

SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCION GENERAL DE PESCA E INDUSTRIAS CONEXAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO
FISICOQUIMICO DE LOS ACEITES DE
HIGADO DE PESCADO

MANUEL CALVO MENDOZA
Químico Biólogo



MEXICO, D. F.

1 9 6 2

CONTRIBUCION AL ESTUDIO FISICOQUIMICO DE LOS
ACEITES DE HIGADO DE PESCADO

SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCION GENERAL DE PESCA E INDUSTRIAS CONEXAS

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO
FISICOQUIMICO DE LOS ACEITES DE
HIGADO DE PESCADO**

MANUEL CALVO MENDOZA

Químico Biólogo



MEXICO, D. F.

1 9 6 2

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Físico-Química de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas y en el Laboratorio de la Dirección General de Pesca e Industrias Conexas de la S.I.C., bajo la dirección de los Srs. Q.B.P. Alvaro de la Paz Garza y Q.B. Francisco Pérez Peña.

C O N T E N I D O

- I. INTRODUCCION.
- II. MATERIAL Y METODOS.
- III. RESULTADOS OBTENIDOS.
- IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES.
- V. RESUMEN.
- VI. BIBLIOGRAFIA.

I. INTRODUCCION

En los últimos diez años se ha despertado en nuestro país un marcado interés por el aprovechamiento racional de sus recursos pesqueros, ya que la abundancia de variadas especies a lo largo de nuestras costas debe constituir en un tiempo no lejano un importante renglón de la economía nacional.

En primer lugar, la proximidad relativa de los litorales a los centros potenciales de consumo, permitiría proporcionar carne a precios asequibles que contribuirían en parte a solucionar la deficiencia proteínica de la dieta normal de las clases económicamente débiles; y en segundo lugar, los subproductos, transformados en harinas de pescado o concentrados vitamínicos, cada día tienen mayor aplicación en productos farmacéuticos y como ingredientes en dietas balanceadas para la alimentación de animales domésticos.

El aprovechamiento de aceites de hígado de bacalao (*Gadus callarias*) para usos farmacéuticos, data del año 1840 y por mucho tiempo fue la fuente principal para la elaboración de concentrados vitamínicos. En 1929, estudios realizados en el aceite de hígado de lenguado (*Hippoglossos hippoglossos*) mostraron que su concentración de vitamina A es mayor que en el bacalao y sustituye ventajosamente a éste.

Finalmente en 1937, en hígados de diversas especies de tiburones de la costa de California, se encontró que contienen un alto porcentaje de aceite y una alta concentración de vitamina A.

La gran demanda de estos aceites vitamínicos empleados como complemento de la alimentación del hombre, hicieron que las pesquerías de estas especies se desarrollaran a lo largo de la costa hasta constituir una industria cuya inversión asciende a millones de pesos.

Existe una clasificación de los hígados de pescado y elasmobranchios, atendiendo a su rendimiento en aceite y relacionado con la cantidad de vitamina A presente.

Esta clasificación, debida a Butler,⁹ establece tres grupos:

- I. Hígados de alto rendimiento en aceite y alta potencia de vitamina A.
- II. Hígados de bajo rendimiento en aceite y alta potencia de vitamina A.
- III. Hígados de bajo rendimiento en aceite y baja potencia de vitamina A, que no tienen importancia comercial.

Los métodos generalmente empleados para la obtención de los aceites de hígado de pescado, López¹⁵ los resume en tres tratamientos fundamentales, a saber:

- I. a) Extracción con vapor directo y presión.
b) Extracción con vapor indirecto a presión reducida.
- II. a) Extracción por digestión alcalina.
b) Extracción por digestión alcalina y enzimática.
- III. a) Extracción con disolventes.

El primer método con sus variantes, lo recomienda el autor para hígados de alto rendimiento en aceite y el segundo y tercero para hígados de bajo rendimiento en aceite y alto contenido de vitamina A.

Ludorff¹⁶ menciona el tratamiento de fermentación y cocción de los hígados de pescado empleado en algunos países europeos, detallando el procedimiento general de obtención utilizado en Rusia, que está basado en la hidrólisis de los hígados y vísceras de pescado con una base débil, extrayendo el aceite por un procedimiento de congelación.

En el Canadá,²² se patentó un procedimiento basado en el calentamiento de los hígados de pescado finamente molidos, a temperaturas de 45 a 70°C., previamente hidrolizados con álcali, ajustando la masa por extraer a pH de 7.5 a 8.5.

En la actualidad, la obtención de aceites de hígado de pescado se realiza en buena proporción a bordo de buques-fábrica diseñados con objeto de aprovechar el material fresco, evitando así su descomposición; Schmeling²¹ describe en detalle las características y precauciones que deben observarse en este tipo de buques-fábrica para

la obtención de una buena calidad de aceite, utilizando el método de extracción con éter de petróleo.

La obtención de concentrados de vitamina A por esterificación de los aceites de hígado de pescado ha sido estudiada, entre otros, por Higashi, Shimma y Kinumaki, que describen dos métodos y analizan el propuesto por Takahashi.^{11, 12, 13, 14 y 20}

Balasundaram, Cumma, Sundarensen y Varma⁴ dan el resultado de las investigaciones sobre el contenido de aceite y de vitamina A₁ y A₂ de los aceites obtenidos de los hígados de peces capturados en grandes depósitos de agua dulce en los estados de Mysore y Madrás de la India. En estos trabajos, el rendimiento se determinó por Soxhlet empleando como disolvente éter de petróleo. La vitamina A₁ y A₂ fue determinada empleando un espectofotómetro Beckman D.U.

También se efectuaron estudios cromatográficos, que demostraron que casi toda la vitamina A se encuentra en forma de éster, existiendo una pequeña cantidad de vitamina A libre.

Pugsley¹⁸ reporta la potencia de vitaminas A y D, así como el rendimiento en aceite obtenido del hígado, intestino y cuerpo de la sardina (*Sardinops caerulea*) y arenque (*Clupea pallusii*).

Los ácidos grasos presentes en los aceites de hígado de pescado han sido clasificados en cuatro grupos¹⁷ y aunque el contenido de ácidos grasos insaturados de los tres primeros es diferente, desde el punto de vista de las proporciones presentes y del grado de insaturación, los tres primeros contienen un veinte por ciento aproximadamente de ácidos grasos saturados. Los aceites del cuarto grupo se caracterizan por su elevado contenido en ácidos grasos saturados o insaturados.

Se hidrolizaron dos aceites de hígado pertenecientes a este grupo —*Carcharias melanopterus* y *Presticus pidatus*— con potasa en alcohol etílico para obtener el total de ácidos grasos.

Primeramente, éstos se dividieron en tres fracciones de grado variable de insaturación por el método de Li-sal acetona y por el método modificado de Hilditch de Pb-sal alcohol.

Cada una de las tres fracciones se convirtió en los ésteres metílicos y se destiló por fracciones en una columna.

Fueron determinadas las insaturaciones y el peso molecular medio de cada fracción obtenida por destilación y la composición de éster se dedujo del equivalente de saponificación e índice de yodo según el método de Hilditch.

El primer aceite estudiado (*Carcharias melanopterus*), contiene 31.1% de ácidos grasos saturados; mirístico 3.1%, palmítico 18.4%, esteárico 9.5% y araquídico 0.1%. El 68.9% de ácidos grasos insaturados consiste en C₁₆ 10.8%, C₁₈ 19.7%, C₂₀ 15.2%, C₂₂ 17.1%, C₂₄ 5.3% y trazas de C₁₄.

El segundo aceite (*Pristicus pidae*), contiene 31.1% de ácidos grasos saturados; mirístico 1.2%, esteárico 12.7%, y araquídico 0.1%. El 67.1% de ácidos grasos insaturados consiste en C₁₆ 8.2%, C₁₈ 28.5%, C₂₀ 16.4%, C₂₂ 5.2%, C₂₄ 4.6% y trazas de C₁₄.

Los ácidos componentes del aceite de hígado de sardina (*Sardinops caerulea*), reportados por Brookesby y Harding⁵ son los siguientes: el 22.66% de ácidos grasos saturados, compuestos por mirístico 5.09%, esteárico 3.19% y palmítico 14.38%.

El 76.33% de ácidos grasos insaturados consistentes en C₁₄ 11.74%, C₁₆ 17.6%, C₂₀ 17.88%, C₂₂ 13.80% y C₂₄ 15.24%.

Las constantes fisicoquímicas son: índice de yodo (Wijs) 183.9, índice de saponificación 198.8, índice de refracción a 25°C., 1.4774, materia insaponificable 6.15%.

Guttman¹⁰ reporta que los extractos hidrolizados de hígado de pescado demuestran que su contenido en vitaminas y minerales es comparable con el de los extractos hidrolizados preparados con hígados de mamíferos.

Sakait, Ishii y Arai¹⁹ afirman que los aceites de hígado de pescado poseen un buen valor calorífico, pero que en su preparación deben tomarse precauciones para evitar la autooxidación y recomiendan el uso de antioxidantes inocuos para estabilizar estos aceites cuando se destinan a usos alimenticios.

Con respecto a la asimilación por el organismo humano de la vitamina A natural, Horace⁹ publica en los Estados Unidos un estudio, en el que en setenta y ocho pacientes de tuberculosis pulmonar se ha demostrado que desde el punto de la reacción clínica, el aceite concentrado de hígado de bacalao, que contiene vitamina A natural, da mejores resultados que la vitamina sintética para el tratamiento de esta enfermedad.

Actualmente, debido a la baja en precio que han sufrido estos aceites, diferentes centros de investigación trabajan para encontrarles una aplicación más amplia.¹

Durante los primeros años de la tercera década,⁷ el aceite de hígado de pescado fue uno de los empleados en la flotación de minerales, procedimiento por el cual se consigue la separación del mineral pobre mediante el uso de colectores en el que se forma una espuma que hace flotar en la superficie las partículas más ligeras de sílice y permite que sedimenten las más pesadas de mineral. Los ácidos grasos y sus derivados son más eficaces que los propios aceites en este empleo.

En los Estados Unidos²⁴ se ensayan aceites de hígado de pescado en fórmulas diversas, como fungicidas para árboles de frutos cítricos. En experimentos de laboratorio, fue inesperada la eficacia de estos materiales en la lucha contra un nemátodo que infesta dichos árboles frutales.

Basándose en las diversas reacciones conocidas que se pueden aplicar a los aceites de pescado,²³ el Laboratorio de Tecnología Pesquera de Seattle, Washington, realiza investigaciones para seleccionar algunas de ellas y estudiar las posibilidades de los productos obtenidos.

Se han patentado últimamente cinco grasas lubricantes,²³ que contienen jabones de litio, dos de ellas son para el empleo de sales de litio de ácidos grasos de aceites de pescado modificadas por hidrogenación para saturar por completo los dobles enlaces.

Existen trabajos,⁸ en los que se estudian las posibilidades de emplear aceites de pescado en la elaboración de resinas sintéticas.

En las pesquerías de Tampico, Tamps., y Escuinapa, Sin., se colectan abundantemente las especies conocidas con los nombres de lisa (*Mugil cephalus*), jurel (*Caranx hippos*) y esmedregal (*Seriola dorsalis*) y de estos puertos son transportadas a la ciudad de México para su consumo. Generalmente, las especies antes mencionadas son traídas tal como fueron capturadas, teniendo solamente valor comercial la carne y considerándose desperdicios las vísceras del animal; estos desechos de pescado transformados en aceites, concentrados vitamínicos o harinas, cada día tienen mayor aplicación en dietas balanceadas para la alimentación de animales domésticos.

Los aceites de hígado de pescado en nuestro medio, han sido poco estudiados. Por su importancia y debido a las crecientes necesidades de aceites aplicables a usos industriales o alimenticios, es ne-

cesaria la utilización de estos recursos que en la actualidad se desperdician.

Este trabajo tiene por objeto efectuar un estudio fisicoquímico de los aceites obtenidos de los hígados de las especies de lisa (*Mugil cephalus*), jurel (*Caranx hippos*), y esmedregal (*Seriola dorsalis*), con la finalidad de señalar a estos aceites como una posible fuente de materia prima que debe ser aprovechada.

II. MATERIAL Y METODOS

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron hígados frescos de especies procedentes de Tampico, Tamps., y de Escuinapa, Sin.

Las especies del Golfo de México son conocidas con los nombres vulgares de Lisa y Jurel, que al ser clasificadas empleando la clasificación de Breder,³ correspondieron a las siguientes especies:

Lisa (*Mugil cephalus*).

Jurel (*Caranx hippos*).

La del Pacífico se le conoce con el nombre vulgar de esmedregal o dorado de Castilla, es una seriola cuyo nombre científico es:

Esmedregal (*Seriola dorsalis*).

Los hígados frescos se molieron en una picadora de carne, determinándose humedad por duplicado y secándose con sulfato de sodio anhidro al 20% en peso.

Se procedió a la extracción del aceite de los hígados de cada especie por separado, el método empleado para este fin fue usando éter de petróleo de Peb. 30-60°C., como disolvente y empleando un aparato de Soxhlet modificado.

Una vez agotada la muestra de hígado de cada especie, se recuperó el disolvente por destilación, se calentó el aceite a 40°C., adaptando un tren de vacío para eliminar humedad y huellas de disolvente. Los aceites se conservaron en refrigeración a 2°C.

Previamente se había determinado el rendimiento en aceite de los hígados de las especies trabajadas empleando un Soxhlet común y el rendimiento está referido a base seca.

*Índice de refracción.*² Se determinó usando un refractómetro de Abb, la temperatura a la cual fueron tomadas las lecturas fue de 25°C.

Viscosidad.^{2, 25} Para esta determinación se empleó el viscosímetro

de Ostwald, en el cual se mide el tiempo que tarda en pasar al través de un tubo capilar un determinado volumen de líquido.

El viscosímetro de Ostwald lleno de aceite en el ensanchamiento inferior, se coloca dentro de un baño de agua que se calienta a la temperatura escogida, cuando ésta se ha alcanzado y permanece constante quince minutos, se absorbe el líquido hasta que llene el depósito superior, quedando por encima de la marca graduada y se deja fluir, contando el tiempo que tarda en pasar del enrase superior al inferior.

La operación se repite con agua destilada a la misma temperatura.

La viscosidad se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$VP = \frac{dp \times Tp}{da \times ta} Va$$

En donde:

VP = Viscosidad del problema.

dp = Densidad del problema.

da = Densidad del agua a la temperatura que se efectuó la prueba.

ta = Tiempo de flujo del agua.

Va = Viscosidad del agua a la temperatura de la prueba.

Tp = Tiempo de flujo del problema.

Determinación del peso específico relativo.^{25, 26}

Por peso específico relativo se entiende el peso de un mililitro de aceite a una temperatura determinada, con relación al peso de un mililitro de agua destilada a la misma temperatura.

Para los aceites y de acuerdo con la determinación del Consejo Internacional de Londres de 1935, se aceptó la temperatura de 25°C.

Para las determinaciones exactas del peso específico en los aceites, se utiliza el picnómetro.

El peso específico se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$X = \frac{p'' - p}{p' - p}$$

En donde:

P = Peso del picnómetro vacío.

P' = Peso del picnómetro lleno de agua a 25°C.

P'' = Peso del picnómetro lleno de aceite a 25°C.

Solamente que se disponga de un picnómetro cuyo coeficiente de dilatación sea muy pequeño, deberá hacerse una corrección por temperatura aplicando la siguiente fórmula:

$$PE = \frac{F}{W - (1 - 0.000025 \times 25)}$$

En la que: PE = Peso específico corregido del aceite.

F = Peso del aceite a 60°C.

W = Peso del agua a 25°C.

0.000025 = Coeficiente de dilatación del vidrio ordinario.

Para llevar a cabo la determinación, debe tenerse cuidado en la limpieza del picnómetro el que debe estar perfectamente limpio y seco.

Determinación de acidez o ácidos libres.^{25, 27}

Se conoce con el nombre de índice de acidez o neutralización, el número de miligramos de álcali necesarios para neutralizar los ácidos minerales u orgánicos libres, contenidos en un gramo de aceite.

A partir del tanto por ciento de este valor, se pueden calcular los ácidos libres, cuando se conoce la clase de los que producen la acidez en la grasa.

Cálculos. En los aceites, la acidez se da en por ciento de ácido oleico, aplicando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de acidez} = \frac{100 \times 0.0282}{P}$$

En donde:

Acidez = ml. de solución de hidróxido de sodio 0.1N gastados.

0.0282 = Equivalente en ácido oleico de un ml. de hidróxido de sodio 0.1N.

P = Peso de la muestra.

Nota: Las normas internacionales para el análisis de los aceites,

establecen que en lugar de expresar los resultados en por ciento de un ácido graso determinado, se haga en mililitros de solución de hidróxido de sodio 0.1N por cien gramos de aceite.

Por lo que la acidez en mililitros de solución 0.1N de hidróxido de sodio por cien gramos de aceite está dada en la siguiente fórmula:

$$A = \frac{100 \times n}{P}$$

En la que:

A = Acidez en ml. por cien gramos de aceite.

n = ml. de solución 0.1N de hidróxido de sodio empleados.

P = Peso de la muestra.

Índice de saponificación (método de Koettstorfer).^{2, 26}

El índice de saponificación se define como el número de mililitros de potasa cáustica necesarios para saponificar un gramo de grasa o aceite.

No es esta constante de gran interés para la caracterización de las grasas o aceites, ya que su valor en las especies afines es bastante próximo.

El índice de saponificación se obtiene restando la cantidad de ácido clorhídrico empleado para neutralizar el blanco, de la cantidad gastada en el problema, multiplicando esta diferencia por el valor de equivalencia de la solución y haciendo la relación a cien gramos de grasa o aceite.

$$Is = \frac{28.05 \times (T - A)}{P}$$

En la que:

Is = Índice de saponificación.

T = ml. de solución 0.5 N de ácido clorhídrico, necesarios para neutralizar el testigo.

A = ml. de ácido clorhídrico para neutralizar el problema.

P = Peso de la muestra.

Índice de éster.²

El índice de éster se obtiene por cálculo, restando el valor del índice de acidez obtenido, al índice de saponificación.

Cálculo:

$$IE = Is - Iac$$

En donde: IE = Índice de éster.

Is = Índice de saponificación.

Iac = Índice de acidez.

Índice de yodo (método de Hanus).^{25, 26 y 27}

Por índice de yodo se entiende la cantidad de gramos de yodo que puede absorber un gramo de grasa o aceite. Es una medida del grado de saturación.

Los resultados se encuentran influenciados por el porcentaje de cada ácido graso y el peso molecular medio de la grasa.

Cálculos:

$$Iy = \frac{100 \times (T - M) \times 0.012692}{P}$$

Siendo:

Iy = Índice de yodo.

T = ml. de solución de tiosulfato de sodio gastados en el problema.

0.012692 = Diez mil equivalente del yodo.

P = Peso de la muestra.

Nota: Debe tenerse muy en cuenta, para que los resultados sean lo más exactos posibles, que siempre debe haber un exceso de reactivo de Hanus no menor del 60%.

Determinación de ácidos grasos volátiles solubles en agua, método de Reichert Meissl.²⁵

Se entiende por índice de Reichert Meissl, la cantidad de mililitros de álcali decimonormal exactos, que son necesarios para neutralizar los ácidos grasos que son arrastrables por el vapor de agua, en cinco gramos de aceite.

La determinación debe efectuarse en el aparato de Polenske.

Cálculos. Al número de ml. obtenidos en la titulación de la muestra, se restan los usados para el testigo y se multiplica el resultado por el factor 1.1.

Determinación de los ácidos grasos volátiles insolubles en agua. Método de Polenske.²⁷

El índice de Polenske es el número de mililitros de álcali 0.1N requeridos para neutralizar los ácidos grasos volátiles sólidos contenidos en cinco gramos de grasa o aceite.

Tanto el aparato como el filtro que se usaron en la determinación anterior y previamente lavados, se lavan con alcohol de 96° redistilado recientemente y neutro a la fenolftaleína, usando tres porciones de 15 ml. para el lavado; este líquido alcohólico disuelve los ácidos grasos no solubles en agua y que se han quedado adheridos en todas las partes del aparato. Se recoge en un matraz, se añade el indicador de fenolftaleína y se titula con solución de hidróxido de sodio 0.1N.

Restando de la cantidad obtenida el valor del testigo, se obtiene el índice de Polenske.

Determinación del residuo insaponificable.²

Con el nombre de residuo insaponificable de una grasa o aceite se comprende aquellas sustancias naturales, no arrastrables por el vapor de agua y que no se saponifican, como son los hidrocarburos, alcoholes, estearinas, lipocromos, vitaminas, etc.

Técnica: Se saponifican a reflujo cinco gramos de muestra durante una hora y se trasladan a la probeta de extracción, lavando el matraz donde se efectuó la saponificación, con alcohol etílico redisti-

lado, se extrae el residuo insaponificable con éter de petróleo, se destila éste, se seca a la estufa a 100-110°C., hasta peso constante.

Se efectúa una prueba testigo con el éter de petróleo usado.

Índice de acetilo e índice de hidroxilo.^{2, 26 y 27}

Se llama índice de acetilo al número de miligramos de potasa cáustica que son necesarios para neutralizar el ácido acético que se obtiene al saponificar un gramo de grasa o aceite acetilado.

Cálculo. Los índices de acetilo e hidroxilo se calculan aplicando la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned}\text{Índice de acetilo: } I \text{ Ac.} &= \frac{S_1 - S_2}{1 - 0.00075 \times S_2} \\ \text{Índice de hidroxilo: } I \text{ H} &= \frac{S_1 - S_2}{1 - 0.00075 \times S_1}\end{aligned}$$

En donde:

$I \text{ Ac.}$ = Índice de acetilo.

$I \text{ H}$ = Índice de hidroxilo.

S_1 = Índice de saponificación del aceite no acetilado.

S_2 = Índice de saponificación del aceite acetilado.

Índice de peróxidos.^{26 y 27}

Es el número de miliequivalentes de peróxidos por kilogramo de grasa o aceite.

Cálculos:

$$CP = \frac{\text{ml.} \times N \times 1\,000}{P}$$

En donde:

CP = Cantidad de peróxidos expresados en meq/Kg. de aceite.

ml. = ml. de tiosulfato de sodio 0.01N gastados en el problema.

N = Normalidad del tiosulfato empleado.

P = Peso de la muestra.

Índice de tiocianógeno.^{2, 26 y 27}

Conjuntamente con el índice de yodo, el índice de tiocianógeno permite el cálculo del ácido linolénico, linoleico, oleico y de los ácidos grasos saturados.

Expresa este índice el tanto por ciento de yodo que corresponde al radical SCN, que se une a un gramo de grasa o aceite.

El método empleado para esta determinación, fue el volumétrico de Kaufman, modificado por Martín y Slim. Esta modificación ha sido adaptada por el comité dedicado al análisis de grasas y los aceites comerciales de la Sociedad de Química Americana.

La manera de efectuar la determinación es análoga a la empleada para el índice de yodo.

Cálculos:

$$TV = \frac{0.01269 \times (B - U) \times 100}{G}$$

En donde:

TV = Índice de tiocianógeno.

B = ml. de solución de tiosulfato de sodio 0.1N empleados en la prueba en blanco.

U = ml. de solución de tiosulfato de sodio 0.1N. gastados en el problema.

0.01269 = Diezmilequivalente del yodo.

G = Peso de la muestra.

*Índice de hexabromuros, octabromuros y decabromuros.*²⁷

A este índice se le da el nombre de índice de polibromuros.

Es el peso de polibromuros obtenidos bajo las condiciones de la prueba de 100 g. de material seco.

Cálculos. $\text{Peso de polibromuros problema} - \text{peso de polibromuros testigo} \times 100 = \% \text{ de polibromuros.}$

Determinación de ácidos grasos saturados (método de Twitchell).²

Se pesa una cantidad de ácidos grasos y se disuelven en 50 ml. de alcohol etílico. Sobre esta disolución caliente se añade otra, también caliente, de 1.5 g. de acetato de plomo en 50 ml. de alcohol etílico y se hierve un momento.

Se deja enfriar lentamente, se rodea de hielo y se deja dos horas en estas condiciones.

Al cabo de este tiempo se filtra y se lava el precipitado con alcohol enfriado a 0°C., hasta que los líquidos del lavado no se enturbien al diluirlos con agua.

Se pasan los jabones de plomo al vaso de precipitación y se disuelven calentando en 50 ml. de alcohol etílico con 0.5 ml. de ácido acético glacial, se deja enfriar lentamente y se rodea de hielo, dejándolo otras dos horas en estas condiciones, se filtra el precipitado, se lava con alcohol etílico enfriado a 0°C., y se traslada el precipitado, al mismo vaso utilizando 75 ml. de éter etílico, se añaden 20 ml. de ácido nítrico al 25% para descomponer los jabones de plomo y se agita.

Se pasa todo a un embudo de separación lavando el vaso de precipitados con éter, que se incorpora al embudo.

Se agita, se separa la capa etérea y se repite la extracción otras dos veces con 50 ml. de éter cada una.

Las capas etéreas reunidas se lavan con agua hasta reacción neutra y se filtran recogiendo el filtrado en un matraz tarado.

Se destila el éter en corriente de carbónico, se deseca durante una hora a 103°C., se deja enfriar y se pesa.

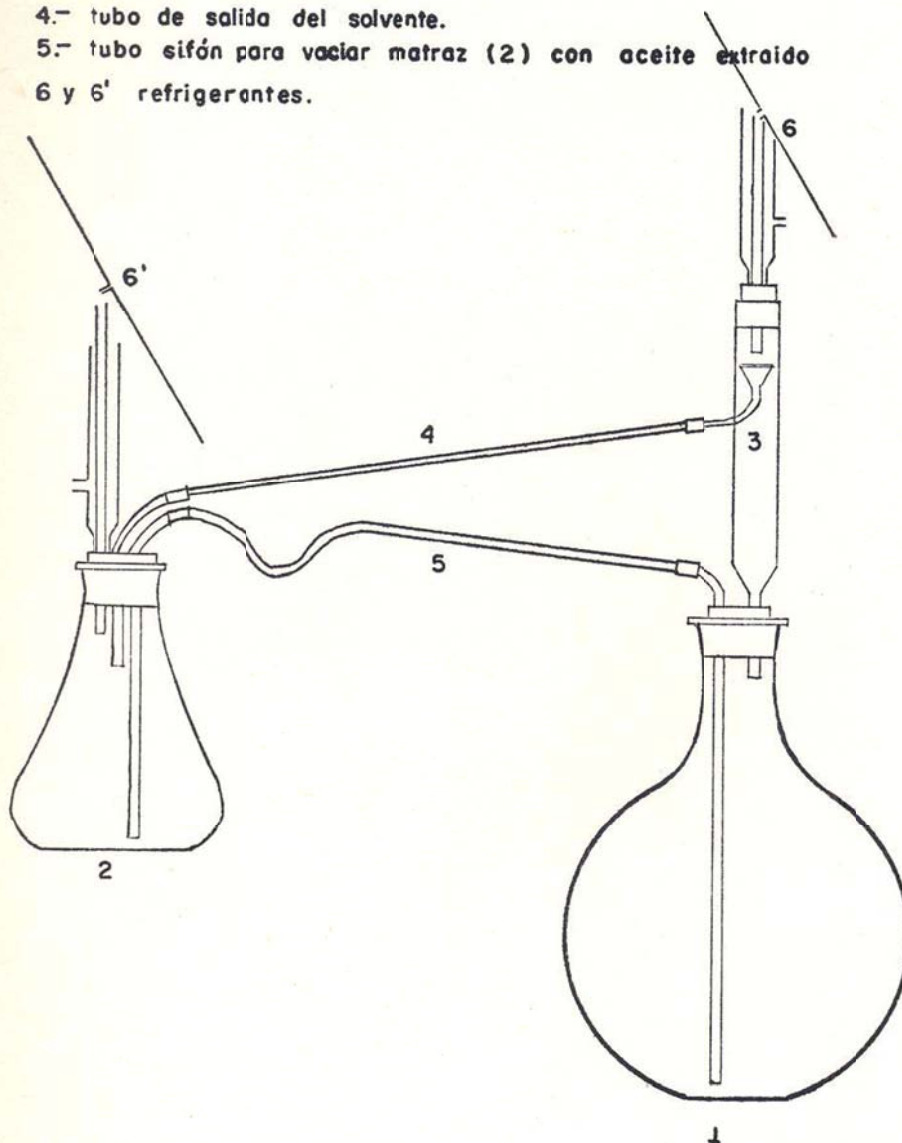
De esta forma se obtienen los ácidos grasos sólidos que se refieren a 100 g. de ácidos grasos totales.

Humedad. Se determinó por pérdida de peso desecando a 100-110°C.

III. RESULTADOS OBTENIDOS

ESQUEMA DEL APARATO

- 1.- matraz balón de 2 lts.
- 2.- matraz eiermeyer de 1 lt.
- 3.- tubo de condensación del solvente.
- 4.- tubo de salida del solvente.
- 5.- tubo sifón para vaciar matraz (2) con aceite extraído
- 6 y 6' refrigerantes.



Resultados promedio de las constantes fisicoquímicas de los aceites de hígado trabajados, empleando los métodos oficiales para aceites:

Nombre vulgar	Lisa	Jurel	Esmedregal
Nombre científico	(<i>Mugil cephalus</i>)	(<i>Caranx hippos</i>)	(<i>Seriola dorsalis</i>)
Lugar de captura	Tampico, Tam.	Tampico, Tam.	Escuinapa, Sin.
Humedad mat. prima	75.23%	73.27%	73.07%
Rendimiento en aceite base seca	42.6%	18.9%	9.9%
Humedad del aceite obtenido	3.7%	2.0%	3.6%

Constantes físicas

Ind. de refracción a 25°C	1.4772	1.4763	1.4768
Peso específico a 20°C.	0.9210	0.9219	0.9324
Viscosidad absoluta a 35°C. en Poises	39.6	27.9	45.7

Constantes químicas

Ind. acidez (Ac. oleico)	2.75	5.10	4.86
Ind. de saponificación (Koettstorfer)	163.4	170.5	159.7
Ind. de éster	160.65	165.27	154.27
Ind. de yodo (Hanus)	114.5	115.2	117.4
Ind. de tiocianógeno	75.0	75.0	75.0
Ind. de Reichert-Meissl	0.4775	0.4155	0.4440

<i>Ind. de Polenske</i>	2.802	4.483	3.637
<i>Ind. de acetilo</i>	8.9	8.8	8.7
<i>Ind. de hidroxilo</i>	8.7	8.8	8.6
<i>Ind. de peróxidos</i>	8.8	7.4	10.2
<i>Ind. de polibromuros</i>	26.1	26.4	28.6
<i>Materia insaponificable</i>	8.7	9.0	8.8
<i>Acidos grasos sólidos</i>	9.7	9.4	10.3

IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos del índice de yodo e índice de tiocianógeno, se puede calcular mediante fórmulas que han sido recomendadas por el Comité de Métodos Standard de Análisis de la Sociedad de Química Americana,²⁷ la composición de los glicéridos que forman los aceites de hígado de lisa (*Mugil cephalus*), jurel (*Caranx hippos*) y esmedregal (*Seriola dorsalis*).

Al aplicar la fórmula, cuando hay ácido linolénico presente, se tiene para aceite de lisa (*Mugil cephalus*):

$$\begin{aligned} TV &= \text{Índice de tiocianógeno} &= 75.0 \\ IV &= \text{Índice de yodo} &= 114.5 \\ S &= \text{Saturados} + \text{insaponificable} &= 18.4 \end{aligned}$$

$$X = 1.6610 \times TV - 0.1332 \times IV + 1.3056 \times S - 130.56 = 148.59 - 145.81 = 2.78$$

$$Y = 1.4137 \times IV - 3.3449 \times TV - 1.6441 \times S + 164.41 = 326.27 - 281.11 = 45.16$$

$$Z = 1.6839 \times TV - 1.2805 \times IV - 0.6615 \times S + 66.15 = 192.44 - 158.78 = 33.66$$

Por lo que las proporciones de los glicéridos en el aceite de lisa serán:

Glicéridos con ácidos grasos poliinsaturados	47.94% en peso
Glicéridos con ácidos grasos monoinsaturados	33.66% " "
Glicéridos con ácidos saturados + insaponificable	18.40% " "
	100.00% en peso

Jurel (*Caranx hippos*).

$$\begin{aligned} TV &= \text{Índice de tiocianógeno} &= 75.0 \\ IV &= \text{Índice de yodo} &= 115.2 \\ S &= \text{Saturados} + \text{insaponificable} &= 18.4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 1.6610 \times TV - 0.1332 \times IV + 1.3056 \times S - 130.56 = \\ &148.59 - 145.90 = 2.69 \\ Y &= 1.4137 \times IV - 3.3449 \times TV - 1.6441 \times S + 164.41 = \\ &327.26 - 281.11 = 46.15 \\ Z &= 1.6839 \times TV - 1.2805 \times IV - 0.6615 \times S + 66.15 = \\ &192.44 - 158.78 = 32.76 \end{aligned}$$

Por lo que la proporción de los glicéridos en el aceite de hígado de jurel será:

Glicéridos con ácidos grasos poliinsaturados	48.84% en peso
Glicéridos con ácidos grasos monoinsaturados	32.76% " "
Glicéridos con ácidos saturados + insaponificable	18.40% " "
	100.00% en peso

Para aceite de esmedregal (*Seriola dorsalis*).

$$\begin{aligned} TV &= \text{Índice de tiocianógeno} &= 75.0 \\ IV &= \text{Índice de yodo} &= 117.4 \\ S &= \text{Saturados} + \text{insaponificable} &= 19.1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 1.6610 \times TV - 0.1332 \times IV + 1.3056 \times S - 130.56 = \\ &149.50 - 146.19 = 3.31 \\ Y &= 1.4137 \times IV - 3.3449 \times TV - 1.6441 \times S + 164.41 = \\ &330.37 - 282.26 = 48.11 \\ Z &= 1.6839 \times TV - 1.2805 \times IV - 0.6615 \times S + 66.15 = \\ &192.44 - 162.96 = 29.48 \end{aligned}$$

Por lo que la proporción de los glicéridos en el aceite de hígado de esmedregal será:

Glicéridos con ácidos grasos poliinsaturados	51.42% en peso
Glicéridos con ácidos grasos monoinsaturados	29.48% " "
Glicéridos con ácidos saturados + insaponificable	19.10% " "
	100.00% en peso

Estos resultados nos demuestran que en los aceites de hígado de pescado estudiados, predominan los glicéridos con ácidos grasos no saturados, encontrándose en mayor proporción los ácidos grasos poliinsaturados y en menor proporción los monoinsaturados.

Se diferencian de los aceites vegetales por su alto valor de insaponificable encontrado, el cual es de 8.7% para lisa, 9% para jurel y 8.7% para esmedregal.

El peso molecular medio de los glicéridos se puede calcular en función del índice de saponificación aplicando la fórmula:²⁸

$$MT = \frac{168\,324}{Is.}$$

En donde:

MT = Peso molecular medio.

Is. = Índice de saponificación.

Para aceite de lisa (*Mugil cephalus*):

$$MT = \frac{168\,324}{163.4} = 1\,030$$

Para aceite de jurel (*Caranx hippos*):

$$MT = \frac{168\,324}{170.5} = 908$$

Para aceite de esmedregal (*Seriola dorsalis*):

$$MT = \frac{168\,324}{159.7} = 1\,054$$

El peso molecular medio de los ácidos grasos de los aceites de hígado estudiados se obtiene al aplicar la fórmula siguiente:²⁶

$$MS = \frac{MT - 38.10}{3}$$

En la que:

MS = Peso molecular medio de los ácidos grasos.

MT = Peso molecular medio de los glicéridos.

Por lo tanto:

Para el aceite de hígado de lisa (*Mugil cephalus*):

$$MS = \frac{1\ 030 - 38.10}{3} = 330.66$$

Para aceite de jurel (*Caranx hippos*):

$$MS = \frac{908 - 38.10}{3} = 289.99$$

Para aceite de hígado de esmedregal (*Seriola dorsalis*):

$$MS = \frac{1\ 054 - 38.10}{3} = 305.33$$

Estos resultados tienen gran semejanza con los pesos moleculares de los ácidos grasos tales como el clupanodiónico, oleico, linólico, linolénico y esteárico.

Se puede decir que los aceites de hígado de las especies trabajadas, pueden utilizarse con fines alimenticios e industriales, no obstante su sabor característico, que puede ser eliminado por refinación.

El índice de acetilo e hidroxilo obtenido en los aceites estudiados es similar al de la mayoría de los aceites comestibles.

Con relación al índice de peróxidos, relacionado con la viscosidad obtenida, se puede decir que ésta aumenta conforme el valor de peróxido es más alto.

V. RESUMEN

1. Se ha efectuado una contribución al estudio fisicoquímico de los aceites obtenidos, por extracción con éter de petróleo, de los hígados de las especies de pescado conocidas con los nombres de lisa (*Mugil cephalus*), jurel (*Caranx hippos*) y esmedregal (*Serila dorsalis*); obteniéndose un rendimiento en aceite del 42.6%, 18.9% y 9.9%, respectivamente.

Se determinaron en ellos las constantes fisicoquímicas siguientes:

1. Índice de refracción.
2. Peso específico.
3. Viscosidad absoluta.
4. Índice de acidez.
5. Índice de saponificación.
6. Índice de éster.
7. Índice de yodo.
8. Índice de tiocianógeno.
9. Índice de Reichert-Meissl.
10. Índice de Polenske.
11. Índice de acetilo.
12. Índice de hidroxilo.
13. Índice de polibromuros.
14. Índice de peróxidos.
15. Materia insaponificable.
16. Ácidos grasos saturados.
17. Humedad.

2. A partir de los valores encontrados en los índices de yodo y tiocianógeno, se establece la composición probable de los glicéridos de estos aceites de hígado de pescado.

3. Se calculan el peso molecular medio de los glicéridos y de los ácidos grasos de estos aceites.

VI. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Anónimo. Commercial Fisheries Review. V-20N-1; p. 7 (1958).
- ² Aenallen Otero, E. *Análisis de grasas, ceras y sus mezclas comerciales*. Ed. Dossat. Madrid, España; pp. 22-78 (1946).
- ³ Breder, M., Jr. *Field Book of Marine Fishs of Atlantic Coast from Labrador to Texas*. G. P. Putnoms, N. Y. y Londres. pp. 653 (1948).
- ⁴ Balasundaram, S.; Cuma, H. R.; Sundarensen, P. R. y Varma, T. N. R. *Vitamin A₂ in Indian Fresh water Fish Liver Oil*. Bioche. J. 64, 150-160 (1956).
- ⁵ Brokesby, H. N., y Harding, K. F. Pacific Fisheries Experimental Station. N-VIII, pp. 59-63 (1938).
- ⁶ Butler, Charles. *The Fish Liver Oil Industry*. Fish and Wildlife Service United States Departament of the Interior, N-233, pp. 18-27 (1955).
- ⁷ Cokies, R. B. *Utilization of Fish Oil Derivctives in Flotation*. Commercial Fisheries Review, 20, 17-21 (1958).
- ⁸ Chipauff, J. R. A. *Study of odor problem in Fish Oil*. Annual Report of the Hormel Institute. Austin, E. U. A. pp. 61-67 (1955).
- ⁹ Getz, Horace. A. *Physiological and Clinical Study of Failores in Vit. A. Metabolism in Tuberculous Patients*. Am. Rev. Tuberc. & Pulm. Diseseases. 20, 1, p. 2 (1958).
- ¹⁰ Guttman, A. *Extracts and Hydrolysates from Fish Liver and Mammalian Liver*. Journal of Fisheries Research Bord of Canada; 12, pp. 137-45 (1955).
- ¹¹ Higashi, H.; Yamakawa, T., y Kinumaki, T. *Application of Urea Complex in the Concentration of Vit. A*. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries. 20, pp. 557-67 (1954).
- ¹² Higashi, H., Simma, Y., y Kinumaki, T. *Studies and the Economical Manufacture of Vit. A. Concentrate from Fish Liver Oil*. Bulletin of the Japanese Society Scientific Fisheries. 20, pp. 228-30 (1954).
- ¹³ Kinumaki, T. *Studies on the Economical Manufacture of Vit. A. Concentrates from Fish Liver Oil, Aceitilation and Palmitytation with Acidichloride*. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries, 20, pp. 1027-37 (1955).
- ¹⁴ Kinumaki, T. *Studies and the Economical Manufacture of Vit. A. Concentrates for Saponification*. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries, 20, pp. 337-44 (1954).
- ¹⁵ López, M. A. *Enlatado, curado y otros métodos de preservación del pescado y elaboración de subproductos*. F.A.O., Santiago de Chile, pp. 163-72 (1953).

- ¹⁶ Ludorf, W. Uberden. Aceite de hígado de bacalao y métodos de extracción. Extractos de la Pesca Mundial. F.A.O., 60, pp. 8-15 (1953).
- ¹⁷ Pathak, S. y Pancsuwal, P. N. Components fatty acids of Marine Fish Liver Oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 31, pp. 332-34 (1954).
- ¹⁸ Pugsley, L. I. Vit. A. and D. Potencies of Oil from Body, Liver and Intestines of Pichard, Herring, Salmon and Tullibee. Fisheries Res. Bord. of Canada., 5, pp. 428-35 (1942).
- ¹⁹ Sakait, Ishiis, Y., Ararai. Studies on the Nutritive Value of Marine Animal Oil. Bulletin of the Takai Regional Fisheries Research Laboratory, 12, p. 73 (1955).
- ²⁰ Simma, Y., and Kinumaki, T. Concentration of Vit. A. by Saponification Re-examination of Takashis Method. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries, 20, p. 551 (1954).
- ²¹ Schmeling, G. Modern Tragwingug aut. Un seriam Fisheries labreeugan schif-fbaut ecnik, 5, pp. 103-13 (1954).
- ²² Stat, T. Reatmeen of Liver Food Manufacture for Houseged, 28, 11, p. 461 (1954).
- ²³ Summerwell, W. N. Progress in Fish-Oil Research Laboratory. Commercial Fisheries Review, 12, pp. 14-16 (1955).
- ²⁴ Skoloff, B. Fish Cil for Spray for Citrus Tree. Commercial Fisheries Review, 18, pp. 9-10 (1956).
- ²⁵ Secretaría de Economía Nacional, Dirección General de Normas (Norma oficial para aceites de ajonjolí). Sec. II, Prod. Quím. y Alimenticios, pp. 6-19. México, D. F. (1953).
- ²⁶ Secretaría de Economía Nacional, Dirección General de Normas (Norma oficial para aceite de maíz). Sec. II, Prod. Quím. y Alimenticios, pp. 5-11. México, D. F. (1953).
- ²⁷ Winton, A. L., y Winton, K. B. Análisis de alimentos. Ed. Continental. México, D. F., pp. 600-625 (1957).
- ²⁸ Rosete, R. J. Estudio químico del aceite de semilla de *Pachyrrhizus Erusus Urba*. Tesis Profesional, E.N.C.B. (I.P.N.). México, D. F., pp. 16, 19 y 28 (1959).

- ¹⁶ Ludorf, W. Uberden. *Aceite de hígado de bacalao y métodos de extracción*. Extractos de la Pesca Mundial. F.A.O., 60, pp. 8-15 (1953).
- ¹⁷ Pathak, S. y Panduwal, P. N. *Components fatty acids of Marine Fish Liver Oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 31, pp. 332-34 (1954).
- ¹⁸ Pugsley, L. I. *Vit. A. and D. Potencies of Oil from Body, Liver and Intestines of Pichard, Herring, Salmon and Tullibee*. Fisheries Res. Bord. of Canada., 5, pp. 428-35 (1942).
- ¹⁹ Sakcit, Ishiis, Y., Ararai. *Studies on the Nutritive Value of Marine Animal Oil*. Bulletin of the Takai Regional Fisheries Research Laboratory, 12, p. 73 (1955).
- ²⁰ Simma, Y., and Kinumaki, T. *Concentration of Vit. A. by Saponification Re-examination of Takashis Method*. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries, 20, p. 551 (1954).
- ²¹ Schmeling, G. *Modern Tragwingug aut. Un seriam Fisheries labreeugan schif-fbaut ecnik*, 5, pp. 103-13 (1954).
- ²² Stat, T. *Reatmeen of Liver Food Manufacture for Houseged*, 28, 11, p. 461 (1954).
- ²³ Summerwell, W. N. *Progress in Fish-Oil Research Laboratory*. Commercial Fisheries Review, 12, pp. 14-16 (1955).
- ²⁴ Skoloff, B. *Fish Oil for Spray for Citrus Tree*. Commercial Fisheries Review, 18, pp. 9-10 (1956).
- ²⁵ Secretaría de Economía Nacional, Dirección General de Normas (Norma oficial para aceites de ajonjolí). Sec. II, Prod. Quím. y Alimenticios, pp. 6-19. México, D. F. (1953).
- ²⁶ Secretaría de Economía Nacional, Dirección General de Normas (Norma oficial para aceite de maíz). Sec. II, Prod. Quím. y Alimenticios, pp. 5-11. México, D. F. (1953).
- ²⁷ Winton, A. L., y Winton, K. B. *Análisis de alimentos*. Ed. Continental. México, D. F., pp. 600-625 (1957).
- ²⁸ Rosete, R. J. *Estudio químico del aceite de semilla de Pachyrrhizus Erusus Urba*. Tesis Profesional, E.N.C.B. (I.P.N.). México, D. F., pp. 16, 19 y 28 (1959).

IMPRESO EN LOS TALLERES GRÁFICOS DE LA NACIÓN.—MÉXICO