

## **Parte II**

### **Parámetros químicos para el control de la calidad de merluza negra irradiada y almacenada a $-18^{\circ}\text{C}$ .**

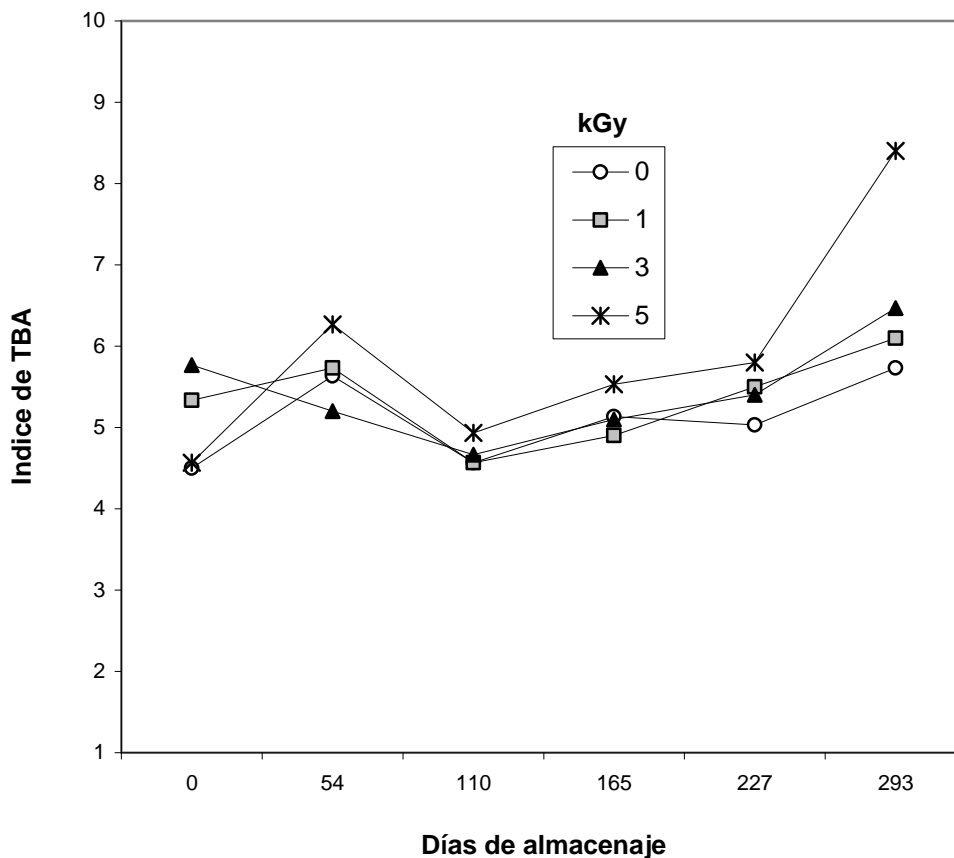
#### **II.1. Objetivo**

Conocer el efecto de la radiación gamma sobre la aptitud para el consumo de la porción H&G de merluza negra en términos de la rancidez oxidativa, las bases nitrogenadas totales y la acidez durante el almacenaje congelada a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Para tal fin, se emplearon los tercios anterior y medio de dicha porción, siendo tratados con 0, 1, 3 y 5 kGy, determinándose el índice de TBA, el NBVT y el pH hasta los 293 días de almacenaje congelado.

#### **II.2. Resultados y Discusión**

##### **II.2.1. Índice de TBA**

La Figura 23 muestra el efecto de las distintas dosis de radiación gamma sobre el índice de TBA en merluza negra mantenida a  $-18^{\circ}\text{C}$  durante el almacenaje prolongado. Un valor promedio de MA de  $5\ \mu\text{moles/kg}$  fue determinado en el músculo al comienzo del almacenaje.



**Figura 23:** Efecto de la radiación gamma sobre el índice de TBA en la porción H&G de merluza negra durante el almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

El análisis de varianza (Tabla 5) demostró que la interacción entre los días y los niveles de dosis aplicadas no fue significativa ( $p > 0,01$ ). Pero, a través del tiempo dicho índice presentó diferencias altamente significativas ( $p < 0,01$ ). Esto se explica por cuanto a los 54 días el índice presentó un valor promedio de  $5,7 \mu\text{moles/kg}$  para luego disminuir a  $4,6$  a los 110 días. Luego, el índice mostró leves aumentos hasta los 227 días. Presentando un valor promedio de  $6,7 \mu\text{moles/kg}$  al final del período de almacenaje.

**Tabla 5:** Análisis de varianza del índice de TBA en la porción H&G de merluza negra irradiada y almacenada a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

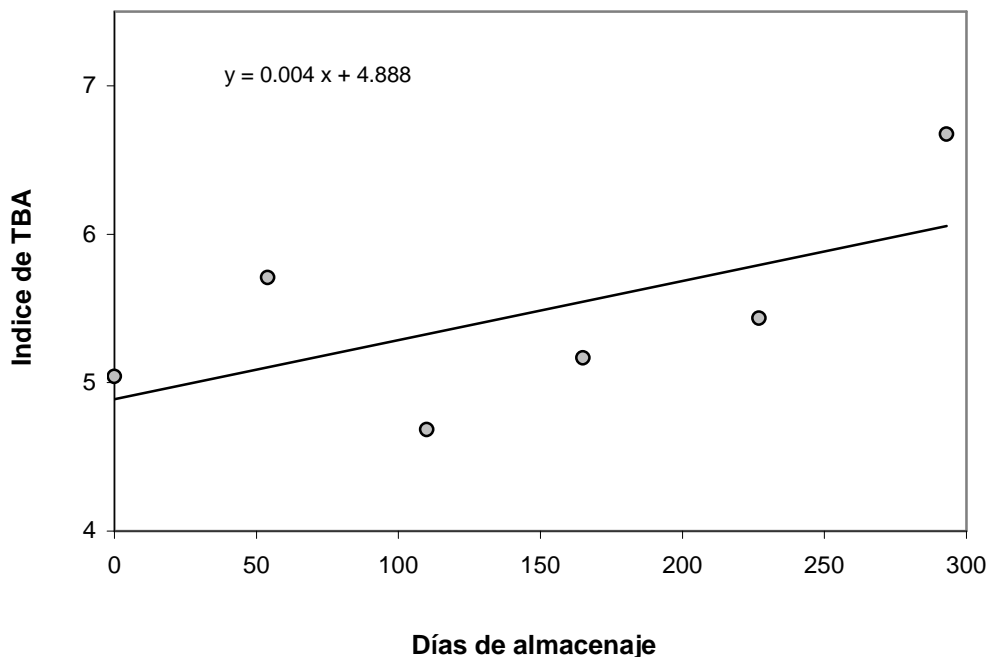
FV	SC	Gl	CM	F	p
Días	28,8290	5	5,7658	5,98	0,0053
Error 1	11,5633	12	0,9636	-	-
Dosis	6,2904	3	2,0968	3,62	0,0220
Interacción	13,3404	15	0,8894	1,54	0,1437
Error 2	20,8367	36	0,5788		
Total	80,8599	71			

- No se detectó interacción días por dosis ( $p > 0,10$ ).
- Se hallaron diferencias entre las dosis de radiación ( $p < 0,05$ ).
- Se hallaron diferencias entre los días de almacenaje ( $p < 0,01$ ).

El análisis del comportamiento del índice de TBA entre los días se muestra en la Figura 24 y Tabla 6. Se observó que el comportamiento de dicho índice no presenta un buen ajuste lineal. Por lo tanto la pendiente de la recta debe ser vista como una tendencia promedio en el período.

**Tabla 6:** Comparación entre días de almacenaje (promedio de todas las dosis)

FV	SC	Gl	CM	F	p
Reg lineal	11,3146	1	11,3146	6,23	0,0239
Desviac	17,5144	4	4,3786	4,54	0,0182
Error 1	11,5633	12	0,9636		



- Se detectaron desviaciones significativas al modelo lineal ( $p < 0,05$ ).
- La pendiente es estadísticamente distinta de “cero” ( $p < 0,05$ ).
- Como conclusión la pendiente de la recta se debe considerar como una tendencia promedio en el período.

**Figura 24:** Comportamiento del índice de TBA en función de los días de almacenaje (promedio de todas las dosis)

El análisis del efecto de las dosis de radiación sobre el índice de TBA puede verse en la Figura 25 y Tabla 7. Se encontró que existen diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en el índice de TBA debido a las dosis. Esto se explica por el hecho que las muestras tratadas con 5 kGy presentaron un valor de 8,5  $\mu\text{moles/kg}$  a los 293 días de almacenaje.

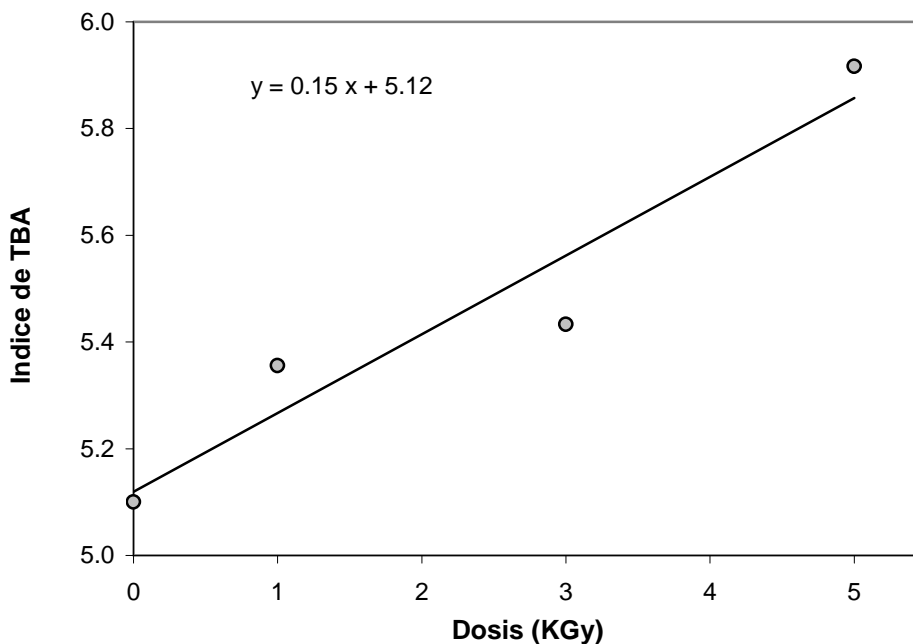
**Tabla 7:** Comparación entre dosis (promedio en todo el período)

FV	SC	GL	CM	F	P
Reg lineal	5,7803	1	5,7803	9,99	0,0032
Desviac	0,5101	2	0,2550	0,44	0,6471
Error 2	20,8367	36	0,5788		

Resultados de la comparación de a pares

Dosis (kGy)	0	1	3	5
DSM 5%	a	a	ab	b

- Solamente la dosis de 5 kGy difiere del control.



- No se detectaron desviaciones significativas al modelo lineal ( $p > 0,60$ ).
- La pendiente es estadísticamente distinta de "cero" ( $p < 0,01$ ).
- Como conclusión, se obtuvo un buen ajuste lineal

**Figura 25:** Comportamiento del índice de TBA en función de las dosis de radiación (promedio de todo el período).

La disminución observada en el índice de TBA en el corto plazo de almacenaje congelado (110 días), en todos los tratamientos (Figura 23), puede ser explicada por la interacción de los compuestos de oxidación lipídica, principalmente aldehídos, con grupos funcionales proteicos (Aubourg, 1999). El leve aumento promedio observado en el índice de TBA luego de 110 días sería debido a una lenta acumulación de productos secundarios de oxidación lipídica.

El comportamiento del índice de TBA en el pescado control, durante el almacenaje congelado aquí presentado, muestra ligeras diferencias con lo observado para esta especie en la experiencia motivo de la Parte I (Figura 19). Dichas diferencias podrían estar relacionadas, entre otras, con variaciones en la composición de los ácidos grasos insaturados debido a los diferentes años de captura.

La aplicación de dosis de 1 y 3 kGy no modificaron el comportamiento del índice de TBA durante el almacenaje congelado. De acuerdo a Ke y col. (1984) las muestras tratadas con estas dosis no mostraron signos de rancidez. De manera que las mismas no tuvieron influencia en la formación de productos secundarios de oxidación lipídica. Cabe

destacar que la ausencia de rancidez en términos del índice de TBA no significa la ausencia total de productos de oxidación ya que en el estado congelado las velocidades de las reacciones se encuentran disminuídas (Sikorski, 1994).

Contrariamente, el efecto de la dosis de 5 kGy llevó a pensar en la ocurrencia de una mayor acumulación de productos secundarios de oxidación lipídica que se puso en evidencia a partir de los 227 días. De acuerdo a Ke y col. (1984) a este tiempo el producto se puede calificar como moderadamente rancio aunque aceptable. Luego y sobre la base de los principios de química de las radiaciones, la dosis de 5 kGy habría provocado una mayor producción de radicales libres que las menores dosis en el músculo, induciendo una mayor formación de productos secundarios de oxidación vía hidroperóxidos (Diehl,1990). Tampoco se puede excluir la posibilidad de que la radiación ionizante en medio aerobio haya producido daños oxidativos en aminoácidos y péptidos del pescado produciendo peróxidos orgánicos y sustancias que reaccionan con el ácido tiobarbitúrico (Giroux y Lacroix, 1998).

Los resultados presentados sugieren que bajas dosis de radiación gamma de 1 y 3 kGy, en conjunción con el almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$  no afectan la conservación de la porción H&G de merluza negra en términos del índice de TBA.

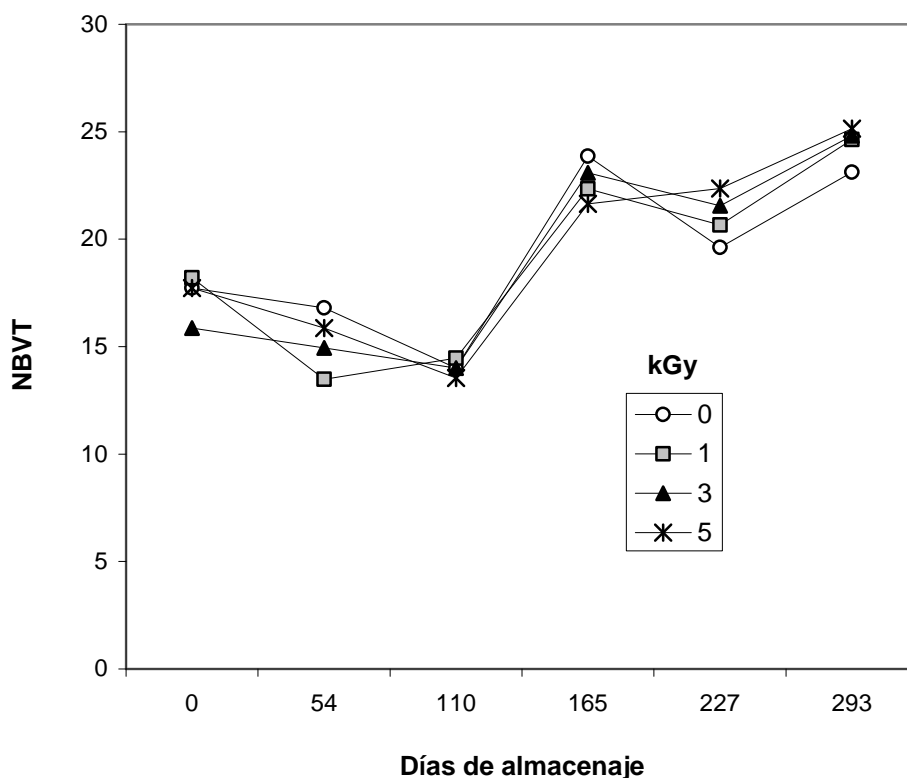
### **II.2.2. NBVT**

El valor de NBVT de merluza negra al momento de su captura en la Zona FAO N° 41 ha sido determinado por investigadores del CITEP-Argentina. Trucco y col (1978) informaron un valor de 14,3 mg N/100g siendo este uno de los valores iniciales más bajos en relación a diversas especies pesqueras del Mar Argentino.

El impacto inicial del proceso de congelado sobre el valor de NBVT de merluza negra no está disponible en la literatura. En merluza hubbsi se ha determinado que el proceso de congelado a  $-30^{\circ}\text{C}$  produce un incremento en el valor inicial de NBVT del 13% (Ciarlo y col., 1987). A manera de ejercicio, suponiendo un comportamiento similar para merluza negra y tomando un valor inicial de NBVT de 14,3 mg N/ 100 g, este valor se elevaría a 16,6 mg N/100g por el proceso de congelado. Nuestros resultados muestran que el músculo de la especie luego de permanecer congelado a bordo durante 45 días a  $-30^{\circ}\text{C}$ , presenta un valor promedio de NBVT de 17,7 mg N/100g (Figura 26). De este modo podría pensarse que los ejemplares de merluza negra analizados en este trabajo fueron capturados, elaborados y congelados a bordo cumpliendo con las buenas prácticas

de manufactura. Manthey y col. (1991) evaluaron el NBVT en filetes de la especie adulta capturados en la Zona FAO N° 48. Determinaron que luego de permanecer congelados en bloques durante 4 meses a  $-30^{\circ}\text{C}$ , los filetes presentaban un valor de NBVT de 12 mgN/100g, valor que estos autores consideraron bajo en comparación con especies del Atlántico Norte.

El contenido de NBVT del pescado congelado, control e irradiado con diferentes dosis, durante almacenaje prolongado a  $-18^{\circ}\text{C}$  se muestra en la Figura 26.



**Figura 26:** Efecto de la radiación gamma sobre el de NBVT en la porción H&G de merluza negra durante el almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Al comienzo del almacenaje el valor promedio del NBVT que presentaron las muestras control fue comparable a los presentados por las irradiadas. El análisis de varianza (Tabla 8) mostró que la interacción entre los días de almacenaje y las dosis aplicadas no fue significativa ( $p > 0,4$ ). Las dosis de radiación empleadas no afectaron los valores de NBVT ( $p > 0,90$ ). Sin embargo, se hallaron diferencias en el valor de NBVT a medida que transcurrió el tiempo de almacenaje ( $p < 0,01$ ).

**Tabla 8:** Análisis de varianza del NBVT en la porción H&G de merluza negra irradiada y almacenada a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

FV	SC	GL	CM	F	p
Días	1068,1136	5	213,6227	29,15	0,0000
Error 1	87,9260	12	7,3272	-	-
Dosis	1,8257	3	0,6086	0,18	0,9120
Interacción	55,3064	15	3,6871	1,07	0,4184
Error 2	124,5201	36	3,4589		
Total	1337,6918	71			

- No se detectó interacción días por dosis ( $p>0,40$ ).
- No se hallaron diferencias entre las dosis de radiación ( $p>0,90$ ).
- Se hallaron diferencias entre los días de almacenaje ( $p<0,01$ ).

La comparación entre los días de almacenaje (Tabla 9) permite confirmar una disminución gradual en los valores de NBVT hasta los 110 días de almacenaje en todas las muestras. Luego, a los 165 días el NBVT aumentó significativamente (60%), habiendo registrado un valor promedio de 22,7 mg N/100 g. Este valor no fue estadísticamente diferente al encontrado a los 227 días (21,1 mg N/100g). Posteriormente el valor de NBVT aumentó hasta un valor de 24,4mg N/100g a los 293 días de almacenaje.

**Tabla 9:** Comparación entre Días de almacenaje (promedio de todas las dosis)

FV	SC	GL	CM	F	p
Reg lineal	11,3146	1	11,3146	6,23	0,0239
Desviac	17,5144	4	4,3786	4,54	0,0182
Error 1	11,5633	12	0,9636		

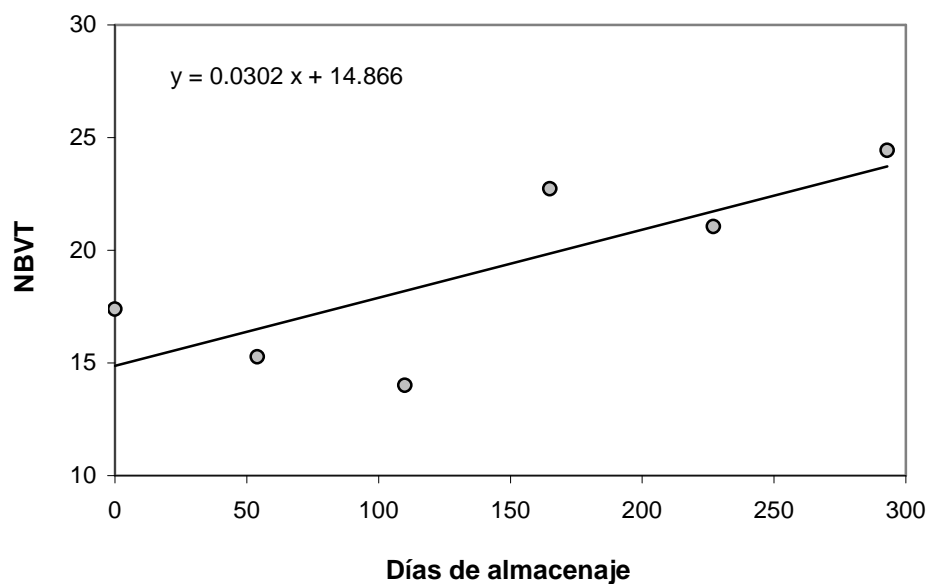
## Resultados de la comparación de a pares

Días	0	54	110	165	227	293
DSM 5%	b	ab	a	cd	c	d

- Las tres primeras fechas de almacenaje difieren de las otras tres.

Por otra parte, el comportamiento del NBVT en función de los días de almacenaje (Figura 27), no sigue estrictamente un modelo lineal.





- Se detectaron desviaciones significativas al modelo lineal ( $p < 0,05$ ).
- La pendiente es estadísticamente distinta de “cero” ( $p < 0,05$ ).
- Como conclusión, no se obtuvo un buen ajuste lineal, pero tampoco se observa un modelo alternativo, por lo tanto, la pendiente de la recta se debe considerar como una tendencia promedio en el período.

**Figura 27:** Comportamiento del NBVT en la porción H&G de merluza negra en función de los días de almacenaje (promedio de todas las dosis)

En resumen el comportamiento de NBVT en el pescado irradiado es idéntico al que presenta el control a lo largo del almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$ . El valor de NBVT siempre se mantuvo por debajo del límite de aceptación. El Código Alimentario Argentino y el Reglamento de Inspección de Productos de Origen Animal establecen como valor máximo de NBVT para el pescado 30 mg N/100 g. Este valor es coincidente con el establecido para el Mercosur (1994) y el Reglamento de la UE (2005).

Manthey y col. (1991) monitorearon la evolución del NBVT en filetes no rebozados y rebozados de la especie almacenados durante 30 meses a  $-28^{\circ}\text{C}$  provenientes de bloques congelados durante 4 meses a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Luego de los 30 meses encontraron leves incrementos en el valor de NBVT alcanzando los 13 mg N/100 g y 15 mg N/100g en filetes rebozados y no rebozados respectivamente. También determinaron que la suma de los valores de  $\text{NH}_3$ , DMA y TMA era casi idénticos a los valores de NBVT.

El aumento de NBVT durante el almacenaje en estado congelado normalmente es adjudicado a un incremento en la DMA originado por la acción de la enzima OTMA-dimetilasa sobre el OTMA para producir DMA y FA (Sikorski, 1994; Huss, 1998). Debido a que ha sido reportado la falta de esta enzima en merluza negra (Manthey y col.,

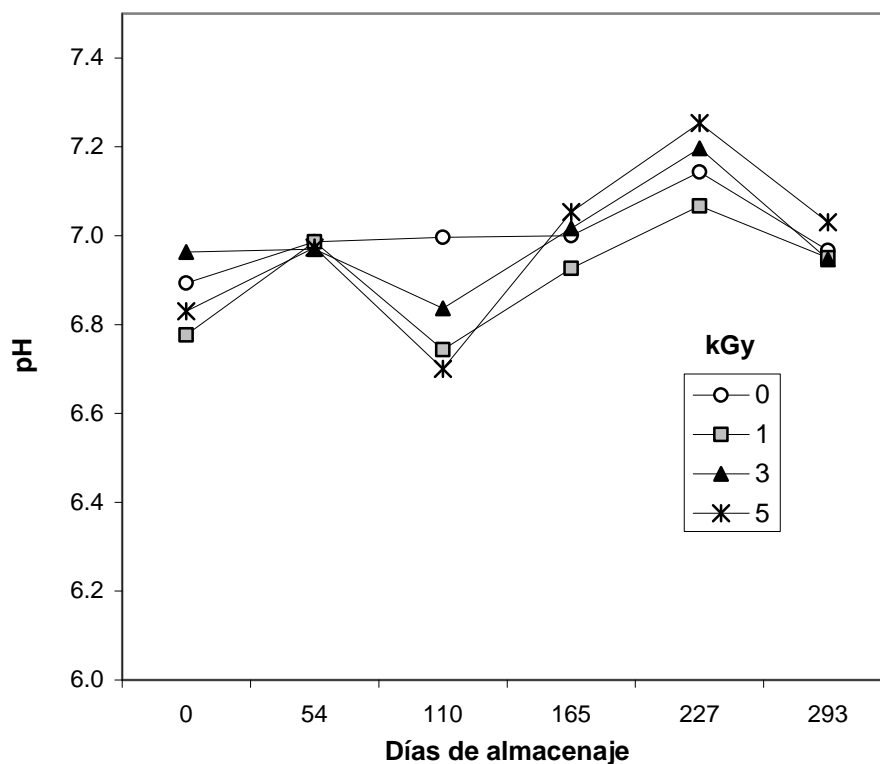
1991), el aumento del NBVT luego de los 110 días de almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$  no podría ser adjudicado a un incremento en el nivel de DMA. Sin embargo, existe la posibilidad de que se forme DMA en pescados congelados por vías no enzimáticas (Moya y Lovazzano, 2006). Otra posibilidad es que el aumento registrado en el NBVT sea una consecuencia de procesos autolíticos lentos en el músculo congelado, tales como la desaminación de aminoácidos y/o la degradación de nucleótidos con producción de amoníaco.

Los resultados muestran que la porción H&G de merluza negra presenta valores de NBVT dentro de los límites de aceptación para el consumo, bajo almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$  tanto sin irradiar como irradiada con dosis entre 1 y 5 kGy.

### **II.2.3. pH**

En general, dependiendo de la especie, la estación del año y otros factores que incluyen el manejo del pescado durante la captura, su pH post-mortem varía desde 6,0 a 7,1 (Simeonidou y col., 1998).

Los valores promedio del pH durante el período de almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$  de la porción H&G de merluza negra irradiada y su control no irradiada se muestran en la Figura 28. Puede verse que al comienzo del almacenaje el músculo del pescado mostró un valor promedio de pH de 6,9. Otros investigadores han informado un pH inicial comprendido entre 6,7 y 6,8 para filetes congelados de la especie adulta capturada en la Zona FAO N° 48 (Manthey y col., 1991).



**Figura 28:** Efecto de la radiación gamma sobre el pH en la porción H&G de merluza negra durante el almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

El alto valor del pH inicial de la merluza negra informado en esta experiencia (Figura 28) podría ser un reflejo de las condiciones fisiológicas de la especie al momento de la captura. Cabe destacar que el pescado posee un nivel más bajo de glucógeno que los mamíferos (Huss, 1998). De acuerdo a Azam y col.(1990) y a Özogul y col. (2005), un valor alto de pH está asociado con un alto estrés antes del sacrificio. Lo que se relaciona con una disminución de las reservas energéticas, principalmente del glucógeno, con producción de lactato durante el metabolismo anaerobio.

Las variaciones en los valores de pH que mostró el músculo del pescado durante el tiempo de almacenaje a  $-18^{\circ}\text{C}$  (Figura 28 y Tabla 10) no fueron significativas ( $p > 0,4$ ). Sin embargo, en la mayoría de las muestras se encontró un aumento luego de los 100 días lo que coincide con el aumento del valor de NBVT para dicho período (Figura 26). Un mismo comportamiento fue informado por Manthey y col. (1991) para filetes de merluza negra adulta almacenados a  $-28^{\circ}\text{C}$ . Resultados similares también han sido informados por Molina y col. (2000) para el surubí manchado (*Pseudoplatystoma corruscans*) –una especie grasa de río– mantenido a  $-16^{\circ}\text{C}$ .

Las dosis de radiación aplicadas no mostraron efecto sobre los valores de pH del músculo del pescado ( $p > 0,15$ ) (Tabla 10). El tiempo de almacenaje tampoco tuvo influencia sobre el comportamiento del pH del músculo de pescado sometido a la radiación gamma ( $p > 0,40$ ).

**Tabla 10:** Análisis de varianza del pH en la porción H&G de merluza negra irradiada y almacenada a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

FV	SC	GL	CM	F	p
Días	0,8702	5	0,1740	1,02	0,4476
Error 1	2,0454	12	0,1705	-	-
Dosis	0,0879	3	0,0293	1,74	0,1759
Interacción	0,2224	15	0,0148	0,88	0,5891
Error 2	0,6058	36	0,0168		
Total	3,8317	71			

- No se detectó interacción días por dosis ( $p > 0,55$ ).
- No se hallaron diferencias entre las dosis de radiación ( $p > 0,15$ ).
- No se hallaron diferencias entre los días de almacenaje ( $p > 0,40$ ).

La estabilidad observada en el pH durante el curso del almacenaje congelado es una evidencia de la ausencia de desarrollo de microorganismos del deterioro en el tejido durante el período de estudio. Desde el punto de vista microbiológico la congelación preserva al pescado por una combinación de la reducción de la temperatura y una disminución en la actividad del agua (Johnston y col., 1994). Por otra parte, las radiaciones ionizantes causan daños en macromoléculas incluyendo los ácidos nucleicos (Diehl, 1990) por lo que la mayoría de los microorganismos son eliminados por la radiación.

En resumen, la porción H&G de merluza negra presenta estabilidad oxidativa en términos del índice de TBA durante el almacenaje congelado a  $-18^{\circ}\text{C}$  por tiempo prolongado. Dicha estabilidad no se ve modificada por el tratamiento de irradiación entre 1 y 3 kGy. El grado de rancidez se mantuvo siempre dentro del rango de aceptabilidad. Con respecto a la dosis de 5 kGy al final del almacenaje las muestras se tornaron ligeramente rancias.

Sobre la base de los niveles de NBVT de la porción de la especie, el tratamiento de irradiación no alteró el comportamiento del tejido. Un aumento altamente significativo en

el valor de este parámetro tuvo lugar luego de los 110 días de almacenaje. Sin embargo, los valores nunca superaron los niveles permitidos.

Los valores de pH de la porción se mantuvieron constantes a lo largo del almacenaje congelado por tiempo prolongado, y no se vieron modificados por el tratamiento de irradiación.

El efecto no detrimental de la radiación ionizante sobre los parámetros analizados en la porción H&G de merluza negra pueden ser explicados sobre la base del estado físico del agua presente en la muestra al momento de irradiar. Está comprobado que cuando el agua está congelada los radicales libres formados por la radiación a medida que transcurre el tiempo tienden a recombinarse formando las sustancias originales; esto es debido a que en el estado congelado la difusión está reducida limitando así el acceso de los radicales a otros componentes (Diehl, 1990; Taub y col., 1978).

Finalmente, y sobre la base de los parámetros químicos tratados en este capítulo, la aptitud de la porción H&G congelada de la especie puede ser calificada como: i) condición HQL hasta los 110 días y ii) condición PSL entre los 110 y 293 días. Además la relación PSL/HQL presenta un valor de 2,66 considerado óptimo para productos congelados (Sikorsky, 1994).