantificar productos secundario, como TBARS y Valor de Anisidina (VA) (ICONTEC 2001), y productos terciarios como los compuestos fluorescentes (CF) (Aidos *et al.* 2003a, 2003b).

Aidos y colaboradores (2003b) evaluaron el efecto de la temperatura de almacenamiento de aceite de pescado obtenido de *Clupea harengus* sobre el progreso de la oxidación lipídica midiendo la generación de peróxidos, hidroperóxidos (VP), Aldehídos (VA), DC y TC y de productos terciarios de la oxidación (CF). Como resultado se obtuvo una pobre capacidad de VP, VA y CF para mostrar una tendencia clara en la generación de productos oxidativos, lo que fue atribuido a la inestabilidad de dichos productos y a su capacidad de interactuar con compuestos proteicos. Por otro lado, la generación de DC y TC aumentó a lo largo del período de almacenamiento, por lo que los autores los consideran como descriptores adecuados del proceso de descomposición lipídica. A pesar de esos resultados, hoy en día el análisis de calidad de las materias primas lipídicas o de la fracción lipídica de alimentos balanceados y de productos cárnicos se evalúa principalmente mediante los métodos de VP, VA (Anderson *et al.* 1997, Aidos *et al.* 2002, Keceli & Gordon 2002, Aidos *et al.* 2003a, 2003b, Aranda *et al.* 2005, Partanen *et al.* 2005, Kolakowska *et al.* 2006) y TBARS (Anderson *et al.* 1997), marcando la utilidad de estas pruebas en la industria alimenticia. Paradójicamente, solo una reducida parte de la industria colombiana productora de alimentos balanceados para animales y los laboratorios de análisis de calidad de materias primas alimenticias, fundamentan los análisis de calidad lipídica y producción de compuestos secundarios de la oxidación en dichas pruebas.

### **Conclusiones**

El aceite de pescado presenta un alto índice de demanda mundial debido a su elevado valor

nutricional, que genera múltiples beneficios para la salud ya que contribuye al adecuado funcionamiento celular y reduce el riesgo de enfermedades cardiovasculares. Sin embargo, por su alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados Omega 3 presenta una alta susceptibilidad a los procesos autooxidativos que reducen su vida media, valor nutricional y que además generan daños celulares en caso de ingestión. Esto tiene un impacto negativo sobre los sistemas de producción acuícola alrededor del mundo. Actualmente, la industria alimenticia cuenta con variadas técnicas para determinar el estado oxidativo de las materias primas, sin embargo, a nivel nacional (A pesar de existir legislación al respecto) se realizan análisis parciales que no determinan el estado oxidativo real de los alimentos lipídicos.

A pesar de que los efectos de los procesos oxidativos en las cadenas productivas ha sido ampliamente estudiado, es necesario los avances obtenidos es esta materia sean aplicados a la producción acuícola a nivel industrial. Actualmente, una pequeña fracción de las industrias alimenticias realiza determinaciones adecuadas e integrales del estado oxidativo de las materias primas y de los alimentos. En nuestro país aún no es considerado relevante el efecto de la oxidación lipídica sobre el estado nutricional de las materias primas y los alimentos para animales, sobre la salud de los peces o sobre la calidad organoléptica, nutricional y la durabilidad de los productos cárnicos generados por la acuicultura. En ese sentido, es necesario que el consumidor sea consciente de la importancia del mantenimiento de la calidad lipídica oxidativa de los alimentos debido a que impacta su salud y bienestar.

## Literatura citada

Ahmad, I, T Hamid, M Fatima, H Chand, S Jain, M Athar & S Raisuddin. 2000. Induction of hepatic antioxidants in freshwater catfish (*Channa punctatus* Bloch) is a biomarker of paper mill effluent exposure. *Biochimica et Biophysica Acta* 1523: 37-48

Aidos, I, A Lourenço, A Vander Padt, JB Luten & RM Boom. 2002. Stability of Crude Herring Oil Produced from Fresh Byproducts: Influence of temperature during Storage. *Journal of Food Science*. 67: 3314-3320

Aidos, I, A Vander Padt, RM Boom & JB Luten. 2003a. Quality of Crude Fish Oil Extracted from Herring byproducts of Varying States of

Freshness. *Journal of Food Science* 68: 458-465

Aidos, I, N Kreb, M Boonman, JB Luten, RM Boom & A Vander Padt. 2003b. Influence of production process parameters on fish oil quality in a pilot plant. *Journal of Food Science* 68: 581-587

Anderson, J, D Higgs, R Beames & M Rowshandeli. 1997. Fish meal quality assessment for Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) reared in sea water. *Aquaculture Nutrition* 3: 25-38

Aranda, M, N Mendoza & R Villegas. 2005. Lipid damage during frozen storage of whole Jack Mackerel (*Trachurus symmetricus murphyi*). *Journal of Food Lipids* 13: 155-166.

Avello, M & M Suwalsky. 2006. Radicales libres, antioxidantes naturales y mecanismos de protección. *Atenea (Concepc.)*, 494: 161-172

Baker, R & S Davies. 1996. Oxidative nutritional stress associated with feeding rancid oil to African catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell) and protective role of  $\alpha$ -tocopherol. *Aquaculture Research*. 27: 795-803.

Baker, R & S Davies. 1997. Modulation of tissue  $\alpha$ -tocopherol in African catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell), fed oxidized oils, and the compensatory effect of supplemental dietary vitamin E. *Aquaculture Nutrition* 3: 91-97.

Boran, G, H Karacam, M Boran. 2006. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. *Food Chemistry* 98: 693-698

Chopin, C, M Kone, T Serot. 2007. Study of the interaction of fish myosin with the products of lipid oxidation: The case of aldehydes. *Food Chemistry* 105: 126-132

Daskalov, H, PAW Robertson, B Austin. 2000. Influence of oxidized lipids in diets on the development of rainbow trout fry syndrome. *Journal of Fish Diseases* 23: 7-14

Estévez, A, M Sameshima, M Ishikawa, A Kanazawa, A. 1997. Effect of diets containing low levels of methionine and oxidized oil on body composition, retina structure and pigmentation success of Japanese flounder. *Aquaculture Nutrition* 3: 201-216

FAO (2008). *The State of World Fisheries and Aquaculture*. Food and agriculture organization of the united nations.

Figueiredo-Silva, A, E Rocha, J Dias, P Silva, P Rema, E Gomes, LMP Valente. 2005. Partial replacement of fish oil by soybean oil on lipid distribution and liver histology in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) juveniles. *Aquaculture Nutrition* 11: 147-155

Hamre, K, K Kolås & K Sandnes. 2009. Protection of fish feed, made directly from marine raw



- materials, with natural antioxidants. Food Chemistry 119: 170-178
- Hardman, W. 2004. (n-3) Fatty Acids and Cancer Therapy. J. Nutr.134: 3427S
- Hardy, R. 2002. Rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. En: Webster, C, C Lim. (Eds) Nutrient Requirements and Feeding of Finfish for Aquaculture. CABI Publishing. 432p.
- Hasler, C. 2002. Functional Foods: Benefits, Concerns and Challenges-A Position Paper from the American Council on Science and Health. J. Nutr. 132: 3772
- Herrera, E & J Zambrano. 2005. Efecto de la inclusión de lípidos con diferentes grados de oxidación sobre los parámetros productivos de *Oreochromis niloticus* variedad *chitralada*. Trabajo de grado (Zootecnia). Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 32 p.
- Huang, C & S Huang. 2004. Effect of dietary vitamin E on growth, tissue lipid peroxidation, and liver glutathione level of juvenile hybrid tilapia, *Oreochromis niloticus* x *O. aureus*, fed oxidized oil. Aquaculture 237: 381-389
- ICONTEC. 1968. NTC (Norma Técnica Colombiana) 219: Grasas y aceites. Método cualitativo para determinación de rancidez (Reacción de Kreis). Bogotá, Colombia.
- ICONTEC. 1998. NTC (Norma Técnica Colombiana) 236: Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de peróxido. Bogotá, Colombia.
- ICONTEC. 2001. NTC (Norma Técnica Colombiana) 4197: Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de anisidina. Bogotá, Colombia.
- Innis, S, F Rioux, N Auestad & R Ackman. 1995. Marine and freshwater fish oil varying in Arachidonic, Eicosapentaenoic and Docosahexaenoic Acids differ in their effects on organ lipids and fatty acids in growing rats. J. Nutr. 125: 2286
- Kainz, M, M Arts & A Mazumder. 2004. Essential fatty acids in the planktonic food web and their ecological role for higher trophic levels. Limnol. Oceanogr. 49: 1784-1793
- Keceli, T & LH Gordon. 2002. Ferric Ions Reduce the Antioxidant Activity of the Phenolic Fraction of Virgin Olive Oil. Journal of Food Science. 67: 943-947.
- Kolakowska, A, L Zienkiewicz, Z Domiszewski & G Bienkiewicz. 2006. Lipid changes and sensory quality of whole- and gutted rainbow trout during storage in ice. *Acta Ichthyol. Piscat.* 36::39-47
- Koshio, S, RG Ackman & SP Lall,. 1994. Effects of Oxidized Herring and Canola Oils in Diets on Growth, Survival, and Flavor of Atlantic Salmon, *Salmo salar*. J. Agric. Food Chem. 42: 1164-1169
- Kris-Etherton, P, W Harris & L Appel. 2003. Fish Consumption, Fish Oil, Omega-3 Fatty Acids, and Cardiovascular Disease. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 2003;23:e20-e30
- Laohabanjong, R, C Tantikitti, S Benjakul, K Supamattaya & M Boonyaratpalin. 2009. Lipid oxidation in fish meal stored under different conditions on growth, feed efficiency and hepatopancreatic cells of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*). *Aquaculture* 286: 283-289
- Lewis-McCrea, L & S Lall. 2007. Effects of moderately oxidized dietary lipid and the role of vitamin E on the development of skeletal abnormalities in juvenile Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*). *Aquaculture* 262: 142-155.
- Lie, Ø. 2001. Flesh quality-the role of nutrition. *Aquaculture Research* 32 (Suppl. 1): 341-348
- Masson, LS. 1994. Criterio de calidad para materias grasas utilizadas frecuentemente en la nutrición animal y de peces. En: Control de calidad se insumos y dietas acuícola. Ed. Campos, E. Documento de campo N° 16. Proyecto aquila II. Mexico: FAO. p 77-92
- Moure, A, JM Cruz, D Franco, MJ Domínguez, J Sineiro, H Domínguez, AJ Núñez & JC Parajó. 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem.* 72: 145-171.
- Mourente, G, E Diaz-Salvago, J Bell & D Tocher. 2002. Increased activities of hepatic antioxidant defence enzymes in juvenile gilthead sea bream (*Sparus aurata* L.) fed dietary oxidised oil: attenuation by dietary vitamin E. *Aquaculture* 214: 343-361
- Munasinghe, D, K Ichimaru, M Ryuno, N Ueki, T Matsui, K Sugamoto, S Kawahara & T Sakai,. 2003. Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehydes, 4-hydroxy-2E-hexenal in smoked fish meat products. *Fisheries Science* 69: 189 194
- Navarro-García, G, L Bringas & R Pacheco. 2004. Una herramienta para el estudio de la oxidación de los ácidos grasos, una de las causas fundamentales de la pérdida de calidad de los alimentos para la acuicultura.
- Nielsen, N, M Timm-Heinrich & C Jacobsen. 2003. Comparison of wet-chemical methods for determination of lipid hydroperoxides. *Journal of Food Lipids* 10: 35-50
- NRC. 1993. Nutrient requirements of fish. 5th revised edition. National Academy Press.128pp
- Olsen, R & R Henderson. 1997. Muscle fatty acid composition and oxidative stress indices of Arctic charr, *Salvelinus alpinus* (L.), in relation to dietary polyunsaturated fatty acid levels and temperature. *Aquaculture Nutritio* 3: 227-238

- Partanen, R, P Hakala, O Sjövall, H Kallio & P Forsell. 2005. Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated Sea Buckthorn Seed Oil. *Journal of Food Science* 70: E37-E43
- Puangkaew, J, V Kiron, S Satoh & T Watanabe. 2005. Antioxidant defense of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in relation to dietary n-3 highly unsaturated fatty acids and vitamin E contents. *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C* 140: 187-196
- Rizner, A, M Hadolin, Z Knez & D Bauman. 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem.* 71: 229-233
- Rojano, B, C Gaviria, M Gil, J Saez, G Schinella & H Tournier. 2008. Actividad antioxidante del isoespintanol en diferentes medios. *Vitae: Revista de la facultad de química farmacéutica* 15: 173-181
- Sanders, TAB. 1989. Nutritional Aspects of Rancidity. En: Allen, JC & RJ Hamilton (Eds.). *Rancidity in Foods*. Second edition. Elsevier Science Publishers Ltd. pp 125-139
- Sang, W & Z Jin. 2004. Lipid oxidation of fish liver oil as affected by light, antioxidants and temperature. *Journal of Food Processing Preservation* 28: 1-10
- Sant'Ana, L & J Mancini-Filho. 2000. Influence of the addition of antioxidants in vivo on the fatty acid composition of fish fillets. *Food Chemistry* 68: 175-178
- Sargent, JR. 1997. Fish oils and human diet. *British Journal of Nutrition*. 78. Supl 1: S5-S13.
- Sargent, JR, JG Bell, L McEvoy, DR Tocher & A Estévez. 1999. Recent developments in the essential fatty acid nutrition of fish. *Aquaculture* 177: 191-199
- Scaife, JR, G Onibi, I Murray, T Fletcher & D Houlihan. 2000. Influence of  $\alpha$ -tocopherol acetate on the short- and long-term storage properties of fillets from Atlantic salmon *Salmo salar* fed a high lipid diet. *Aquaculture Nutrition* 6: 65-71
- Scrimgeour, C. 2005. *Chemistry of Fatty Acids*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi. 43 p.
- Stephan, G, J Guillaume & F Lamour. 1995. Lipid peroxidation in turbot (*Scophthalmus maximus*) tissue: effect of dietary vitamin E and dietary n-6 or n-3 polyunsaturated fatty acids. *Aquaculture* 130: 251-268
- Sutton, J, S Balfry, D Higgs, C Huang & B Skura. 2006. Impact of iron-catalyzed dietary lipid peroxidation on growth performance, general health and flesh proximate and fatty acid composition of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) reared in seawater. *Aquaculture* 257: 534-557
- Tacon, GJ. 1992. Oxidation of dietary lipids. En *Nutritional fish pathology: Morphological signs of nutrient deficiency and toxicity in farmed fish*. FAO Fish Technical Paper N° 330. Rome. FAO. 75 pp
- Tacon, A & M Metian. 2008. Global overview on the use of fish meal and fish oil in industrially compounded aquafeeds: Trends and future prospects. *Aquaculture*. 285: 146-158.
- Tanaka, R, H Hatate, M Ito & T Nakamura. 2006. Elevation of lipid peroxide level and production of hydroxy lipids in cultured Hepa-T1 cells by oxidative stressors. *Fisheries Science* 72: 665-672
- Tocher, DR, G Mourente, A Van der Eecken, JO Evjemo, E Diaz, JG Bell, I Geurden, P Lavens & Y Olsen. 2002. Effects of dietary vitamin E on antioxidant defense mechanisms of juvenile turbot (*Scophthalmus maximus* L.), halibut (*Hippoglossus hippoglossus* L.) and sea bream (*Sparus aurata* L.). *Aquaculture Nutrition* 8: 195-207.
- Tort, M, D Hurley, C Fernández-Cobas, G Wooster & P Bowser. 2005. Effects of Hydrogen Peroxide Treatments on Catalase and Glutathione Activity in Walleye *Sander vitreus*. *Journal of the World Aquaculture Society* 36: 577-586.
- Trenzado, C, M Hidalgo, M García-Gallego, A Morales, M Furné, J Domezain & A Sanz. 2006. Antioxidant enzymes and lipid peroxidation in sturgeon *Acipenser naccarii* and trout *Oncorhynchus mykiss*. A comparative study. *Aquaculture* 254: 758-767.
- Wang, WN, AL Wang & Y Wang. 2006. Effect of supplemental L-ascorbyl-2-polyphosphate in enriched live food on the antioxidant defense system of *Penaeus vannamei* of different sizes exposed to ammonia-N. *Aquaculture Nutrition* 12: 348-352
- Zaldívar Larran, FJ. 2002. Las harinas y aceites de pescado en la alimentación acuícola. En: Cruz-Suárez, LE, D Ricque-Marie, M Tapia-Salazar, MG Gaxiola-Cortés & N Simoes (Eds.). *Avances en Nutrición Acuícola VI. Memorias del VI Simposio Internacional de Nutrición Acuícola*. 3 al 6 de septiembre 2002. Cancún, Quintana Roo, México.

Recibido: 28 de noviembre de 2009  
Aceptado: 13 de diciembre de 2009