

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA

LA MOLINA

FACULTAD DE PESQUERÍA



**“ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE REFINADO DE
ANCHOVETA (*Engraulis ringens*) PROTEGIDO CON
ANTIOXIDANTES NATURALES”**

**TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL PARA OPTAR
TÍTULO DE INGENIERA PESQUERA**

ANA LUCÍA CALDERÓN BOADA

LIMA – PERÚ

2021

**La UNALM es titular de los derechos patrimoniales de la presente investigación (Art.
24 – Reglamento de Propiedad Intelectual)**

Estabilidad oxidativa del aceite refinado de anchoveta (*Engraulis ringens*) protegido con antioxidantes naturales.

INFORME DE ORIGINALIDAD

2%

INDICE DE SIMILITUD

2%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

1%

TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

[ebin.pub](#)

Fuente de Internet

1%

2

[Submitted to Universidad Rey Juan Carlos](#)

Trabajo del estudiante

1%

3

[fdocuments.mx](#)

Fuente de Internet

1%

4

[repodigital.unrc.edu.ar](#)

Fuente de Internet

1%

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA

LA MOLINA

FACULTAD DE PESQUERÍA

**“ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE REFINADO DE
ANCHOVETA (*Engraulis ringens*) PROTEGIDO CON
ANTIOXIDANTES NATURALES”**

Presentado por:

ANA LUCÍA CALDERÓN BOADA

Trabajo de suficiencia profesional para optar el título de:

INGENIERA PESQUERA

Sustentado y aprobado ante el siguiente jurado:

Mg.Sc. David Julián Roldán Acero

PRESIDENTE

Dr. César Antonio Pizarri Díaz

ASESOR

Mg.Sc. Tito E. Llerena Daza

MIEMBRO

Dra. Fabiola O. Olivares Ponce

MIEMBRO

Lima, 2021

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy gracias a Dios por guiarme y sostenerme en todo momento.

Agradezco a mis padres Tila y Abel, a mis hermanos Andrea y Luis, a mi esposo Wilber, a mi hijita Valeria, a mi angelita Sofía que me sonrío desde el cielo y a mi tía Esther.

Gracias, familia, su amor es la bendición más grande que tengo.

Agradezco a mi asesor el Dr. César Antonio Pizardi Díaz por su guía constante y apoyo en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Agradezco a mis queridos maestros de la universidad y de la Facultad de Pesquería por sus invaluable enseñanzas que han contribuido a mi formación profesional.

Agradezco al Sr. Daniel Mayta, al Sr. Jesús Villena y al Sr. Isidro Inga, trabajadores de la BAN, cuyos conocimientos y espíritus colaborativos fueron un gran soporte en mi etapa estudiantil.

Agradezco a mis compañeros durante mi vida universitaria, muchos de los cuales ya son amigos para toda la vida.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivo	2
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1 Características del aceite de pescado	3
2.2 Importancia del aceite de pescado	5
2.2.1 Antecedentes	5
2.2.2 Valor Nutraceutico	6
2.3 Producción y valor comercial del aceite de pescado	8
2.4 Refinación de aceite de pescado	11
2.4.1 Desgomado	12
2.4.2 Neutralizado	13
2.4.3 Blanqueado	13
2.4.4 Winterizado	14
2.4.5 Desodorizado	15
2.5 Deterioro de aceites y grasas	15
2.5.1 Lipólisis o rancidez hidrolítica	15
2.5.2 Oxidación o rancidez oxidativa	16
2.5.3 Mecanismo de Oxidación	17
2.5.4 Desarrollo de la oxidación	19
2.6 Mecanismo antioxidativo y estabilidad de aceites	20
2.6.1 Mecanismo antioxidativo	20
2.6.2 Estabilidad de aceites y grasas	21
2.7 Uso de antioxidantes	22

III. DESARROLLO DEL TRABAJO	25
3.1 Experiencia y aportes profesionales	25
3.2 Materiales y métodos	26
3.2.1 Aceite de anchoveta	26
3.2.2 Antioxidantes	26
3.2.3 Reactivos.....	27
3.2.4 Equipos analíticos	27
3.2.5 Descripción del equipo Oxipres.....	28
3.2.6 Análisis de laboratorio para aceite de pescado	29
3.2.7 Evaluación del aceite refinado de pescado mediante aceleración oxidativa.....	31
3.2.8 Evaluación del aceite refinado de anchoveta en almacenamiento	34
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. Pruebas de aceleración oxidativa	35
4.2. Pruebas en almacenamiento	38
4.3 Relación entre aceleración oxidativa y estabilidad de producto terminado ...	40
V. CONCLUSIONES	41
VI. RECOMENDACIONES	42
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Nomenclatura de los ácidos grasos esenciales omega 3.....	3
Tabla 2	Composición en ácidos grasos de aceites de pescado e hígado de pescado.....	4
Tabla 3	Parámetros de calidad para aceite de pescado.....	5
Tabla 4	Impacto del consumo de omega 3 en la salud.....	7
Tabla 5	Evolución de exportaciones de aceite refinado de pescado	8
Tabla 6	Exportaciones de aceite refinado de pescado (miles Tn)	9
Tabla 7	Principales destinos de exportación 2008-2019 (miles Tn)	10
Tabla 8	Etapas básicas del proceso de Refinación.....	12
Tabla 9	Antioxidantes de uso permitido para aceite de pescado.....	23
Tabla 10	Antioxidantes comerciales utilizados en aceite refinado de anchoveta	27
Tabla 11	Especificaciones del equipo Oxipres.....	29
Tabla 12	Dosificación de antioxidantes	32
Tabla 13	Características iniciales del aceite RBWD	35
Tabla 14.	Pruebas aceleradas de oxidación	35
Tabla 15	Oxidación del aceite de anchoveta en almacenamiento	39
Tabla 16	Relación entre PF y estabilidad de producto terminado.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Evolución de las exportaciones 2008-2019	8
Figura 2 Principales empresas exportadoras 2015-2019.....	9
Figura 3 Principales destinos de exportación 2008-2019.....	10
Figura 4 Hidrólisis de grasas y aceites.....	16
Figura 5 Oxidación de grasas y aceites	16
Figura 6 Mecanismos de auto oxidación de lípidos	17
Figura 7 Etapas de deterioro progresivo de aceites y grasas.....	19
Figura 8 Inhibición de las reacciones de auto oxidación de lípidos.....	21
Figura 9 Equipo Oxipres	28
Figura 10 Curvas típicas del Oxipres.....	34
Figura 11 Periodo de Inducción (horas) de antioxidantes.....	37
Figura 12 Factor de Protección de Antioxidantes	37
Figura 13 Porcentaje de Extensión de Vida Útil.....	38

RESUMEN

El aceite de pescado es un producto que posee un alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados, por lo que es muy valorado en los sectores farmacéutico, nutraceútico y alimentario (para consumo humano y animal). Sin embargo, es muy susceptible a la oxidación, por lo cual, en la etapa final de refinación puede ser protegido con nitrógeno y/o antioxidantes para retardar su deterioro.

Los antioxidantes utilizados en la producción de aceite refinado de pescado pueden ser sintéticos o de origen natural a solicitud del cliente y los mercados de destino. Debido a la creciente demanda por productos más saludables que consideren el uso de antioxidantes naturales no genéticamente modificados (NO GMO), se hizo necesario hacer pruebas de aceleración oxidativa con el equipo Oxipres, donde se evaluó el consumo de oxígeno a temperatura y presión elevadas. Estos resultados fueron comparados con los datos obtenidos anteriormente a partir de las pruebas de estabilidad oxidativa.

Finalmente, se determinó que los antioxidantes NATNX G50 (mezcla de tocoferoles de girasol 50%) y NATNX V70 (mezcla de tocoferoles 70%) podrían sustituir a la marca VAMIX (GMO), que era utilizada hasta ese momento.

Palabras clave: Aceite refinado, anchoveta, antioxidantes, ácidos grasos polinsaturados, estabilidad oxidativa.

ABSTRACT

Fish oil is a product with a high content of polyunsaturated fatty acids, highly valued in the pharmaceutical, nutraceutical, and food sectors (for both human and animal consumption). However, it is highly susceptible to oxidation, so in the final stage of refinement, it can be protected with nitrogen and/or antioxidants to slow down its deterioration. The antioxidants used in the production of refined fish oil can be synthetic or of natural origin upon customer request and depending on the target markets. Due to the increasing demand for healthier products considering the use of non-genetically modified natural antioxidants (NO GMO), it became necessary to perform oxidative acceleration tests using the Oxipres equipment, where oxygen consumption at high temperature and pressure was evaluated. These results were compared with data obtained previously from oxidative stability tests. Finally, it was determined that the antioxidants NATNX G50 (a blend of sunflower tocopherols 50%) and NATNX V70 (a blend of tocopherols 70%) could replace the brand VAMIX (GMO) that was previously used.

Key words: Refined fish oil, anchoveta, antioxidants, polyunsaturated fatty acids, oxidative stability.

I. INTRODUCCIÓN

El aceite de pescado es una excelente fuente de ácidos grasos poliinsaturados omega 3 y su consumo está relacionado con múltiples beneficios a la salud cardiovascular, cerebral, ocular, etc. La elevada concentración de ácidos grasos poliinsaturados confiere a este alimento un notable valor nutricional, pero simultáneamente lo hace extremadamente susceptible a la oxidación, lo cual puede provocar una serie de efectos indeseables como la alteración de sus propiedades nutricionales y sensoriales.

Uno de los métodos más utilizados para retardar la oxidación de las grasas y aceites de origen marino en alimentos es la utilización de antioxidantes. Existen antioxidantes naturales, los cuales son obtenidos de fuentes naturales, y antioxidantes sintéticos, que son creados a partir de procesos químicos. De acuerdo a su fuente de origen, los antioxidantes naturales pueden ser clasificados como GMO (alimentos genéticamente modificados), que son comúnmente llamados transgénicos o como NO GMO, es decir, que no son genéticamente modificados.

En el cuarto capítulo se muestra la literatura existente relacionada a la naturaleza, propiedades, utilidades, producción y valor comercial del aceite de pescado. Adicionalmente se describen las etapas principales de la refinación de aceite de pescado así como el deterioro y estabilidad de aceites y grasas

En el quinto capítulo se describe la ejecución del trabajo, para el cual se utilizaron aceite de pescado, antioxidantes, reactivos, equipos y análisis de laboratorio. También se describen las actividades referidas a las pruebas de estabilidad de producto terminado RBWD y de aceleración oxidativa, que incluyen el acondicionamiento de antioxidantes y muestras de aceite de pescado. Finalmente se presentan los resultados y discusiones.

En el sexto capítulo se presentan las conclusiones, en donde se demuestra que los antioxidantes naturales NATNX G50 (mezcla de tocoferoles de girasol 50%) y NATNX V70 (mezcla de tocoferoles 70%) son los más idóneos para ser empleados en la conservación del aceite de pescado al presentar un mayor factor de protección.

En el séptimo capítulo se presentan las recomendaciones que, a la luz de los resultados obtenidos, indican que se debe ampliar la información actual con el uso de nuevos antioxidantes y productos.

1.1. Objetivo

El objetivo de este trabajo fue determinar la estabilidad oxidativa del aceite refinado de anchoveta (*Engraulis ringens*) con el uso de antioxidantes naturales.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Características del aceite de pescado

La variabilidad del contenido de ácidos grasos poliinsaturados en los alimentos marinos depende de: especie, zona de captura, temporada de pesca y procesamiento industrial. El contenido lipídico de las partes comestibles de mariscos y peces puede oscilar entre el 0.5 por ciento e inclusive el 25 por ciento (Valenzuela *et al.*, 2012). El aceite de pescado, a diferencia de otros tipos de aceite, es rico en ácidos grasos poliinsaturados omega 3 de cadena larga, principalmente EPA (ácido eicosapentaenoico) y DHA (ácido docosahexaenoico). En la Tabla 1, se muestra la nomenclatura que se maneja para ácidos grasos presentes en el aceite de pescado.

Tabla1

Nomenclatura de los ácidos grasos esenciales omega 3

Familia omega 3	Nombre sistemático	Abreviatura	Fórmula
Timnodónico	Cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoico (EPA)	20:5 n-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Cervónico	Cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico (DHA)	22:6 n-3	C ₂₂ H ₃₂ O ₂
Clupanodónico	Cis-7,10,13,16,19-docosapentaenoico (DPA)	22:5 n-3	C ₂₂ H ₃₄ O ₂

Nota. Nomenclatura de los ácidos grasos esenciales omega 3. Elaborado en base a Castro-González, 2002.

De acuerdo con Mozuraityte *et al.* (2016), “la presencia de ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga omega-3 hace que los aceites de pescado sean muy propensos a la autooxidación” (p.209). El EPA da lugar a la formación de 8 hidroperóxidos, 5-, 8-, 9-, 11-, 12-, 14-, 15- y 18, mientras el DHA da lugar a diez 4-, 7-, 8-, 10-, 11-, 13-, 14-, 16-, 17- y 20, la velocidad de oxidación de cada ácido graso poliinsaturado (PUFA) se duplica por cada grupo metilo dialílico (Frankel, 2010). Por lo tanto, a mayor cantidad de ácidos grasos insaturados menor será la estabilidad oxidativa del aceite de pescado. La composición en ácidos grasos de aceites de pescado e hígados de pescado se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2*Composición en ácidos grasos de aceites de pescado e hígado de pescado*

Ácidos grasos	Anchoveta %	Atún %	Krill %	Arenque %	Salmón %		Hígado bacalao %
					Silvestre	Cultivado	
Mirístico	2.7-11.5	ND-5.0	5.0-13.0	8.0-11.0	2.0-5.0	1.5-5.5	2.0-6.0
Pentadecanoico	ND-1.5	ND-2.0	NA	ND-1.0	ND-1.0	ND-0.5	ND-0.5
Palmitico	13.0-22.0	14.0-24.0	17.0-24.6	18.0-20.0	10.0-16.0	6.5-12.0	7.0-14.0
Palmitoleico	4.0-12.6	ND-12.5	2.5-9.0	9.0-13.0	4.0-6.0	2.0-5.0	4.5-11.5
Heptadecanoico	ND-2.0	ND-3.0	NA	ND-1.0	ND-1.0	ND-0.5	NA
Esteárico	1.0-7.0	ND-7.5	NA	2.5-4.0	2.0-5.0	2.0-5.0	1.0-4.0
Vaccénico	1.7-3.7	ND-7.0	4.7-8.1	2.5-3.5	1.5-2.5	NA	2.0-7.0
Oleico	3.6-17.0	10.0-25.0	6.0-14.5	5.5-8.5	8.0-16.0	30.0-47.0	12.0-21.0
Linoleico	ND-3.5	ND-3.0	ND-3.0	2.0-3.5	1.5-2.5	8.0-15.0	0.5-3.0
Linolénico	ND-7.0	ND-2.0	0.1-4.7	ND-2.0	ND-2.0	3.0-6.0	ND-2.0
Gamma linolénico	ND-5.0	ND-4.0	NA	ND-2.5	ND-2.0	ND-0.5	NA
Estearidónico	ND-5.0	ND-2.0	1.0-8.1	1.5-3.0	1.0-4.0	0.5-1.5	0.5-4.5
Araquídico	ND-1.8	ND-2.5	NA	0.1-0.5	ND-0.5	0.1-0.5	NA
Eicosenoico (n-9)	ND-4.0	ND-2.5	NA	ND-0.5	2.0-10.0	1.5-7.0	5.0-17.0
Eicosenoico (n-11)	ND-4.0	ND-3.0	NA	0.5-2.0	NA	NA	1.0-5.5
Araquidónico	ND-2.5	ND-3.0	NA	ND-2.0	0.5-2.5	ND-1.2	ND-1.5
Eicosatetraenoico	ND-2.0	ND-1.0	NA	NA	1.0-3.0	0.5-1.0	ND-2.0
Eicosapentaenoico	5.0-26.0	2.5-9.0	14.3-28.0	12.5-19.0	6.5-11.5	2.0-6.0	7.0-16.0
Erúcico	ND-2.3	ND-2.0	ND-1.5	0.1-0.5	ND-1.5	3.0-7.0	ND-1.5
Cetoleico	ND-5.6	ND-1.0	NA	ND-0.1	1.0-1.5	NA	5.0-12.0
Docosapentaenoico	ND-4.0	ND-3.0	ND-0.7	2.0-3.0	1.5-3.0	1.0-2.5	0.5-3.0
Docosahexaenoico	4.0-26.5	21.0-42.5	7.1-15.7	5.0-11.5	6.0-14.0	3.0-10.0	6.0-18.0

ND: No detectado, definido como menor o igual a 0.05%

NA: No aplicable o disponible

Nota. Composición en ácidos grasos. Elaborado en base a Codex Alimentarius (2017)

La composición total de ácidos grasos omega 3 (EPA y DHA) para el aceite de anchoveta debe ser como mínimo 27%. Para el caso de aceite concentrado de pescado y aceite altamente

concentrado la suma de EPA y DHA deberá ser al menos 50% expresado en forma de triglicéridos o fosfolípidos (Codex Alimentarius, 2017).

En la Tabla 3. se muestran los parámetros de calidad para aceite de pescado, aceite de hígado de pescado, aceite concentrado de pescado y concentrado de etil éster de aceite de pescado. Los parámetros no se aplican a los aceites saborizados de pescado debido a que los aditivos pueden interferir con la determinación analítica de los parámetros de oxidación.

Tabla 3
Parámetros de calidad para aceite de pescado

TIPO DE ANÁLISIS	VALOR LÍMITE
Valor ácido	máximo 3mg KOH/g
Valor de Peróxido (PV)	máximo 5 meqO ₂ /kg de aceite
Valor de Anisidina (AV)	máximo 20
Valor de Oxidación Total (TOTOX) TOTOX = 2PV + AV	máximo 26

Nota. Parámetros de calidad. Elaborado en base a Codex Alimentarius (2017)

Actualmente, el Organismo Nacional de Sanidad Pesquera (SANIPES) se basa en el manual “Indicadores Sanitarios y de Inocuidad para los Productos Pesqueros y Acuícolas para Mercado Nacional y de Exportación”, el cual señala, para el caso del aceite de pescado, los requisitos que éste debe cumplir para poder ser comercializado. En el mismo, se detallan los niveles máximos de contaminantes permitidos para metales pesados (mercurio, cadmio y plomo), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como benzopirenos, contaminantes orgánicos persistentes (dioxinas y furanos, PCBs y similares a dioxinas) y plaguicidas. (SANIPES, 2016).

2.2 Importancia del aceite de pescado

2.2.1 Antecedentes

El aceite de pescado es considerado hoy en día un producto de alto valor nutricional, pero esto no siempre fue así. El aceite de pescado originalmente fue considerado un subproducto de la fabricación de la harina de pescado, este último de gran importancia en la nutrición

animal. Este subproducto, que se desechaba, comenzó a ser utilizado en la industria para la fabricación de pinturas, barnices, resinas, entre otros; y también, esporádicamente, como combustible. Más tarde comenzó a utilizarse en la fabricación de mantecas y margarinas, previa hidrogenación, y posteriormente, en la preparación de aceites comestibles, hidrogenado parcialmente y mezclado en diferentes proporciones con aceites vegetales. Sin embargo, actualmente el descubrimiento de las propiedades benéficas para el ser humano de los ácidos grasos omega 3, que los aceites marinos contienen en alta proporción, y su utilización en la preparación de alimentos para la acuicultura, ha transformado al aceite de pescado en un producto de alto valor comercial y de creciente demanda por sus propiedades nutricionales. (Valenzuela *et al.*, 2012)

2.2.2 Valor Nutraceutico

Un producto nutraceutico es un producto elaborado a partir de un alimento, pero que se vende en forma de presentación farmacéutica (píldoras, emulsiones, etc.) no asociadas generalmente con los alimentos y que ha demostrado tener propiedades fisiológicas beneficiosas o que protege contra enfermedades crónicas (Mazza, 2000).

Castro (2002) señala que la importancia de mantener niveles adecuados de EPA y DHA durante la gestación y durante el crecimiento de los bebés es primordial para un buen desarrollo y funcionamiento del cerebro y la retina. Su papel en la prevención de enfermedades vasculares y de cáncer está comprobado, así como su utilidad en el manejo de enfermedades como el SIDA, depresión, problemas de violencia o de trastornos por déficit de atención

La Tabla 4. Muestra un resumen del impacto del consumo de omega 3 en la salud descrito en *Fats of Life*, que es una de las plataformas informativas de la Organización Global para EPA y DHA, GOED (Global Organization for EPA and DHA omega 3).

Tabla 4

Impacto del consumo de omega 3 en la salud.

SALUD	BENEFICIOS DEL OMEGA 3
<p>Cardiovascular</p> <p>El omega que se encuentra en los pescados grasos y suplementos dietéticos de omega-3 ayudan a mantener vasos sanguíneos saludables y pueden ayudar a reducir la inflamación crónica en todo el cuerpo. Esta inflamación puede dañar sus vasos sanguíneos y potencialmente llevar a enfermedad cardiovascular.</p>	<p>Reducción del riesgo de muerte cardíaca, reducción del riesgo de enfermedad coronaria, reducción de la presión arterial, disminución de triglicéridos, fibrilación auricular, recuperación post infarto de miocardio, disminución de la frecuencia cardíaca y mantiene los vasos sanguíneos saludables.</p>
<p>Cerebral</p> <p>Los omega-3 son importantes para la salud y la función del cerebro. Al menos el 50% del cerebro es grasa, y el DHA es el ácido graso omega-3 más abundante en el cerebro, pero el suministro debe reponerse regularmente.</p>	<p>Mejora en la función cognitiva y la memoria, síntomas de depresión, el TDAH (Trastorno de Hiperactividad con Déficit de Atención) y la recuperación de lesiones cerebrales traumáticas.</p>
<p>Ocular</p> <p>La concentración más alta de DHA en el cuerpo, se encuentra en la retina del ojo y es un nutriente importante para las células del ojo que controlan la capacidad de ver bajo diferentes condiciones de iluminación.</p>	<p>Desarrollo visual y función retiniana adecuados, desarrollo visual en bebés. También impactan en los resultados para adultos como el Síndrome del ojo seco y la Degeneración macular.</p>
<p>Prenatal e infantil</p> <p>El DHA se conoce generalmente como el omega-3 más vital para el embarazo y las madres son la única fuente para el desarrollo de los bebés. Se recomienda que las mujeres embarazadas deben incrementar 200 mg adicionales de DHA, por encima de la recomendación de ingesta para la población adulta en general, lo que resulta en una ingesta total de DHA de al menos 300 mg/día.</p>	<p>Desarrollo cerebral, desarrollo visual, parto prematuro y funcionamiento del sistema inmunológico.</p>

Nota. Impacto del consumo de omega 3. Elaborado en base a Research-Backed Reasons to Recommend

Omega-3s. Disponible en <https://www.fatsoflife.com/>.

La Organización Internacional para Harina y Aceite de pescado, IFFO (*International Fishmeal and Fish Oil Organisation*), declara que el consumo recomendado de EPA y DHA para adultos es de 500 mg/día, el cual es equivalente a dos porciones de pescado por semana (uno de los cuales debe ser graso), una cucharada de aceite de pescado líquido estándar dos veces por semana o entre una y dos cápsulas de aceite de pescado estándar por día (IFFO, 2008).

2.3 Producción y valor comercial del aceite de pescado

La única especie destinada para la producción de harina y, por lo tanto, de aceite de pescado, es la anchoveta. El aceite refinado de pescado se exporta con la partida arancelaria N°1504209000 (grasas y aceites de pescado y sus fracciones refinadas excluyendo aceites de hígado).

En la Tabla 5. se observa la evolución de las exportaciones del aceite refinado de pescado desde el 2008 hasta el 2019 (setiembre).

Tabla 5

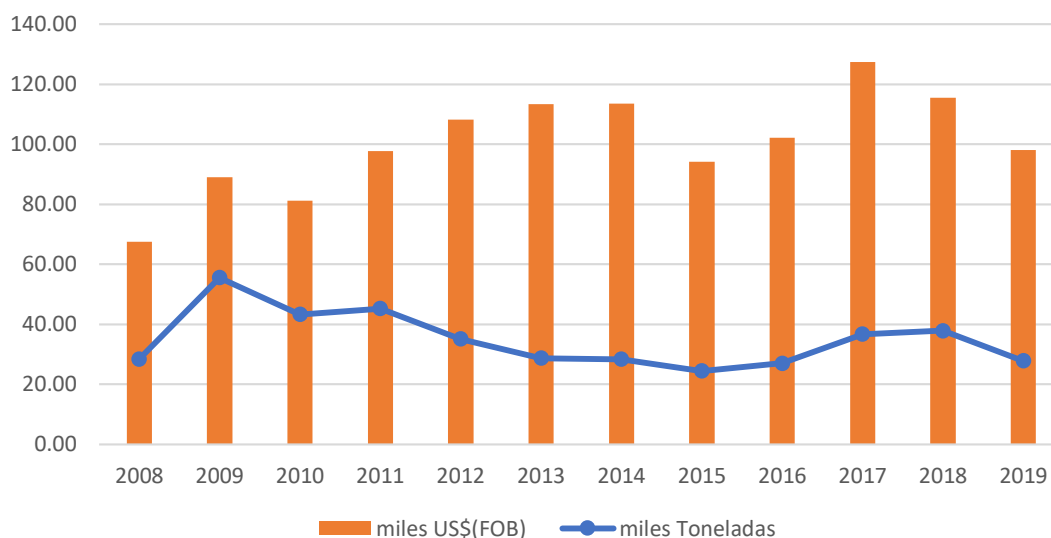
Evolución de exportaciones de aceite refinado de pescado

Export.	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Ton.	28.4	55.5	43.3	45.3	35.1	28.7	28.3	24.5	27.0	36.7	37.8	27.8
US\$(FOB)	67.6	88.9	81.2	97.8	108.3	113.4	113.6	94.3	102.3	127.4	115.6	98.1

Nota. Evolución de exportaciones. Elaborado en base a ADEX- Data Trade.

Figura 1

Evolución de las exportaciones 2008-2019



Nota Elaborado en base a ADEX- Data Trade.

Las principales empresas exportadoras de aceite refinado de pescado desde el 2015 hasta setiembre del 2019 se muestran en la Tabla 6. En la figura 2. se tiene que la empresa DSM Marine Lipids Peru S.A.C. lidera las exportaciones de aceite refinado de pescado, representando el 76% en el periodo 2015-2019.

Tabla 6

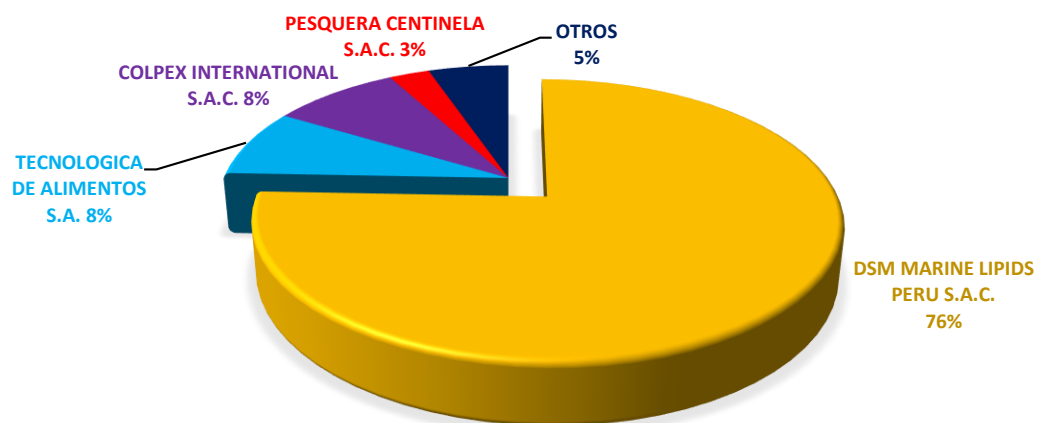
Exportaciones de aceite refinado de pescado (miles Tn)

EMPRESA	2015	2016	2017	2018	2019*
DSM MARINE LIPIDS PERU S.A.C.	18.5	21.4	30.7	22.7	23.0
TECNOLÓGICA DE ALIMENTOS S.A.	0.3	1.7	2.5	4.7	3.2
COLPEX INTERNATIONAL S.A.C.	3.2	2.5	3.3	3.1	1.0
PESQUERA CENTINELA S.A.C.	0.0	0.0	0.0	3.4	0.6
OTROS	2.5	1.4	0.2	4.0	0.0

Nota. Principales exportadoras. Elaborado en base a ADEX- Data Trade.

Figura 2

Principales empresas exportadoras 2015-2019



Nota Elaborado en base a ADEX- Data Trade.

En la Tabla 7. se muestran los principales destinos de exportación desde el 2008 hasta setiembre del 2019.

Tabla 7

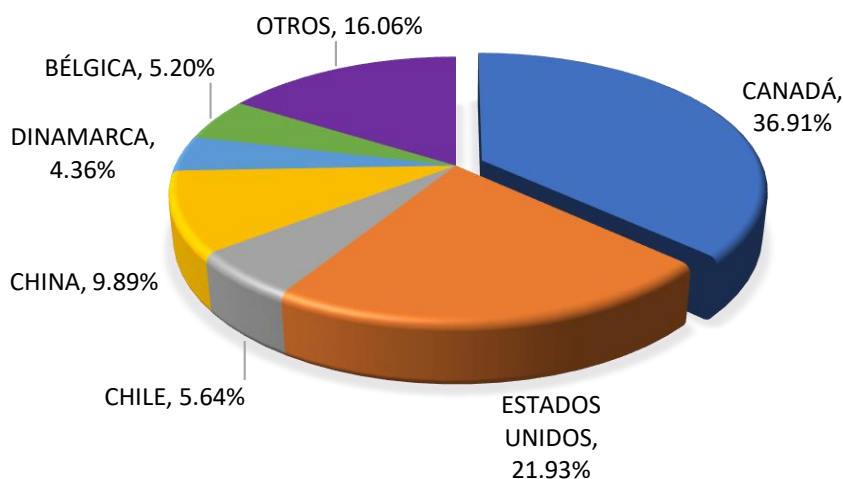
Principales destinos de exportación 2008-2019 (miles Tn)

DESTINO	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Canadá	8.91	17.09	11.79	14.49	14.72	13.13	12.05	5.73	10.65	19.98	12.60	11.76
E.E.U.U.	7.56	8.57	10.61	7.17	10.07	7.54	7.80	8.80	7.58	6.86	5.63	4.94
Chile	0.00	0.00	5.17	1.29	0.43	2.33	0.99	1.83	0.81	0.83	3.63	4.68
China	2.02	4.10	4.60	5.87	4.62	3.53	3.28	2.42	1.34	1.71	6.05	1.07
Dinamarca	0.00	6.33	2.74	6.90	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.00
Bélgica	6.32	12.10	1.71	3.44	1.20	0.00	0.00	0.00	1.84	0.00	0.00	0.00
Otros	3.60	7.37	6.65	6.10	4.09	2.16	4.20	5.68	4.79	7.30	8.93	5.39

Nota. Elaborado en base a ADEX- Data Trade.

Figura 3

Principales destinos de exportación 2008-2019



Nota Elaborado en base a ADEX- Data Trade.

2.4 Refinación de aceite de pescado

La refinación de aceite crudo se realiza para eliminar los componentes menores no deseados que hacen que los aceites no sean atractivos para los consumidores, mientras se intenta causar el menor daño posible al aceite neutro, así como una pérdida mínima de refinación. Los componentes que se eliminarán serán todos aquellos compuestos glicéridos y no glicéridos que son perjudiciales para el sabor, el color, la estabilidad o la seguridad de los aceites refinados. Son principalmente fosfoacilglicerol, ácidos grasos libres, pigmentos, volátiles y contaminantes (Ruiz-Méndez y Dobarganes, 2008).

Crexi *et al.*, citado por Bonilla-Méndez y Hoyos (2018), indica que una vez extraídos, los aceites de pescado requieren un proceso de purificación para alcanzar las características de calidad que lo hagan aceptable para su consumo, dado que contienen impurezas insolubles, fosfolípidos, ácidos grasos libres, humedad, productos de oxidación primaria, minerales, pigmentos e incluso contaminantes orgánicos persistentes COP (POP, por sus siglas en inglés).

El proceso de refinación tradicional incluye varias etapas, como desgomado, neutralizado, blanqueado, desodorizado y, en algunos casos, winterizado, aunque esto podría considerarse en mayor medida un método de concentración de ácidos grasos poliinsaturados (PUFA, por sus siglas en inglés). Cada una de las etapas es especialmente importante para eliminar las

diferentes clases de compuestos y es el proceso más estudiado y aplicado industrialmente para el refinado de aceites de pescado (Bonilla-Méndez y Hoyos-Concha, 2018).

Las etapas básicas involucradas y los componentes principales eliminados se muestran en la Tabla 8. Los procesos estándar utilizados son el alcalino (o químico) y el refinado físico. La principal diferencia entre los procesos es que el procedimiento de refinación química incluye el tratamiento con sosa cáustica para neutralizar el aceite mientras que, después del refinado físico, los ácidos grasos libres se eliminan por destilación durante la desodorización. El refinado físico reduce la pérdida de aceite neutro, minimiza la contaminación y permite la recuperación de ácidos grasos libres de alta calidad. Sin embargo, no todos los aceites pueden ser refinados físicamente (Ruiz-Méndez y Dobarganes, 2008).

Tabla 8
Etapas básicas del proceso de Refinación

Refinación Química	Principales componentes removidos	Refinación Física
Desgomado	Fosfolípidos	Desgomado
Neutralizado	Ácidos grasos libres	–
Blanqueado	Pigmentos / Metales / Jabones	Blanqueado
Winterizado	Ceras / Ácidos grasos saturados	Winterizado
Desodorizado	Volátiles / Ácidos grasos libres	Desodorizado / Desacidificación

Nota. Etapas del proceso de refinación. Elaborado en base a Ruiz-Méndez & Dobarganes (2008).

2.4.1 Desgomado

El propósito del desgomado es eliminar los fosfolípidos o gomas del aceite crudo. Dos tipos de fosfolípidos están presentes en los aceites crudos de acuerdo con su nivel de hidratación: los hidratables y los no hidratables. Este último principalmente presente como sales de calcio y/o magnesio de ácido fosfatídico y fosfatidiletanolamina. Después de la adición de agua (1-3%), la mayoría de los fosfolípidos se hidratan y son insolubles en el aceite. Los compuestos hidratados pueden separarse eficientemente por filtración o centrifugación. Para la eliminación de la fracción no hidratable, el aceite generalmente se trata con ácido fosfórico (0,05 a 1%), que forma complejos con el calcio y el magnesio convirtiendo los fosfátidos en

formas hidratables (el tratamiento ácido tiene la función adicional de quelar metales traza prooxidantes). (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

Los fosfátidos en bajas concentraciones provocan problemas en la refinación, además de que son muy sensibles a la oxidación y producen espuma en el producto terminado (Badui 2012). Debido al contenido variable de fosfolípidos en los aceites crudos, es necesario el análisis de fósforo antes del tratamiento con ácido para asegurar que la dosis de ácido sea correcta, especialmente cuando el contenido de sales de Ca y Mg es alto (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

2.4.2 Neutralizado

En este paso el aceite se trata con sosa cáustica (hidróxido de sodio) y los ácidos grasos libres se convierten en jabones insolubles, que se pueden separar fácilmente por centrifugación. Por lo tanto, el objetivo principal de este paso es la eliminación de ácidos grasos libres, sin embargo, los fosfolípidos residuales en aceites desgomados o todos los fosfolípidos en los aceites crudos también se eliminan como hidratos insolubles. Además, la neutralización cáustica mejora significativamente el color del aceite al reaccionar con compuestos polares (gosipol, sesamol, esteroides, ácidos grasos hidroxilados, etc.), y también por solubilización. La refinación alcalina es obligatoria en los aceites crudos de alta acidez y contenido de pigmentos (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

El contenido de ácidos grasos libres del aceite es el factor principal que determina la cantidad y concentración de la sosa cáustica y también su exceso (5 a 20%) para una pérdida mínima de aceite. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 30 minutos con agitación lenta y temperatura alrededor de 80°C, la fase acuosa se elimina por centrifugación y el aceite se lava con agua para eliminar el jabón restante (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

2.4.3 Blanqueado

El color oscuro de la mayoría de los aceites de pescado hace que se utilice tierra de diatomeas, previamente tratada con un ácido mineral (activada por ácido) que se utiliza para decolorar el aceite desacidificado. Además de los carotenoides, la tierra de blanqueo absorbe las cantidades residuales de jabón en el aceite, así como metales pesados presentes en el aceite crudo y que no se eliminan durante la neutralización (Hamm, 2009).

La eliminación de los pigmentos clorofílicos es muy importante ya que no se eliminan en otra etapa de refinación, a diferencia de los carotenoides que pueden eliminarse en la desodorización. Por otro lado, la filtración final debe eliminar completamente las tierras activadas ya que las trazas residuales actúan como prooxidantes durante el almacenamiento del aceite crudo debido a su contenido de hierro. (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

Este tratamiento se da a los aceites neutralizados y sirve para eliminar pigmentos (carotenoides, clorofila y xantofilas), aunque en los pasos anteriores se extraen muchos de ellos. Es una adsorción que utiliza agentes adsorbentes, como tierra de diatomeas, arcillas neutras derivadas de la bentonita, arcillas ácidas activadas o carbón activado. Este último es el más efectivo, pero es muy caro, y, al retener mucho aceite aumenta las mermas; para obtener mejores resultados se mezclan arcillas neutras con 5-10% de carbón activado (Badui, 2012)

Las arcillas activadas con ácido son el principal adsorbente utilizado, aunque el carbón activado y las sílices sintéticas también se aplican industrialmente con objetivos más específicos. El carbón activado se usa específicamente para eliminar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de algunos aceites, especialmente aceites de pescado y aceites de orujo, mientras que las sílices sintéticas son bastante eficientes para adsorber productos de oxidación secundaria, fosfolípidos y jabones. Este es un paso crítico para obtener aceites de alta calidad, porque se producen dos tipos de adsorción entre los compuestos a ser adsorbidos y el adsorbente: por un lado, adsorción física reversible basada en fuerzas intermoleculares de baja resistencia y, por otro lado, irreversible quimisorción con una interacción fuerte, que causa reacciones químicas (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

2.4.4 Winterizado

Es un proceso que involucra la cristalización parcial del aceite mediante enfriamiento controlado, seguido de filtración. Su principal objetivo es separar los ácidos grasos saturados de los insaturados. Esta separación es posible debido a las diferencias en los puntos de fusión de los ácidos grasos, lo cual depende principalmente de la longitud de la cadena y del grado de insaturaciones (Bonilla-Méndez y Hoyos-Concha, 2018).

Los ácidos grasos saturados y monoinsaturados que poseen una temperatura de fusión más alta cristalizan y pueden ser separados por filtración, mientras que los ácidos grasos

poliinsaturados permanecen en forma líquida en el aceite (Vázquez y Akoh, citados por Bonilla-Méndez y Hoyos-Concha, 2018).

2.4.5 Desodorizado

La desodorización de grasas y aceites normalmente consiste en la destilación por vapor a elevada temperatura y presión reducida, aunque también se utiliza nitrógeno. El propósito de este paso es eliminar los compuestos volátiles (principalmente cetonas y aldehídos) que contribuyen al sabor y olor del aceite, los ácidos grasos libres totales en el refinado físico y los ácidos grasos libres residuales de los aceites blanqueados neutralizados. Las condiciones de desodorización también contribuyen a la eliminación de contaminantes (HAP ligero, pesticidas, etc.) y a la reducción del color del aceite debido a la descomposición de los carotenos restantes a alta temperatura. La eficiencia de la desodorización está en función de la presión (1 a 5 torr), temperatura (200 a 260°C), tiempo de residencia (0.5 a 3 h) y volumen de gas de extracción (1 a 3%). Sin embargo, las diferencias en el equipo de desodorización utilizado también tienen un gran impacto en la eficiencia. Después de la desodorización, el aceite se enfría y se recomienda la adición de ácido cítrico (100 mg / kg de ácido cítrico al 20%) para enlazar las trazas de metal y aumentar su estabilidad durante el almacenamiento (Ruiz-Méndez & Dobarganes, 2008).

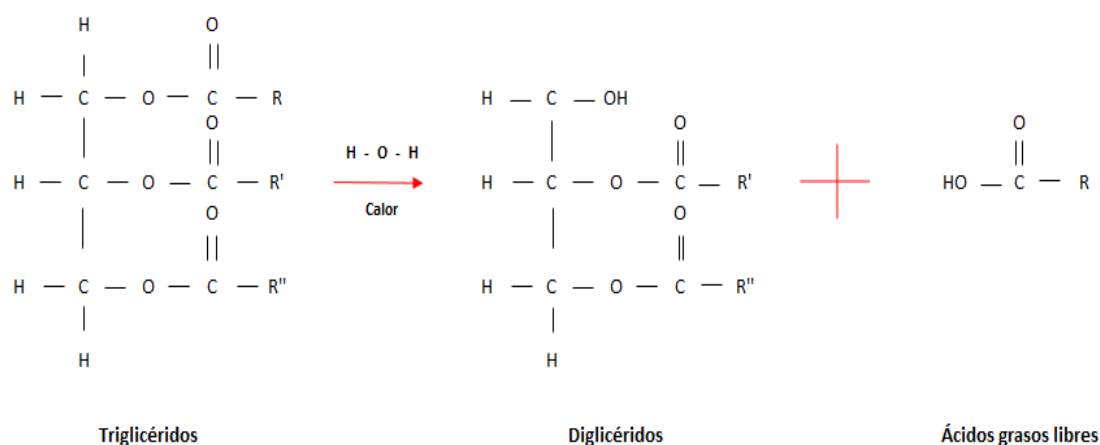
2.5 Deterioro de aceites y grasas

Los aceites y grasas sufren transformaciones químicas, más conocidas como rancidez, que además de reducir su valor nutritivo producen compuestos volátiles que imparten olores y sabores (Baduí, 2012). Los procesos básicos que provocan el deterioro de aceites y grasas se dividen en lipólisis y oxidación.

2.5.1 Lipólisis o rancidez hidrolítica

Es la reacción de las grasas y aceites con el agua, la cual es catalizada por lipasas, y en ciertas condiciones por las altas temperaturas en presencia de agua (Baduí, 2012). La humedad provoca el desdoblamiento de los triglicéridos para formar ácidos grasos libres (AGL), que pueden incrementar las pérdidas en el refinado de los aceites y las grasas. Esencialmente la hidrólisis es la reacción inversa a la formación de una molécula de grasa (Mounts y List, 2002).

Figura 4
Hidrólisis de grasas y aceites



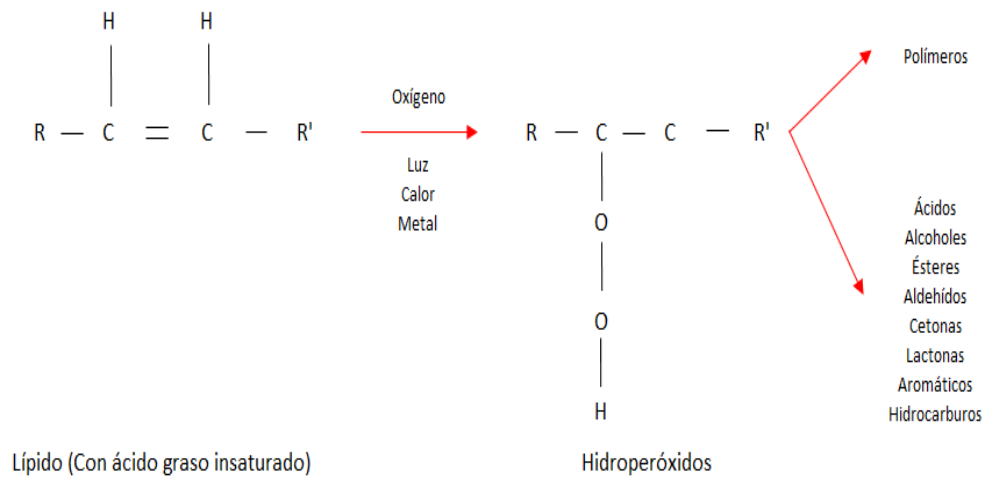
Nota. Elaborado en base a Mounts y List (2002).

2.5.2 Oxidación o rancidez oxidativa

Es la reacción química en la cual el oxígeno se combina con otra sustancia produciendo liberación de calor. La oxidación es la principal responsable del deterioro de las grasas y de los aceites. El paso inicial en la oxidación de un aceite o grasa es la incorporación de oxígeno en -o cerca- al doble enlace de una cadena de ácido graso para formar compuestos inestables generalmente designados como peróxidos (Mounts y List, 2002).

En la oxidación se generan compuestos que mantienen y aceleran la reacción y se sintetizan sustancias de bajo peso molecular que confieren el olor típico de grasa oxidada o rancia. (Baduí, 2012).

Figura 5
Oxidación de grasas y aceites

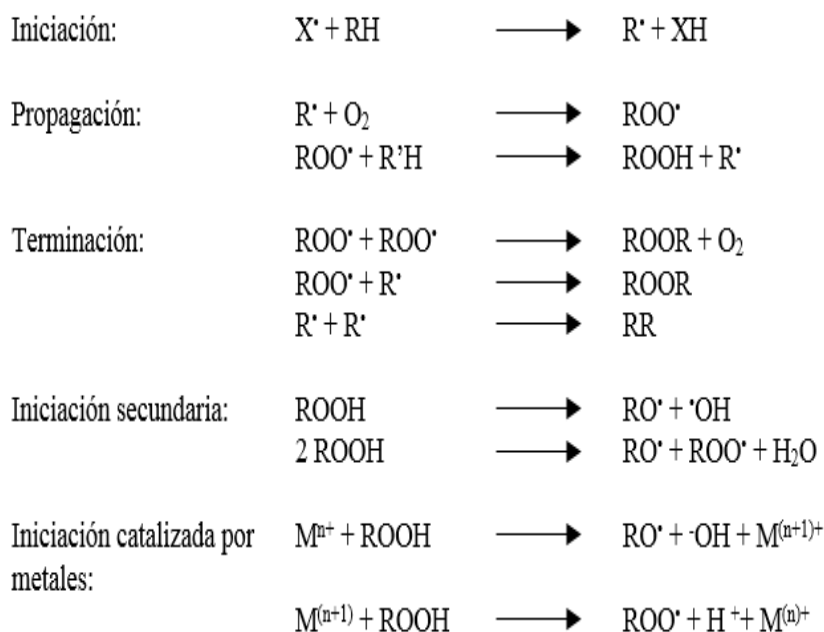


Nota. Elaborado en base a Mounts y List (2002).

2.5.3 Mecanismo de Oxidación

El mecanismo de oxidación de aceites y grasas más conocido es el de la autooxidación o de la formación de radicales libres. Esta reacción se desarrolla en tres fases o periodos (ver Figura 6).

Figura 6
Mecanismos de auto oxidación de lípidos



Nota. Elaborado en base a Gordon (2005).

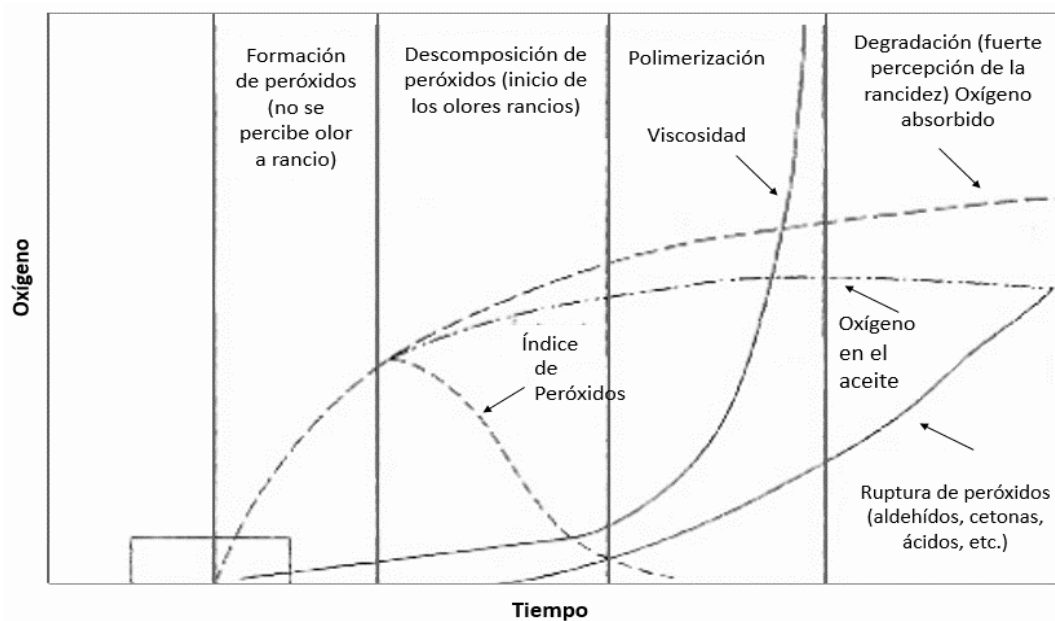
La primera fase es la iniciación, en la cual se forman radicales libres a partir de moléculas lipídicas. La sustracción de un átomo de hidrógeno por una especie reactiva, tal como un radical hidroxilo, provoca la iniciación de la oxidación lipídica. Sin embargo, en los aceites hay a menudo trazas de hidroperóxidos que pueden haberse formado por acción de la lipooxigenasa en la planta antes o durante la extracción del aceite. La iniciación secundaria por rotura homolítica de hidroperóxidos es una reacción de relativamente baja energía y representa normalmente la principal reacción de iniciación de la oxidación en aceites comestibles. La reacción está catalizada frecuentemente por iones metálicos. Tras la iniciación, las reacciones de propagación consisten en la transformación de un radical lipídico en otro diferente. Estas reacciones normalmente suponen la sustracción de un átomo de hidrógeno de una molécula lipídica o la adición de oxígeno a un radical alquilo. La entalpía de la reacción es relativamente baja comparada con la de las reacciones de iniciación. A la presión atmosférica normal, la reacción de los radicales alquilo con el oxígeno es muy rápida y los radicales peróxidos se encuentran por ello a concentración mucho más alta que los radicales alquilo. La sustracción del hidrógeno tiene lugar preferentemente en átomos de carbono en los cuales la energía de disociación del enlace es baja. Ya que la energía de disociación del enlace C-H se reduce en la vecindad de grupos funcionales alqueno, la sustracción de los átomos de hidrógeno tiene lugar más rápidamente

en los grupos metileno situados entre dos grupos alqueno de un ácido graso poliinsaturado (AGPI). El radical formado inicialmente a partir de un AGPI se deslocaliza a lo largo de cinco átomos de carbono de la región 1,4-pentadienilo y la reacción con el oxígeno tiene lugar preferentemente por adición a uno de los carbonos terminales de esta estructura. Esto lleva a la formación de los 9- y 13-hidroperóxidos a partir del ácido linoleico. Las reacciones de terminación, en las cuales los radicales libres se combinan para formar moléculas con electrones apareados, son reacciones de baja energía, pero están limitadas por la baja concentración de radicales y por la necesidad de que los radicales posean la orientación adecuada para que se produzca la reacción. Sin embargo, en aceites de fritura las reacciones de terminación son importantes y los dímeros y grandes polímeros formados contribuyen al aumento de viscosidad del aceite (Gordon, 2005).

2.5.4 Desarrollo de la oxidación

Cuando la oxidación de un aceite es seguida experimentalmente, tanto por la medición de la cantidad de oxígeno absorbido como la determinación del índice de peróxido, el transcurso de la oxidación es definido por el oxígeno absorbido en el aceite (Mounts y List, 2002).

Figura 7
Etapas de deterioro progresivo de aceites y grasas



Nota. Etapas de deterioro a través de la oxidación. *Elaborado en base a Badú (2012).*

Durante la fase inicial o de inducción, la oxidación avanza a una velocidad relativamente lenta y más o menos uniforme. Los peróxidos se forman durante la fase de propagación a una velocidad mucho más rápida que la de su destrucción, de manera que su contenido aumenta más o menos en paralelo con la absorción del oxígeno. Así es que después de una cierta masa crítica de oxidación, la reacción entra a una segunda fase, caracterizada por una velocidad de oxidación con rápida aceleración. El punto en el cual la muestra comienza a tener olor y a percibirse rancia coincide con el comienzo o en la etapa incipiente de la segunda fase, mientras la oxidación del aceite continúa. Con el tiempo, los peróxidos que se forman se descomponen para generar compuestos volátiles y no volátiles que contribuyen al deterioro del sabor y olor de los aceites y grasas. Las etapas extremas de oxidación, polimerización y degradación están acompañadas por un incremento rápido de la viscosidad del aceite. Hay una considerable variación entre las diferentes grasas en la manera en que se produce su oxidación y el deterioro del sabor. La cantidad de oxígeno que debe ser absorbido para producir rancidez variará de acuerdo con la composición del aceite, la presencia o ausencia de antioxidantes y prooxidantes y las condiciones de la oxidación.

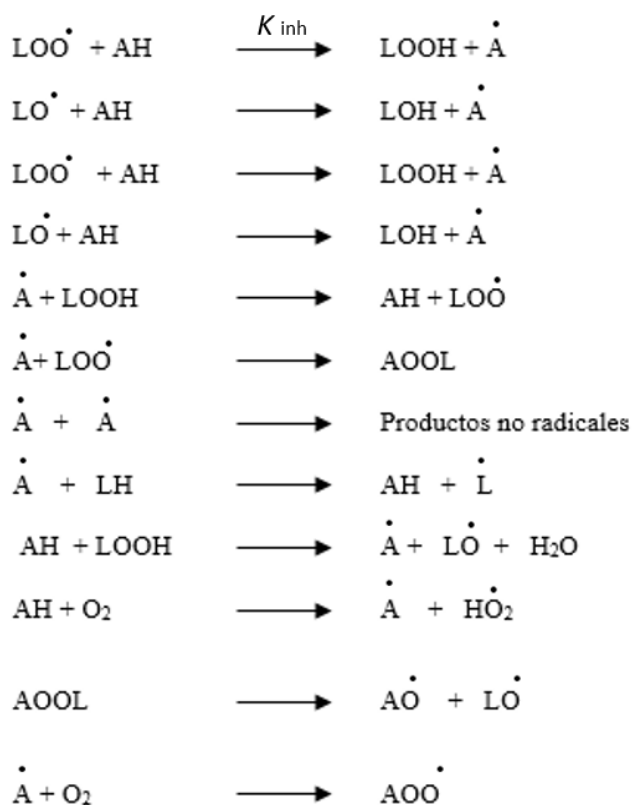
Generalmente, el oxígeno absorbido incrementará aproximadamente el 15-150% del aceite en volumen o el 0.02-0.20% en peso (Mounts y List, 2002)

2.6 Mecanismo antioxidativo y estabilidad de aceites

2.6.1 Mecanismo antioxidativo

El proceso en la cadena de la autooxidación, provocada por los radicales libres, puede ser retardada por dos tipos de inhibidores: inhibidores de la reacción en cadena (o antioxidantes) e inhibidores preventivos. Los antioxidantes pertenecientes al primer grupo (AH) atrapan a los radicales libres ($\text{LOO}\cdot$, $\text{LO}\cdot$) interrumpiendo el paso de propagación (reacciones de la Figura 6), formando un radical antioxidante $\text{A}\cdot$ de reactividad tan baja que impide que la reacción posterior con los lípidos (Yanishlieva, 2005).

Figura 8
Inhibición de las reacciones de auto oxidación de lípidos.



Nota: Elaborado en base a Yanishieva (2005)

2.6.2 Estabilidad de aceites y grasas

La oxidación de lípidos puede disminuir la calidad de los alimentos en términos de color, sabor, olor y palatabilidad. También puede disminuir los niveles de nutrientes como aminoácidos esenciales y vitaminas y puede conducir a la formación de compuestos tóxicos. Por lo tanto, es crítico evaluar la estabilidad oxidativa, la vida útil y la calidad de los aceites y grasas, así como de los alimentos que los contienen y agregar un antioxidante apropiado para prevenir la oxidación (Hu y Jabobsen, 2016).

Un aceite puede presentar un índice de peróxidos bajo debido a su buena calidad de origen o al tratamiento a que fue sometido. Este valor, por lo tanto, no es garantía de buena estabilidad de almacenamiento. El índice de anisidina es un parámetro adecuado para evaluar su historia y prever su comportamiento futuro. Cuanto mayor sea su índice de anisidina menor será su tiempo de inducción, o sea, menor el período de tiempo en el que esencialmente no hay oxidación y, por lo tanto, la formación de peróxidos será nula o muy

pequeña. Cuanto mayor sea el índice de anisidina más rápidamente comenzará la autoxidación y se enranciará el material graso. El uso de antioxidantes adecuados mejora la estabilidad. (Grompone, 1991).

2.7 Uso de antioxidantes

Uno de los procedimientos más eficaces en la prevención de la oxidación de los alimentos grasos es la utilización de antioxidantes. Se trata de sustancias que son capaces de inhibir o retardar el desarrollo de la oxidación bien porque actúan impidiendo que ésta se inicie o bien impidiendo que ésta se propague (Hu y Jabobsen, 2016).

Las principales cualidades de un antioxidante, usado para estabilizar las grasas y los aceites comestibles son: (1) que el uso en un producto sea seguro; (2) que no agregue olor, sabor, ni color al producto en el cual es usado; (3) que sea efectivo en el producto aún en bajas concentraciones; (4) que se incorpore fácilmente en el producto; (5) que esté disponible a bajo costo para su aplicación (Mounts y List, 1998).

El uso de antioxidantes para aceites y grasas de consumo humano está normado. En la Tabla 9, se enlistan los antioxidantes y sinergistas permitidos para el aceite de pescado por la FAO/OMS, incluidos en el Codex Alimentarius en su última revisión del año 2018, en la categoría “Manteca de cerdo, cebo, aceite de pescado y otras grasas de origen animal”.

Tabla 9*Antioxidantes de uso permitido para aceite de pescado*

SIN	Antioxidante / Año de adopción	Nivel máximo	Observaciones
304	Palmitato de ascorbilo / 2006	500 mg/kg	Como estearato de ascorbilo
305	Estearato de ascorbilo / 2006		
307 a, b, c	Tocoferoles / 2016 <ul style="list-style-type: none"> • 307a: Tocoferol, d-alfa- • 307b: Tocoferol concentrado, mezcla • 307c: Tocoferol, dl-alfa- 	300 mg/kg	Excepto para uso en aceites de pescado a 6000 mg/kg, individualmente o en combinación.
314	Resina de guayaco / 2006	1000 mg/kg	
310	Galato de propilo / 2006	200 mg/kg	Sobre la base de las grasas o los aceites. Individualmente o en combinación.
319	Terbutilhidroquinona (TBHQ) / 2006	200 mg/kg	
320	Butilhidroxianisol (BHA) / 2006	200 mg/kg	
321	Butilhidroxitolueno (BHT) / 2006	200 mg/kg	
22 (i)	Lecitina / 2018	BPF	BPF (Buenas Prácticas de Fabricación)
330	Ácido cítrico / 2014	BPF	
384	Citratos de isopropilo / 2001	200 mg/kg	
388	Ácido tiodipropiónico / 2006	200 mg/kg	Como ácido tiodipropiónico.
389	Tiodipropionato de dilaurilo / 2006	200 mg/kg	
472c	Ésteres cítricos y de ácidos grasos de glicerol / 2006	100 mg/kg	Para uso en productos regulados por la Norma general para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales (CODEX STAN 19-1981) y la Norma para grasas animales no especificadas (CODEX STAN 211-1999).
484	Citrato de estearilo / 2006	BPF	

Nota. Antioxidantes para aceite de pescado. Elaborado en base a Codex Alimentarius (2018).

Los antioxidantes se pueden clasificar en naturales y sintéticos. Aunque el empleo de antioxidantes alimentarios sintéticos está permitido, las normativas internacionales tienden a restringir su empleo, y, en concreto, la Unión Europea prohíbe su utilización en alimentos infantiles y aceites envasados. Actualmente, el interés de la industria alimentaria y los consumidores exige la utilización de ingredientes o aditivos naturales en sustitución de los denominados sintéticos y existe una necesidad clara de búsqueda, reconocimiento y aplicación de antioxidantes extraídos de fuentes naturales (Medina, 2010)

Los antioxidantes sintéticos son propiamente donadores de protones, como el butilhidroxianisol (hidroxianisol butilado, BHA), el butilhidroxitolueno (hidroxitolueno butilado, BHT), la 2,4,5-trihidroxibutirofenona (TBBP), el 4-hidroximetil-2,6-diterbutilfenol, la terbutilhidroquinona (butilhidroquinona terciaria, TBHQ) y los galatos. Los antioxidantes sintéticos no detienen la formación de los radicales, sino que reaccionan con ellos, los estabilizan y producen radicales del antioxidante menos activo; es decir, se consumen en la reacción y, por lo tanto, la estabilidad del lípido siempre va a depender de la cantidad residual (Badui, 2012).

III. DESARROLLO DEL TRABAJO

La empresa Refinería de Aceite de Pescado S.A.C., se dedica a la compra de aceite crudo de pescado, para su posterior refinación, donde se eliminan las impurezas y contaminantes. La mayor parte de la producción de aceite refinado de pescado es destinada para exportación. La empresa Refinería de Pescado S.A.C. exporta principalmente RBWD (desgomado, neutralizado, blanqueado, winterizado y desodorizado), y en su etapa final de procesamiento puede ser protegido de la oxidación con nitrógeno y/o antioxidantes.

3.1 Experiencia y aportes profesionales

En mi desempeño profesional como jefa de Calidad, tuve como funciones principales:

-Garantizar el cumplimiento de las normas legales y técnicas de calidad exigidas por la autoridad sanitaria SANIPES, los clientes y mercados de destino, etc.

-Promover la toma de conciencia de los requisitos del cliente, en todos los niveles de la organización, a través del programa anual de capacitaciones, auditorías, generación de órdenes de trabajo, etc. Las órdenes detallaban las especificaciones de los productos, tales como número de lote, materia prima, insumos, tipo de producto, tamaño de lote, análisis de laboratorio, etiqueta de producto, uso de antioxidante, tipo de antioxidante, dosificación de antioxidante, tipo de envase, muestreo, tipo de embalaje y embarque.

-Definir el estatus de calidad (aprobación o rechazo) de los insumos recepcionados, producto en proceso, liberación de lotes, muestreos, operaciones de embarque, etc. La comunicación permanente con el área de Laboratorio era clave para gestionar los procesos y planificar actividades como: análisis de materia prima, insumos, producto durante procesamiento y pruebas de investigación (uso de nuevos insumos, estabilidad de producto terminado, pruebas de aceleración oxidativa, disminución de contaminantes, creación de nuevos productos, etc.).

En Refinería de Aceite de Pescado S.A.C., estuve a cargo de las pruebas de estabilidad del producto terminado RBWD y de aceleración oxidativa en el año 2018. Hasta mediados de ese año, a solicitud de los clientes, se protegió el aceite refinado de anchoveta RBWD (desgomado, neutralizado, blanqueado, winterizado y desodorizado) con el antioxidante natural genéticamente modificado NATGX S90 de la marca VAMIX. Los estudios de estabilidad oxidativa con ese tipo de antioxidante indicaban que la misma se mantenía por 24 meses de acuerdo con las especificaciones solicitadas.

Los clientes del mercado europeo exigieron que dentro de las especificaciones de los productos se considere el uso de antioxidantes naturales no genéticamente modificados (NO GMO). Por ello, se hizo necesario hacer pruebas de aceleración oxidativa con nuevos antioxidantes no genéticamente modificados con el fin de determinar cuáles de ellos podrían sustituir a la marca VAMIX. Estos resultados fueron comparados con los datos obtenidos anteriormente a partir de las pruebas de estabilidad oxidativa.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Aceite de anchoveta

El aceite utilizado en el presente estudio fue el aceite refinado de anchoveta (*E. ringens*), el cual fue previamente desgomado, neutralizado, blanqueado, winterizado y desodorizado (RBWD) en la refinería.

3.2.2 Antioxidantes

Los antioxidantes empleados en los experimentos de estabilidad se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10*Antioxidantes comerciales utilizados en aceite refinado de anchoveta*

Marca	Producto	A. Natural		A. Sintético	Componentes (Ficha técnica)
		GMO	NO GMO		
VAMIX	NATGX S90	X			1. Mix de tocoferoles (soya) 2. Aceite de soya
WILMIX	NATNX V70		X		1. Mix de tocoferoles (no específica especie)
ABESEN	ST 20			X	1. TBHQ (ter-butilhidroquinona) 2. Ácido cítrico
TIBSA	NATNX G50		X		1. Mix de tocoferoles (girasol) 2. Aceite de girasol
TIBSA	NATNA S87.3		X		1. Alfa tocoferoles (soya) 2. Aceite de soya
ALBLEND	NATNA G96		X		1. Alfa tocoferoles (girasol) 2. Aceite de girasol
ALBLEND	NATNA S67.1		X		1. Alfa tocoferoles (soya) 2. Aceite de soya
ALBLEND	NATNX G66		X		1. Mix de tocoferoles (girasol) 2. Aceite de girasol

3.2.3 Reactivos

- a) Ioduro de potasio, 99.5%, Merck
- b) p- anisidina, 99.4%, Merck
- c) Fenolftaleína, J.T.Baker
- d) GLC 538, NU CHECK
- e) Hidróxido de potasio, Merck
- f) Ácido acético glacial, J.T.Baker
- g) Metanol, J.T.Baker
- h) Alcohol etílico, J.T.Baker
- i) Isooctano, Merck
- j) Tiosulfato de sodio, Merck

3.2.4 Equipos analíticos

- a) Balanza analítica Sartorius, modelo CPA324S, capacidad máxima 320g.
- b) Cromatógrafo de gases Agilent Technologies, modelo G3440A

- c) c)Espectrofotómetro, modelo Genesys 10UV
- d) Estufa MMM, modelo Ecocell,
- e) Colorímetro tintómetro manual para grasas y aceites animales y vegetales LOVIBOND, modelo F(BS 684)

3.2.5 Descripción del equipo Oxipres

El Oxipres™ (Mikrolab Aarhus, Denmark) es una bomba de oxígeno (no debe confundirse con una bomba calorimétrica de oxígeno) que está diseñada para monitorear el consumo de oxígeno de materiales calentados bajo atmósfera controlada (Schaich, 2016). En la Figura 9. se muestra el equipo Oxipres y en la Tabla 11, se dan algunas especificaciones más importantes del equipo.

Figura 9
Equipo Oxipres



Nota. Mikrolab Oxipres - catálogo

Tabla 11
Especificaciones del equipo Oxipres

Voltaje	:	230/115 V CA (conmutable)
Consumo de energía	:	(1 calentador) 4 A (8 A)
Espacio	:	aprox. 600 mm de longitud de mesa (sin considerar PC)
Volumen de muestra	:	máx. 125 ml. (La muestra normalmente debe contener 3-5 g de grasa).
Presión de trabajo	:	máx. 10 bar (1 MPa)
Presión recomendada	:	5 bar
Temperatura de trabajo	:	ambiente -180 °C
Temperatura recomendada	:	90 °C
Señal de salida	:	0-2,5 (5) V FS

Nota. Mikrolab Oxipres – catálogo

3.2.6 Análisis de laboratorio para aceite de pescado

a) Índice de Anisidina

El análisis se realizó de acuerdo con el método oficial Cd 18-90 descrito por la AOCS, por el cual aproximadamente 0.5g de aceite fue disuelto en 25ml de isooctano y medido espectrofotométricamente a 350nm (Ab), utilizando isooctano como referencia; luego se tomaron 5ml de la solución de aceite y 1ml de solución de anisidina, se agitó y dejó en reposo a temperatura ambiente por 10 minutos y se leyó la absorbancia (As) contra el blanco que contenía anisidina, ácido acético glacial e isooctano. Los valores de anisidina fueron calculados de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de Anisidina} = \frac{25 (1.2A_s - A_b)}{m (g)}$$

Donde

As: Absorbancia de la solución de aceite después de la reacción con el reactivo p-anisidina

Ab: Absorbancia de la solución de aceite

m: masa de aceite

b) Índice de Peróxidos

Este análisis se realizó de acuerdo con el método oficial Cd 8b-90 indicado por la AOCS, el cual consistió en pesar entre 4 a 5g de aceite, disolver la muestra con 30ml de una solución de ácido acético, añadir 0.5ml de solución de yoduro de potasio y dejar la mezcla en reposo por 50 segundos. Finalmente, se agregó agua destilada y se tituló con tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador. Los resultados fueron calculados con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(\text{GM} - \text{GB}) * \text{M} * 1000}{\text{m (g)}}$$

Donde

GM: Gasto de la muestra

GB: Gasto del blanco

M: Molaridad de la solución de tiosulfato de sodio

m: Masa del aceite

c) Valor Totox

El índice de anisidina es comúnmente usado en conjunto con el índice de peróxidos para calcular el llamado valor de oxidación total o valor Totox:

$$\text{Valor Totox} = 2 \text{ PV} + \text{AV}$$

Como regla empírica, para los buenos aceites el valor Totox deberá ser menor de 10 (Rosell, 1983).

d) Índice de Acidez

Según el método de titulación reportado por la AOCS método oficial Ca 5a-40, aproximadamente 1g de grasa fue disuelta con 25ml de solvente neutralizado (benceno:etanol en la proporción 1:1), luego se le adicionó 1 ml del indicador fenolftaleína y fue titulado con hidróxido de potasio 0.1N, agitando fuertemente durante la titulación hasta el punto final que fue indicado por un color rosa claro que persistió por 30 segundos. Los valores ácidos fueron calculados de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V_{\text{NaOH}} * N_{\text{NaOH}} * f_c * 28.2}{m \text{ (g)}}$$

Donde:

V_{NaOH}: gasto del álcali

N_{NaOH}: normalidad de la solución NaOH

f: factor de la solución estándar de NaOH

m: masa del aceite

e) Color

De acuerdo con el método oficial Td 1a-64 reportado por la AOCS, la determinación del color de la muestra se hizo por comparación entre el color de la luz transmitida a través de una celda de vidrio que contiene un determinado espesor de aceite (5 ¼ pulgadas) y el color de la luz originada por la misma fuente, transmitida a través de estándares (vidrio) de colores específicos.

f) Composición de ácidos grasos

La determinación de la composición de ácidos grasos del aceite de pescado se realizó siguiendo el método oficial determinado por la AOCS Ce 1b-89, por medio de la cromatografía de gases.

g) Prueba de frío

Según el método oficial Cc 11-53 de la AOCS, la determinación de la resistencia del aceite a la cristalización se realiza en un baño de agua fría a 0°C y se mide el tiempo que tarda en tornarse turbio.

3.2.7 Evaluación del aceite refinado de pescado mediante aceleración oxidativa

Previamente al llenado de los envases (botellas plásticas ámbar), se pesó en una balanza analítica la dosis de antioxidante correspondiente a cada botella. La dosificación para todos los antioxidantes naturales se hizo a 1000 ppm o 0.1% en base a la cantidad mínima total de tocoferoles, que es la usualmente requerida por los clientes. De acuerdo con la norma para aceite de pescado el valor máximo puede ser 6000 ppm o 0.6%.

Para el antioxidante sintético se manejó la misma dosificación de 1000 ppm en base a su principio activo (TBHQ al 20%), a pesar de que la Norma para Aceite de pescado indique como valor máximo 200 ppm. En la Tabla 12. se indica la dosificación de acuerdo con el tipo de antioxidante.

Tabla 12
Dosificación de antioxidantes

MARCA	PRODUCTO	Cantidad de Aceite (g x envase)	Concentración del antioxidante (ppm)	Antioxidante adicionado (g x envase)
VAMIX	NATGX S90	92	900	0.10
WILMIX	NATNX V70	92	700	0.13
ABESEN	ST 20	92	200	0.46
TIBSA	NATNX G50	92	500	0.18
TIBSA	NATNA S87.3	92	873	0.11
ALBLEND	NATNA G96	92	960	0.10
ALBLEND	NATNA S67.1	92	671	0.14
ALBLEND	NATNX G66	92	660	0.14

Nota. Dosificación de antioxidantes empleados en aceite refinado de anchoveta. La concentración deseada de antioxidante en el producto terminado es de 1000 ppm.

Las muestras de aceite refinado de anchoveta fueron obtenidas del mismo lote de producción. De acuerdo con la capacidad del envase, se adicionaron 92 g de aceite por cada uno.

Para el llenado de los envases, se consideró: (1) Llenar el envase desde el punto de muestreo que posee la línea de envasado, la cual tiene inyección constante de nitrógeno (2) Sellar inmediatamente la muestra, colocando contratapa y tapa de seguridad (3) Agitar vigorosamente por 20 segundos para que se homogenice el contenido de antioxidante (4) Colocar la muestra en un cooler, para su envío inmediato al laboratorio de análisis. Esta operación se realizó para cada una de las ocho muestras consideradas.

Para el llenado de la muestra control o blanco se obvió el paso tres.

Las muestras de aceite preparadas fueron oxidadas en forma controlada 48 horas después de haber sido envasadas en el Oxipres. Se tomaron 15g de cada una de las muestras, se colocaron en celdas de vidrio dentro de cámaras de acero inoxidable y se sellaron, se presurizaron con el gas de prueba a una presión que varían de 5 bares, se calentaron a

temperaturas de prueba de 90°C, luego se mantuvieron a lo largo del tiempo y se dejaron reaccionar. La presión en la celda se midió electrónicamente mediante un transductor sensible a la presión y se registró continuamente por computadora mientras se incubaron las muestras. Tal como lo explica Schaich (2016), al inicio la presión en la celda se incrementa a medida que la temperatura se equilibra (siguiendo la ley universal de los gases $PV=nRT$), luego disminuye a medida que se produce la reacción y progresa el consumo de oxígeno.

Como resultado del consumo de oxígeno, la presión en las bombas cae (al principio, la presión aumentó debido al calentamiento). Las señales de los transductores de presión se mostraron en las pantallas y se registraron en función del tiempo. Las muestras se caracterizaron por el período de inducción. El punto de inicio se da cuando el recipiente a presión se coloca en el calentador. El período de inducción es el tiempo transcurrido entre la colocación del recipiente a presión y el punto de inflexión a una temperatura.

El grado antioxidativo o eficiencia de los antioxidantes (ver Figura 8) fue determinado por tres valores que proporciona el Oxipres.

a) Período de Inducción (IP-Inducción Period)

Tiempo considerado desde el inicio de la prueba hasta que aumenta la tasa de absorción de oxígeno (en relación con la temperatura).

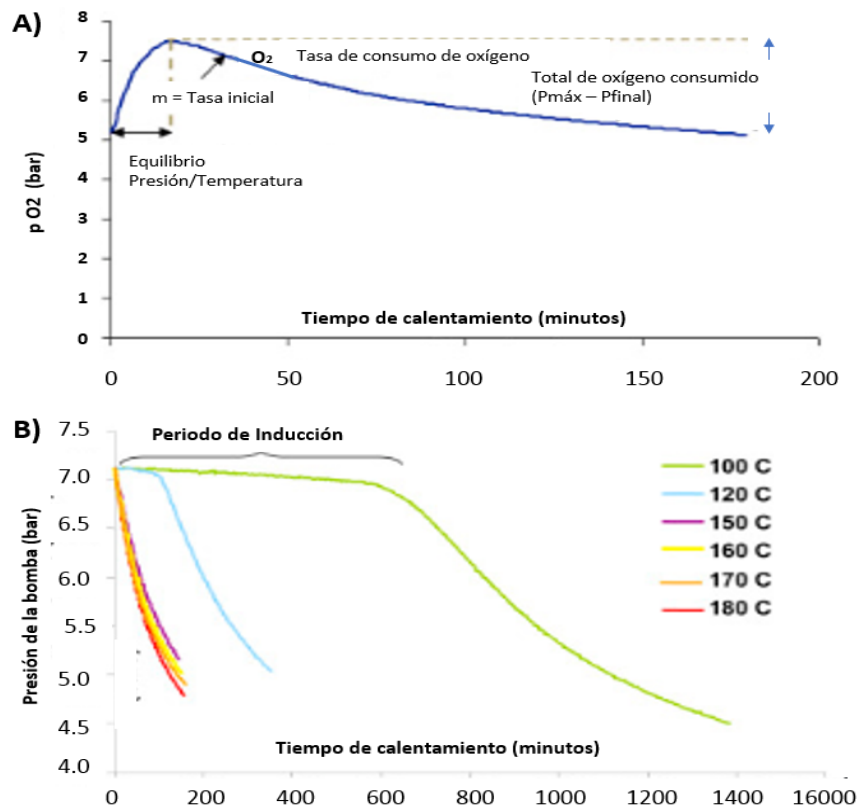
b) Factor de protección (PF-Protection Factor)

Es el aumento de la protección frente a la oxidación conferido por el antioxidante, se establece en función del período de inducción de la matriz sin ninguna protección antioxidante.

$$PF = \frac{\text{IP con antioxidante}}{\text{IP sin antioxidante}}$$

En la figura 10. Se muestran las curvas típicas del Oxipres (A) Curva típica del aceite en condiciones modelo (5 bares de oxígeno, 180 °C). (B) Curva de aceite calentado a diferentes temperaturas. De acuerdo con Schaich (2016), la caída rápida de la presión de oxígeno indica el final del período de inducción. Las curvas que se muestran se trazaron a partir del tiempo de presión máxima en lugar del inicio del calentamiento, por lo que no se muestra el equilibrio inicial.

Figura 10
Curvas típicas del Oxipres



Nota. Elaborado en base a Schaich, 2016.

c) Extensión de vida útil (LE-Life Extension):

Se expresa en porcentaje la extensión de vida útil alcanzada con el uso del antioxidante.

$$LE = 100 \times (PF-1) \%$$

3.2.8 Evaluación del aceite refinado de anchoveta en almacenamiento

El aceite de anchoveta comercial, dosificado con antioxidantes y almacenado en envases (cilindros) de producto terminado, fue sometido a evaluación.

Se separaron dos envases de un lote de producto terminado, se rotularon y se abrieron el mismo día para la toma de muestra inicial. Los análisis iniciales que se realizaron fueron índice de peróxido, índice de anisidina, índice de acidez, prueba de frío y color.

El envase rotulado con el número 1 fue analizado cada seis meses durante dos años, solo se hizo determinación de índice de peróxidos y anisidina. El envase número 2 se analizó por segunda vez luego de 24 meses. Los análisis finales para ambos cilindros fueron los mismos que se realizaron al inicio de la evaluación.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Pruebas de aceleración oxidativa

Las características iniciales de las muestras de aceite de pescado sometidas a aceleración oxidativa se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13
Características iniciales del aceite RBWD

ANÁLISIS	RESULTADOS
Valor de Peróxido (PV)	0.08 meq O ₂ /Kg
Valor de Anisidina (AV)	9.46
Valor TOTOX	9.62
Acidez libre (FFA)	0.17 mg
Color	3.6 Gardner
Ácidos grasos omega 3 EPA/DHA	18.29 / 12.36

Los resultados están de acuerdo con los requisitos establecidos en el Codex Alimentario para aceite de pescado. En la Tabla 14 se detallan las características de los antioxidantes y los resultados de los valores de evaluación (periodo de inducción, factor de protección y extensión de vida útil) de las 9 muestras (8 con antioxidante y 1 blanco o control), los cuales han sido determinados mediante el equipo Mikrolab Oxipres.

Tabla 14.
Pruebas aceleradas de oxidación

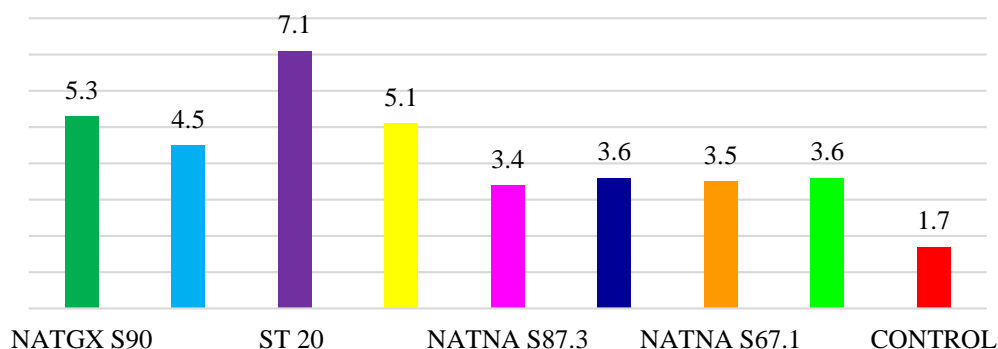
°N	Producto	Tipo	Composición de los antioxidantes					Concentración del antioxidante	IP	PF	LE
			Tocoferoles (%)								
			α	β	γ	δ	$\beta+\gamma$				
1	NATGX S90	1. Mix de tocoferoles (soya)	14	2	60	24	24	Tocoferol total mín 90%	5.3	3.12	211.76
		2. Aceite de soya						Tocoferol no alfa mín 72%			

N	Producto	Tipo	Composición de los antioxidantes					Concentración del antioxidante	IP	PF	LE
			Tocoferoles (%)								
			α	β	γ	δ	$\beta+\gamma$				
2	NATNX V70	1. Mix de tocoferoles de origen vegetal	6-14	NE	NE	13-22	38-48	Tocoferol total mín 70%	4.5	2.65	164.71
3	ST 20	1. TBHQ (ter-butilhidroquinona) 2. Ácido cítrico	—	—	—	—	—	Tocoferol no alfa mín 56% TBHQ mín 20% Ácido cítrico 10-11%	7.1	4.18	317.65
4	NATNX G50	1. Mix de tocoferoles (girasol) 2. Aceite de girasol	50	NE	NE	NE	NE	Tocoferol total mín 50% Aceite de girasol mín 50%	5.1	3.00	200.00
5	NATNA S87.3	1. Alfa tocoferoles (soya) 2. Aceite de soya	87.3	NE	NE	NE	NE	Alfa tocoferol mín 87.3% Aceite de soya mín 12.7%	3.4	2.00	100.00
6	NATNA G96	1. Alfa tocoferoles (girasol) 2. Aceite de girasol	96-102	NE	NE	NE	NE	Alfa tocoferol 96-102%	3.6	2.12	111.76
7	NATNA S67.1	1. Alfa tocoferoles (soya) 2. Aceite de soya	67.1	NE	NE	NE	NE	Alfa tocoferol mín 67.1%	3.5	2.06	105.88
8	NATNX G66	1. Mix de tocoferoles (girasol) 2. Aceite de girasol	88	NE	NE	2-4	4-8	Tocoferol total mín 66-69%	3.6	2.12	111.76
9	Control	—	—	—	—	—	—	—	1.7	1	—

De la figura 11, se observa que la muestra con menor período de inducción fue la muestra control (1,7 horas). En contraposición, la muestra con antioxidante sintético ST20 fue la que registró mayor valor de resistencia a la oxidación (7,1 horas).

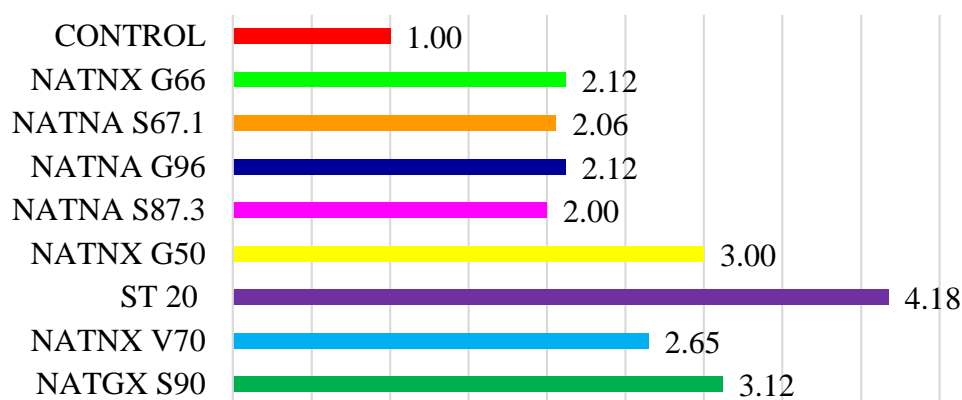
El segundo valor de periodo de inducción más alto de 5,3 horas correspondió al antioxidante natural NATGX S90, el cual comparado con el resto de antioxidantes naturales tuvo la concentración más alta de tocoferoles.

Figura 11
Periodo de Inducción (horas) de antioxidantes



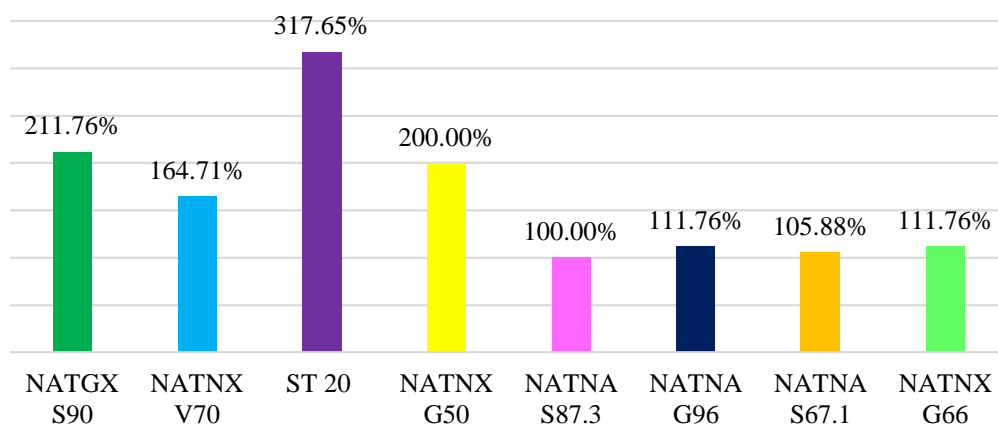
En la figura 12. Se puede observar los resultados de factor de protección de los antioxidantes, obtenidos de la prueba con el equipo oxipres. De los antioxidantes naturales el que es genéticamente modificado, brindó un mayor factor de protección (FP=3.12) a los productos en comparación a los demás.

Figura 12
Factor de Protección de Antioxidantes



Se encontró una relación directa entre los valores PI, FP y LE. De acuerdo con la cual en la Figura 13 se puede observar que el antioxidante ST20 brindó un nivel de protección de 317,65% comparado con un aceite sin adición de antioxidantes.

Figura 13 *Porcentaje de Extensión de Vida Útil*



4.2. Pruebas en almacenamiento

En la Tabla 15 se pueden observar los resultados al evaluar el efecto de los antioxidantes de las marcas ABESEN (200ppm de TBHQ) y VAMIX (1000 ppm de mix de tocoferoles), para estabilizar el aceite refinado RBWD de anchoveta.

El requerimiento de los clientes para la estabilidad oxidativa del producto terminado protegido con antioxidantes naturales es de 18 meses, según los resultados obtenidos, se puede indicar que hasta los 24 meses el antioxidante VAMIX cumple con la protección requerida y con lo especificado en el *Codex Alimentarius* (PV, AV, FFA y TOTOX).

Tabla 15
Oxidación del aceite de anchoveta en almacenamiento

Antioxidante	N° Lote	N°	Resultados	% FFA	PV	AV	TOTOX (2P + AV)	Cold Test (USP)	% EPA	% DHA	Color
ABESEN TBHQ	04.01.2015	1	Inicial(M0)	0.30	0.60	13.20	14.40	3h50'	18.62	12.51	3.8
			M6	-	0.7	13.30	14.7	-	-	-	-
			M12	-	0.7	13.44	14.84	-	-	-	-
			M18	-	0.9	13.62	15.42	-	-	-	-
		Final(M24)	0.31	0.90	13.71	15.51	3h55'	18.68	12.59	3.8	
		2	Inicial	0.30	0.56	13.18	14.30	3h50'	18.64	12.56	3.8
			Final	0.31	0.68	13.63	14.99	3h50'	18.66	12.58	3.8
		VAMIX Mix Tocoferoles	20.04.2015	1	Inicial	0.24	0.50	12.79	13.79	3h40'	18.08
M6	-				0.72	13.29	14.73	-	-	-	-
M12	-				0.85	13.54	15.24	-	-	-	-
M18	-				0.90	13.68	15.48	-	-	-	-
Final	0.24			1.10	13.97	16.17	3h50'	18.12	12.37	4	
2	Inicial			0.25	0.50	12.65	13.65	3h40'	18.11	12.32	4
	Final			0.24	0.80	13.38	14.98	3h40'	18.12	12.36	4
VAMIX Mix Tocoferoles	28.09.2015			1	Inicial	0.19	0.30	14.20	14.80	4h05'	18.01
		M6	-		0.42	14.51	15.35	-	-	-	-
		M12	-		0.68	14.90	16.26	-	-	-	-
		M18	-		0.96	15.19	17.11	-	-	-	-
		Final	0.18	1.40	15.89	18.69	4h15'	18.15	12.65	4.2	
		2	Inicial	0.19	0.40	14.22	15.02	4h05'	18.11	12.32	4
			Final	0.19	0.80	14.80	16.40	4h05'	18.12	12.36	4
		VAMIX Mix Tocoferoles	25.02.2016	1	Inicial	0.26	0.30	8.54	9.14	3h30'	14.40
M6	-				0.42	14.51	15.35	-	-	-	-
M12	-				0.68	14.90	16.26	-	-	-	-
M18	-				0.96	15.19	17.11	-	-	-	-
Final	0.27			1.00	17.79	19.79	3h30'	14.33	17.60	3.5	
2	Inicial			0.26	0.30	8.47	9.07	3h30'	14.40	17.50	3.5
	Final			0.26	0.90	10.32	12.12	3h30'	14.41	17.58	3.5
VAMIX Mix Tocoferoles	03.12.2016			1	Inicial	0.28	0.50	14.10	15.10	4h20'	18.24
		M6	-		0.55	14.90	16	-	-	-	-
		M12	-		0.91	15.31	17.13	-	-	-	-
		M18	-		1.03	15.96	18.02	-	-	-	-
		Final	0.30		1.46	18.05	20.97	4h20'	18.30	12.29	5.1

Antioxidante	Nº Lote	Nº	Resultados	% FFA	PV	AV	TOTOX (2P + AV)	Cold Test (USP)	% EPA	% DHA	Color	
VAMIX Mix Tocoferoles		2	Inicial	0.28	0.50	14.10	15.10	4h25'	18.24	12.24	5.1	
			Final	0.28	0.92	15.67	17.51	4h20'	18.29	12.26	5.1	
	04.01.2017		1	Inicial	0.15	0.10	13.83	14.03	3h15'	18.02	12.24	3.6
				M6	-	0.33	13.90	14.56	-	-	-	-
		M12	-	0.41	14.05	14.87	-	-	-	-		
			M18	-	0.50	14.61	15.61	-	-	-	-	
			Final	0.17	0.64	14.89	16.17	3h15'	18.13	12.38	3.6	
		2	Inicial	0.15	0.12	13.90	14.14	3h20'	18.08	12.32	3.6	
			Final	0.15	0.95	14.72	16.62	3h15'	18.11	12.26	3.6	

4.3 Relación entre aceleración oxidativa y estabilidad de producto terminado

Estableciendo una relación entre el factor de protección del antioxidante NATGX S90 y los resultados de oxidación del aceite durante almacenamiento (24 meses), se pudo obtener una relación directa de los valores con el resto de los antioxidantes. Las especificaciones de los clientes solicitan una estabilidad mínima de 18 meses, por lo cual los antioxidantes naturales más idóneos son NATNX V70 y NATNX G50.

Tabla 16

Relación entre PF y estabilidad de producto terminado

Nº	MARCA	PRODUCTO	Factor de Protección	Estabilidad (meses)
1	VAMIX	NATGX S90	3.12	24.0
2	WILMIX	NATNX V70	2.65	20.4
3	ABESEN	ST 20	4.18	32.2
4	TIBSA	NATNX G50	3.00	23.1
5	TIBSA	NATNA S87.3	2.00	15.4
6	ALBLEND	NATNA G96	2.12	16.3
7	ALBLEND	NATNA S67.1	2.06	15.8
8	ALBLEND	NATNX G66	2.12	16.3
9	CONTROL	CONTROL	1.00	7.7

V. CONCLUSIONES

De acuerdo a las condiciones del presente trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. A iguales concentraciones, el orden decreciente de la eficiencia de los diferentes antioxidantes utilizados en la prueba de aceleración oxidativa fue: TBHQ > mezcla de tocoferoles de soya 90% GMO > mezcla de tocoferoles de girasol 50% > mezcla de tocoferoles 70% > mezcla de tocoferoles de girasol 66% = alfa tocoferol de girasol 96% > alfa tocoferoles de soya 67.1% > alfa tocoferoles de soya 87.3%.
2. En base a la relación entre el factor de protección de los antioxidantes y los resultados de las pruebas de estabilidad realizadas anteriormente para aceite de pescado RBWD, se pudo encontrar un valor referencial de estabilidad oxidativa para el almacenamiento del mismo utilizando nuevos antioxidantes.
3. Se determinó que los antioxidantes naturales que cumplen con los nuevos requerimientos de los clientes serían NATNX G50 (mezcla de tocoferoles de girasol 50%) y NATNX V70 (mezcla de tocoferoles 70%).
4. De los antioxidantes naturales, el que otorga mayor protección al aceite refinado de pescado es genéticamente modificado (NATGX S90).
5. Los antioxidantes que poseen mezcla de tocoferoles mostraron ser más efectivos que los que contienen sólo alfa tocoferoles.
6. La evaluación de la estabilidad oxidativa del aceite refinado de pescado es de gran importancia para garantizar la seguridad y calidad del producto.

VI. RECOMENDACIONES

Una vez concluido el trabajo, se propone seguir las siguientes recomendaciones:

1. Realizar las pruebas de estabilidad oxidativa con los nuevos antioxidantes solicitados a fin de compararlos con los resultados y la relación obtenidos entre el factor de protección de los antioxidantes y la estabilidad oxidativa.
2. La realización del presente trabajo se hizo utilizando aceite de anchoveta RBWD (desgomado, neutralizado, blanqueado, winterizado y desodorizado), por lo cual se considera conveniente realizar estudios similares a otros productos para ampliar la base de datos.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASAGA (Asociación Argentina de Grasas y Aceites). s.f. Argentina. A & G: Libro 10° Aniversario. Rosario-Santa Fe, Argentina: ASAGA. 2182 p. (Recopilación de Artículos Técnicos Ediciones 1 a 41 – 1990 / 2000)
2. Baduí, S. (2012). Química de los alimentos. México, Pearson Educación. 744p.
3. Bonilla-Méndez, J y Hoyos-Concha, J. 2018. Métodos de extracción, refinación y concentración de aceite de pescado como fuente de ácidos grasos omega 3, Mosquera-Colombia (en línea). Revista Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria 19(3): 621-644. Consultado 2 oct.2019.
Disponible en <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=449956975009>
4. Castro-González, M. 2002. Ácidos grasos omega 3: beneficios y fuentes, Caracas-Venezuela (en línea). Revista Interciencia 27(3): 128-136. Consultado 3 oct.2019.
Disponible en <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33906605>
5. Codex Alimentario, 2018. CODEX General Standard for food additives (CODEX STAN 192-1995). En Codex Alimentarius Commission. Disponible en <http://www.codexAlimentarius.org>.
6. Codex Alimentario, 2017. CODEX Standard for fish oils. (CODEX STAN 329-2017). En Codex Alimentarius Commission. Disponible en: <http://www.codexAlimentarius.org>
7. Frankel, E. c2010. Oxidación Lipídica y Evaluación de antioxidantes (en línea). In Franco, D y Moure A. Antioxidantes naturales. Aspectos saludables, toxicológicos y aplicaciones industriales. Santiago de Compostela, España, Gráficas Garabal, S.L. p. 63-81.
Consultado 13 oct.2019. Disponible en http://mediorural.xunta.gal/fileadmin/arquivos/publicacions/alimentacion/antioxidantes_2010_es.pdf

8. Grompone, M. 1991. El índice de *p*-anisidina como medida del deterioro latente de un material graso. *Grasas y aceites* 42(1):8-13.
9. Hamm, W. (2009). Processing of Fish Oil. *In* Rossell B. Fish Oil. Harpenden, U.K., Wiley-Black Well. p.200-210.
10. Hu, M y Jacobsen, C. c2016. Oxidative Stability and Shelf Life of Fish Oil. London, UK, Elsevier. p.xvii-xxxviii.
11. Medina, I. c2010. Antioxidantes Naturales en alimentos ricos en ácidos grasos omega 3 (en línea). *In* Franco, D y Moure A. Antioxidantes naturales. Aspectos saludables, toxicológicos y aplicaciones industriales. Santiago de Compostela, España, Gráficas Garabal, S.L. p. 83-85. Consultado 13 oct. 2019. Disponible en http://mediorural.xunta.gal/fileadmin/arquivos/publicacions/alimentacion/antioxidantes_2010_es.pdf
12. Mikrolab Oxipres-Testing of the Oxidation Stability, sf. Catálogo (en línea). Consultado 21 oct.2019. Disponible en https://shop.mikrolab.dk/amfile/file/download/file_id/183990/product_id/178562/
13. Mounts T. y List G. (2002). Almacenamiento, estabilidad y transporte de grasas y aceites, *Revista Aceites y Grasas* 49 12(4):466-495.
14. Mozuraityte, R; Kristinova, V; Standal, I; Carvajal, A; Aursand, M. c2016. Oxidative Stability and Shelf Life of Fish Oil. *In* Hu, M y Jacobsen, C. Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats. London, UK, Elsevier. p.209-231.
15. Ruíz-Méndez, M. & Dobarganes M. (2008). Oil Refining. En AOCs Lipid Library. Disponible en <https://lipidlibrary.aocs.org/chemistry/physics/frying-oils/oil-refining>
- Schaich K. c2016. Analysis of Lipid and Protein Oxidation in Fats, Oils, and Foods. *In* Hu, M y Jacobsen, C. Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats. London, UK, Elsevier. p.1-131.
16. SANIPES (Organismo Nacional de Sanidad Pesquera), 2016. Indicadores Sanitarios y de Inocuidad para los productos pesqueros y acuícolas para el mercado nacional y de exportación. Disponible en http://www.sanipes.gob.pe/normativas/15_R_DE_N_057_2016_A1.pdf
17. Valenzuela, A.; Nieto S. y Uauy R. (1993). Desafíos tecnológicos para evaluar ácidos grasos n-3 poliinsaturados en aceites marinos de uso alimenticio y farmacológico. p.572-580.

18.Valenzuela, A.; Sanhueza, J. y De la Barra, F. (2012). El aceite de pescado: ayer un desecho industrial, hoy un producto de alto valor nutricional, Revista Chilena de Nutrición, 39(2):201-209. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-75182012000200009>